

Szegedi Tudományegyetem
Természettudományi és Informatikai Kar
Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

Analitikai módszerek fejlesztése folyadék és szilárd minták LIBS vizsgálatára

Doktori (*Ph.D.*) értekezés

Metzinger Anikó

Témavezető:
Dr. Galbács Gábor
egyetemi docens

Kémia Doktori Iskola



2016
Szeged

TARTALOMJEGYZÉK

A GYAKORI RÖVIDÍTÉSEK JEGYZÉKE	4
1. IRODALMI ÁTTEKINTÉS	6
1.1. A lézer indukált plazma spektroszkópia alapjai	6
1.2. A LIBS spektrométerek részegységei és felépítése	10
1.2.1. Lézer fényforrások	10
1.2.2. Spektrométerek és detektorok	11
1.2.3. Az optikai elrendezés	13
1.3. A LIBS spektroszkópia analitikai jellemzése	15
1.4. A LIBS spektroszkópia analitikai teljesítőképességének javítására szolgáló eljárások	17
1.4.1. Jelnormalizációs eljárások	17
1.4.2. Kalibrációs eljárások	18
1.4.3. A kétimpulzusos lézer indukált plazma spektroszkópia (DP-LIBS)	19
1.4.4. A többimpulzusos lézer indukált plazma spektroszkópia (MP-LIBS)	23
1.4.5. Az érzékenység javítására szolgáló további kísérleti megoldások	24
1.5. Néhány jellemző analitikai alkalmazási terület	25
1.5.1. Biológia és orvostudomány	26
1.5.2. Gyógyszeripari alkalmazások	26
1.5.3. Űrkutatás	27
1.5.4. Ipari alkalmazások	29
1.5.5. A kulturális örökség részét képező tárgyak vizsgálata	30
1.5.6. Bűnügyi kutatások	31
2. CÉLKITŰZÉS	34
3. MŰSZEREK, SZOFTVEREK, FELHASZNÁLT ANYAGOK ÉS ESZKÖZÖK	35
3.1. LIBS műszerek	35
3.2. Az adatkiértékeléshez felhasznált szoftverek	38
3.3. Az alkalmazott további vizsgálati módszerek és műszerek	38
4. AZ MP-LIBS MÓDSZER TELJESÍTŐKÉPESSÉGÉNEK FELMÉRÉSE EGY KVANTITATÍV ALKALMAZÁSBAN	39
4.1. Előzmények és jelentőség	39

4.2. Mintaelőkészítés	40
4.3. Eredmények	41
5. LIBS KVALITATÍV DISZKRIMINÁCIÓS ANALÍZIS	44
5.1. Előzmények és jelentőség.....	44
5.2. A felhasznált statisztikai eljárások ismertetése	45
5.3. Forráshanyagok diszkriminációja.....	48
5.3.1. Előzmények és jelentőség	48
5.3.2. Eredmények	49
5.4. Papírok és nyomatok diszkriminációja	52
5.4.1. Előzmények és jelentőség	52
5.4.2. A vizsgált papír és nyomat minták	53
5.4.3. Eredmények	54
5.5. Ásványi szenek és szén aeroszolok diszkriminációs analízise	62
5.5.1. Előzmény és jelentőség.....	62
5.5.2. Eredmények	64
6. LIBS MÉRÉSEK FOLYADÉKOKBAN	71
6.1. Folyadék-szilárd konverziós kísérletek	72
6.2. PDMS mikrofluidikai csatornák alkalmazhatóságának vizsgálata	78
6.2.1. Mikrofluidikai rendszerek készítése	80
6.2.2. A PDMS polimer lézer ablációs viselkedésének tanulmányozása	80
6.2.3. A lehetséges LIBS detektálási opciók vizsgálata	88
6.2.4. Analitikai mérések	92
6.3. Víz alatti fém minták mérése	94
6.4. Cs meghatározása biológiai eredetű folyadékmátrixokban	100
7. ÖSSZEFOGLALÁS	103
8. SUMMARY	106
9. IRODALOMJEGYZÉK.....	109
A SZERZŐ KÖZLEMÉNYEINEK LISTÁJA	117
KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	122

A GYAKORI RÖVIDÍTÉSEK JEGYZÉKE

ANN	Mesterséges neuronháló (Artificial Neural Network)
ATOFMS	Aeroszol repülési idő tömegspektrometria (Aerosol Time-of-Flight Mass Spectrometry)
CCD	Töltés-csatolt eszköz (Charge-Coupled Device)
CE	Kapilláris elektroforézis (Capillar Electrophoresis)
CF-LIBS	Kalibrációmentes lézer indukált plazma spektroszkópia (Calibration-Free Laser Induced Breakdown Spectroscopy)
CT	Osztályozási fa (Classification Tree)
DA	Diszkriminancia analízis (Discriminant Analysis)
DLAAS	Diódalézerrel kivitelezett atomabszorpció (Diode Laser Atomic Absorption Spectroscopy)
DPSS	Dióda pumpált szilárdtest lézer (Diode-Pumped Solid-State Laser)
DP-LIBS	Kétipulzusos lézer indukált plazma spektroszkópia (Double-Pulse Laser Induced Breakdown Spectroscopy)
ED-XRF	Energiadiszperzív röntgenfluoreszcens spektrometria (Energy Dispersive X-ray Fluorescence)
FT-IR	Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
GC-MS	Gázkromatográfiával kapcsolt tömegspektrometria (Gas Chromatography- Mass Spectrometry)
GF-AAS	Grafitkemencés atomabszorpciós spektrometria (Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry)
HPLC	Nagyhatékonyságú folyadékkromatográfia (High-Performance Liquid Chromatopgraphy)
ICCD	Intenzifikált töltés-csatolt eszköz (Intensified Chargge-Coupled Device)
ICP-AES	Induktív csatolású plazma atomemissziós spektrometria (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry)
ICP-MS	Induktív csatolású plazma tömegspektrometria (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)
LA	Lézer abláció (Laser Ablation)
LC	Lineáris korreláció (Linear Correlation)
LIF	Lézer indukált fluoreszcencia (Laser Induced Fluorescence)
LIP	Lézer indukált plazma (Laser Induced Plasma)
LIBS	Lézer indukált letörési spektroszkópia (Laser Induced Breakdown Spectroscopy)

LIPS	Lézer indukált plazma spektroszkópia (Laser Induced Plasma Spectroscopy)
LOC	Lab-On-a-Chip
LOD	Kimutatási határ (Limit of Detection)
LTE	Lokális termodinamikai egyensúly (Local Thermodynamic Equilibrium)
MCP	Mikrocsatornás lemez (Microchannel Plate)
MCR-ALS	Többváltozós görbefulbontás (Multivariate Curve Resolution-Alternating Least Square)
MP-LIBS	Töbimpulzusos lézer indukált plazma spektroszkópia (Multi-Pulse Laser Induced Breakdown Spectroscopy)
MSDS	Biztonsági adatlap (Material Safety Data Sheet)
Nd:GGG	Neodímiummal dópolt gránátszerű gadolínium-gallium-oxid kristály (Neodymium Doped Gadolinium Gallium Garnet)
Nd:YAG	Neodímiummal dópolt gránátszerű ittrium-alimínium-oxid kristály (Neodymium Doped Yttrium Aluminium Garnet)
OI	Átfedési integrál (Overlapping Integral)
PCA	Főkomponens analízis (Principal Component Analysis)
PDMS	Poli(dimetil-sziloxán) (PolyDiMethylSiloxane)
PLS	Legkisebb négyzetek elve (Partial Least Square)
PMT	Fotoelektron-sokszorozó (Photomultiplier Tube)
RF	Véletlen erdő (Random Forest)
RoHS	Veszélyes anyagok korlátozása (Restriction of Hazardous Substances Directive)
RSD	Relatív szórás (Relative Standard Deviation)
SD-OES	Szikragerjesztésű optikai emissziós spektroszkópia (Spark Discharge Plasma Optical Emission Spectrometry)
SEM-EDX	Pásztázó elektronmikroszkóp energiadiszperzív röntgen-analizátorral (Scanning Electron Microscope Equipped with an Energy Dispersive X-ray Spectrometer)
SP-LIBS	Egyimpulzusos lézer indukált plazma spektroszkópia (Single-Pulse Laser Induced Breakdown Spectroscopy)
SSD	Eltérés-négyzetösszeg (Sum of Squared Deviations)
SVM	Tartóvektor-gép (Support Vector Machine)
XRD	Röntgen diffraktometria (X-Ray Diffraction)
XRF	Röntgenfluoreszcens spektrometria (X-ray Fluorescence)

1. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

1.1. A lézer indukált plazma spektroszkópia alapjai

A lézer indukált plazma spektroszkópia (LIPS, vagy a külföldi és fizikai irodalomban laser induced breakdown spectroscopy, LIBS) működése a lézerfény-anyag kölcsönhatáson alapul. A LIBS spektrométerekben a mintafelületre (fluid közegű minta esetében esetleg annak belsejébe) fókuszált rövid impulzushosszúságú, nagy intenzitású lézersugárral a fókuszfoltban GW/cm^2 teljesítménysűrűséget hoznak létre. A mintában elnyelődő fény a fókuszfoltban nagyon gyorsan (ps-ns) elpárologtatja, termikusan atomizálja (ionizálja) és gerjeszti a mintakomponenseket. Mikroplazma képződik, amelynek atomemissziós spektroszkópiai megfigyeléséből származik az analitikai információ. Az atomizáló és gerjesztő forrás szerepét a lézer indukált plazma (LIP) tölti be. Azokat a bonyolult folyamatokat, amelyek a LIBS spektroszkópia során a lézerfény-anyag kölcsönhatás során lejátszódnak, a fizikatudomány összefoglalóan lézer ablációnak (LA) hívja [1].

A lézer ablációs folyamatok során a kísérleti körülményeknek nagy jelentősége van. Kiemelt fontossága van például a fókuszfoltban létrehozott felületi energiasűrűségnek (fluencia, J/cm^2) és a teljesítménysűrűségnek (irradiancia, W/cm^2). Mivel itt impulzusüzemű lézerfény alkalmazásáról van szó, ezért a fluencia és az irradiancia között az impulzushossz jelenti a kapcsolatot; a LIBS spektroszkópiában jellemzően nanoszekundumos, de újabban piko- sőt femtoszekundumos impulzusokkal is dolgoznak.

A lézer ablációs folyamatok szempontjából három fluencia/irradiancia küszöbértéket szokás definiálni. A károkozási küszöbértéket („damage threshold”) elérve a mintában (illetve felszínén) már maradandó változások, károk keletkeznek, például a mintafelület megolvad, de anyageltávozás még nem következik be. Ez a küszöbérték érthetően főként az optikai elemek ellenállóképességének műszaki megítélése szempontjából nagyon fontos. Az ablációs küszöbérték fölött („ablation threshold”) már beindul a minta elpárolgása és hirtelen megnövekedő lokális gőznyomás miatti anyagkilökődés is, aminek eredményeképpen például szilárd mintáknál a mintafelületen kráter marad vissza. A harmadik küszöbérték az ún. plazmaképződési küszöbérték („breakdown threshold”), amely fölött már a mintaalkotók termikus lebomlása, atomizációja, ionizációja is bekövetkezik (mikroplazma képződése) [2]. A LIBS spektroszkópia érdeklődési körébe ez a tartomány (kb. GW/cm^2) tartozik. Atmoszférikus körülmények között a plazmaképződést éles, csattanó hang kíséri, amit a táguló gázok okozta lökéshullámok keltenek.

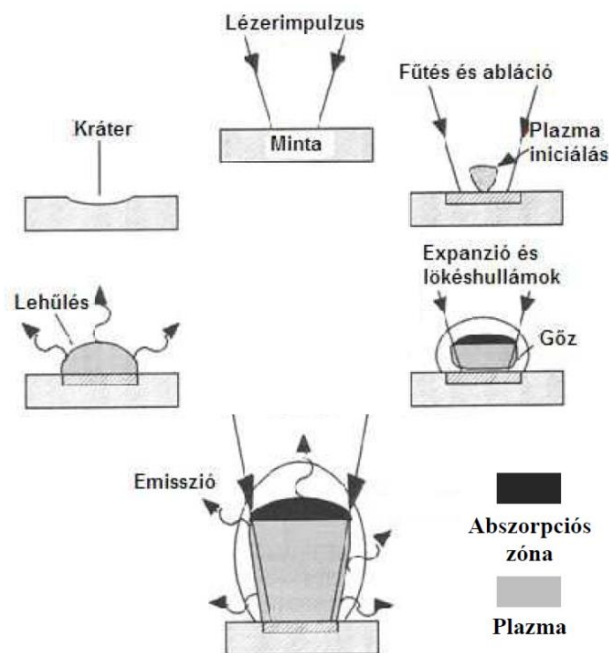
Az ablációs (plazmaképződési) folyamatokra érthetően nagy hatással vannak a minta fizikai és kémiai tulajdonságai, a lézernyaláb paraméterei, illetve a környező gázatmoszféra minősége és nyomása. A folyamatok összetettsége és fizikai jellege miatt itt ezeket az összefüggéseket csak nagyon röviden, vázlatosan ismertetem.

Az abszorbeált lézerfény mennyiségét a minta reflexiója, sűrűsége, forráspontja és hővezetőképessége határozza meg. Jellemzően minél nagyobb az abszorpció mértéke, annál magasabb hőmérsékletű plazma keletkezik, ami az atomemissziós alkalmazás számára kedvező. Az alkalmazott lézerfény impulzushosszától függően különböző folyamatok dominálnak az abláció során. A nanoszekundumos (ns) impulzushossz esetén, kb. $0,1 \text{ GW/cm}^2$ irradianciát nem meghaladó körülmények között a termikus folyamatok dominálnak (a szilárd minta felszínének hőmérséklete emelkedik és egy jól definiált átmeneti fázis alakul ki, szilárdból folyékony, folyékonyból gőz és gőzből plazma), míg ha az irradiancia meghaladja a kb. $0,1 \text{ GW/cm}^2$ értéket, akkor a nem termikus jellegű anyagkilökődés válik meghatározóvá. Ezt Coulomb robbanásnak is nevezik, mivel fő mozgatórugója a nagymértékű lokális ionizáció miatt fellépő elektrosztatikus taszítás [3]. Az impulzushossz jelentős rövidülésével (ps, fs) a nem termikus folyamatok veszik át a meghatározó szerepet. A hőhatás hiányában egy nagyon éles peremű és lerakódásoktól mentes kráter fog kialakulni [4, 5]. A lézerfény hullámhosszának hatása tekintetében a fényabszorpció hullámhossz-függése és az esetlegesen (hosszabb impulzushosszaknál) a lézerfény-plazma kölcsönhatás mértéke a döntő. A mintabeli fényabszorpció szempontjából a rövidebb hullámhosszak (UV) alkalmazása kedvezőbb, ráadásul itt nagyobb fotonenergia áll rendelkezésre a kémiai kötések fotolitikus felbontására. Megfigyelték ugyanakkor, hogy a LIP plazma fényelnyelése a hullámhossz növekedésével erősen nő ($\propto \lambda^3$) az ún. inverz fékezési sugárzás hatás miatt. Ezt a jelenséget „plasma shielding”-nek nevezték el [6, 7], ami miatt különösen előnyös a NIR hullámhosszúság és nanoszekundumos impulzushossz kombinációja.

Az ablációs ráta (időegység alatt ablált anyagmennyiség) elvben analitikai szempontból kedvező, hiszen ez plazmaképződés esetén növeli a „plazmába jutó” tömegáramot, ami atomspektroszkópiában szokásosan döntően meghatározza a keletkező atomemissziós jelet. Mindezek miatt a LIBS spektroszkópiában logikusan célszerű a minél nagyobb ablációs ráta elérésére törekedni. Az ablációs ráta és a LIBS analitikai jel közötti kapcsolat azonban nem ilyen egyszerű, ugyanis az atomemissziós jelet az ablációs ráta és a plazma hőmérséklete együttesen határozzák meg. Az ablációs ráta a fentiekben elmondottak miatt például nő a rövidebb lézerfény hullámhosszakon, azonban a plazma shielding jelentősen kisebbé válik, legalábbis ns-os impulzushosszak esetében, ami a plazma hőmérsékletét erősen csökkenti. A környező nyomás (pl. szilárd minta esetén a környező gázatmoszféra nyomása) csökkenése például növeli az ablációs rátát, azonban csökkentett nyomáson a keletkező ablációs anyagfelhő („ablation plume”, ablációs csóva) fokozottan expandál, ami csökkenti sűrűségét, a „plasma shielding” hatásosságát és ezáltal jelentősen csökken a plazma hőmérséklete, és ezzel együtt az atomemissziós jel. A fluencia hatása az ablációs rátára önmagában nem értékelhető, csak az impulzus hosszával és a teljesítménysűrűséggel együtt. A növekedés jellemzően a fluencia függvényében nagyjából

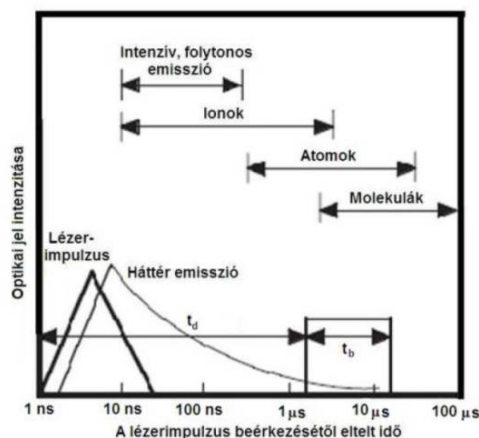
lineárisan nő, de egy adott értéknél megtörik és (közel) telítésbe hajlik, aminek legfőbb oka éppen a „plasma shielding” [8].

Az LIP plazma élettartama során lejátszódó folyamatokat vázlatosan a következő ábra mutatja be. Első lépcsőben bekövetkezik a gyors párolgás, ami egy gőzfelhőt (atomfelhőt) hoz létre, amely a lézerimpulzus késői szakaszának elnyelése révén gyorsan tovább melegszik és kitágul, munkát végez a környező gázon. Az anyagcsóva további melegedése révén kialakul a mikroplazma, ami tovább expandál és elkezd fényt emittálni. A lézerimpulzus véget értekor a további energiabetáplálás megszűnik, a plazma expanziója erőteljes lehűlést okoz. A plazmát alkotó atomok (illetve a további lehűléskor rekombinációval keletkező molekulák) kondenzálódnak és nano vagy mikro méretű részecskék formájában a keletkezett kráter körül lerakódnak.



1. ábra: A lézer indukált plazma keltése során lezajló főbb folyamatok sematikus ábrája [9].

A lézer indukált plazma tulajdonságai az idővel gyorsan változnak. A levegőn keltett LIP plazma hőmérséklete és elektronsűrűsége a korai szakaszban 20000 K és 10^{19} cm^{-3} körüli érték, míg a fejlődése későbbi, elnyújtottabb szakaszában 5000-6000 K és 10^{17} cm^{-3} . Az alábbi képen a LIP plazma sematikus időbeli fejlődése látható.



2. ábra: A lézer indukált plazma időbeli fejlődésének sematikus ábrája
(t_d : késleltetési idő, t_b : integrációs idő) [9].

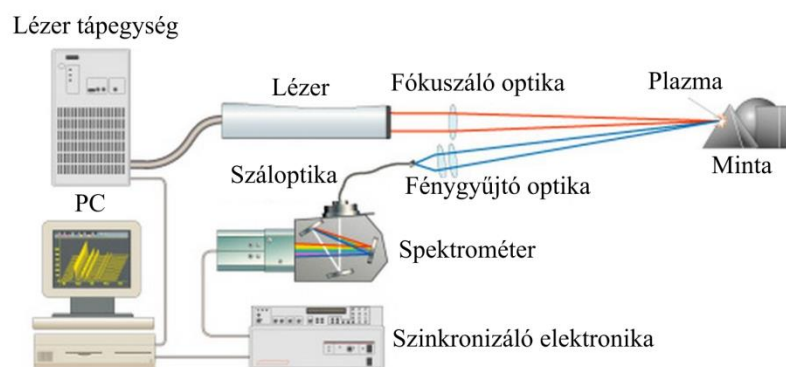
A plazma emissziójának időfejlődéséről elmondható, hogy a korai szakaszban (kb. < 200 ns) az ionizációfok magas. A szabad elektronok okozta fékezési sugárzás (Bremsstrahlung) és az elektron-ion rekombináció miatt folytonos háttérsugárzás figyelhető meg. A korai szakaszban a folytonos háttér mellett főként ionvonalakat lehet észlelni. A magas elektronsűrűség és a Stark-effektus miatt ezek a vonalak kiszélesedettnek tűnnek (elektromos erőterben a spektrumvonalak felhasadnak és az átlagos spektrométerek ezt a vonal finomszerkezetet nem képesek felbontani). Az idő előrehaladtával a folytonos háttér emisszió intenzitása folyamatosan csökken és az atomvonalak kezdenek dominálni az emissziós spektrumban. A vonalintenzitás a plazma lehűlésével folyamatosan csökken. Optimális késleltetési idő (kb. $1-3 \mu\text{s}$) beállításával a fékezési sugárzástól nagymértékben mentes és atomvonalakban gazdag spektrumokat rögzíthetünk [10]. A későbbi időszakban a lehűlés és a rekombináció miatt a molekulasávok lesznek a gyakoriak a spektrumban egyre csökkenő intenzitással, végül az emisszió megszűnik.

A plazma mérete és alakja nagymértékben függ a környező gáz nyomásától, összetételétől, sűrűségétől, hővezetőképességétől és fajhőjétől is. A plazma fejlődését és a gázok által kifejtett hatást levegőben, argonban, héliumban, nitrogénben és oxigénben is tanulmányozták. Az inert gázok puffergázként is viselkednek, a szabad atomok gyors oxidációját akadályozzák meg. Általános megfigyelés, hogy az argonban keltett plazmáknak magasabb a hőmérséklete és hosszabb az emissziós időtartama az argon alacsony hővezetőképessége miatt. Az argon atomok továbbá erősítik az analitikai jelet az atomok újragégerjesztése által, ami a fotonok-gerjesztett argon atomok közötti ütközések miatt következik be. A magasabb plazma hőmérséklet intenzívebb folytonos háttérrel is eredményez. Hélium atmoszférában a legalacsonyabb a háttér intenzitása és kevésbé érzékeny a nyomás és a lézer energiájának változására, ami a hélium magas

hővezetőképességére és magasabb ionizációs potenciáljára vezethető vissza [11-13]. Praktikus okokból a legtöbb kísérletet levegőn, atmoszférikus nyomáson hajtják végre.

1.2. A LIBS spektrométerek részegységei és felépítése

Egy tipikus LIBS rendszer felépítése látható az alábbi ábrán. A rendszer fő részei az alábbiak: az impulzusüzemű lézer fényforrás, a fókuszáló optika (tükrök, lencsék), a mintakamra mozgatható mintatartóval, a fénygyűjtő rendszer (tükrök, lencsék, száloptika), a spektrométer és a szinkronizáló elektronika (ez hangolja össze a spektrométer detektorának időzítését a lézer működésével). A következőkben ezen részegységek főbb jellemzőit és működését tekintem át.



3. ábra: Egy általános LIBS rendszer sematikus ábrája.

1.2.1. Lézer fényforrások

A LIBS módszer sokkal erősebb lézerforrást igényel, mint a lézer abláció, hiszen a plazmaképződési küszöbérték több nagyságrenddel nagyobb, mint az ablációs küszöbérték. A gyakorlat szempontjából ez azt jelenti, hogy a lézerforrásnak minimum pár tíz mJ impulzusenergiával kell rendelkeznie és jól fókuszáltnak kell lennie a lézersugárnak. Az 1.1. fejezetben tárgyalt hullámhossz hatása miatt a gyakorlatban elsősorban a NIR tartományban működő lézereket részesítik előnyben.

A legáltalánosabb lézerforrás, ami a fentebb említett kritériumoknak megfelel, a villanólámpával pumpált Nd:YAG impulzusüzemű szilárdtest-lézer. Jelenleg a Nd:YAG lézer fényforrások 1-10 ns impulzushosszúságú, jellemzően NIR (1064 nm) hullámhosszúságú fényét használják LIBS spektroszkópiában plazmakeltésre. A jellemző impulzusenergia 10-100 mJ, a fókuszfolt mérete 5-300 μm .

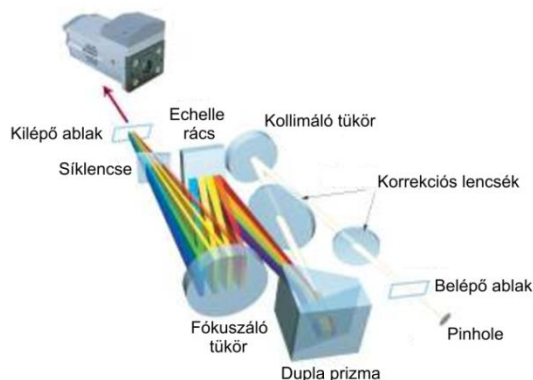
Ahogy a félvezető lézer technológia egyre fejlettebb lett, a dióda lézerrel pumpált szilárdtest (DPSS) lézerek használata is egyre gyakoribbá válik, mivel ezen lézerek

tulajdonságai szinte minden aspektusban jobbak. Magasabb ismétlési frekvenciával, jobb impulzus ismételhetőséggel, javított optikai tulajdonságokkal rendelkeznek, méretük kisebb, energiahatékonyságuk nagyobb. Általában csak az impulzusenergia tekintetében maradnak alul a villanólámpa által pumpált Nd:YAG lézerekkel szemben. A DPSS lézerek egyik változatának tekinthetők a mikrochip lézerek, melyek kisméretű lézer kristállyal (aktív közeggel) készülnek, ezért igen kompakt méretben is előállíthatók - például hordozható LIBS műszerek számára - azonban impulzusenergiájuk mindössze 20-50 μJ . Ez csak néhány mintatípus vizsgálatára megfelelő, ezért használatuk egyelőre még ritka. Egy másik, sokkal ígéretesebb új lézer típus a szál lézer, amelyekben egy optikai szál alkotja az aktív közeget. Ezeknek a lézereknek nagyon jó a nyalábminősége, robusztusak, rezgésmentesek, kompakt a kivitelük és nagy az ismétlési frekvenciájuk. Egyelőre a megfelelően nagy (legalább 10 mJ) Q-kapcsolt impulzusenergia előállítása jelenti a legnagyobb akadályt ezen lézerek LIBS alkalmazása számára [14-16].

1.2.2. Spektrométerek és detektorok

A plazma emissziójának elemanalitikai célú megfigyeléséhez a lézerrel szinkronizált működésű, érzékeny és nagyfelbontású spektrométerre van szükség. A spektrométer legfontosabb paraméterei a spektrális érzékenység, a felbontóképesség, széles dinamikus tartomány és az átfogott hullámhossztartomány. A mikroplazma rövid élettartama miatt az emissziós spektrum széles tartományban történő felvétele pásztázó rendszerű felvétellel nem, szimultán módszerrel azonban megoldható [14].

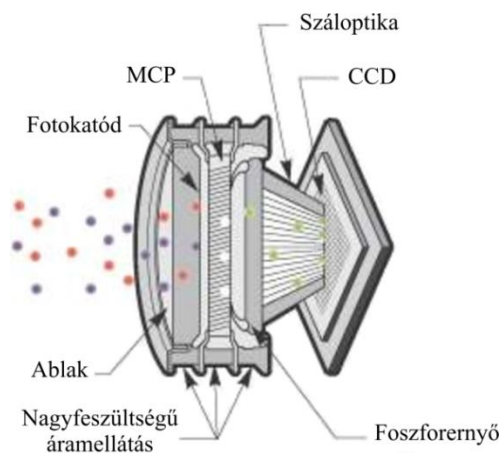
A spektrométerek többféle konfigurációja közül a legelterjedtebbek a Czerny-Turner és az Echelle elrendezések, amelyek ma detektorként szinte kizárólag CCD detektorokat alkalmaznak. Az Echelle spektrométer elrendezés felbontása lényegesen jobb. Az eszköz a nevét a készülékben alkalmazott Echelle-rácsról kapta. Ez egy speciális reflexiós rács, ami nagy beesési szöggel rendelkezik, és magas interferencia-rendekben dolgozik. A szomszédos rendek térbeli szeparációját egy másik, kereszt-diszperziós elemmel oldják meg, ennek diszperziós iránya merőleges az Echelle-rácséra, melynek eredménye egy kétdimenziós spektrum, amit egy kétdimenziós CCD detektor mátrixra vetítenek. Az elrendezés hátránya a kis érzékenység, mivel a nagy felbontás és magas optikai rend miatt az egyes detektor pixelekre kevesebb foton esik, mint a lineáris elrendezésnél.



4. ábra: Egy Echelle spektrométer felépítése.

A LIBS spektrométerek nagy részében lineáris elrendezésű CCD (charge-coupled device, töltés-csatolt eszköz) detektorok vannak beépítve, amelyek fényérzékeny félvezető elemeket tartalmaznak, melyek a ráeső fényt szabályozott ideig integrálják, majd az egyes pixelekből a beeső fotonok hatására keletkezett és ott tárolt töltések mennyiségét szekvenciális elektronika segítségével kiolvassák. A CCD detektorok 0,01-1 ms integrációs idő használatát teszik csak lehetővé, ami számos esetben nem elegendően gyors, viszont jó a jel/zaj arányuk és jó az érzékenységük.

Az erősített CCD (intenzifikált CCD, ICCD) detektorok már gyorsabb kapuzott működésre képesek. Ezekben az eszközökben a kétdimenziós CCD detektor elé egy mikrocsatorna lemezt (microchannel plate, MCP) és egy foszforernyőt helyeznek el. Az MCP egy elektronsokszorozó, amely 0,5-1 mm vastagságú lemezbe kialakított mikrocsatornákat tartalmaz a panel felületére merőlegesen. A mikrocsatornákat gázzal töltik meg és az ionizáló sugárzás hatására ionpárok keletkeznek a gázban. A panel két végpontja közötti nagy potenciál különbség hatására fotelektromos effektus játszódik le, a térerő szétválasztja a pozitív és negatív töltésű részecskéket és felgyorsítja azokat. A részecskék csatorna mentén való haladása közben a fallal ütközve váltják ki az elektronsokszorozó hatást. A CCD detektor az elektronok foszfor ernyőre való becsapódásából következő fénykibocsátást figyeli. Az eszköz fényerősítése gyorsan és széles tartományban változtatható a lemez két oldala közötti potenciálkülönbség változtatása révén. Ennek köszönhetően ezekkel a detektorokkal ns-os időfelbontás is elérhető, emellett a kétdimenziós elrendezésük miatt ezek a detektorok érzékeny, nagysebességű kamerákként is alkalmazhatók. Az érzékenység növelhető a megfelelő gáz kiválasztásával, illetve annak nyomásnövelésével.

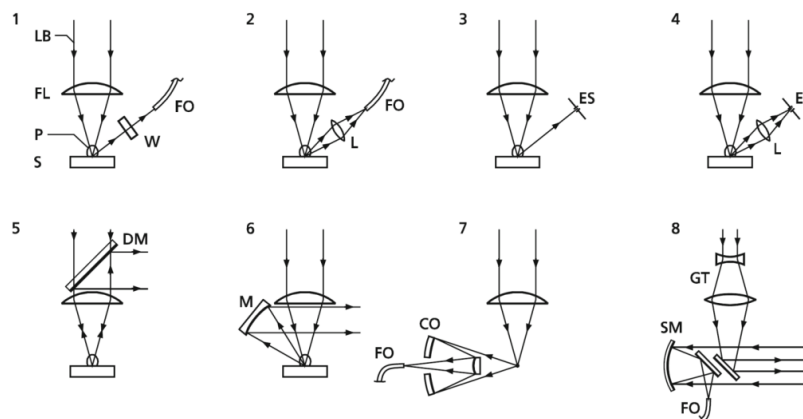


5. ábra: Az ICCD felépítése és működése.

A fundamentális LIBS kutatásokhoz inkább az ICCD kamerával ellátott Echelle spektrométereket alkalmazzák, a rutin analitikai feladatokhoz pedig szinte kizárólag a CCD detektorral ellátott spektrométereket [3, 17, 18].

1.2.3. Az optikai elrendezés

A LIBS spektroszkópiában a hatékony fókuszálás és fénygyűjtés fontos szerepet játszik a megfelelő érzékenység elérésében [19]. A legtöbb laboratóriumi rendszer esetében az optikai elrendezés szabadon változtatható, mindig az aktuális felhasználás érdekében optimálandó, ami nagyfokú rugalmasságot biztosít a módszernek. A kereskedelmi forgalomban kapható, egy-egy adott felhasználásra optimált rendszerek fix optikai elrendezést tartalmaznak. Az elterjedten alkalmazott optikai elrendezéseket az alábbi ábra mutatja be.



6. ábra: Különböző optikai elrendezések sematikus ábrája. LB: lézersugár, FL: fókuszáló lencse, P: plazma, S: minta, W: ablak, FO: száloptika, L: lencse, ES: belépő rés, DM: dikroikus tükör, M: tükör, CO: Cassegrain optika, GT: Galilean teleszkóp, SM: szférikus tükör [20].

A lézerfény fókuszálására egyszerű gyűjtőlencsét, vagy ritkábban összetett lencserendszereket alkalmaznak. A lencsékkel szembeni egyik legfontosabb követelmény az, hogy maximális transzmissziójuk legyen az alkalmazott lézerfény hullámhosszán. A látható és közeli infravörös tartományban BK7 (boroszilikát) anyagú lencse alkalmazása az ajánlott, 340 nm alatti tartományban pedig kvarc (ömlesztett szilika) lencsée. A lézerfény mintára történő fókuszálása általában rövid fókusztávolságú lencsékkel történik (min. 20 mm, a lencse szennyeződéstől való megóvása érdekében), mert ebben az esetben egy erősen lokalizált plazmát lehet létrehozni a térben felbontott mérésekhez [21]. Hosszú fókusztávolságú lencsét általában akkor használnák, ha a lencsét nem lehet a mintához közel elhelyezni (pl. távoli mérések esetében), vagy a minta felszíni egyenetlenségei miatt a hosszabb nyalábderék használata előnyös. Bizonyos alkalmazások esetében szükség lehet állítható fókusztávolság használatára is (pl. ipari minták monitorozása), amit többlencsés optikai rendszer kiépítésével érnek el. Ebben az esetben a lencsék relatív pozíciójának változtatásával tudják korrigálni a megváltozott fókusztávolságot (autofókusz rendszer).

Az optikai rendszer másik kritikus része a plazma emittált fényének gyűjtéséért felelős fénygyűjtő rendszer. Noha léteznek közvetlenül a spektrométer belépő részével fényt gyűjtő elrendezések is, itt is a leggyakrabban lencsét és tükröt alkalmaznak. A lencsék jó transzmissziója itt is nagyon fontos. Mivel azonban az emittált fény hullámhossztartománya elég széles, ezért a lencsék alkalmazása során fellép a kromatikus aberráció jelensége, ami a fókusztávolságok hullámhosszfüggéséből adódó leképezési hiba. Akromatikus lencserendszerrel ez a hiba jól korrigálható a látható tartományban, azonban az UV tartományban csak korlátozott megoldások léteznek. Az akromatikus lencserendszer mellett még homorú/parabolikus tükör alkalmazásával is feloldható ez a probléma, hiszen annak fókusztávolsága hullámhossztól független.

A fénygyűjtő rendszer geometriai felépítésére kétféle elterjedt megoldás létezik, a tengelyirányú és az oldalirányú megfigyelés. A tengelyirányú sokkal kompaktabb és sokkal használhatóbb mélységi elemzésekhez (tárgytávolság kisebb hatással van a spektrális intenzitásokra), de sokkal hajlamosabb az önabszorpcióra, ami rontja a kalibráció linearitását. További hátránya, hogy a fókuszáló és fénygyűjtő rendszer optikai elemei azonosak, ami sokkal több tervezést és megfontolást igényel. Az oldalirányú megfigyelés sokkal rugalmasabb tervezést tesz lehetővé, sokoldalúbb és jobban tervezhető, azonban a plazma helyzetétől nagyobb mértékben függ, nagyobb jelbeli ingadozás jellemzi, érzékenyebb a plazmajellemzők változására.

Az utóbbi időben egyre gyakrabban használnak száloptikákat mind a fókuszáló, mind a fénygyűjtő rendszer felépítésekor. Száloptikák alkalmazásával flexibilis optikai rendszer alakítható ki és a fényforrás valamint spektrométer a minta felületétől távolabb is elhelyezhető. Egyre több detektor és spektrométer is készül száloptikás becsatolással. Száloptika alkalmazása például olyan analitikai alkalmazások során kedvező, ahol a vizsgált mintaterület nehezen elérhető, például az óceanográfiai vizsgálatok vagy

atomreaktorok magjának vizsgálata [22-24]. A lézerfény továbbítására használt száloptikáknak nagy roncsolódási küszöbértékkel, és kiváló transzmisszióval kell rendelkezniük a lézerfény hullámhosszán; ezen okok miatt jellemzően csak nagy magátmérőjű szilika optikai szálakon és NIR hullámhosszakon vezetnek lézerfényt. A detektáláshoz multimódusú, szolarizáció ellenálló fényvezető szálakra van szükség [25].

1.3. A LIBS spektroszkópia analitikai jellemzése

A LIBS spektroszkópia számos előnnyel rendelkezik a hagyományos atomspektroszkópiai módszerekkel szemben. A mérés multieleemes, és a minta halmazállapotától függetlenül gyorsan, in situ végrehajtható. Mikrodestruktív, vagyis a mintaigénye minimális (legfeljebb pár μg), és csak minimális mintaelőkészítést igényel. A könnyű elemek vizsgálata sem okoz problémát a módszer számára, jó érzékenységgel detektálható például a nátrium, kálium, kalcium, magnézium, klór, fluor vagy akár a hidrogén is [26, 27]. A lézer indukált plazma kis mérete lehetőséget nyújt térben felbontott mérések végrehajtásához. „Ujjlenyomatszerű”, jellegzetes, összetett minőségi azonosításra alkalmas spektrumokat eredményez a mérés. Terepi mérések megvalósítása is lehetséges kompakt, hordozható kiépítésű LIBS rendszerekkel [28-30].

Gyakran vetik össze a LIBS módszer teljesítőképességét más, elterjedt atomspektroszkópiai módszerekkel, mint például az induktív csatolású plazma tömegspektrometria (ICP-MS), induktív csatolású plazma atomemissziós spektroszkópia (ICP-AES), grafitkemencés atomabszorpciós spektroszkópia (GF-AAS) és a lézer ablációs ICP-MS (LA-ICP-MS) módszerekkel. Amint az a következő, áttekintő táblázatból is kitűnik, a LIBS spektroszkópia általában jól állja az összehasonlítást.

	LIBS	GF-AAS	ICP-AES	ICP-MS
Kimutatási határ	1-100 ppm	ppb-ppt	ppb	ppt
Ismételhetőség	5-10 %	5-10 %	1-2 %	<1 %
Lineáris dinamikus tartomány	2-4	2-3	5-6	8-9
Minta halmazállapota	szilárd/folyadék/gáz	szilárd/folyadék	folyadék	folyadék
Mintaigény	ng- μg	10-20 μl / 1-5 mg	2-5 ml	2-5 ml
Vizsgálati mélység	~50-100 μm	tömbi	tömbi	tömbi
Analízis idő	nagyon gyors	lassú	lassú	lassú
Működés/kezelés	könnyű	bonyolult	bonyolult	könnyű

1. táblázat: A LIBS módszer összehasonlítása más atomspektroszkópiai módszerekkel.

Természetesen számos pozitív tulajdonsága ellenére ez a spektroszkópai módszer sem tökéletes. Az egyik kevésbé előnyös jellemzője az analitikai jel közepesnek mondható ismételhetősége (10-20% RSD, néhány ismételt mérésre vetítve), ami számos kísérleti okkal magyarázható [31]. Így például figyelembe veendő, hogy az impulzusüzemű lézerek impulzusenergiájának szórása önmagában 5-10%, valamint hogy az ismételhetőséget a minta mikroheterogenitása is nagymértékben befolyásolja. A LIBS jelek ismételhetősége normalizációs eljárásokkal és technikai megoldásokkal (lásd később), illetve nagyszámú ismételt mérés elvégzésével javítható.

A LIBS spektroszkópia kimutatási határai a minta halmazállapotától, a mérendő elemtől, a mátrixtól és a kiépítéstől függően 1 és 100 ppm közé esnek [10, 32]. Ezek az értékek a nyomanalitikai alkalmazások, sőt a legtöbb szilárdmintás ipari és környezetvédelmi alkalmazás számára megfelelőek, azonban az atomspektroszkópiában nem számítanak kimagaslóan jó adatoknak. Itt is megjegyzendő azonban, hogy a LIBS módszer abszolút kimutatási határ értékei, vagyis az analízis során elhasznált mintamennyiségre vetített anyagmennyiségek, valójában a pg-fg nagyságrendbe esnek, ami összemérhető a legérzékenyebb szilárdmintás módszerek (pl. GFAAS vagy a LA-ICP-MS) adataival. A kimutatási határ adatok jelentősen, akár két nagyságrenddel tovább javíthatók speciális gerjesztési körülmények között (pl. két- vagy többimpulzusos LIBS, lásd később). A lineáris dinamikus tartományt felülről az önabszorpció korlátozza (főként az „erős” spektrumvonalak esetében) kb. 1-3% koncentrációra. A lineáris dinamikus tartomány tehát az általános LIBS rendszerekben 2-4 nagyságrend, amely szintén kiterjeszthető.

Elem	LOD (ppm)	Elem	LOD (ppm)
As	2,7-15	Hg	2-84
Ba	0,1-600	Li	0,006-40
Be	0,4-10	Mn	7,2-454
Cd	0,2-306	Ni	0,01-540
Cr	0,2-2100	U	100-1000
Cu	0,004-544	Zn	0,85-380

2. táblázat: Néhány elem LIBS spektrometriás kimutatási határa különböző halmazállapotú minták esetén [33].

A LIBS spektroszkópiát a mintaelőkészítés hiánya miatt főként szilárd mintákra alkalmazzák, ahol ez különösen nagy előnyt jelent. Más szilárdmintás atomspektrometriai módszerekhez hasonlóan a mátrixhatás itt sem elhanyagolható [34-36]. A fizikai mátrixhatások a minta fizikai tulajdonságaitól függenek, mint például a fajhőtől, reflexiótól,

hővezetőképességtől és a fényabszorpciótól. Ezek mind az ablációs folyamattal vannak kapcsolatban, az abláció mértékét, az ablációs rátát befolyásolják. A kémiai mátrixhatások közé sorolható a mintában jelenlévő többi komponens általi zavarás, ami a mérendő komponens emissziós jellemzőit változtatja meg (pl. könnyen ionizálható elemek). Szilárd minták kvantitatív mérésekor mindezek miatt mátrixazonos (mátrixhasználó) kalibráló sorra van szükség, ami ismert mintatípusok esetében ma legtöbbször beszerezhető.

1.4. A LIBS spektroszkópia analitikai teljesítőképességének javítására szolgáló eljárások

Ma már a korszerű műszeres analitikai módszerek többségénél valamilyen célirányosan kifejlesztett adatkiértékelési vagy kalibrációs eljárás alkalmazásával javítható a teljesítőképesség (pl. pontosság, precizitás/ismételhetőség, kimutatási határok, dinamikus tartomány, stb.). Ez alól a LIBS spektroszkópia sem kivétel.

1.4.1. Jelnormalizációs eljárások

A közepesnek nevezetű ismételhetőség (és ezáltal a precizitás) javítására jelnormalizációs eljárásokat fejlesztettek ki. A jelnormalizáció elve, hogy a kiválasztott vonal intenzitását vagy az egész spektrum teljes integrált intenzitására [37], vagy egy másik referencia jelre (a spektrumból választott vonalintenzitás vagy egy függetlenül mérésből származó adatra) normáljuk, így csökkentve az analitikai jel fluktuációit. Így például kimutatták, hogy a lézer impulzusenergiája és a spektrum teljes intenzitása jó arányosságot mutat, ezért egyes szerzők az impulzusenergia monitorozását és az azzal való normálást javasolják használni [38]. A spektrumbeli intenzitásokon alapuló jelnormalizáció koncepciójában hasonlít a belső standard alkalmazásához vagy a vonalpárok módszeréhez [39]. Ebben az esetben fontos, hogy a referencia komponens (amitől származik a referencia intenzitás) közel állandó mennyiségben legyen jelen a mintában, továbbá hogy a gerjesztési potenciálok hasonlóak legyenek és a vonalintenzitások között ne legyen több nagyságrendnyi különbség. Ezt a normalizációs eljárást gyakran alkalmazzák például ötvözőelemek (pl. Cr, Mn, V, C) acélmintákban történő mérésekor, amikor is a vas egyik spektrális zavaroktól mentes spektrumvonalának intenzitását használják normalizációra. Több kutatócsoport is felhasználta a lézer ablációt kísérő éles, csattanó hang akusztikus jelét. Ezt a referencia jelet egy érzékeny, szélessávú mikrofonnal rögzítik. Megfigyelték ugyanis, hogy az akusztikus jel intenzitása jó közelítéssel egyenesen arányos az ablált anyagmennyiséggel, vagyis várhatóan a mérendő elem vonalának intenzitásával [40-42]. Chen és Yeung voltak az elsők, akik ezt az akusztikus jelet alkalmazták jelnormalizációra. Kísérleteikben a mangán intenzitása és a tranziens akusztikus jel első csúcsa között jó korrelációt figyeltek meg. További referencia

jelként szolgál a háttér teljes emissziója, az elektromos áram, a plazma hőmérséklete, az elektronsűrűség, a lézer impulzusenergiája, a teljes integrált emisszió és a Mie-szórás is [43].

Napjainkban az is előfordul, hogy jelnormalizációhoz nem ezeket az egyszerű, egy referencia értéken alapuló módszereket használják, hanem többváltozós módszereket. Például Feng és munkatársai által alkalmazott normalizációs eljárás alapja a plazma hőmérséklete és elektronsűrűsége [44]. Wang és munkatársai egy olyan algoritmust fejlesztettek ki, melynek alapja az analit kiválasztott atom- és ionvonal intenzitásainak kombinációja [45].

1.4.2. Kalibrációs eljárások

Az analitikai kémia leggyakrabban alkalmazott kalibrációs módszere a direkt kalibráció. Folyadékminták esetében alkalmazható jól ez a kalibrációs módszer. A LIBS módszer esetében a direkt kalibrációhoz szükség van mátrixazonos standardekre, amelyek egyes mintatípusok esetében nem beszerezhetők, ezért ilyenkor standard addíciós kalibrációt szoktak használni. Folyadékminták esetében a módszer végrehajtása ugyanúgy zajlik, mint más oldatmintás eljárások esetében. Szilárd minták esetében ennek a kivitelezése jóval bonyolultabb és körülményesebb. A szilárd mintát porítják, ezt adalékolják a mérendő komponenssel, majd összekeverik, szárítják és tablettázzák [46].

Tognoni és munkatársai fejlesztették ki az ún. kalibrációmentes LIBS (CF-LIBS) módszert [47]. Ez a módszer anélkül próbál koncentráció adatokat szolgáltatni a minta minden elemére vonatkozóan, hogy kalibrációs standardeket használna. A módszer lokális termodinamikai egyensúlyt (LTE), sztöchiometrikus ablációt, optikailag vékony (önabszorpció mentes) és homogén plazmát feltételez és a Boltzmann grafikonokból számolja a plazmában jelenlévő specieszek koncentrációját. A módszernek legalább két zavarmentes emissziós vonalra van szüksége minden komponenshez annak érdekében, hogy a plazma hőmérsékletét ki tudja számolni és ezek közül legalább az egyik spektroszkópai paramétereinek (energiaszintek, átmeneti valószínűségek) ismertnek kell lenni. A módszert az elmúlt években számos esetben tesztelték, kiegészítették és fejlesztették. A közlemények általános megállapítása az, hogy a főkomponensekre a módszer teljesítőképessége jó, míg a mellékomponensekre és nyomszennyezőkre vonatkozóan az eredmények inkább csak nagyságrendi becsléseknek tekinthetők.

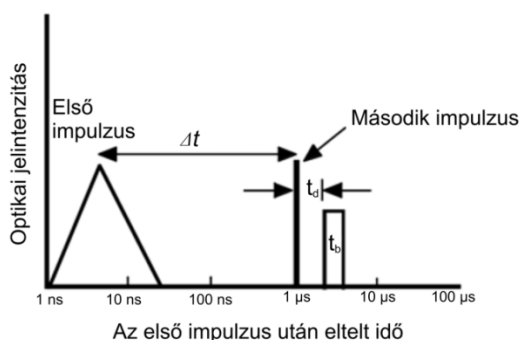
Egy másik standard nélküli kalibrációs módszert is leírtak a LIBS irodalomban; ez plazma modellezést alkalmaz. A módszer lényege, hogy az LTE plazma modell alapján létrehoz egy szimulált spektrumot és a legjobb egyezést keresi a szimulált és a kísérletileg felvett spektrumok között. A Gornushkin és munkatársai által fejlesztett módszer a plazma hőmérsékletet és a kiválasztott komponens számsűrűségét várja bemeneti paraméterként és

Monte Carlo módszert használ a többváltozós függvények minimalizálására. Ennek a módszernek a pontossága valamivel gyengébb, mint a CF-LIBS módszeré [48].

Kutatócsoportunk fejlesztette ki az ún. korrelációs kalibrációs módszert, mely a lineáris korrelációs koefficiens számításán alapul. A kalibráció során az egyik mérendő komponenst tisztán tartalmazó kalibrációs minta spektruma és a többi, a komponenseket változó arányban tartalmazó kalibrációs minta spektrumai kerülnek összehasonlításra. A számolt r értékeknek (korrelációs tényező) az összetétel (a mérendő komponens tömegaránya) függvényében való ábrázolás adja a kalibrációs görbét, amely monoton növekvő, egyértékű, korlátos függvény. Ennek a módszernek nagy előnye, hogy nem érzékeny az alapvonal eltolódására vagy a detektor érzékenységeinek megváltozására, így robusztus, egy adott kísérleti rendszer esetén sokáig használható kalibrációt eredményez. Két- és többkomponensű mintákra is jól használható, ismételhetősége, pontossága pedig jobbnak bizonyult a LIBS alkalmazásokban, mint a direkt, klasszikus kalibrációé [49].

1.4.3. A kétimpulzusos lézer indukált plazma spektroszkópia (DP-LIBS)

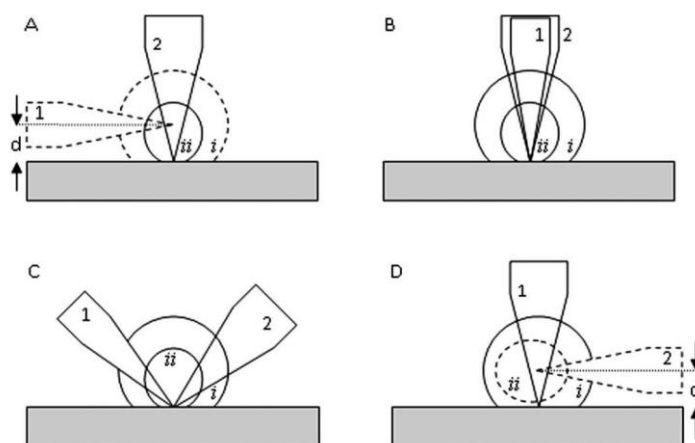
A hagyományos LIBS elrendezések egyik fő hátránya a közepes ismételhetőség és a nem kimagasló kimutatási határok. Ezen teljesítményjellemzők javítására az egyik megoldási lehetőség a kétimpulzusos lézer indukált plazma spektroszkópia (DP-LIBS) alkalmazása, amit először Piepmeier és Malmstadt javasolt. Azt tapasztalták, hogy ha kettő vagy több impulzust 100 ns késleltetéssel alkalmaznak szilárd minták vizsgálatára gáz atmoszférában, akkor a spektrumvonalak intenzitása jelentős mértékben növekszik [50]. 1984-ben Cremers és munkatársai adtak ki egy átfogó tanulmányt a kétimpulzusos LIBS analitikai alkalmazási lehetőségeiről [51]. A kedvező eredmények ellenére csak az 1990-es évek vége felé, amikor a lézer fényforrások megbízhatósága és elérhetősége elérte az elterjedéshez megfelelő szintet, kezdtek el szélesebb körben részletesen foglalkozni a kétimpulzusos metodológiával mind elméleti, mind kísérleti szempontból [52-54].



7. ábra: A DP-LIBS idő periódusainak sematikus ábrája, ahol a Δt az két impulzus indítása között eltelt idő, t_d a késleltetési idő (a plazma létrejötte és az adatgyűjtés megkezdése között eltelt idő) és t_b az integrációs idő (adatgyűjtés időtartama).

A DP-LIBS koncepció lényege, hogy a két lézerimpulzus között eltelt késleltetési idő rövidebb, mint az első impulzus által generált plazma élettartama. A második impulzus energiája abszorbeálódik az első impulzus által generált plazmában, ami további gerjesztéshez, ionizációhoz vezet. Ebből következik, hogy a legfontosabb paraméter a DP-LIBS elrendezés esetében az impulzusok közötti késleltetési idő helyes megválasztása. Ez a késleltetési idő azonos minták esetében is függ a környezettől.

Négyféle alapvető DP-LIBS elrendezés különböztethető meg (8. ábra). Ezek a kolineáris, az ortogonális újrahevítéses, az ortogonális előablációs és a keresztirányú elrendezések. Ezek közül a keresztirányú elrendezést alkalmazzák a legkevésbé.



8. ábra: Az elterjedten alkalmazott DP-LIBS elrendezések: A: ortogonális előablációs, B: kolineáris, C: keresztirányú és D: ortogonális újrahevítéses. A számok a lézerimpulzusok időbeli sorrendjét, az i és ii az első, illetve a második impulzus által generált plazmát, míg a d az oldalirányból, a mintafelszínnel párhuzamosan beérkező lézernyaláb mintafelszínétől mért távolságát jelzi [55].

Az ortogonális előabláció esetében az első impulzus a mintafelszínnel párhuzamosan érkezik, a plazmakeltéssel felmelegítve a minta vizsgálandó területét, majd ezután a mintára merőlegesen, megfelelő késleltetéssel érkezik a második impulzus, mely létrehozza az analitikai plazmát. A kolineáris esetben mindkét impulzus ugyanabból az irányból, a mintafelszínre merőlegesen érkezik, a második impulzus az első által létrehozott plazmát újrahevíti. A harmadik, a keresztirányú elrendezés esetében mindkét impulzus szög alatt érkezik. Ez az elrendezés viszonylag ritka, azonban nagy előnye, hogy a fénygyűjtő optika elhelyezésére jobb lehetőségeket kínál. Az utolsó eset az ortogonális újrahevítés, amely során az első impulzus a mintával merőlegesen érkezik és létrehozza a mikroplazmát, majd megfelelő késleltetés után a mintafelszínnel párhuzamosan érkező második impulzus az első által létrehozott mikroplazmával kölcsönhat, azt újra felmelegíti, ezáltal növeli az emissziós jel intenzitását. Mindegyik esetben a legfontosabb a megfelelő

térbeli pozicionálás és az időzítés, hiszen a két lézersugárnak ugyanarra a kis területre (pár 100 μm átmérőjű folt) kell érkeznie, pontos időbeli késleltetéssel. Az DP-LIBS elrendezések előnye az SP-LIBS technikához képest a nagyobb ablált anyagmennyiség, a magasabb plazmahőmérséklet, az intenzívebb fényemisszió, a hatékonyabb atomizáció és a homogén plazma kialakulása.

Colao és társai alumínium mintán felvett eredményeik alapján becsülték az elektronsűrűséget egy és két impulzus alkalmazása esetén. Az elektronsűrűség időbeli fejlődését vizsgálták 20-3500 ns közötti időtartományban és azt tapasztalták, hogy a kétimpulzusos esetben a kezdeti elektronsűrűség több mint négyszer alacsonyabb volt, mint az egyimpulzusos esetben. A két impulzus által létrehozott elektronsűrűség lassabban változik, 1200 ns után az egy impulzus által létrehozott elektronsűrűség értéke kisebb lesz a kettős impulzussal összehasonlítva [56].

A plazma hőmérséklete 1000-1500 K-nel magasabb az egyimpulzusos módszerhez képest, amit Stratis és munkatársainak kísérletei, illetve saját kutatócsoportunk tapasztalatai is alátámasztanak [57, 58]. Ezen kívül hatással van a két impulzus alkalmazása a plazma méretére és térfogatára, a csóva tágulási sebességére, a plazma élettartamára, a generált részecskék mennyiségére, az ablált tömeg mennyiségére, a keletkezett kráter alakjára és méretére. Az itt felsorolt paraméterek számából is látszik, hogy egy igen összetett folyamatról van szó. Jelenleg is számos kutatócsoport foglalkozik a világban a DP-LIBS alkalmazhatóságával különböző területeken, illetve a folyamatok elméleti leírásával, értelmezésével. Alapvetően az alábbi részfolyamatokat jelölik meg a jelnövelő hatás okaként: *i)* a második impulzus abszorpciója hatékonyabb gerjesztést tesz lehetővé, *ii)* a második impulzus miatt megnövekedik az ablált anyagmennyiség és *iii)* az első impulzus által keltett plazma megváltoztatja a minta tulajdonságait és a környezetben is változásokat okoz (hőmérséklet növekedés, nyomáscsökkenés).

Koudoumas, Spyridaki és munkatársaik szerint a tapasztalt jelnövekedés a folyamat során keletkező olvadt réteg optikai tulajdonságainak megváltozásának a következménye [59, 60]. Koudomasék szerint a második impulzus ionhozamra gyakorolt hatását nem lehet a gázfázisbeli kölcsönhatással magyarázni, mivel az impulzusok közötti késleltetési idő túl rövid ahhoz, hogy a gázfázis jelentős mértékű kiterjedését okozza. Véleményük szerint az első lövés következtében egy termodinamikai átmenet alakul ki. Az olvadék felszínen folyékony fázis alakul ki, és a második impulzus ezzel a folyékony fázissal fog kölcsönhatásba lépni, amelynek már más optikai tulajdonságai vannak a szilárd fázishoz képest. Megfelelően nagy késleltetési idő esetében az olvadékréteg vastagsága összemérhető méretű a penetrációs mélységgel, ami az ionhozam javulásához és az ionok magasabb kinetikus energiájához vezet.

Forsman és munkatársai egy négylépéses modellt javasoltak a megnövekedett mértékű abláció leírására. A modell szerint a második impulzus energiája az első impulzus által ablált anyagmennyiség által abszorbeálódik. Az első impulzus alatt az abláció

visszafojtott a plazmaképződés során keletkező nyomás miatt. A második impulzus hőforrásként szolgál, ami kölcsönhatásba lépve az ablált anyaggal, azt felmelegíti, így a gerjesztési folyamatok sokkal hatásosabbak [53].

A teljesítőképességnek az egyimpulzusos esettel történő összehasonlítása nem egyszerű dolog, hiszen számos tényezőt figyelembe kell venni, mint például az alkalmazott mérési hullámhosszakat, impulzusenergiákat, gáz atmoszférát és nyomást, az impulzushosszt és az optikai rendszer geometriáját. Már maga a kísérleti elrendezés variációi miatt sem lehet teljes mértékben összehasonlítani a két módszert. Kétipulzusos esetben elég gyakori, hogy a két lézer hullámhossza eltérő, amit egyimpulzusos esetben nem lehet megvalósítani, ez a korrekt összehasonlítást tovább nehezíti. A legtöbb esetben az összehasonlítás az impulzusenergiák összege és az azonos kísérleti körülmények alapján lehetséges és akkor is korlátozottan. Általában elmondható, hogy mintegy egy nagyságrendnyi javulást hoz a kimutatási határokból a DP-LIBS metodológia alkalmazása (3. táblázat).

Elem	DP-LIBS	SP-LIBS
Alumínium ötvözet		
Mg	4	30
Ti	10	100
Cr	10	100
Mn	90	1000
Fe	50	400
Ni	100	600
Cu	80	150
Acél ötvözet		
Al	20	30
Si	40	100
Ti	25	50
Cr	50	70
Mn	120	300
Ni	40	100
Cu	5	25

3. táblázat: Az SP-LIBS és DP-LIBS kimutatási határok (ppm) összehasonlítása két mátrix és néhány elem esetében (Nd:YAG lézer, 1064 nm, azonos impulzusenergia). A kísérleti körülmények optimalizálása külön történt a két módszerre. SP-LIBS: integrációs idő 5 μ s, késleltetési idő 5 μ s; DP-LIBS: impulzusok közötti késleltetési idő 2 μ s, integrációs idő 5 μ s, késleltetési idő 5 μ s [61].

A teljesítményjellemzőkben bekövetkező jelentős javulás következtében egyre szélesebb körben alkalmazzák a DP-LIBS konfigurációt, főleg folyadékminták, illetve folyadék közegben történő mérések során.

1.4.4. A többimpulzusos lézer indukált plazma spektroszkópia (MP-LIBS)

Az analitikai jel a kétimpulzusos konfiguráció esetében megfigyelt nagymértékű javulása arra késztetett néhány kutatót, hogy megpróbálják még tovább javítani az analitikai jellemzőket három vagy több impulzus alkalmazásával (multi-pulse LIBS, MP-LIBS). Az MP-LIBS konfigurációt praktikusán csak kolineáris elrendezésben lehet elképzelni. Az irodalomban háromféle kísérleti elrendezésre található példa. A három elrendezés elsősorban a spektrális adatgyűjtés szinkronizálásában különbözik egymástól, illetve az impulzusok szinkronizálásának folyamatában.

Az első csoportba tartozik a kontrollált impulzusokat alkalmazó elrendezés, mely esetében a spektrális adatgyűjtés az utolsó impulzus után, bizonyos késleltetési idővel indul és μ s-os integrációs idő állítható be [62, 63, 68]. Egy másik osztályt képviselnek azok a mikrochip lézereket alkalmazó rendszerek, melyek impulzussorozatai nem kontrollálhatók, az ismétlési frekvencia pedig a kHz-es tartományba esik. Ezen berendezések esetében a spektrométer nem kapuzott [64, 65]. A harmadik csoportba a szabályozható impulzusszámú lézerek tartoznak, ahol az adatgyűjtés az első csoporttal ellentétben az első impulzus beérkezése után indul. Az integrációs idő ebben az esetben ms-os nagyságrendű, és a késleltetési idő szabályozható [66, 67]. Ezen utóbbi csoportba tartoznak saját kutatócsoportunk eredményei is.

Kutatócsoportunk kimutatta, hogy mind az ismételhetőség, mind a kimutatási határ jelentős mértékben javul a DP-LIBS adatokhoz viszonyítva. Az ablált anyagmennyiség és az alkalmazott impulzusszám között lineáris kapcsolat, illetve a lineáris dinamikus tartomány jelentős mértékű megnövekedése volt megfigyelhető, 11 elem 20 spektrumvonalának tanulmányozása alapján. Az adatok időben és térben integrált felvétele nem csak az érzékenységet növelte, hanem javította az ismételhetőséget is. Az alkalmazott rendszer maximum hat lövést tett lehetővé egy sorozatban, melyek között a késleltetési idő a 20-40 μ s közötti tartományba esett [58, 66, 67, 69].

Laserna és munkatársai galvanizált acélt vizsgáltak MP-LIBS módszerrel [70]. A kísérleteik során mélységi analízist végeztek, maximum 11 impulzussal és 7,4 μ s késleltetési idővel. Minden egyes impulzus által keltett mikroplazmát megfigyelték egy ICCD kamera segítségével. Az ablációs hatékonyság vas esetében tízszeresére nőtt, míg cink esetében 22,5-szeresére. A vizsgálati mélység 90 μ m volt, mellyel a cinkréteg vastagságát kívánták ellenőrizni minőségbiztosítási célokból. A kutatócsoport víz alatti szilárd minták vizsgálatára is alkalmazta a módszert [71]. Kísérleteik során egy, már korábban alkalmazott egyimpulzusos, hordozható, víz alatti mérésekre kifejlesztett

rendszert alakítottak át többimpulzusos kivitelűre. A többimpulzusos gerjesztés megengedte, hogy növeljék az impulzus energiáját 95 mJ-ig, amit száloptikán keresztül továbbítottak a mintafelszínre. Azonos teljesítménysűrűségek mellett összehasonlítva az adatokat, 15-szörös intenzitásjavulást értek el az egyimpulzusos esethez képest.

1.4.5. Az érzékenység javítására szolgáló további kísérleti megoldások

Az érzékenység javítására nem csak a DP és MP módszerek az egyedüli megoldások, ezek mellett alkalmaznak még különböző nyomású és minőségű gáz atmoszférákat, mágneses erősítést, mikrohullámú besugárzást és más módszereket is [72].

A LIBS kísérleteket tipikusan levegőben, atmoszférikus nyomáson végzik, ennek ellenére a gáz összetételének és nyomásának hatását a teljesítményre már régóta tanulmányozzák. Bizonyos speciális alkalmazások esetében (ürkutatás, atomerőművekbeli in situ vizsgálatok) elengedhetetlenek ezek a kutatások. Az eddigi eredmények az mutatják, hogy a nyomás csökkentése (760 Torr-tól pár Torr-ig) általában növeli a LIBS jelek intenzitását, javítja a jel/zaj arányt és növeli a spektrális jellemzők felbontását. Továbbá azt is megfigyelték, hogy a kráter körül lerakódott törmelék mennyisége is csökken a nyomás csökkentésével. A nyomás csökkentése a plazma nagy arányú kitágulását okozza, aminek következtében csökken a plazma árnyékoló hatás (plasma shielding), végeredményben ez pedig jelentős mértékben növeli az ablációs rátát és hosszabb plazma élettartamot eredményez. Ezzel egy időben a plazma árnyékoló hatásának csökkenése alacsonyabb elektronkoncentrációt és plazma hőmérsékletet jelent, amit csak részben kompenzál a kisebb lehűlési effektus és a vékonyabb környező gáz atmoszféra. A megnövekedett spektrális felbontás oka, hogy a csökkentett nyomás csökkenti a vonalszélesedést és Stark kiszélesedést. Abban az esetben, ha a nyomást tovább csökkentjük néhány Torr alá (vákuum), akkor a fent említett folyamatok összesített eredményeként erős jelcsökkenés következik be, habár a spektrális felbontás kitűnő lesz. A magas nyomású gáz környezet analitikailag nem kedvező, azáltal, hogy nagyon gyenge vonalintenzitásokat, jel/zaj arányt eredményez és emellett még nagyon erős önabszorpció is jellemzi [12, 13, 73].

A gázminőség hatását is sokan vizsgálták már, ezen kísérletek során leggyakrabban nitrogént, héliumot, argont vagy szén-dioxidot alkalmaztak és még a gáz nyomását is változtatták. A különböző gázösszetevők hővezetőképessége, ionizációs potenciálja eltérő és különböző ütközési arányokat eredményeznek, emiatt erőssel hatással van a gáz összetétele az ablációs és gerjesztő folyamatokra, a plazma időbeli fejlődésére és ebből adódóan jelentős hatásuk van a LIBS jelre. A nemesgáz atmoszféra növelheti az érzékenységet, habár az irodalmi adatok ellentmondóak abból a szempontból, hogy a He vagy az Ar atmoszféra alkalmazása a jobb. A különböző minőségű gázok alkalmazásának hátránya, hogy a méréseket csak mintakamrában lehet véghezvinni és nagy mennyiségű

nyomás alatt lévő gázt kell alkalmazni, ami kényelmetlenné teszi a használatot. Ennek a problémának a kiküszöbölésére Son és munkatársai szinkronizált gázáramok alkalmazását javasolták a minták felületének öblítésére [74].

A plazma térbeli korlátozása egy költséghatékony és könnyű módszer a vonalintenzitás növelésére. A módszer alapkonceptiója, hogy a plazmát egy zárt térben (tipikusan pár mm-es dimenziók) generáljuk, ahol a tágulás során létrejövő lökéshullámok visszaverődnek a falról, és munkát végeznek a plazmán. Ez a folyamat növeli a plazma hőmérsékletét és ennek következtében az emissziós intenzitást is. A zárt kisméretű kamra jelnövelő hatását tanulmányozták már kvarc, fém, poli(tetrafluoroetilén) anyagból kialakított különböző alakú és méretű üregekben is (négyzetes, hengeres, félgömb), melyeknek belső falát gyakran felpolírozták a fény gyűjtésének elősegítése miatt. Nagyjából tízszeres erősítést figyeltek meg. Nyilvánvaló hátránya ennek a módszernek, hogy minden kísérlet után aprólékos tisztítást igényel a mintakamra [75].

A mikrohullámú besugárzással segített LIBS esetében a plazma élettartama jelentősen megnövelhető és a vonalintenzitások erősíthetők. A LIB plazma kiválóan elnyeli a mikrohullámú sugárzást, ezért nő meg a plazma hőmérséklete, emissziója és kiterjedése. Az impulzusos üzemi mikrohullám alkalmazása jelentős mértékben növeli az ütközések arányát. Kerámia minták esetében Liu és munkatársai 33-szoros jelnövekedést és intenzív molekula emissziót figyeltek meg [76].

Ha egy erős, állandó vagy impulzusos üzemi, külső mágneses mezőt (0,5-10 T) alkalmazunk a LIB plazma erősítésére, az elektronok és ionok mozgását a Lorentz-erő fogja befolyásolni. Ez lassabb plazma tágulási folyamatot eredményez, emiatt a plazmacsőva térfogata kisebb lesz, ami végeredményben magasabb elektronkoncentrációt eredményez, ez pedig magasabb ütközési frekvenciához, plazma hőmérséklethez és emissziós intenzitáshoz vezet. Ezt a megközelítést először Mason és Goldberg javasolta 1991-ben [77].

1.5. Néhány jellemző analitikai alkalmazási terület

A LIBS spektroszkópiát kedvező analitikai jellemzői, szükség esetén kompakt műszerrel való megvalósíthatósága és kereskedelmi elérhetősége az elmúlt egy-két évtizedben egyre növekvő számú alkalmazás számára tették vonzóvá. Ma már a LIBS spektroszkópia alkalmazásainak szakirodalma is olyan bő, hogy az könyveket, könyvfejezeteket és tematikus összefoglaló közleményeket tölt meg [3, 9, 78-82]. Az alábbiakban néhány, jellegzetes alkalmazási területről hozott példát ismertetek röviden, mintegy keresztmetszetét adva az alkalmazások széles körének. Az egyes alkalmazásoknál a LIBS azonban kiemelten fontos jellemzőit is azonosítom.

1.5.1. Biológia és orvostudomány

A LIBS esetében mind a kemény, mind a lágy szövetek vizsgálatára számos példát találhatunk az irodalomban. Az emberi, állati szövetek vizsgálata mellett a növényi szöveteké sem elhanyagolható gyakoriságú. Az orvosbiológiai vizsgálatok céljára például különbséget lehet tenni a patológiás és az egészséges szövetek között azok elemösszetétele alapján. Mivel a módszer érzékenyen tudja detektálni a legtöbb elemet, illetve csak nagyon kis mintamennyiségre van szükség a vizsgálatokhoz, melyek nem igényelnek komolyabb mintaelőkészítést sem, és emellett gyorsan szolgáltatnak eredményt, nem csoda, hogy egyre jobban előtérbe kerül az orvosbiológiai kutatásokban a LIBS.

A LIBS módszerrel vizsgáltak már fog [83], csont [84], haj [85] és bőrmintákat is [86]. Rákos sejtek kimutatására is találhatunk példát, mivel azt tapasztalták, hogy az egészséges és beteg sejtek nyomelem összetétele különböző [87]. A kemény szövetek mellett megkülönböztették az elemösszetétel alapján a lágy szövetek közül az agyat, tüdőt, lépét, májat, vesét és a vázszöveteket (csirke) is [88]. Vérben lévő különböző baktériumtelepeket is sikeresen azonosítottak 19 kiválasztott atom- és ionvonal alapján [89].

Immam és munkatársai a mellrák kimutatásával próbálkoztak. Vizsgálataik során 30 mintát vizsgáltak meg, eredményeik azt mutatták, hogy a módszer jól és megbízhatóan alkalmas az egészséges és a rákos sejtek megkülönböztetésére. Kísérleteiket folytatva azt tervezik, hogy létrehoznak egy olyan algoritmust, mely az elemösszetétel alapján meg tudja állapítani a daganat előrehaladottságát [90].

Hamzaoui és munkatársai először vizsgáltak patológiás állapotú köröm mintákat. Kísérletükben egészséges és patológiás körömök Ca, Na és K szintjeit mérték abból a célból, hogy egy *Onychomycosis* nevű gombabetegség kimutatását tegyék lehetővé. A spektrumokat a köröm belső és külső részéről is felvették. A Ca és Na vonalak intenzitásait a K I 766,49 nm-es vonalra normálták, ami alapján meg tudták különböztetni az egészséges és a beteg köröm mintákat [91].

Corsi és munkatársai kalibrációmentes LIBS módszert alkalmaztak nehézfém mérgezés és ásványi anyagok kimutatására emberi hajszálból. A kapott eredményeket ICP-MS módszerrel kapottakkal vetették össze. A CF-LIBS módszer mindössze pár mm hosszú hajszálat igényelt és összesen két percig tartott az összes elemtartalom meghatározása. A kísérletek során különbségeket vettek észre a plazma hőmérsékletében és elektronsűrűségében is, aminek oka az eltérő hajszín, vagyis pigmenttartalom volt [85].

1.5.2. Gyógyszeripari alkalmazások

A becslések szerint a forgalmazott gyógyszerek 70%-a szilárd állapotban, tabletták formájában kerül a fogyasztóhoz. Majdnem az összes tablettá rendelkezik valamilyen

bevonattal vagy abból a célból, hogy elvegye a kellemetlen ízt, vagy módosítsa a gyógyszer biológiai hasznosulását. A hatóanyagok mellett ezek a tabletták számos más összetevőt is tartalmaznak (pl. kenőanyag, tömegnövelő és csomósodásgátló adalék), melyek közül maga a hatóanyag rendelkezik a legkisebb tömeggel. A szigorú kormányzati rendeletekkel összhangban a gyógyszergyártóknak biztosítaniuk kell a termékeik biztonságosságát, tisztaságát és megfelelőségét. Ebből a szempontból az analitikai mérés technikák létfontosságú szerepet töltenek be a nyersanyagok vizsgálatakor, összetétel kifejtésénél, folyamat optimalizálásakor, szennyeződés vizsgálatakor, oldódás tesztelésénél és a termék kiadásakor. A gyógyszeripar számára a LIBS azért különösen előnyös, mert a gyógyszerekben jelenlévő szerves hatóanyagot és egyéb szerves komponenseket egyszerre, mintaelőkészítés nélkül, in situ, on-line monitorozással is meg lehet határozni mindössze egy-két perc alatt. A minőségbiztosítást felgyorsíthatja a kemometriai kiértékeléssel egybekötött on-line, in situ LIBS detektálás.

Dubey és munkatársai tabletták bevonatának egységességét vizsgálták. A LIBS módszerrel lehetséges a bevonat mennyiségének meghatározása egy átlagos értékhez való hozzárendelés alapján. A tesztelésnél különböző vastagságú és mennyiségű bevonattal rendelkező tablettákat vizsgáltak és azt tapasztalták, hogy a bevonat vastagsága közvetlen összefüggésben van a tabletta súlygyarapodásával. Az előállítási paraméterek és a komponensek változatosságának relatív jelentőségét statisztikai módszerekkel számolták. A mintavételek során azt tapasztalták, hogy az impulzusok ismétlési frekvenciájának nincs különösebb hatása, azonban a lézer mintafelületre történő pozicionálása jelentős hatással bír; ennek oka a tabletta jellemzően görbült felülete, hiszen így pontról pontra változik a tárgy távolsága. A változatosság a „batch”-ek között, melyeket azonos körülmények között állítottak elő, nem volt jelentős [92].

St-Onge és munkatársai vizsgálták egy kiválasztott tabletta magnézium-sztearát eloszlását a tablettán belül, a tabletták és a „batch”-ek között is. Az adatok kiértékelését két magnézium atomvonalon végezték (517,27 és 518,36 nm). Belső standard alkalmazásával képes volt a rendszer a magnézium-sztearát mennyiségét 0,5% pontossággal meghatározni. A mérés során nyolc „batch”-ből, 10-10 tablettát vizsgáltak meg. Ezek alapján a tablettán belüli, tabletták közötti és „batch”-ek közötti magnézium-sztearát RSD értékei 13,8%, 5,4% és 7,4%-nak adódtak. Azt tapasztalták, hogy a magnézium-sztearát mélységi profil eloszlásában különbségek vannak a hengerrel tömörített és közvetlenül préselt tabletták között. Egy tabletta vizsgálati ideje mindössze egy percet vett igénybe [93].

1.5.3. Úrkutatás

Az úrkutatás számára számos olyan előnyös tulajdonsággal rendelkezik a LIBS módszer, amelyekkel a korábbi missziók során alkalmazott módszerek (pl. XRF, Raman spektroszkópia) nem rendelkeztek. Ilyen például a távoli mérési lehetőség (több tíz

méterről), a mintaelőkészítés hiánya, rövid analízis idő, szimultán multieleemes meghatározás, más módszerekkel történő kombinálhatóság (pl. Raman spektroszkópia), mélységi analízisre való lehetőség, amivel képesek a porrétegtől kezdve az ép kőzetig elemzéseket végezni. Természetesen nagy előny a műszer kompakt, kis tömegű kialakítása. Egy további jelentős előny, hogy lehetőség van a könnyű elemek, akár a hidrogén, detektálására is. A missziók egyik fő célja ugyanis, hogy más bolygókon megtalálják az élet jelét, amit a víz jelenléte bizonyíthat.

A NASA által kifejlesztett Curiosity szonda 2012 augusztusában landolt a Marson. A marsjárón helyet kapott egy LIBS-Raman mérőfej is, amely kőzetek és talajminták vizsgálatát végzi. Az elmúlt négy évben számos publikáció jelent meg ezen eredményekből [94]. A hidrogén nyomának keresése során különböző kőzeteket, a talajt és kőzeteken lévő port is megvizsgáltak. Az eredmények azt mutatják, hogy minden vizsgált minta azonos hidratáltsági állapotban van.

Sallé és munkatársai in situ LIBS alkalmazást teszteltek alacsony nyomáson (7 Torr CO₂ a marsi atmoszféra szimulálása érdekében) és vákuumban (50 mTorr nyomáson, a Holdon vagy aszteroidán lévő nyomás körülmények szimulálása). A szimultán detektáláshoz Echelle spektrométert használtak, a minták hitelesített talaj és agyag pelleték voltak. Az eredményeik azt mutatták, hogy a kalibrációs görbék csökkentett nyomáson történő felvételéhez nincs szükség az emissziós vonalak időbeli felbontására. A legjobb lineáris regressziós koefficiens és a legjobb ismételműködést a marsi körülményeket szimuláló 7 Torr nyomású CO₂ atmoszférában sikerült elérniük. Az összehasonlítás során megfigyelték, hogy csökkentett nyomáson a mátrixhatás nem olyan jelentős [78].

Számos cikk jelent meg különböző származású meteoritok laboratóriumi vizsgálatáról is. Thompson és munkatársai marsi bazalt típusú meteoritok közötti különbségek meghatározásának lehetőségét tesztelték távoli üzemmódban. A minta két marsi meteoritdarab volt hasonló összetétellel és szerkezettel. A kísérletek során 14 és 9 mérési pont adatait hasonlították össze, melyeket 5,4 m távolságból vettek fel. Az adatok kiértékelése után megállapítható volt, hogy a módszer képes teljesen elkülöníteni a két különböző típusú bazalt kőzetet azok MgO és CaO tartalma alapján. Megállapították, hogy a LIBS nem csak egy becslést tud adni a kőzetek összetételére, hanem képes meghatározni a viszonylag kis különbségeket is [95].

Egy robot LIBS rendszer bolygón történő működése közbeni kalibráció elvégzése nagy kihívás, ezért Colao és munkatársai kifejlesztettek egy kalibrációmentes módszert geológiai minták segítségével egy Marshoz közeli atmoszférában dolgozva (CO₂:N₂:O=95:4:1, 6-9 Torr közötti nyomás). A LIBS által mért elemek koncentrációját SEM-EDX (pásztázó elektronmikroszkóp energiadiszperzív röntgen-analizátorral) módszerrel mértékével hasonlították össze. A mérés 15 cm távolságról történt, az alkalmazott lézerfény hullámhossza 355 nm volt, annak érdekében, hogy hatékony, magas ablációs rátával rendelkező impulzus-céltárgy kölcsönhatást érjenek el. A vizsgált minták

között volt vulkanikus homokkő és három vulkanikus kőzet, amelyek a marsi kőzetekkel analóg összetételűek. A pontosság nagymértékben függött a mért elemtől és annak koncentrációjától. Kísérleteik eredménye alapján elmondható, hogy a CF-LIBS segítségével kvalitatív azonosítás és kvantitatív elemzés is végrehajtható szilikát ásványokon [96].

1.5.4. Ipari alkalmazások

Az utóbbi tíz évben egyre nő a LIBS alkalmazása különböző ipari területeken, köszönhetően a kompakt és megbízható lézerforrások, érzékeny optikai detektorok és a nagyteljesítményű számítógépek elérhetőségének. Ezek mellett a LIBS fizikai folyamatok mára jelentősen előrehaladott megértése is hozzájárult az ipari alkalmazások elterjedésének. A fémmegmunkálás során egyre nagyobb az igény az olyan minőségellenőrző analitikai technikákra, melyek gyors, on-line monitorozásra képesek. A LIBS ezek mellett még a távoli és folyadék halmazállapotban történő mérési lehetőséggel is rendelkezik, ami például olvadékok vizsgálatokor hasznos. A lézerfény bármilyen típusú anyag vizsgálatára alkalmas, nem igényel mintaelőkészítést, a rozsdát, lakkot és port is képes eltávolítani a vizsgálat előtt.

Az első ipari alkalmazásra az atomenergia iparban került sor; a Magnox atomerőmű reaktorát vizsgálták egy távoli LIBS rendszerrel. A kísérletek során az oxidréteg (magnetit, Fe_3O_4) vastagságát mérték lágyacélon forró és magas radioaktivitású környezetben, közvetlenül a reaktor magjában. A rendszer egy rubin lézert és egy He-Ne lézert tartalmazott. A He-Ne lézer feladata a lágyacélról visszavert rubinlézer intenzitásának monitorozása volt, ezzel tudták mérni a magnetitréteg vastagságát, hiszen az acél felületének fényvisszaverő képessége jóval magasabb a magnetiténál, így a visszavert fény intenzitásában bekövetkező hirtelen ugrás jelezte az acélréteg elérését. Kalibráció után a magnetitréteg vastagsága kiszámíthatóvá vált az alkalmazott lézerimpulzusok számából [97].

Gruber és munkatársai folyékony acél in situ és gyors analízisét végezte egy távoli LIBS rendszer segítségével. A mérési távolság maximum 1,5 méter volt. A rendszerrel az elemek koncentrációjának (Cr, Cu, Mn, Ni) mérése mindössze hét másodpercet vett igénybe. A laboratóriumi körülmények között zajló vizsgálatok megmutatták, hogy a folyékony acélban adalékelemek hozzáadására bekövetkező elemösszetétel változást gyorsan detektálja a rendszer. In situ monitorozták a Cr, Cu, Mn és Ni koncentrációjának változását (Cr: 0,11-13,8 m/m%, Cu: 0,044-0,4 m/m%, Mn: 1,38-2,5 m/m%, Ni: 0,049-5,92 m/m%). A rendszert a másodlagos metallurgiai lépés minőségellenőrzéséhez tervezték [98].

Noharet és munkatársai a svéd Cobolt AB céggel összefogva kifejlesztettek egy olyan LIBS prototípust, melyet alumínium hulladék szortírozására használhatnak fel a

cégek. A fejlesztések után a prototípust a svéd Acreo AB cég tesztelte terepen. A rendszer egy 1064 nm hullámhosszú magas ismétlési frekvenciájú, ns impulzushosszú dióda által pumpált, Q-kapcsolt lézert tartalmaz (Cobolt Tor). Ez a lézer, az általános Nd:YAG lézerekkel összehasonlítva, sokkal kisebb méretű és jóval nagyobb ismétlési frekvenciával rendelkezik. A kis mérete miatt könnyen beépíthető egy terepi rendszerbe. Az alumínium hulladékot 50 cm távolságból figyelték meg. A kísérleteik során arra jutottak, hogy a LIBS alumínium tartalmú hulladékok osztályozására és kvantitatív analízisére is alkalmas [99].

Az ipari alkalmazások kisméretű, hordozható készülékek fejlesztését igénylik, ezért a SciAps kifejlesztett egy kézi, hordozható LIBS rendszert, amit az ipar számos területén lehet alkalmazni, mint például ötvözetek és geokémiai minták vizsgálatára. A hordozható XRF-fel szembeni előnye, hogy a könnyű elemek vizsgálatára is alkalmas (H, Na, Li, B, Be, Mg, Al, Si, C) és ezekre a kimutatási határ is alacsonyabb. Különböző ötvözetek elemösszetételét a szoftver százalékos arányban rögtön megadja, hiszen a teljes kalibrációs művelet be van építve a szoftverbe. Tesztelték már acél, nikkel és alumínium ötvözetek vizsgálatára is [100].

1.5.5. A kulturális örökség részét képező tárgyak vizsgálata

Sokszor az egyetlen lehetőség, hogy a régészek fényt derítsenek a múlt eseményeire, életmódokra azon kémiai információk felfedése, amiket a régészeti leleteken vagy azokban találnak. Ennek érdekében kifinomult, jól bejáratott kémiai elemzéseket, eszközöket használnak, mint például az ICP-AES, ICP-MS, XRF, SEM, XRD és GC-MS. A LIBS csak az utóbbi tíz évben került ezek közé az analitikai módszerek közé, de azóta már számos kutatócsoport folytatott ezzel a módszerrel kutatásokat festett művek, ikonok, agyagedények, szobrok, fémek, üvegek és kő leletek esetében. Régészeti szempontból a LIBS azért kimondottan előnyös, mert in situ és a méréseket minimális mintaelőkészítéssel lehet elvégezni, a mérés pedig mindössze pár másodpercet vesz igénybe. A pontos fókuszálásnak köszönhetően mélységi analízis is megvalósítható és a lézer által okozott sérülés (kráter) alig látható. Régészek számára szintén nagy gyakorlati jelentőséggel bír tulajdonsága, hogy hordozható műszer, így rögtön az ásatás helyszínén végre lehet hajtani a méréseket, ami főként olyan leletek esetében fontos, melyeknek a laboratóriumba való szállítása nem lehetséges.

A pigmentek vizsgálata több szempontból is érdekes és fontos a régészek számára. Egyrészt az elemösszetétel információt ad arról, hogy milyen festékeket használtak, mihez volt hozzáférhetőségük az akkori kor embereinek, illetve az elemösszetétel alapján egy festmény eredetiségét is meg lehet határozni, akár a tárgy eredetét is meg lehet állapítani, azt hogy milyen területről származik. Anglos és munkatársai először vizsgáltak LIBS módszerrel in situ pigmenteket egy XII-XIII. századi kódexen. A kódex egy iniciáléját vizsgálták (T betű), azon is az arany festéket, amit az írás különböző részein is használtak.

A kísérletek során a legtöbb pigment azonosítása sikerült. A kézirat közvetlen kormeghatározása is lehetséges volt egy pigment, az ólom-sárga alapján, amit közismerten már az 1300-as évektől alkalmaztak a művészek. A lézerfénynek a vizsgált foltra gyakorolt hatását is tanulmányozták. Arra a következtetésre jutottak, hogy a foltra gyakorolt hatás függ a festék rétegvastagságától, a felszíni sűrűségtől és a pergamenhez való tapadástól is [101].

A hordozható, terepi rendszer kiépítése katedrálisok, tengeri roncsok vizsgálatokor kimondottan hasznos és fontos. Laserna és munkatársai, illetve Giacomo olasz kutatócsoportja tengeri méréseket végeznek hajóroncsokon, illetve különböző régészeti leleteken [182, 217]. Lasernának méréseikhez egy hordozható rendszert építettek, melynek segítségével 50 méteres mélységben tudnak tengeri roncsokat vizsgálni egy hajóról. A lézerfény szállítása száloptikán keresztül történik, a folyadék által okozott technikai nehézségeket pedig puffergáz bevezetésével küszöbölték ki, aminek köszönhetően a vizsgálatokat szilárd-gáz határfelületen tudták véghezvinni [71].

Laserna és munkatársai 37 különböző fém tárgyat vizsgáltak meg és sorolták be a bronz vagy vaskorba az elemösszetétel alapján. Munkájuk során azt figyelték meg, hogy az arzéntartalom nagymértékben függ attól, hogy melyik korban készítették a tárgyat. A régészeti kormegállapítással korreláltak az eredményeik. A minták katalogizálásához és megkülönböztetéséhez kalibrációs görbét vettek fel rézre, arzénra, ónra, ólomra és vasra, minek segítségével demonstrálni tudták, hogy a LIBS képes a leleteket kronológiailag szétválogatni [102].

1.5.6. Bűnügyi kutatások

A bűnügyi nyomozások számára különösen előnyös, hogy LIBS módszerrel igen kis mintamennyiség felhasználásával, szinte roncsolásmentesen, halmazállapottól függetlenül lehet a bizonyítékok elemösszetételét meghatározni. További előnye ezen az alkalmazási területen, hogy kontaktus nélküli, távoli és terepi méréseket is lehet végezni és a minta nem igényel különösebb előkészítést. A kis mintamennyiség azért különösen fontos, mert a legtöbb esetben igen kevés bizonyíték áll rendelkezésre a vizsgálatok elvégzéséhez. A bűnügyi nyomozás során a bizonyítékok vizsgálatára fordított idő kritikus, ezért is különösen hasznos a LIBS, mivel a mérési idő nagyon rövid. „Ujjlenyomatszerű” spektrumainak köszönhetően nincs is szükség a részletes elemazonosításra, elég a spektrumokat összehasonlítani egymással az egyezés felderítése érdekében.

A leggyakoribb bizonyítékok egy-egy bűnügyi nyomozás során a különböző üvegmaradványok [103], ujjlenyomatok [104], löpörmaradvány [105], csontok [106], illetve hivatalos okiratok [107].

Tarifa és munkatársai lőpor maradványokat vizsgáltak CMV-GC-MS (illékony szerves vegyületek mikroextrakciós elválasztással kapcsolt gázkromatográfiás

tömegspektrometria) és LIBS módszerekkel. Mindkét módszer előnye a gyorsaság. A szerves anyagmaradványokat (difenil-amin, nitroglicerín) CMV-GC-MS módszerrel azonosították, a szervetlen anyagmaradványokat (Pb, Ba) pedig a LIBS módszerrel. A CMV-GC-MS módszer mérési ideje mindössze két perc és nagyon érzékenyen volt képes detektálni a difenil-amint (3 ng) és a nitroglicerint (8 ng). A LIBS mérési ideje mindössze 12 másodperc volt mintánként és nagy szelektivitással és érzékenységgel volt kimutatható a lőpor három fő összetevője (0,1-1,8 ng). Összesen 50 mintát gyűjtöttek be, melyek közül voltak olyanok is, melyeket olyan személyektől vettek, akik előtte nem használtak fegyvert, ezzel is tesztelve a módszerek alkalmazhatóságát. Az eredmények alapján ennek a két módszernek a kombinálása felválthatja más bonyolultabb mintaelőkészítést igénylő módszerek használatát [105].

A bűnügyi nyomozások során szintén gyakori mintatípus a különböző eredetű üvegmaradványok. Korábban ezeket a törésmutatójuk, színük, vastagságuk és felszíni tulajdonságaik alapján azonosították vagy különböztették meg. A mai fejlett technika következtében az üveggyártás is erősen kontrollált folyamat lett, minek következtében a fizikai és optikai különbségek az üvegek között jelentősen lecsökkentek. Ezért további vizsgálatok (elemanalízis) váltak szükségessé ahhoz, hogy a megkülönböztetési teljesítményt növeljék. A LIBS mellett erre számos más módszert is kipróbáltak (μ XRF, ICP-MS, ICP-AES). El-Deftar és munkatársai 20 különböző ausztráliai ablaküveget vizsgáltak meg a LIBS segítségével. A vizsgált minták között volt 14 laminált és 6 nem laminált üveg, melyeket bűntettek helyszínéről gyűjtöttek be. Ebben a tanulmányban a LIBS olyan analitikai teljesítményjellemzőit mérték fel, mint például a kimutatási határ, pontosság és precizitás, mindezt három standard referenciaminta segítségével. A LIBS diszkriminációs teljesítményét összehasonlították más módszerekével (LA-ICP-MS, μ XRF és SEM-EDX). Az eredmények azt mutatták, hogy az üvegek elemanalízise LIBS módszerrel nagyobb, mint 97%-os diszkriminációs teljesítményt biztosít, abban az esetben, ha a törésmutató értékekkel együtt alkalmazzák, akkor ez a teljesítmény 98%-ra nő. Ezek az eredmények összehasonlíthatóak az LA-ICP-MS és μ XRF módszerekkel elért eredményekkel, ami azt mutatja, hogy a LIBS egy jó alternatívát jelent üvegminták rutinszerű vizsgálatára a jóval drágább módszerekkel szemben [103].

Schenk és Almirall kifejlesztettek egy LIBS eljárást a feldolgozatlan pamut eredetének földrajzi beazonosítására. Tizenkét pamutot vizsgáltak meg, melyeket hat különböző helyről és két különböző évben gyűjtöttek be. A begyűjtött mintákat porrá őrölték és szkandium belső standard hozzáadása után tablettává préselték. Minden minta esetében öt-öt pontból 90-90 lövés eredményét gyűjtötték össze. Hiteles anyagminták segítségével kalibrációs görbét vettek fel. A kapott eredményeket többváltozós statisztikai analízisnek vetették alá. A főkomponens elemzés (PCA) alapját nyolc elem emissziós vonalai alkották (Al, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Sr), minek alapján a helyes földrajzi besorolás 97% pontossággal sikerült. A mintákon homogenitás vizsgálatot is végeztek,

amely során minden begyűjtött pamut mintát tíz részre osztottak és minden egyes részleten végrehajtották a fent említett vizsgálatot. Az eredmények alapján megállapították, hogy az azonos mintából származó egységek közötti különbség minimális. A vizsgálat bebizonyította, hogy a LIBS egy ígéretes módszer textilek megbízható megkülönböztetésére is [108].

2. CÉLKITŰZÉS

Kutatócsoportunk már 1999 óta foglalkozik lézer indukált plazma spektroszkópai kutatásokkal. Kezdetben a kutatások csak a szilárd minták vizsgálatára koncentráltak, mára viszont folyadék és aeroszol minták kvantitatív és kvalitatív elemzése is előtérbe került. Kutatócsoportunk az elsők között ismerte fel az MP-LIBS módszerben rejlő analitikai lehetőségeket és vette fel kutatási profiljába az MP-LIBS mérések megvalósítására alkalmas műszerek és módszerek fejlesztését. A kutatócsoportban született korábbi értekezések eredményei magyarázatot adtak az MP-LIBS módszerrel elérhető jelentős analitikai teljesítménynövekedés okaira és részletesen dokumentálták az elérhető analitikai mérőszámokat. A jelen értekezéshez vezető kísérleti munka egyik célkitűzése ennek nyomán az volt, hogy az MP-LIBS módszer alkalmazhatóságát is megvizsgáljuk nagy gyakorlati jelentőséggel bíró kvantitatív analitikai alkalmazásokban is.

A LIBS módszert a kvantitatív analitikai feladatok mellett újabban egyre gyakrabban alkalmazzák kvalitatív elemzésekre, mivel a kvalitatív diszkriminációs analízis az analitikai feladatok egyik fontos részterülete (pl. minőség-ellenőrzés, eredetiségvizsgálat). Az információgazdag, „ujjlenyomatszerű” spektrumoknak, a nagyon rövid mérési időnek, valamint a mikroanalitikai jellegnek köszönhetően a LIBS spektroszkópia erre a célra igen alkalmas. Ezek fényében célul tűztük ki új módszerek és adatkiértékelő eljárások kifejlesztését kvalitatív diszkriminációs LIBS analízis céljára.

A LIBS spektroszkópiát elsősorban szilárd minták analízisére alkalmazzák. Folyadék minták vizsgálatakor vagy szilárd minták folyadék közegben történő mérésekor számos technikai nehézséggel – például fókuszálási és detektálási nehézségekkel – kell szembenézni. A technikai nehézségek ellenére, mivel számos alkalmazási területen rendkívül fontos lenne a folyadékminták LIBS spektroszkópia által ígért in situ, gyors, multieleemes és terepi mérése, ezért a legutóbbi években ezek a kutatások az érdeklődés homlokterébe kerültek. Ennek következtében mi is célul tűztük ki olyan mintaprezentációs módszerek és eszközök kidolgozását, amelyekkel megvalósítható kis térfogatú (tipikusan μL térfogatú) folyadék minták elemzése.

3. MŰSZEREK, SZOFTVEREK, FELHASZNÁLT ANYAGOK ÉS ESZKÖZÖK

3.1. LIBS műszerek

Kísérleteim során a különféle speciális alkalmazások igényeitől függően ötféle, kissé eltérő felépítésű, nanoszekundumos lézerimpulzusokkal dolgozó LIBS rendszert, illetve ablációs lézert használtam.

Azokban a kísérletekben, amelyeknél terepen is végrehajtható mintaelőkészítés és mérés megvalósítása volt a cél, ott az Applied Photonics (Egyesült Királyság) kereskedelmi forgalomban kapható, kompakt, hordozható LIBScan 25+ rendszerét használtam („A” rendszer). Ez a rendszer egy Q-kapcsolós Nd:YAG szilárdtestlézert tartalmaz, melynek emissziós hullámhossza 1064 nm, maximális impulzusenergiája 50 mJ, az impulzushossza 4-6 ns, ismétlési frekvenciája pedig 1 Hz. A műszer tartalmazza a spektrométert, a lézer tápegységet, a Li-ion akkumulátort és a további elektronikai és elektromos egységeket. A lézerfényt fókuszáló és az emittált fényt gyűjtő optikai rendszer egy közös, szabadalmazott kialakítású fejegységbe van beépítve. A műszert és a fejegységet egy nagyjából 1,8 m hosszú kábelköteg köti össze, amely tartalmazza a száloptikákat, valamint a lézer és a fej további elektromos egységeinek a kábelezését [109]. Az általam használt rendszer száloptikás spektrométere a 238-353 nm illetve 360-455 nm hullámhossz tartományokban képes méréseket végezni.

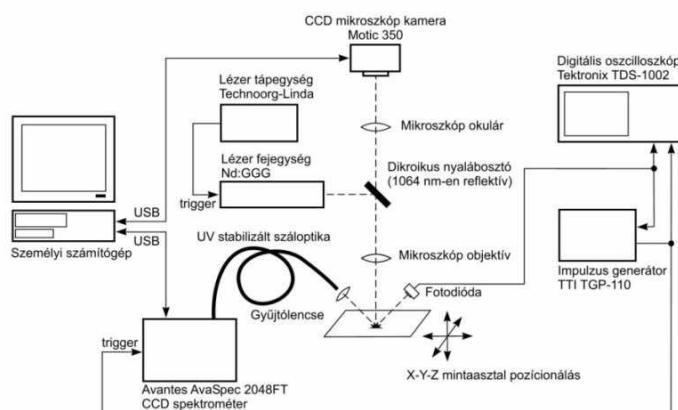


9. ábra: A kompakt, hordozható LIBScan 25+ spektrométer.

A nagy impulzusenergiát igénylő kísérletekben egy laboratóriumi KYP-1QS/W típusú (Hefei Anhey Optic-Electronic, Kína) aktív Q-kapcsolós, Nd:YAG lézert alkalmaztam, melynek hullámhossza 1064 nm, maximális impulzusenergiája 300 mJ és az impulzushossza 8 ns („B” rendszer). A lézerfényt egy 45°-os lézer tükör és egy 100 mm-es fókusz távolságú plano-konvex lencse irányította és fókuszálta a mintafelszínre. Itt a spektroszkópiai adatgyűjtést egy CCD spektrométer (FT2048, Avantes, Hollandia)

végezte, mely az UV (198-318 nm) és a látható (345-888 nm) spektrumtartományokban 0,09 és 0,4 nm optikai felbontással rendelkezik. A plazma által emittált fény gyűjtését és a spektrométerbe történő továbbítását egy 45°-os szög alatt elhelyezkedő, 200 μm átmérőjű száloptika végezte. A spektrométer és a lézer szinkronizációját egy impulzusgenerátor (TGP-110, Thurlby Thundar Instruments, UK) és egy gyors fotodióda (DET10A, Thorlabs, USA) segítségével értem el. Az impulzusok alakját folyamatosan monitoroztam egy digitális oszcilloszkóppal (TDS-1002, Tektronix, USA) [110].

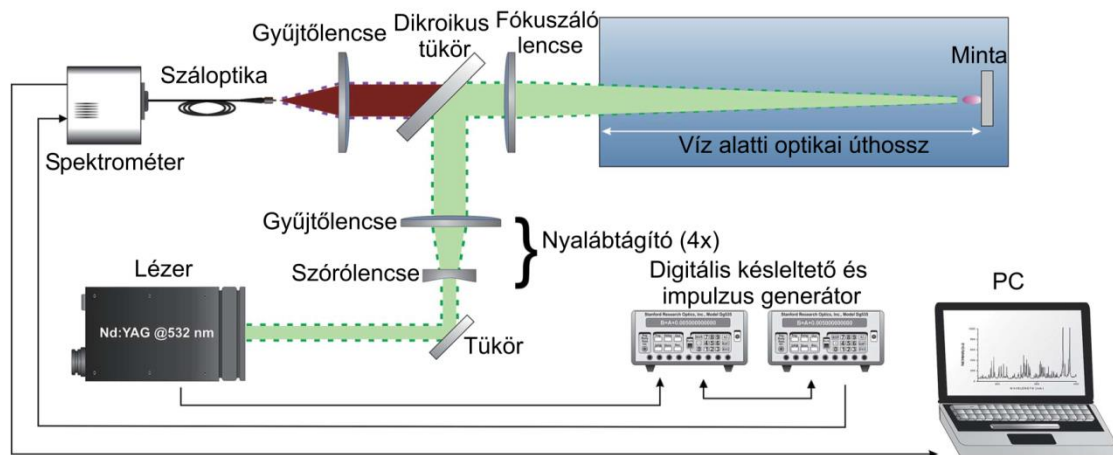
Az MP-LIBS módszer kvantitatív analitikai feladatban való alkalmazhatóságának vizsgálatához, illetve a poli(dimetil-sziloxán) több impulzus hatására bekövetkező lézer ablációs viselkedésének tanulmányozásához egy olyan rendszerre volt szükség, amely képes a többimpulzusos üzemmódra is. Ezeket a kísérleteket főként a „C” rendszerrel végeztem. Ez a kísérleti berendezés egy Brunel SP80 mikroszkóp köré lett felépítve, melyhez társul egy gyors triggerelésű, 2048 pixel felbontású, optikai CCD spektrométer (AvaSpec 2048FT, Avantes, Hollandia). A lézer egy szilárd Li:F₂⁻ passzív Q-kapcsolóval ellátott, villanólámpa által pumpált Nd:GGG típusú szilárdtestlézer (MP/G-Q-005, Technoorg-Linda, Magyarország). A dikroikus nyalábosztón megtört 1055 nm-es lézerfényt a Brunel mikroszkóp objektíve (4x-es nagyítás) fókuszálja a minta felületére. A minta felületének vizsgálatára egy, a mikroszkóp okulárjába épített digitális kamera szolgál. A plazma emissziójának megfigyelése és a spektrométer a „B” rendszernél leírtakkal egyezik meg. A többszörös lézerimpulzus időbeli eloszlási szerkezetét a fentebb említett fotodióda és egy oszcilloszkóp (TDS-1002, Tektronix, USA) segítségével vizsgáltam [66, 69].



10. ábra: A „C” kísérleti berendezés sematikus ábrája.

A víz alatti szilárd minták vizsgálatát DP-LIBS módszerrel valósítottam meg, így ezen kísérleteimet egy Quantel Twins B Brilliant típusú berendezéssel (Coherent Scientific, Ausztrália) végeztem, mely két darab Q-kapcsolt Nd:YAG lézert (1064 nm és 532 nm, 10 Hz, 400 mJ/impulzus, 5,5 ns impulzushossz) tartalmaz („D” rendszer). A két lézersugár térben átlapolt, pozicionált; egy reflektív tükrön és egy dikroikus tükrön (ez

532 nm-en 45°-os beesési szög mellett magas reflektivitással és átlátszhatósággal rendelkező) keresztül lett irányítva, és a tükrök közvetlenül a fókuszáló lencse elé lettek helyezve. A fókuszáló lencse elé be lett építve egy nyalábtágító, melynek segítségével a fókuszáló optikára eső lézerfény átmérője megnövekedett, így csökkentve a optikai elem terhelését. Annak érdekében, hogy a tengeri körülményekhez közel hasonló kondíciókat hozzunk létre a laborban, a mintát egy 100 l kapacitású tankba (35 cm x 80 cm x 41 cm) helyeztük. A minta a lézersugárra merőlegesen lett elhelyezve a tankban egy 3 irányban mozgatható mintatartó segítségével. Ennek köszönhetően a minta precíz mozgatása xyz irányban is megvalósítható volt. A lézersugár egy kvarc lencse (100, 200, 300, 500, 800 mm fókusztávolságú) által lett a mintára fókuszálva. A két lézer impulzusenergiáját (első lézer impulzusenergiája: 160 mJ és a második lézer impulzusenergiája: 200 mJ) minden nap ellenőriztük és szükség esetén korrigáltuk. Az ismétlési frekvencia 2 Hz volt. Az ablált részecskék minta előtti felhalmozódásának elkerülése érdekében a vizet egy pumpa segítségével hajtottuk el, emellett még a víz hőmérsékletének homogenizálására használtuk. Az emisszió megfigyelése az optikai tengely mentén a dikroikus tükrön keresztül történt és egy plano-konvex kvarc lencse fókuszálta a spektrométerbe (AvaSpec-2048-2-USB2) egy száloptika (2 m hosszú, 600 μ m átmérőjű, NA=0,22) segítségével. A spektrométer felbontása a 300-550 nm-es tartományban 0,18-0,22 nm [111].



11. ábra: A víz alatti fém minták mérésére kialakított kísérleti berendezés.

A poli(dimetil-sziloxán) általános lézer ablációs viselkedésének tanulmányozásához egy nagy impulzusenergiájú és hullámhosszváltós lézerre volt szükség a különböző lézer paraméterek hatásának felderítése érdekében („E” rendszer, illetve ablációs lézer). A Thunder Art Nd:YAG lézer (Quanta Systems, Olaszország) erre a célra alkalmas volt, hiszen 1064, 532 és 266 nm-en is működtethető és a maximális impulzusenergiái a különböző hullámhosszakon 900, 500 és 220 mJ. Az impulzusok hossza 7-9 ns, a maximális ismétlési frekvencia pedig 20 Hz. A lézerfényt egy 50 mm-es kvarc plano-

konvex lencse segítségével fókuszáltuk a mintafelszínre. A fókuszfolt kissé elliptikus alakú volt, amelyet mintegy $200 \times 350 \mu\text{m}$ tengelyhosszak jellemezték [112].

3.2. Az adatkiértékeléshez felhasznált szoftverek

Az adatok rögzítése és kiértékelése az AvaSoft 7.4 (Avantes, Hollandia), LIBSoft V9.0.5 (Applied Photonics, Egyesült Királyság), Peax 2 (Systematix AB, Svédország), Origin 8.6 (OriginLab, USA), Office Excel 2010 (Microsoft, USA) és Matlab R2012b (MathWorks, USA) szoftverekkel történt. A mikroszkópos képeket a TSView (Fuzhou Tucsan Image Technology, Kína) szoftver segítségével vettem fel, az ábrák és illusztrációk egy részét pedig a Xara X (Xara, Egyesült Királyság) szoftverrel készítettem.

3.3. Az alkalmazott további vizsgálati módszerek és műszerek

A lézer abláció során bekövetkező változások dokumentálásához optikai mikroszkópiát, kontakt profilometriát és FT-IR spektroszkópiát alkalmaztam. A mikroszkópos megfigyeléseket egy B600-TiFl (Optika, Olaszország) és egy Labophot-2 (Nikon, Japán) típusú optikai mikroszkóppal, a kontakt profilometriát egy Dektak-8 (Veeco, USA) berendezéssel, az FT-IR méréseket pedig egy FTS-65A/896 (Bio-Rad, USA) típusú spektrométerrel végeztem. Az elemösszetétel meghatározását és a referencia méréseket egy Agilent 7500ce típusú ICP-MS (Agilent Technologies, USA) és egy Jobin-Yvon 24 típusú ICP-AES (ISA Jobin Yvon, Franciaország) készülékkel végeztem.

4. AZ MP-LIBS MÓDSZER TELJESÍTŐKÉPESSÉGÉNEK FELMÉRÉSE EGY KVANTITATÍV ALKALMAZÁSBAN

4.1. Előzmények és jelentőség

A forraszanyagok ólomtartalmának vizsgálata az utóbbi évtizedben egyre gyakoribb feladat, hiszen az Európában jelenleg hatályos előírások (Veszélyes anyagok korlátozása, Restriction of Hazardous Substances, RoHS) korlátozzák bizonyos veszélyes anyagok, így többek között a nehézfémek alkalmazását az elektronikus és elektromos berendezésekben (a maximális megengedett koncentráció 1000 ppm az Pb, Hg, Cr(VI), illetve 100 ppm a Cd esetében). Ez a szabályozás megkövetelte a forraszanyagok összetételének jelentős átalakítását is, ugyanis a hagyományos forraszanyagok tipikusan ónt és mintegy 40 m/m% ólmot tartalmaztak, az ilyen ötvözetek előnyös mechanikai, elektromos tulajdonságai és alacsony olvadáspontja miatt. Napjainkra az ipari forraszanyagok nagy részét Európában a rendelet miatt ólommentesre cserélték, azonban néhány alkalmazás (hobby elektronika, csőforrasztás, stb.) esetében, valamint a világ jelentős részén továbbra is ólmozott forraszanyagokat használnak. Az új forraszanyagokban réz, ezüst, arany, bizmut vagy cink helyettesíti az ólmot [113-115].

Az ipar olyan analitikai eljárásokat és méréstechnikákat igényel, amelyek képesek a forraszanyagok gyors és megbízható kvantitatív elemanalízisére (pl. RoHS megfelelési teszt, elektronikus hulladékok szortírozása, minőség-ellenőrzés a gyártás során, stb.). Ezen célokra manapság a legelterjedtebben különböző oldatmintás analitikai módszereket alkalmaznak (ICP-MS, ICP-AES), amelyek fő hátránya a körülményesség a minta savas roncsolásának szükségessége miatt. Az irodalomban ráadásul alig találni forraszanyagok feltárására kidolgozott mintaelőkészítési módszert és ezek hatékonysága is eltérő az előforduló főkomponensek sokfélesége miatt [116-120]. A hagyományos forraszanyagok kémiai összetétele ugyanis a savas roncsolás szempontjából különleges, mivel az oldást sósavas közegben az oldhatatlan ólom-klorid kiválása, továbbá az Sn(II)-klorid hidrolízise akadályozza, míg salétromsavas közegben az ónból metaónsav válik ki. A kémiai helyzet nem egyszerűsödik más, ólomhelyettesítő fémek és félfémek jelenlétében sem. Ráadásul a forraszanyagok egy része a forrasztandó felület tisztítását segítő gyanta tartalommal is bír. Ezen hátrányok miatt az ide vonatkozó ipari alkalmazásokban újabban egyre inkább a közvetlen szilárdmintás analitikai módszerek kerülnek előtérbe. Ezek közé tartozik például az energiadiszipatív röntgenfluoreszcencia spektrometria (ED-XRF) és a szikrakisülési optikai emissziós spektroszkópia, amelyek in situ alkalmazása azonban nem megvalósítható.

A lézer indukált plazma spektroszkópia egy új, ígéretes módszer lehet ennek az analitikai problémának a megoldására, hiszen mikrodestruktív, és in situ, terepi mérések végrehajtása is lehetséges vele. A LIBS spektroszkópia többimpulzusos változata (MP-

LIBS) optimális megoldást jelenthet erre az analitikai problémára, ugyanis sokkal szélesebb lineáris dinamikus tartománnyal és jobb ismételhetőséggel jellemezhető, emellett a kimutatási határok is jelentősen csökkennek [69]. Kutatócsoportunk korábban már megmutatta, hogy a különböző ötvözetek (pl. aranyötvözetek, acél, sárgaréz) főkomponenseinek összetétele jó pontossággal és precizitással határozható meg az MP-LIBS módszerrel [49, 67], ezért a jelen vizsgálatsorozat annak kiderítésére irányult, hogy milyen eredményességgel lehet az MP-LIBS módszert alkalmazni forraszanyagok kvantitatív analízisére.

4.2. Mintaelőkészítés

A vizsgálatokhoz a kereskedelmi forgalomból 7 különböző forraszanyagot szereztünk be, amelyek összetétele egymástól jelentősen eltért (4. táblázat). A LIBS mérések céljaira hidraulikus présszel szétlapítottam a mintákat, majd habosított kétoldalú ragasztó segítségével egy tárgylemezre rögzítettem azokat. A fémösszetétel pontos meghatározására oldatmintás ICP-AES referencia méréseket végeztem, amelyekhez a minták savas feltárására volt szükség. Az irodalomban közölt eljárások közül többet is kipróbáltam, azonban csak egyetlen recept, illetve annak módosított változata, bizonyult sikeresnek az összes tesztmintán. Suzuki és társai [116] módszere alapján minden mintát (100 mg) először apró darabokra vágtam, majd 100 mL térfogatú feltáró edénybe helyeztem. Ezt követően 10 mL tömény salétromsavat adtam hozzá és lefedve 20 percig 80°C-on tartottam. Az elegyet szobahőmérsékletre hagytam lehűlni, majd 10 mL tömény sósav hozzáadása után rázógéppel homogenizáltam az oldatokat, amit 10 mL víz hozzáadása után folytattam. Ez a mintaelőkészítés tiszta és stabil oldatokat eredményezett. A kapott oldatokat 250 mL-es mérőlombikokba kvantitatíve átmostam, jelre töltöttem és ICP-AES módszerrel vizsgáltam.

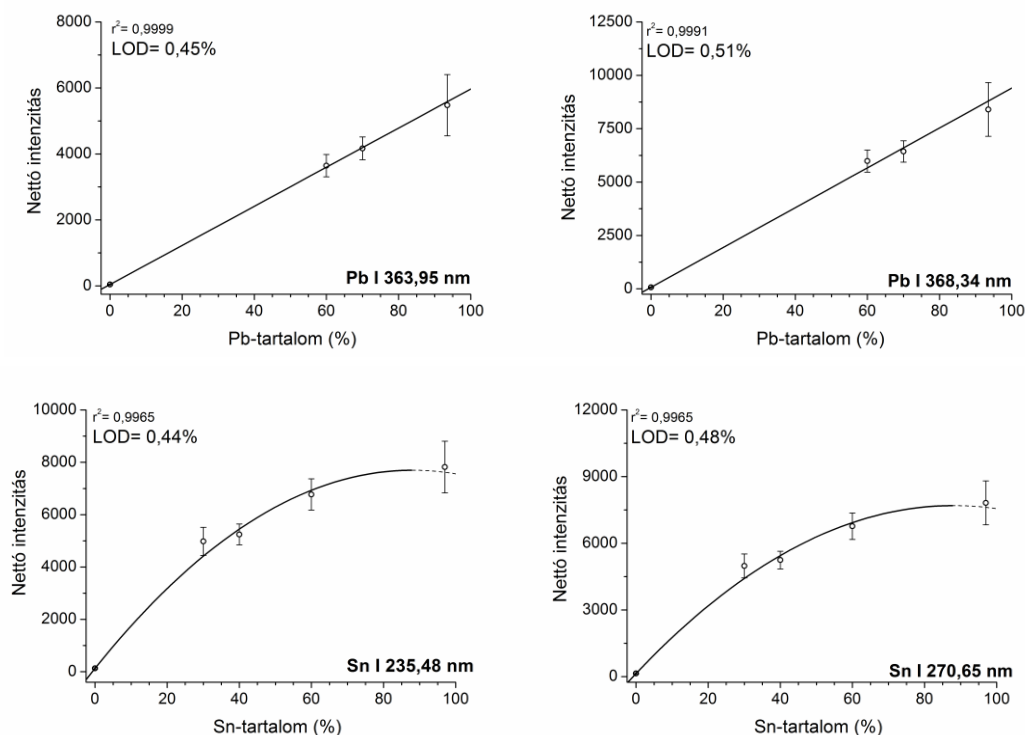
A LIBS kalibrációk felvételéhez az ön esetében az általunk beszerzett forraszanyagokat használtam, hiszen azok jól lefedték a 0-100 m/m% tartományt, ólom esetében azonban a kereskedelmi forgalomban kapható forraszanyagokon kívül még szükség volt analitikai tisztaságú ólomra és a laboratóriumban előállított, különböző összetételű ön-ólom ötvözetekre a teljes tartomány lefedése érdekében.

A gyártó neve, termékkód	Összetétel	Minta azonosító
Lux No. 539071	Sn 60%, Pb 40%	Lux071
Lux No. 539066	Sn 30%, Pb 70%	Luc066
Alfa Aesar No. 041023	Sn 50%, Pb 50%	AA023
Super Soldier Wire	Sn 60%, Pb 40%	SSW
CFH 52340 No. 3	Sn 97%, Cu 3%	CFH340
CFH 52330	Sn 40%, Pb 60%	CFH330
Multicore Ersin 362 No. 419590	Sn 5%, Pb 93,5%, Ag 1,5%	ME362

4. táblázat: A vizsgált forraszanyagok összetétele (m/m%) és azonosítói.

4.3. Eredmények

Az MP-LIBS mérésekhez a „D” jelű LIBS rendszert használtam. Egy-egy impulzussorozat hat-hat impulzust tartalmazott, melyek között az impulzuskövetési idő 25-50 μ s volt. Minden minta esetében öt-öt párhuzamos mérést végeztem, a lövések között a mintát mozgatva mindig új mintafelületet vizsgáltam.



12. ábra: Ón és ólom MP-LIBS kalibrációs görbéi forraszanyagokban.
(a hibasávok az öt-öt ismételt lövésből adódó szórást mutatják).

Az Sn I 235,48 nm-es vonal esetében mintegy 60% óntartalomtól kezdődően hajlik telítésbe a kalibrációs görbe. A vizsgált ólom vonalak (Pb I 368,34 és Pb I 363,95 nm) esetében ilyen viselkedés nem figyelhető meg (12. ábra). Elmondható, hogy az irodalomban leírt SP-LIBS kalibrációs görbékhez viszonyítva az MP-LIBS alkalmazásakor az analitikailag használható koncentráció tartomány felső határa jelentős mértékben kitolódik, hiszen míg az egyimpulzusos esetben a kalibrációs görbe használhatóságának felső határa 1-3 m/m%, itt még több tíz százalékos koncentráció is jól mérhető. A kalibrációs görbék és a IUPAC 3σ definíció alapján mindkét fémre kb. 0,5% kimutatási határt sikerült elérnem. Ez az érték az RoHS direktíva szempontjából még nem elegendően alacsony (a határérték Pb esetében 0,1%), azonban ez az érték elvben még jelentősen javítható és megfelelővé tehető nagyobb impulzusenergia, érzékenyebb spektrométer, valamint nagyobb gyűjtőlencse használatával [121].

A mérés pontosságát oly módon teszteltem, hogy a kalibrációs minták közül egy-egy mintát (nominális 60 illetve 40 m/m% Pb tartalom) külön vettem és mintaként kezeltem (keresztvalidáció). Ezeket a kvantitatív eredményeket az ICP-AES referencia adatokkal és a nominális koncentrációkkal hasonlítottam össze (5. táblázat). Az adatokat több mérési hullámhosszon is kiértékeltem.

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

5. táblázat: Az MP-LIBS és az ICP-AES módszerrel kapott kvantitatív eredmények összefoglaló táblázata. A precizitás adatok 5 (MP-LIBS), illetve 3 (ICP-AES) párhuzamos mérésből lettek kiszámolva.

A nominális összetételt az ICP-AES mérési eredmények is visszaigazolták, hiszen a mérések szerint az eltérés 3% vagy kisebb. Ez technikai jellegű mintáknál jó eredménynek számít. Az MP-LIBS módszer pontossága szintén hasonlóan jónak mondható, hiszen az adatok eltérése a nominális értéktől szintén mindössze 1-5%. A LIBS esetében tapasztalt nagyobb pontatlanság a módszer mikrodestruktív jellegének tulajdonítható; a mintavételezés sokkal kisebb mennyiségből történt, mint az ICP-AES mérések esetében, így a minta inhomogenitása is számottevő hatással bír. A precizitás adatok az ICP-AES esetében három párhuzamos mérés eredményéből lettek számolva, az MP-LIBS esetében

pedig öt párhuzamos impulzussorozatából. A precizitás jól láthatóan rosszabb az MP-LIBS esetében mint ICP-AES-nél, azonban az elért, túlnyomó többségében 5% alatti adatok a LIBS módszer szokásos értékeihez képest kimagaslóan jónak számítanak.

Összefoglalásképpen elmondható, hogy a kísérletek azt bizonyították, hogy az MP-LIBS egy gyors, kis anyagmennyiség igényű (1-10 μg), így lokálisan is alkalmazható, technikai célokra (pl. minőségellenőrzés) megfelelően pontos és precíz módszer a forraszanyagok összetételének elemzésére.

5. LIBS KVALITATÍV DISZKRIMINÁCIÓS ANALÍZIS

5.1. Előzmények és jelentőség

A spektrumok összehasonlítása egy gyakori kvalitatív analitikai feladat. A minták spektrumai között meglévő különbségek vagy hasonlóságok vizsgálata a leggyakrabban a következő analitikai szituációkban fordul elő: *i)* a minta spektrum és egy referencia spektrum közötti eltérés monitorozása (diszkrimináció), *ii)* a minták előre meghatározott csoportokba történő szortírozása a spektrumaik alapján (osztályozás), *iii)* a minta/komponens azonosítása adatbázisban történő keresés alapján (azonosítás). Az említett feladatok (kvalitatív diszkriminációs analízis) teljesítése érdekében a statisztikai/kemometriai irodalom általában a következő stratégiákat és ezek kombinációit ajánlja: az Euklidészi távolságok számításán alapuló közvetlen összehasonlítás; a Mahalanobis távolságok alapján történő spektrum osztályozás; mintázat felismerése; főkomponens analízis és spektrum transzformáció (pl. Fourier, Wavelet, Hadamard) [123]. Ezen műveletek előtt a vizsgált spektrumokat korrigálni szokták, azaz súlyozást, szűrést, háttér korrekciót, normálást és a kiugró adatok eltávolítását végzik el annak érdekében, hogy az összehasonlító metrikák a spektrális jellemzők erősítésére használhatók legyenek [43, 124, 125].

Az atomspektroszkópiát minták osztályozására úgy lehet használni például, hogy egy spektrumvonal jelenlétét vagy hiányát vizsgáljuk, vagy azt, hogy a spektrumvonalak intenzitásarányai meghaladnak-e egy bizonyos küszöbértéket [126, 127]. Az ilyen és hasonló egyváltozós módszerekkel az a probléma, hogy sikeres alkalmazásuk függ az eredményes vonalasszignációtól, amit a spektrális felbontásnak és kimutatási határnak kell biztosítania [128]. A fejlettebb (többváltozós) kemometriai módszerek alkalmazásának az előnye az, hogy ezek egyidejűleg veszik figyelembe a spektrum több jellemzőjét és ezáltal sokkal robusztusabbak és hatékonyabbak. A legnépszerűbb többváltozós technikák az ide vonatkozó irodalomban a főkomponens analízis (principal component analysis, PCA), a legkisebb négyzetek elve (partial least squares, PLS), az osztályozási fa (classification tree, CT) és a diszkriminancia analízis (discriminant analysis, DA). Ezek mellett egyre többféle új kemometriai technikán is dolgoznak, mint például az ún. véletlen erdő (random forest, RF), a tartóvektor-gép (support vector machines, SVM) és a mesterséges neuronháló (artificial neural network, ANN) módszerei [129-132]. A kemometriai irodalomban ezen módszerek elve már ismert, azonban a segítségükkel elérhető analitikai teljesítményjellemzők nincsenek még dokumentálva. Nincs egyértelmű konszenzus arra vonatkozóan sem, hogy melyik a legjobb módszer, illetve, hogy mikor melyiket érdemes használni.

A főbb alkalmazási területek, ahol a LIBS spektrumokat már kipróbálták a kvalitatív diszkriminációs analízis bemenő adatvektoraként, az a bűnügyi kutatások, a régészet, a

biológiai kutatások és néhány ipari alkalmazási terület (pl. hulladék szortírozás). Ezekben az esetekben legtöbbször a LIBS spektroszkópia azon előnyös tulajdonságait használják ki, hogy hordozható, terepi mérés megvalósítható, gyors, és legfőképpen, hogy a módszer „ujjlenyomatszerűen” jellegzetes spektrumokat eredményez.

Saját kutatásaim során egyes nagy gyakorlati jelentőségű mintatípusokra, irodai papírokra, nyomtatófestékekre, ásványi szenekre és forrasztanyagokra vonatkozóan vizsgáltam meg a LIBS spektrumokon alapuló kvalitatív diszkriminációs analízis lehetőségeit és teljesítőképességét, mégpedig többféle olyan statisztikai eljárás alkalmazásával, amelyeket korábban az irodalomban még nem alkalmaztak LIBS adatokkal összefüggésben. Eredményeimet a mintatípusok szerint csoportosított alfejezetekben mutatom be.

5.2. A felhasznált statisztikai eljárások ismertetése

A munkám során különböző egyszerű összehasonlító függvényeket és fejlett, többváltozós statisztikai módszereket is alkalmaztam. Az egyszerűbb numerikus komparatív függvények használata során fontos szempont volt, hogy lehetőleg a minőségi információ alapján (egy spektrumban a csúcspozíciók, esetleg intenzitás-arányok) történjen a megkülönböztetés, és amennyire lehetséges, a függvények legyenek érzéketlenek az abszolút intenzitások értékeivel szemben. A kiértékelés során a spektrumokat n hosszúságú, spektrális intenzitás adatvektorokként kezeltem, ahol $n = 2048$, a használt spektrométer CCD pixeleinek száma alapján (ez megfelelt a „B” és „C” rendszerben használt spektrométernek). Az alábbi képletekben az „A”, illetve „B” jelölést alkalmaztam a két összehasonlított adatvektorra (spektrumra). A spektrumok közös hullámhossz-skálája (L) a harmadik adatvektor (a skálának nem szükséges ekvidisztánsnak lennie). Feltételeztem, hogy minden intenzitás adatsor csak pozitív számokat tartalmaz (ha egy spektrumnál ez nem teljesült, akkor a spektrumot a pozitív tartományba toltam el). Minden módszer esetében a spektrumok hasonlóságát egy hasonlósági tényezővel (Q) fejeztem ki, amelyet a 0-1 tartományra normáltam; a „legnagyobb hasonlóságot” az 1 érték, a „legnagyobb eltérést” a 0 jelentette.

Az egyszerű numerikus komparatív függvények esetében a kiértékelést különböző spektrum korrekciós módszerekkel kombináltam, mint például a maszkolás, optimált maszkolás és adatredukció. Ezekkel a spektrum korrekciós eljárásokkal a kiértékelés hatékonysága javulhat. A maszk alkalmazása során a kiértékelésből azokat a nagy intenzitású vonalakat vettem ki, melyek az összes minta esetében megtalálhatóak voltak. Az optimált maszk esetében előzetes információra van szükség az elemösszetételről, ebben az esetben csak azokat a spektrum tartományokat hagytam meg, melyben az adott elem vonalai megtalálhatóak voltak. Az adatredukciónál a maszkolás során nemcsak nulláztam az adatsor egyes értékeit, hanem az adatsor hosszát is megfelelően csökkentettem.

Az átfedési integrál (overlapping integral, OI) módszer geometriai szemléletű. Ezzel a függvénnyel a spektrumgörbék alatti területek átfedését („metszet”) határozzuk meg. Ha a két spektrum teljesen azonos, akkor az átfedő terület, vagyis a metszet megegyezik akármelyik spektrummal. Ha a hasonlóság kis mértékű, akkor az átfedő terület kicsi (extrém esetben nulla) lesz. A metszet területe matematikailag úgy számítható, hogy hullámhosszról hullámhosszra az éppen kisebb intenzitású spektrum alatti területeket összegezzük:

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

ahol $\{A_i \geq B_i\}$ logikai függvényt jelöl, melynek értéke 1 vagy 0 attól függően, hogy a reláció igaz-e vagy nem. Az előfeltételekkel ki kell zárunk azt a lehetőséget, hogy bármelyik spektrum konstans nulla legyen (a gyakorlatban: csak konstans háttérjel), mert ilyenkor a metszet ugyanakkora (nulla) lenne, mint az optimális esetben. Az is könnyen belátható, hogy itt a Q értékét befolyásolja a spektrumokban bekövetkező alapvonal-eltolódás és érzékenység változás (lineáris transzformáció), valamint a spektrumvonalak kiszélesedése; jóllehet ideális esetben ennek nem kellene a „kvalitatív” összehasonlítást befolyásolnia.

Az eltérés-négyzetösszeg (sum of squared deviations, SSD) matematikailag úgy számítható, hogy a két spektrum egyes intenzitásait egymásból kivonjuk és a különbséget négyzetre emeljük. Hasonlóan az illesztési eljárásokhoz ez a mennyiség annál „jobb”, minél kisebb: ideális esetben (teljes egyezés) értéke nulla. Előnyös, hogy ennél a metrikánál nem kell foglalkozni azzal, hogy melyik spektrum területe (intenzitása) a nagyobb, és a négyzetre emelés miatt a módszer „érzékenysége” is valamivel nagyobb. A hasonlósági tényező számolásánál figyelembe kell venni, hogy az eltérés-négyzetösszeg függvény értéke a spektrumok egyezése esetén nulla és hogy maximális értéke akkor áll elő, amikor az egyik spektrum konstans nulla értékű („alapvonal”):

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

A Q értékét ebben az esetben is befolyásolja az alapvonal-eltolódás és az érzékenység változás is, valamint spektrumvonalak kiszélesedése.

A lineáris korreláció (linear correlation, LC) a korrelációs módszerek közé tartozik. Ezek két változó mennyiség közötti kapcsolatot vizsgálják és a kapcsolat szorosságát egy mérőszámmal fejezik ki. Az egyik legelterjedtebb ilyen mérőszám a Pearson-féle korrelációs együttható, vagy más néven lineáris korreláció. A korrelációs együttható a mérések közötti lineáris kapcsolat szorosságát méri, és értéke -1 és +1 közötti szám. Ha a két adatsor független egymástól, akkor r értéke 0, a pontok nem esnek egy egyenesre. Ha r 0-hoz közeli érték, akkor gyenge korreláció áll fenn a két adatsor között. Ha r értéke -1 vagy +1, akkor maximális negatív, illetve pozitív korrelációról van szó, a mérési pontok között lineáris kapcsolat áll fenn. A lineáris korrelációs képletet is használhatjuk egyféle hasonlósági mérceként, akkor is, ha nem lineáris a kapcsolat. A hasonlóság jósági tényezője ebben az esetben:

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

Nagy előnye ennek a metodikának, hogy Q értékét ebben az esetben nem befolyásolja a spektrumokban bekövetkező alapvonal-eltolódás és érzékenység változás. A spektrumvonalak kiszélesedése azonban itt is befolyásol.

A többváltozós görbefelbontás (multivariate curve resolution - alternating least squares, MCR-ALS) módszer spektroszkópiai alkalmazásának alapját az a matematikai felismerés képezi, hogy ha az összetevők között nincs (spektrumokat befolyásoló) kölcsönhatás, az egyes minták spektrumai felírhatók az alkotó összetevők spektrumainak lineáris kombinációiként. Ebben az értelemben összetevő alatt nem feltétlenül egy, a mintában ténylegesen jelenlevő kémiai komponenst kell érteni; ezzel az irányítható eljárással egy adott számú virtuális összetevőre való lineáris felbontás sikeressége is eldönthető. A többváltozós kemometriai eljárások előnye, hogy egyszerre felhasználják az adattömb egészét, lehetővé téve az adatok mélyreható elemzését. Az MCR-ALS előnye, hogy fizikailag értelmezhető megkötések alkalmazásával akár valódi fizikai értelemmel bíró koncentrációkat és spektrumokat eredményezhet, ezáltal kifejezetten alkalmas analitikai spektroszkópiai adatsorok feldolgozására [133]. Az általános görbefelbontásos módszerek alapját az alábbi egyenlet képezi:

$$D = C * S^T + E$$

ahol D a nyers adathalmaz, S^T a komponensek egyedi referencia spektrumaiból álló mátrix, C az egyedi komponensek koncentrációvektora és E a hibamátrix.

A döntési vagy osztályozó fa (classification tree, CT) egy olyan eljárás, amely egy feltételrendszert dolgoz ki, mely szerint a mintahalmaz spektrumi egyértelműen besorolható, osztályozható. A feltételek spektrumok esetében a spektrumcsúcsok pozíciójára vagy intenzitására vonatkoznak, és az eldöntendő feltételek teljesülésének kiértékelésekor az egyes spektrumok az igen/nem eredmény alapján kerülnek besorolásra. A feltételrendszer ezen elágazások mentén, fa struktúraszerűen kerül felépítésre. Ennek a módszernek legnagyobb előnye a könnyű értelmezhetőségben rejlik, illetve abban, hogy automatikusan felismerik a lényeges változókat [134].

A diszkriminancia analízis (discriminant analysis, DA) módszer célja egy olyan diszkriminancia függvény létrehozása, amely a független változók lineáris kombinációjaként a függő változó kategóriáit a legjobban szétválasztja. A szétválasztás egyik alapja lehet a Mahalanobis-féle távolságok használata. Ezen eljárás során a minta átlagvektorával történik a csoportok valódi átlagvektorának a becslése. Ezt az eljárást alkalmazzuk, ha vizsgálni kívánjuk a csoportok különbözőségét a megfigyelt változók többdimenziós terében, vagy vizsgálni kívánjuk a megfigyelt változók szerepét a csoportok különbözőségében, illetve keressük azt az osztályozófüggvényt, amellyel eldönthető, hogy egy új megfigyelési egység melyik csoportba sorolható [135]. A diszkriminancia analízis számos feltétellel rendelkezik: az adatoknak függetlennek kell lenniük egymástól, kritikus pont a megfigyelések számának és a független változók számának aránya és emellett fontos a linearitás is.

5.3. Forraszanyagok diszkriminációja

5.3.1. Előzmények és jelentőség

A forraszanyagok kvalitatív diszkriminációs analízisére például elektronikus hulladékok szétválogatásánál, illetve bűnügyi nyomozásoknál lehet szükség. Hulladék szortírozás esetén cél lehet az elektronikai hulladékok szétválogatása a bennük található forraszanyag ólomtartalma alapján. Bűnügyi nyomozások, vagy terrortámadások felderítése során a forraszanyag elemösszetétele alapján meg lehet határozni az időzítő szerkezet vagy a forraszanyag gyártóját és eredetét [116]. Egy másik fontos nyomozási terület az elektromos tűzesetek kivizsgálása, amit a nem megfelelő forrasztás, illetve a nem megfelelő minőségű forraszanyag alkalmazása is okozhat. A megkülönböztetés során nagy kihívást jelent a főkomponensek (Sn, Pb) közel azonos koncentrációja. A LIBS spektroszkópia diszkriminációs teljesítőképessége ezen a mintatípuson jól tesztelhető, hiszen itt egy sikeres diszkrimináció csak az eltérő nyomszennyező mintázatra alapozható. A LIBS mikrodestruktív jellege, a gyors, in situ, on-line monitorozási lehetőség és a minimális mintaelőkészítés nagy előnyt jelentenek ezeken az alkalmazási területen. Az

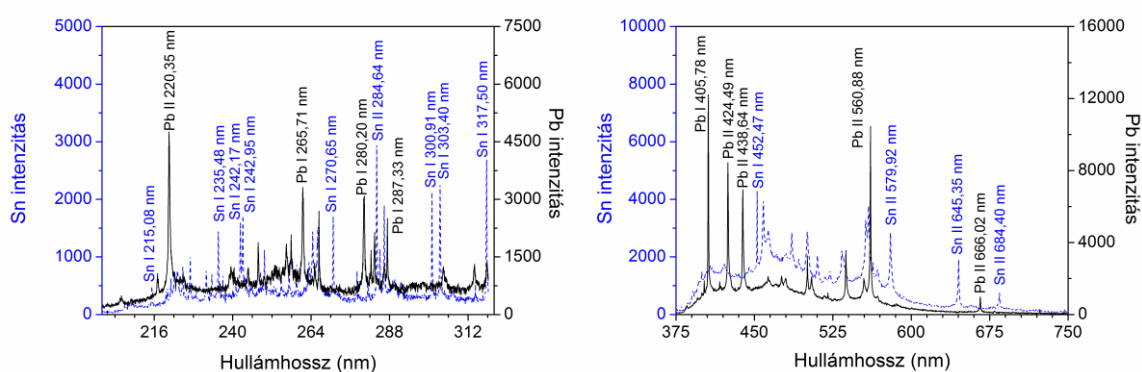
irodalomban a LIBS módszerrel korábban még nem végeztek ezen a mintatípuson kvalitatív diszkriminációs analízist.

5.3.2. Eredmények

A forraszanyagok diszkriminációs analízise céljára a korábbi 4. fejezetben bemutatott minták közül két, nominális összetételében megegyező mintát (SSW, Lux No. 539071) választottam ki. A LIBS mérések („C” rendszer) előtt a minták nem igényeltek különösebb mintaelőkészítést, hidraulikus préssel lettek szétlapítva, majd habosított kétoldalú ragasztóval egy-egy tárgylemezhez rögzítve. Az így előállított minták felületének acetonnal történő zsírtalanítása után minden minta esetében 5-5 párhuzamos mérést végeztem mind az UV, mind a Vis tartományban, és a mintát a lövések között mindig új, friss mintaterületre mozgattam.

A minták nyomelem-összetételét ICP-MS technikával is megmértük. A minták jelentősebb nyomszennyezői a mérések alapján a Fe, Ni, Cu, As, Ag, Sb és Ba elemek, melyek koncentrációja a 25-5000 ppm tartományba esik. A legnagyobb koncentrációban az Sb fordult elő a mintákban, ami az irodalmi forrásokban leírtakkal is összhangban áll [116]. Figyelembe véve, hogy ezekben a mintákban a nyomszennyezők koncentrációja a LIBS rendszer kimutatási határa körüli, nagy kihívást jelentő feladat a diszkrimináció.

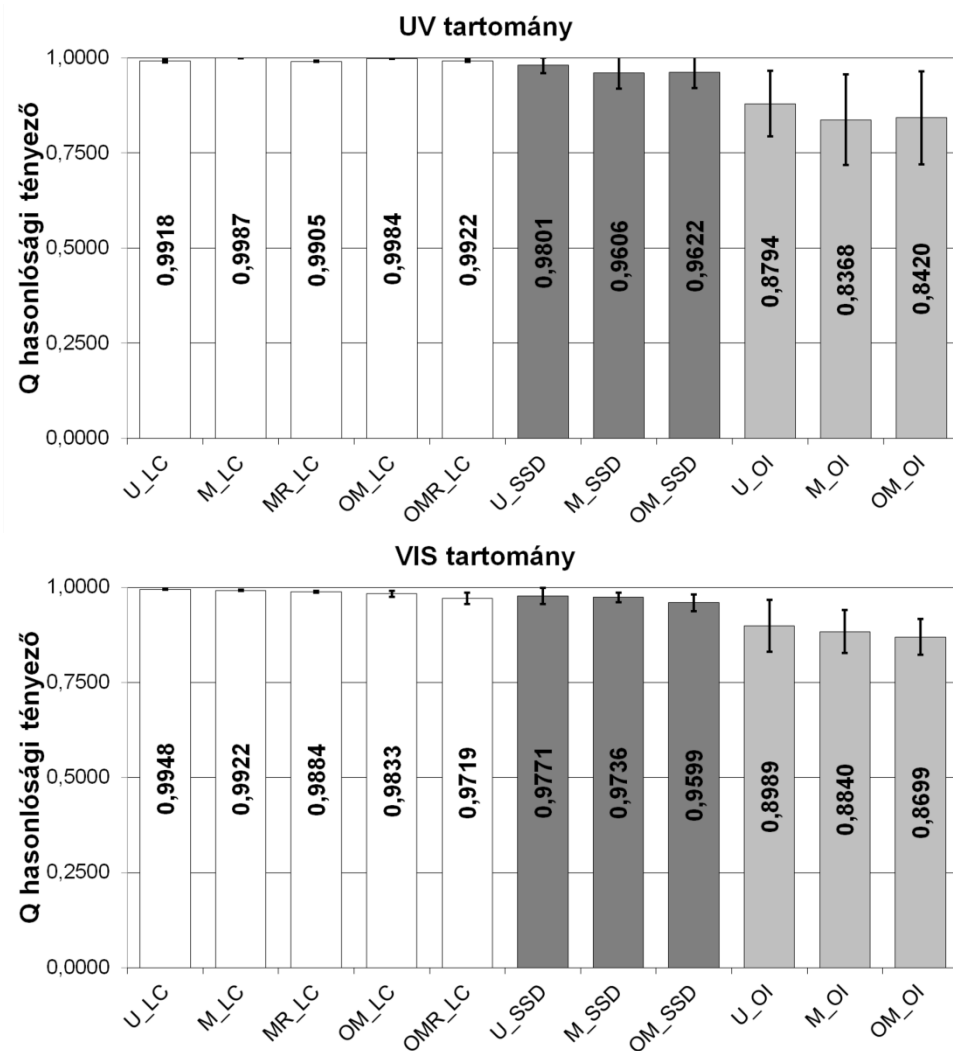
Az alábbi spektrumok tiszta ón és ólom minták LIBS spektrumait mutatják be az UV és Vis tartományban (13. ábra). Ezek a spektrumok jelzik, hogy mely hullámhosszakon találhatók intenzív Sn és Pb spektrumvonalak, ezeket a régiókat az összehasonlítás során várhatóan érdemes lesz spektrális maszkolással kizárni azért, hogy az összehasonlítás jósági tényezőjét ne ezek a vonalak határozzák meg, hanem a kis intenzitású, nyomszennyezőkhöz tartozó spektrumrészletek.



13. ábra: Tiszta Sn és Pb minták LIBS spektruma a Vis (jobb oldal) és az UV (bal oldal) tartományokban.

A kiértékelés során az öt-öt párhuzamos spektrum mindegyikét páronként összehasonlítottam a három komparatív függvénnyel (SSD, LC, OI). A függvények értékeit kiszámítottam a nyers spektrumok (U jelölés) és a maszkolt spektrumok esetében is, mind az UV, mind a Vis tartományban. A spektrális maszkolásakor az analitikai megfontolások alapján (előzetes ICP-MS vizsgálatok alapján) konstruált maszk adatvektorát elemről-elemre összeszoroztam a spektrumot tartalmazó adatvektorral. A maszk vektor értelemszerűen nullák és egyesek sorozatából állt. Többféle maszkot is kipróbáltam az előzetesen felvett tisztafém spektrumok és a NIST spektrumvonal adatbázis felhasználásával. Az alap maszkot az intenzív Sn és Pb vonalak kizárására készítettem (M); itt az intenzitás értékeket csak az alábbi szakaszokban hagytam meg (nem nulláztam), UV: 200-205 nm, 210-215 nm, 272-277 nm, 290-298 nm, 307-312 nm, Vis: 375-400 nm, 407-420 nm, 427-435 nm, 585-635 nm, 650-660 nm, 670-680 nm, 690-800 nm. A legnagyobb koncentrációjú nyomszennyező, az antimon vonalaira készítettem optimált maszkot is (OM); ezzel csak azokban a tartományban hagytam meg a spektrális információt, ahol intenzív Sn és Pb vonal nem, de Sb vonalak megtalálhatók. Ezek az UV: 200-205 nm, 210-215 nm, 271-277 nm, Vis: 585-635 nm, 690-800 nm tartományok voltak. Végül egy olyan kiértékelési variánst is készítettem, ami az optimált maszk alkalmazása után az adatvektorokból a maszkkal kinullázott értékeket elhagyta, vagyis az adathosszat is redukáltam (OMR). Ez a lineáris korreláció esetében hozhat esetleg nagyobb változást a Q értékében [49]. Háttérkorrekciót nem végeztem, hiszen minden automatikus polinomiális háttérkorrekciós algoritmus létrehozna zajt, ami elfedheti a nyomszennyezők spektrumvonalait.

A három függvény fent említett maszkolási opcióinak ésszerű kombinációival 11 Q értéket kaptam (rövidítve U_LC, U_SSD, U_OI, M_LC, M_SSD, M_OI, MR_LC, OM_LC, OM_SSD, OM_OI, OMR_LC) mindkét hullámhossztartomány esetében. A kapott eredményeket az öt „párhuzamos” spektrumra számított ismételtelőség adatokkal együtt az alábbi ábrák mutatják be.



14. ábra: A Q értékek az összes kiértékelési móddal az UV (fent) és Vis (lent) tartományban. A hibasávok az öt ismételt mérésből számított ismételhetséget mutatják.

A diagramok alapján az a következtetés vonható le, hogy ezen minták esetében csak az átfedési integrál alkalmazása lehet sikeres, hiszen a hasonlósági tényezőnek (Q) egynél szignifikánsan kisebbnek (az ismételhetséget jelző hibasávokon kívül esőnek) kell lennie ahhoz, hogy a két összehasonlított minta közötti különbség egyértelmű legyen (a diszkrimináció sikeres legyen). Megállapítható, hogy ez a feltétel csak az OI módszerrel számolt Q értékekre áll fenn. A másik két függvénnyel (SSD és LC) kapott Q értékek a hibasávon (ismételhetségen) belül egyezést mutatnak az egységnyi értékkel. A spektrumtartomány tekintetében nem mutatkozott érdemi eltérés. A vizsgált három OI variáns közül a várákozásnak megfelelően az OM_OI variáns szolgáltatta a legjobb (legkisebb) eredményt, azonban az eltérés a többi OI variánstól nem volt szignifikáns, vagyis mindhárom OI variáns egyformán eredményesnek minősült. Az eredmények tehát úgy is megfogalmazhatók, hogy a maszkolás sem feltétlenül szükséges. A spektrumok háttérkorrekciójára sincs szükség, ami egyszerűséget, gyorsaságot kölcsönöz az eljárásnak.

és egyben azt is jelzi, hogy a LIBS spektrumok háttére is tartalmaz a minták „anyagi minőségére” jellemző információkat.

A sikeres diszkrimináció jelentős eredmény, hiszen a különbségek a két minta között csak a nyomnyi szennyezőktől származtak [122].

5.4. Papírok és nyomatok diszkriminációja

5.4.1. Előzmények és jelentőség

A gyakorlatban a papírok, nyomtatott, másolt és írott dokumentumok vizsgálata nagyon fontos adatokat szolgáltat a bűnügyi nyomozások és a kulturális örökség megőrzésének területén. Ezekben az alkalmazásokban a leggyakrabban az aláírások, keltezés és a festmények eredetiségét vizsgálják. A fizikai tulajdonságok mellett a kémiai összetételt is elemzik (papír, festékanyag) [136, 137]. A legtöbb esetben a vizsgált minták és dokumentumok egyediek vagy értékesek, a vizsgálható terület jellemzően kicsi (sub-mm átmérő), ezért az elemzések során preferált analitikai módszereknek mikroanalitikainak, nagy érzékenységűnek, kis mintaigényűnek és jó jel/zaj viszonyt szolgáltatónak kell lenniük. Nyilvánvaló, hogy statisztikailag is előnyös, ha az analitikai módszer összetett, magas információtartalmú adatvektorokat („ujjlenyomatszerű” adatsorokat) szolgáltat. Ennek következtében a leggyakrabban különböző spektroszkópiai vizsgálatokat (μ -Raman, μ -IR, μ -XRF, Mössbauer- és Auger-elektron spektroszkópia) [138-141], illetve néhány esetben kromatográfiás módszereket (HPLC, GC-MS, vékonyréteg kromatográfia, CE) alkalmaznak [142-144] alkalmaznak. A kromatográfiás módszerek hátránya, hogy csak ex-situ analízisre képesek. A spektroszkópiai módszerek lehetnek kontaktus nélküliek és in situ mérési lehetőséggel is rendelkezhetnek, emiatt napjainkban ezeket preferálják.

Az utóbbi időben már a LIBS spektroszkópiát is alkalmazták néhány esetben a papírok, tinták és nyomatok összetételének vizsgálatára, kihasználva a LIBS előnyös tulajdonságait. Trejos és munkatársai papírok és golyóstollak festékanyagának diszkriminációs analízisére LA-ICP-MS és LIBS módszert alkalmaztak. Mind a papírokból, mind a golyóstollakból 20-20 különböző típust vizsgáltak meg. A két technika diszkriminációs teljesítményét két kemometriai módszerrel, a főkomponens analízissel és a varianciaanalízissel tesztelték. Kitűnő diszkriminációs teljesítményt értek el (96-99%) mind a papírok, mind a golyóstollak esetében, azonban ehhez szükségük volt nagy számú mérésre, mintánként 240, illetve 100 lövésre az LA-ICP-MS és a LIBS módszer esetében. [145]. Oujja és munkatársai a LIBS teljesítőképességét vizsgálták a kortárs művészeti nyomatok hitelesítésére. A módszer lehetővé tette az általánosan használt kék és fekete tinták elemi összetevőinek az azonosítását. A pásztázó elektronmikroszkóppal összehasonlítva arra az eredményre jutottak, hogy a LIBS sokkal érzékenyebb a kisebb

koncentrációban jelenlévő komponensekre. Az azonos pontból történő spektrumfelvétellel az alkalmazott tintarétegek sorrendjét is meg tudták állapítani [146]. Hoehse és munkatársai pigmentek és festékek diszkriminációjára alkalmazták a LIBS módszert Raman spektroszkópiával kombinálva. Tíz fekete és kék tintát vizsgáltak normál fehér papíron. A kiértékelést különböző kemometriai módszerekkel végezték, és megállapították, hogy minden esetben a kombinált LIBS és Raman spektrumok jobb osztályozást eredményeztek (80-90%), mint mikor a Raman és LIBS spektrumokat külön-külön vizsgálták [132].

Az ezen a területen alkalmazható többi analitikai módszerrel szemben a LIBS jelentős előnye, hogy csak μg mintamennyiséget „használ” el (mikrodestruktív) és terepi alkalmazásra is lehetőség van. A dokumentumok analízisében a LIBS jelenlegi versenytársa leginkább az XRF, a két módszer hasonló teljesítőképessége miatt. A kimutatási határok mindkét módszer esetében a ppm tartományba esnek. A $\mu\text{-XRF}$ térbeli felbontása jobb és ténylegesen nem destruktív, azonban a könnyű elemeket nem képes detektálni.

A nyomtatott dokumentumok LIBS elemzése szempontjából kihívást jelent a nyomatok eltérő ablációs viselkedése, amit a lézer- és tintasugaras nyomtatók eltérő csepplévasztási módszere és eltérő színezőanyag-összetétele, nyomtatási elve okoz [147]. A lézernyomtatók esetében a toner szemcséket a papír nem szívja fel, hanem azok a papír felszínén egy pár tíz μm vastagságú réteget hoznak létre. A tintasugaras nyomtatók esetében a festéket a papír rostjai beisszák. Az eltérő nyomtatási módszer miatt a különböző nyomtatókban használt papíroknak is eltérő feltételeknek kell megfelelniük, például lézernyomtatók esetében jóval magasabb nyomtatási hőmérsékletnek kell ellenállniuk, a tintasugaras nyomtatók esetében pedig fontos a papír rostjainak jó nedvszívó képessége. A tintasugaras nyomatok LIBS spektruma tehát mind a festék, mind a hordozó papírra jellemző információkat hordozhat, míg a lézeres nyomatok esetében inkább csak a toner anyagáról kaphatunk információt.

Az elmondottak miatt a gyakorlat számára fontos mikroanalitikai diszkriminációs alkalmazásról van szó, amely azonban jelentős kihívásokat hordoz. Kutatásaim során új, a LIBS alkalmazások területén még nem használt statisztikai kiértékelési eljárások hatékonyságát vizsgáltam ebben az alkalmazásban.

5.4.2. A vizsgált papír és nyomat minták

A kísérleteim során nyolc különböző tintasugaras- és lézernyomtató színes és fekete nyomatait vizsgáltam hat különböző típusú irodai papíron. A mintákat igyekeztem úgy összeválogatni, hogy abban a nyomtató és papír típusok minél szélesebb skálája képviselve legyen. A kiválasztott tintasugaras nyomtatók közül mindegyik más csepplévasztó módszerrel dolgozik, a papírok terén pedig igyekeztem különböző vastagságút (kisebb

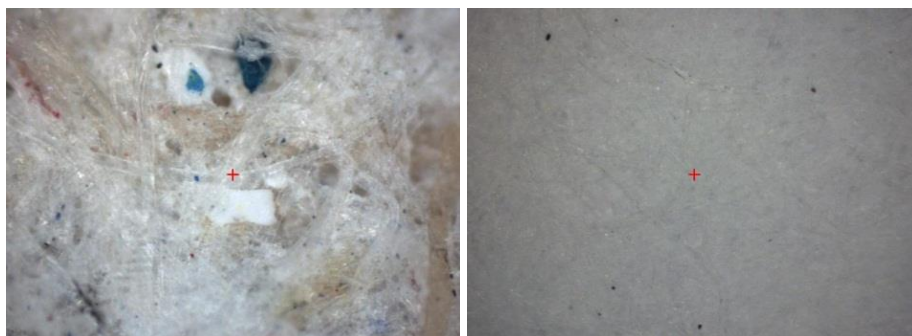
illetve nagyobb négyzetméter tömegűt), színeset és fehéret, illetve félfamenteset is vizsgálni. A tipikusan nyomtatásra alkalmazott papírok között található olyan, amit csak fénymásolásra (copier, C), fénymásolásra és lézernyomtatásra (copier and laser printer, C és L), illetve fénymásolásra, lézer- és tintasugaras nyomtatásra is ajánlanak a gyártók (copier, laser printer and inkjet printer, C és L és I). Az összes kombinációt figyelembe véve, az üres papírokkal együtt, összesen 54 darab nyomatmintát vizsgáltam, melyeket egyedi kóddal láttam el (6. táblázat).

Nyomtató / Papír	félfamentes	színes (kék)	Mondi business (160 g/m ²)	Canon Copy (80 g/m ²)	Basic 480 (80 g/m ²)	Xerox Business (80 g/m ²)
Xerox Phaser 6110 (L, F)	A1	A2	A3	A4	A5	A6
Samsung CCP 300 (L, F)	B1	B2	B3	B4	B5	B6
HP Laserjet 3055 (L, F)	C1	C2	C3	C4	C5	C6
Canon Pixma MP 140 (T, F)	D1	D2	D3	D4	D5	D6
HP Deskjet F2280 (T, F)	E1	E2	E3	E4	E5	E6
Epson Stylus Photo RX520 (T, F)	F1	F2	F3	F4	F5	F6
Samsung CCP 300 (L, Sz)	G1	G2	G3	G4	G5	G6
Canon Pixma MP 140 (T, Sz)	H1	H2	H3	H4	H5	H6
üres papír	O1	O2	O3	O4	O5	O6

6. táblázat: A kísérletek során alkalmazott nyomtató és papír típusok, valamint azok kombinálásával előállított minták azonosítói (L: lézernyomtató, F: fekete, T: tintasugaras nyomtató, Sz: színes).

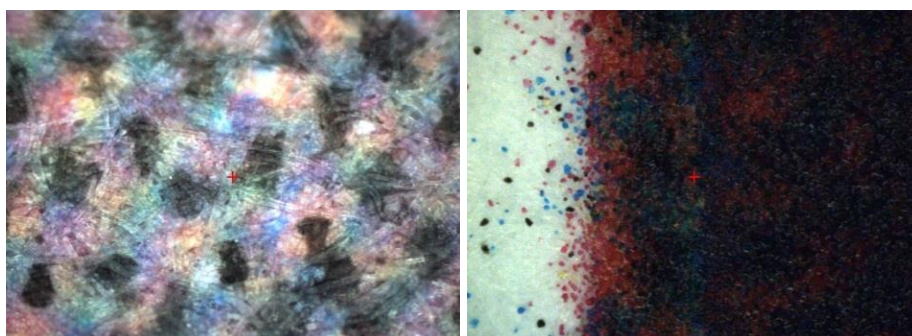
5.4.3. Eredmények

A nyomatminták egyenként tíz darab, 0,5 x 0,5 cm területű fekete, illetve színes nyomtatók esetében barna színű nyomatokból álltak (a barna szín kiválasztására azért került sor, mert abban mind a három alapszínű festék megtalálható). A mintákat ragasztóval mikroszkóp tárgylemezre kifeszítve használtam. A papírok és nyomatok elemzését fénymikroszkópos vizsgálattal kezdtem, amiatt a megfontolás miatt, mert ez a vizsgálat az ilyen típusú minták igazságügyi vizsgálata során is rutin technikának számít. Emellett mivel a LIBS mikroanalitikai módszer, ezért a mintafelület mikroszkopikus homogenitása (papír szemcsézettsége, festékekkel fedettség, stb.) is szerepet játszik az analitikai adatok minőségében. A várakozásnak megfelelően, amint azt az alábbi fotók is illusztrálják (15. ábra), a papírok felülete között nagymértékű különbségeket lehet megfigyelni, az egyik végletet a félfamentes papír (nagyon heterogén), a másikat a 03-as jelű „Mondi business” papír képviselte (jó homogenitás).



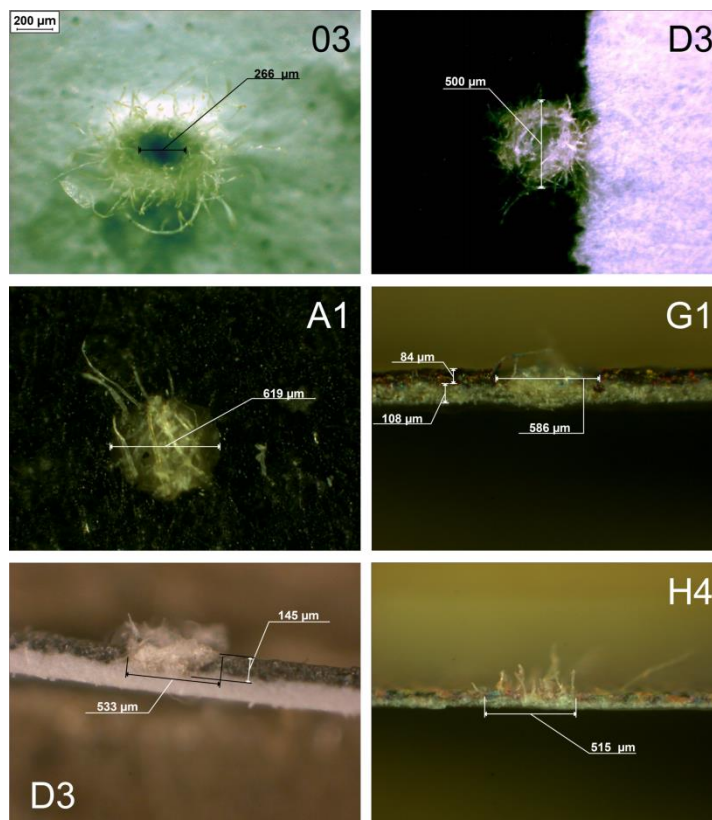
15. ábra: Két jellegzetes papírminta (bal oldalon: 01, jobb oldalon: 03) fénymikroszkópos felvétele tízszeres nagyításban.

A papírok mikroszkópos megfigyelése mellett a nyomatoké is számos hasznos információt hordozhat. Az alábbi képeken jól láthatóak a felületi borítottságból, a cseppek méretéből és a festék behatolási mélységéből adódó különbségek a lézernyomtatók, illetve a tintasugaras nyomtatók nyomatai között. A színes nyomtatók esetében az is megfigyelhető, hogy nem egységes fedettségű a barna szín, hanem különböző színű festékfoltokból, tonerszemcsékből tevődik össze (nem valódi additív elvű a színeképzés).



16. ábra: Színes tintasugaras (bal) és lézernyomtató nyomat azonos papíron (jobb).
Fénymikroszkópos felvétel (10x nagyítás, 800 μm x 580 μm).

Metszeti képek alapján megállapítható volt, hogy a lézernyomtatók egy nagyjából 25-50 μm vastagságú toner réteget hoznak létre fekete nyomatok esetében, színes nyomatoknál pedig 60-100 μm vastagságút. A tintasugaras nyomtatók festékét a papír rostjai mintegy 20-90 μm mélységig itták be. (17. ábra)



17. ábra: Felülnézeti, illetve metszeti mikroszkópos felvétel néhány, lézer ablációnak alávetett nyomat mintáról.

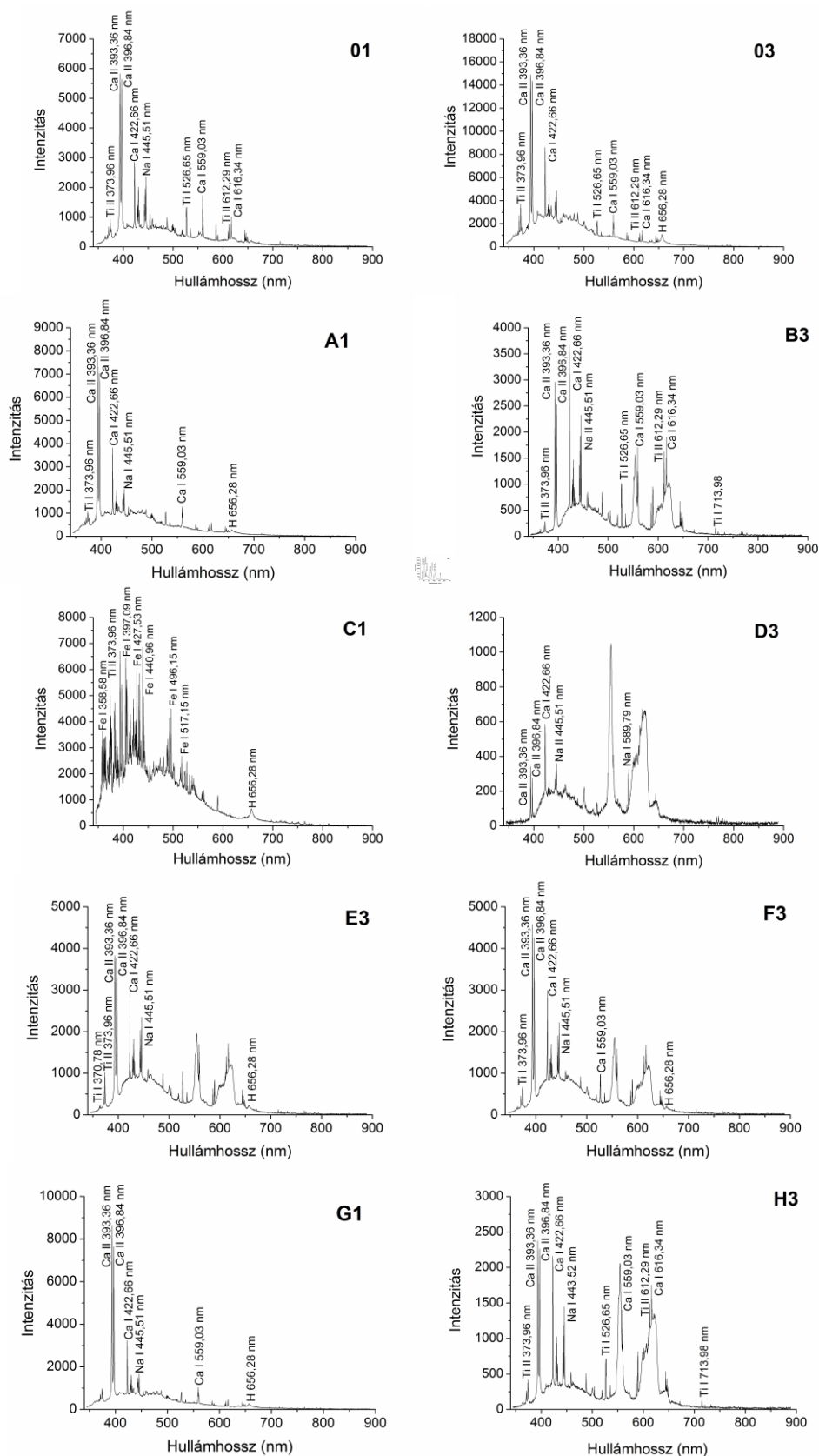
A papírok lézer ablációs viselkedését is tanulmányoztam. Néhány megfigyelést a 17. ábra felvételei illusztrálnak. A felvételek alapján az alábbi megállapítások tehetők:

- Az összes kráter átmérője 300-600 µm, ami tízszer, százszor nagyobb, mint a nyomtatók festékcseppjeinek vagy toner szemcséinek átmérője (17. ábra), ami alapján a mintavétel reprezentatívnak tekinthető.
- A lézernyomtatók esetében az abláció csaknem teljes mértékben a toner rétegből történt, ami ennek a rétegnek a nagy fényabszorpciójával magyarázható (különösen a fekete nyomatok esetében). A toner réteg tipikusan teljes mélységében ablálódott, a papír viszont alig, ami azt jelenti, hogy a felvett emissziós spektrum nagy részben a tonertől származott, hiszen a papír alig ablálódott, annak vonalai kisebb intenzitással jelentek meg. Továbbá ez azt is jelzi, hogy a toner részecskék papírhoz való tapadása viszonylag gyenge.
- A tiszta papírok és a tintasugaras nyomtatók esetében az abláció tipikusan 30-95 µm mély, kúp alakú krátert eredményezett, melynek széle egyenetlen és a lökéshullám hatására a papír rostjai a síkból kiemelkednek. Ez a viselkedés a szálak szerkezet alacsony sűrűségével és a szálak közötti gyenge kötéssel magyarázható.

- A kráterek körül nem figyelhetők meg az olvadás kiterjedt nyomai, dilatációs gyűrűk és ablációs maradék, ami a szilárd minták esetén jellemző.

Az egyszerű numerikus komparatív függvények (LC, SSD, OI) diszkriminációs alkalmazása során a stratégiám az volt, hogy először a papír típus azonosítását végzem el, majd ezek után osztályozom a különböző nyomatokat a már azonosított papíron. Ez a megközelítés célszerű lehet, mivel az egyszerű komparatív függvényeknek várhatóan limitált a diszkriminációs képessége. Érdekes még azt is megemlíteni, hogy ennek a vizsgálatnak a végrehajtása minimum két LIBS spektrumot igényel, az elsőt egy tiszta (nem nyomtatott) papírrészen, a másodikat egy nyomtatott területen kell felvenni. Emiatt ez a megközelítés valójában két lézer impulzust igényel, de még így is csak minimálisan (mikro-) destruktív.

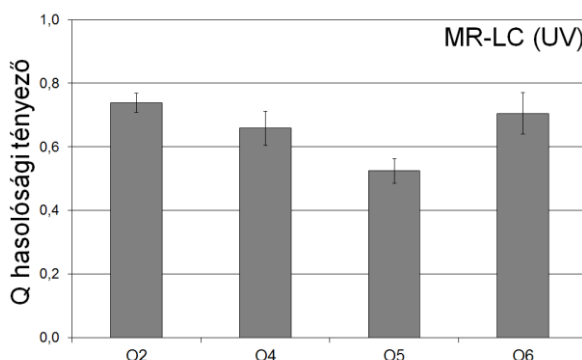
A komparatív függvényekkel történő kiértékelés hasonlóan zajlott, mint a forrasanyagok esetében. Ebben az esetben is alkalmaztam spektrális maszkolást és adatredukciót (M és R jelöléssel ellátva). Azok a spektrumtartományok kerültek maszkolásra, ahol minden spektrum esetében ugyanaz a domináns, intenzív spektrumvonal jelent meg. A forrasanyagokkal ellentétben itt nem állt a rendelkezésemre előzetes információ az elemösszetételről, mivel a gyártók ezt titkos adatokként kezelik, így az optimált maszk elkészítését itt nem tudtam megvalósítani. A gyártói MSDS adatlapok csupán annyi információval szolgálnak, hogy a fekete szín eléréséhez egyes cégek kormot használnak, mások pedig vas-oxidot (Fe_2O_3). Ez a különbség a spektrumokban is jól észlelhető volt (18. ábra C1). A papírgyártás során általánosan használt vegyszerek ismerete és a festékek MSDS adatlapjai alapján az alábbi elemek spektrumvonalait sikerült azonosítanom: kalcium, nátrium, titán, vas és hidrogén.



18. ábra: Néhány papír és nyomat minta LIBS spektruma a Vis tartományban.

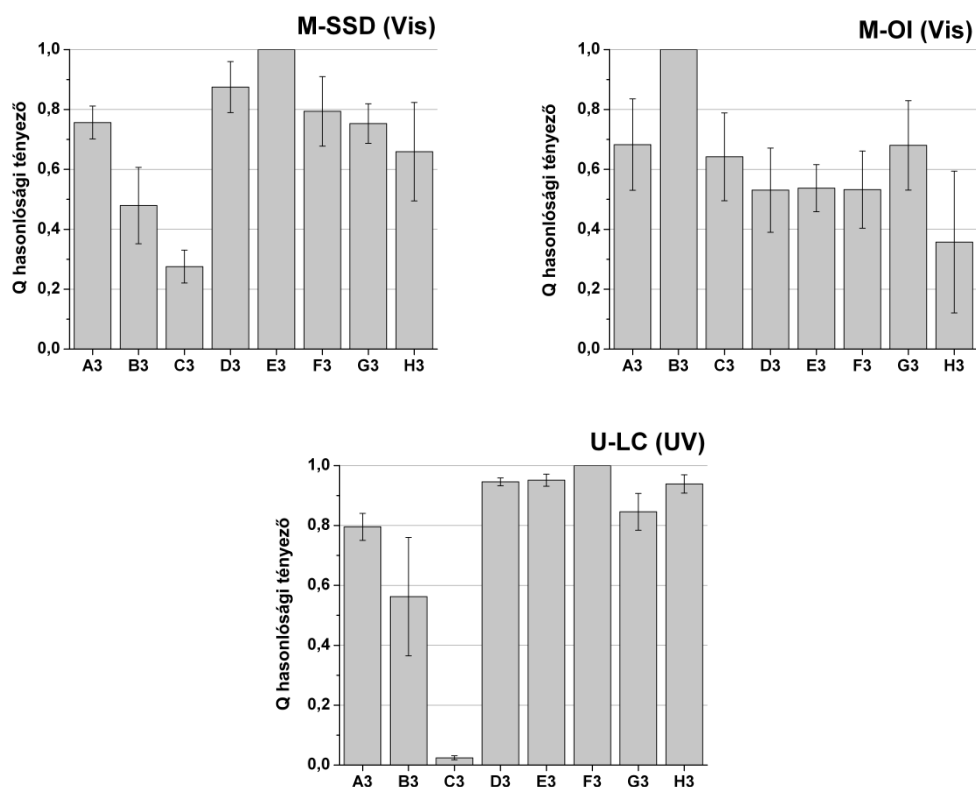
Az adatredukciót, ahogy a forrasanyagok esetében, itt is csak a lineáris korreláció esetében alkalmaztam (MR_LC). A fenti opciókat figyelembe véve összesen hét különböző kombinációt teszteltem, melyeket az alábbiak szerint jelöltem: U_LC, U_SSD, U-OI, M-LC, M_SSD, M_OI és MR_LC, ahol U azonosítja azt az esetet, amikor közvetlenül az eredeti spektrumokat alkalmaztam. Minden összehasonlítást elvégeztem külön az UV és Vis tartományban is. Az ismételhetőség megadása érdekében öt párhuzamos mérést végeztem a spektrumok felvételekor és a számolásokat mind az öt spektrumra elvégeztem.

Ahogy már az előzőekben említettem, a diszkriminációs teljesítmény tesztelése ezen összehasonlító függvények esetében két lépésben történt, az első lépésben csak az üres papír típusának azonosítása volt a cél. A 03-as típusú papírt, mely a legnagyobb homogenitást és a legkisebb hullámosodást mutatta (mikroszkópos megfigyelés alapján), választottam referenciának (1-es Q-értéknek felel meg, a grafikonokon nem ábrázoltam) és ennek a típusnak a spektruma lett összehasonlítva az összes többi mintáéval. A félfamentes papírt ennél az eljárásnál kivettem az értékelésből annak nagy heterogenitása miatt. A nyers spektrumok összehasonlítása nem eredményezett jelentős különbségeket a Q értékekben, azonban a spektrum korrekciós módszerek alkalmazásával a megkülönböztethetőség szignifikánsan jobb lett, a legjobb diszkriminációt eredményező diagramot a 19. ábrán mutatom be.



19. ábra: A különböző papírtípusok LC-vel történő diszkriminációjának eredménye az UV tartományban (a 03-as típusú papír volt a referencia, Q=1).

A diszkriminációs teljesítmény vizsgálatának második lépésében a referencia papíron felvett nyomatok egymástól történő megkülönböztetését tanulmányoztam. Ugyanúgy, mint a papírok esetében, a Q-értékeket mind a hét módszerrel kiszámoltam, és az öt párhuzamos mérésből az ismételhetőséget is meghatároztam. Ennek legjobb eredményei a három különböző összehasonlító függvény esetében a 20. ábrán láthatók.



20. ábra: A különböző nyomatok összehasonlító függvényekkel történő diszkriminációjának reprezentatív eredményei (03-as típusú papíron felvett spektrumok esetében). A hibaszávokat öt párhuzamos mérés alapján számolt ismételhetőség definiálja. $Q=1$ a referenciát jelöli.

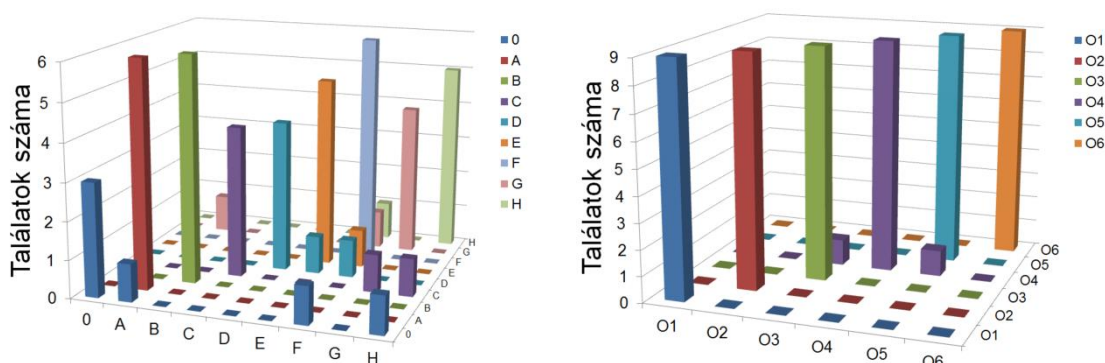
Az ábrákon mindig az egy értékű oszlop a referencia. Megállapítható, hogy a lézernyomatatók nyomatai mind egymástól, mind a tintasugaras nyomatoktól megkülönböztethetők az SSD és LC módszerekkel. A legjobb diszkriminációs teljesítményt az SSD, a legjobb ismételhetőséget pedig az LC módszer adta. Minden összehasonlító függvény teljesítőképessége jobb volt az UV tartományban. A tintasugaras nyomtatók nyomatai esetében a megkülönböztethetőség gyenge, ami a nyomtatási módszerre vezethető vissza: a tinta a papír rostjaiba ivódik, ezért a papír spektruma jelentős hozzájárulást ad a tintaéhoz. A legtöbb módszer szerint nagyon jól elkülöníthető volt a C típusú nyomtat, mivel a vizsgált gyártók közül csak ennél a nyomtatónál alkalmaznak Fe_2O_3 -t a fekete szín előállításához.

A fentebb, többváltozós statisztikai módszerek (MCR-ALS/CT, MCR-ALS/DA) alkalmazásakor a papír és nyomtat típusok azonosítását egy lépésben próbáltam megvalósítani. A statisztikai kiértékelések során háttérkorrigálatlan spektrumokat használtam. Ezt az indokolta, hogy annak ellenére, hogy a háttérkorrekció potenciálisan javítani tudná a diszkriminációs teljesítményt a jel állandó részének eltávolításával, igen valószínű, hogy a hasznos információ egy része is elveszne. Ráadásul a vonalban gazdag

spektrumok esetében – mint az itt alkalmazott LIBS spektrumok – gyakori a vonalátlapolódás, ami könnyen félrevezetheti az automatikus háttérkorrekciós algoritmusokat. Az optimális háttérkorrekciós algoritmus megtalálása a többváltozós kiértékelés során általában bonyolult, és nem is teljesen megoldott feladat a kemometriai irodalomban [148, 149].

A fejlettebb, többváltozós statisztikai módszerek közül az MCR-ALS, DA és CT módszerek kombinációinak a teljesítőképességét vizsgáltam meg. Az MCR-ALS módszert az adatmátrix tömörítése céljából használtuk, melyre egy-normát alkalmaztunk. Ahogy korábban már leírtam, a LIBS adatok hatékonyságát az UV, Vis és UV-Vis tartományban is megvizsgáltam. A virtuális komponensek számának optimalizálásához a Henry, Park és Spiegelman által használt algoritmust alkalmaztuk [150, 151]. Az MCR-ALS/DA módszerrel jobb diszkriminációs hatékonyságot sikerült elérni, ezért itt a rövidség kedvéért csak ezeket az adatokat mutatom be.

Az MCR-ALS/DA módszert minden tesztelt spektrumtartomány esetében arra használtuk, hogy két konfúziós mátrixot generáljunk. Az egyik kimeneti mátrix azokra az esetekre tartalmazta az eredményeket, mikor a felépített osztályozási modellt a nyomat meghatározására (a kilenc nyomat azonosítását kíséreltük meg az egylövéses LIBS spektrumaik alapján mind a hat papír típuson) használtuk. Ideális esetben, amikor a modell a papír típusától függetlenül helyesen azonosítja a nyomat típusát, a mátrix diagonálisában csupa hatos értéknek kellene szerepelnie (21. ábra, bal oldal). A másik konfúziós mátrix azokat az információkat tartalmazza, mikor a modell helyesen azonosította a papírtípusokat az összes nyomat esetében, vagyis a diagonálisban a maximális érték kilenc lehet (21. ábra jobb oldal). Összehasonlítva a három spektrumtartományt a teljesítőképesség alapján, az UV bizonyult a legeredményesebbnek.



21. ábra: Az MCR-ALS/DA statisztikai módszer segítségével kapott eredmények a nyomat típusára (bal oldal) és a papír típusára (jobb oldal) vonatkozóan.

Ahogy az látszik a mátrixból, a papírok azonosításakor 54-ből 52 esetben adott helyes találatot a módszer, ami kitűnő, 96,3%-os pontosságú azonosításnak felel meg.

Egyedül a négyes papír esetében nem volt tökéletes az azonosítás. A nyomatok vizsgálata esetében az elért diszkriminációs teljesítmény 83,3% (48 esetből 40 helyes), ahol az *A*, *B* és *F* esetekben tökéletesnek bizonyult az azonosítás. Az eddigi eredmények alapján megállapítható, hogy az MCR-ALS/DA módszer a papírok azonosítására egyértelműen jobb eredményeket ad, mint a nyomatok esetében, és ennél a módszernél is az UV tartomány teljesít eredményesebben. A LIBS spektrumok UV tartományának jobb teljesítőképessége a spektrális háttér alacsonyabb szintjére és a kevesebb, de keskenyebb spektrumvonal jelenlétére vezethető vissza. Az UV és Vis spektrumtartományok kombinálása esetében arra számítottunk, hogy az javítani fogja a diszkriminációt, hiszen annak információtartalma nagyobb, mint a különálló spektrumoké. Az eredmények azonban éppen ellenkező hatást mutattak. A magyarázatot erre a spektrális adatok vizsgálatában találtuk meg. Az UV és Vis tartomány kétcsatornás CCD spektrométerrel lett felvéve, így a kétszer 2048 elemű adatvektor összevonásakor a két spektrumtartomány között egy kis ugrás jelentkezett az alapvonalban (a két spektrométer csatorna eltérő érzékenysége és zajszintje miatt, valamint mivel a két tartomány között egy "vakfolt" is található). Végeredményben elmondható, hogy a spektrumok összevonása erősen befolyásolja a bilinearitást, ezáltal félrevezeti az MCR-ALS adattömörítést [152].

5.5. Ásványi szenek és szén aeroszokok diszkriminációs analízise

5.5.1. Előzmény és jelentőség

Az ásványi szenek és a szénhidrogének napjaink fő energiahordozói. Világ viszonylatban a primer energiafelhasználás nagyjából 80%-át fedezi az elégetésük során felszabaduló hőenergia. Környezetvédelmi, technológiai és gazdasági szempontból is fontos, hogy a széntüzelésű erőművek optimális működését valós idejű információval irányítsuk az elégetésre kerülő szén, illetve a keletkező füstgáz összetételéről gyűjtött adatokkal. A tüzelőanyag elégetése során keletkező korom aeroszol formában kerül ki a környezetbe és ott fejt ki az éghajlatot befolyásoló és egészséget károsító hatásait. Jelenleg nagy hiány van azokból a direkt, „valós időben” működőképes analitikai eljárásokból, amelyek költséghatékonyak és érdemi kémiai információkat tudnak szolgáltatni az aeroszokról [3]. A vizsgálatok vagy in situ elemzik az aeroszol szemcséket, vagy filteren történő leválasztás után történik az analízis. Az aeroszokok esetében a legfontosabb mért paraméterek a métereloszlás, abszorpciós jellemzők és a kémiai összetétel. A kémiai összetétel meghatározása gyakran elektrotermikus atomizációval vagy aeroszol repülési idő tömegspektrométerrel (ATOFMS) történik [153, 154].

Radziemski és Cremers csoportja az elsők között volt, akik aeroszokok LIBS mérésével kezdtek foglalkozni. Az 1980-as évek elején több tanulmányuk is megjelent, melyekben különböző aeroszokokat vizsgáltak, az egyikben Cd, Pb és Zn-alapú aeroszokok

kimutatási határait határozták meg, mely $200 \mu\text{g m}^{-3}$ -nek adódott, a másikon pedig berilliumra adtak meg $1 \mu\text{g m}^{-3}$ kimutatási határt [155, 156]. Carranza és munkatársai Al, Ca, Mg és Na környezeti koncentrációját mérte, mely során képesek voltak kimutatni a tűzijátékok okozta Al és Mg koncentráció változást [157].

Egyre több kutatás található az irodalomban az aeroszolok LIBS módszerrel történő vizsgálatáról [158-162]. A LIBS előnye ezen a területen, hogy általa gyors, valós idejű monitorozásra is lehetőség van és a hordozható rendszereknek köszönhetően terepen is lehet mérni. A gázok közvetlen LIBS vizsgálatához gyakran alkalmaznak egy olyan ablakkal (lézervény bevezetésére és emittált fény gyűjtésére alkalmas) ellátott mintacellát, melyen keresztül áramoltatják az aeroszolt, ez az ún. „free stream” üzemmódú analízis. Egy alternatív út a mintaprezentáció szempontjából a „hordozó alapú” analízis, amikor is az aeroszol részecskéket először egy filteren gyűjtik össze (ahogy az aeroszolok kémiai vizsgálatánál általában szokás) és ezek után a filter felszínét elemzik a LIBS technikával. Egy másik lehetőség az aeroszol részecskéknél a szubsztrát felszínén létrehozott LIB plazmán keresztül történő áramoltatása [3, 163, 164].

A mintavételezési statisztika a szabadon áramló („free-stream”) üzemmódban általában gyenge, így ez tipikusan nem használható nagyon alacsony koncentrációjú aeroszolok esetében. A filter alapú technika jelentősen javítja a mintavételezési statisztikát, de még mindig csak a filter egy kis része kerül vizsgálatra, emiatt a kimutatási határok csak kis mértékben javulnak és relatíve nagy teljesítményű pumpa szükséges az aeroszol leválasztásához, ami egy kompakt rendszer esetében nem előnyös. A „hordozó alapú” aeroszol mintavételezés esetében felléphet spektrális interferencia is, amit a hordozó anyaga okoz. Egy új aeroszol mintavételezési módszert is kidolgoztak a közelmúltban, aminek lényege az aeroszol részecskék feltöltése és egy mikroelektrod lapos hegyén történő összegyűjtése, amit aztán a LIBS elemzés követ [165].

A szén és szálló hamu analízise az elmúlt években egyre népszerűbb témává vált. Ezeket a mintatípusokat főként kínai kutatók vizsgálják, hiszen Kína a legnagyobb szénfelhasználó ország a világon. Ennek következtében komoly ipari igény mutatkozik olyan műszeres analitikai eljárásokra, amelyek gyorsan és on-line képesek információt szolgáltatni a szenek összetételéről annak érdekében, hogy az erőműben optimálni lehessen az égési folyamatokat. Számos tanulmányt végeztek azzal a céllal, hogy egy megbízható, LIBS alapú automata berendezést és mennyiségi analitikai módszert fejlesszenek ki. Az analitikai cél elsősorban a széntartalom meghatározása volt a különböző típusú ásványi szenekben és az el nem égett szén mennyiségének meghatározása a szálló hamuban, de olyan módszereket is kifejlesztettek, melyekkel a fűtőértéket, hamutartalmat és az illékony komponensek mennyiségét lehet megbecsülni [166, 167]. Magas illékony anyag tartalmú szénminták esetében a legjobb eredményeket a többváltozós kalibrációs módszerekkel és a spektrum standardizációval érték el [168]. Ezekkel a LIBS módszerekkel a jelenleg

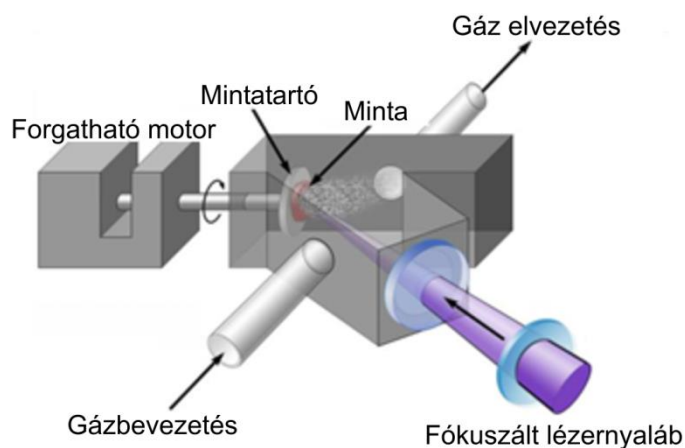
elérhető relatív hiba szintje 2-10% közötti érték, ami ígéretes, azonban még mindig gyengébb, mint a hagyományos módszereké.

Ide vonatkozó kutatásaim során, amelyet az MTA-SZTE Fotoakusztikus Kutatócsoportjával együttműködésben végeztem, ásványi szenek és a belőlük keletkező korom aeroszolok diszkriminációs analízisével foglalkoztam LIBS spektroszkópai adatok felhasználásával.

5.5.2. Eredmények

A kísérletek során hat különböző minőségű ásványi szénmintát (nagy tisztaságú grafit, antracit, cseh barnaszén, lengyel barnaszén, lignit, pécs-vasasi barnaszén) és a belőlük lézer ablációval generált aeroszokat vizsgáltam egy erre a célra kialakított mintakamrában. A mérések minden esetben nitrogén atmoszférában zajlottak és az „A” LIBS rendszer lézert alkalmaztam.

A szén aeroszolok lézer ablációval történő előállítását egy LLG TWINAMP típusú KrF excimer lézer (248 nm, 10 Hz, 18 ns impulzushossz, 2,5 J/cm² fluencia) végezte egy rozsdamentes acélból készült ablációs kamrában (22. ábra) [169]. A fókuszált lézerfény egy kvarc ablakon keresztül, 45°-os szögben lett a mintafelületre irányítva. A kamra két oldalán található nyílás szolgált a nitrogén öblítógáz bevezetésére és az előállított aeroszol elvezetésére.



22. ábra: Az aeroszol generáláshoz használt ablációs kamra [169].

A 23 mm átmérőjű és 5 mm vastag szénmintákat a kamra forgatható mintatartójára helyezve tudtuk biztosítani a részecskegenerálás hozamának stabilitását. Az egyenletes abláció elérése érdekében a minta forgatásának szögsebességét az excimer lézer frekvenciájával hangoltuk össze. A nitrogén gáz áramlási sebességét egy MFC, Tylan 2900FC típusú szabályzóval állítottuk be 0,5 dm³/perc értékre.

A LIBS spektrumok nitrogén atmoszférában történő felvételénél egy külső spektrométert (Avantes AvaSpec FT2048) alkalmaztam a szélesebb spektrumtartomány miatt. A hatékonyabb fénygyűjtés érdekében a száloptikák végére kvarc gyűjtőlencsét helyeztem. Az aeroszol részecskék mérése egy külön erre a célra kialakított mintakamrában zajlott (23. ábra). A tömbi ásványi szenek vizsgálata után a belőlük keltett aeroszokok direkt mérését hajtottam végre nagy tisztaságú nitrogén öblítő gáz jelenlétében. Erre azért volt szükség, mert oxigén jelenlétében égési folyamatok is végbementek volna.

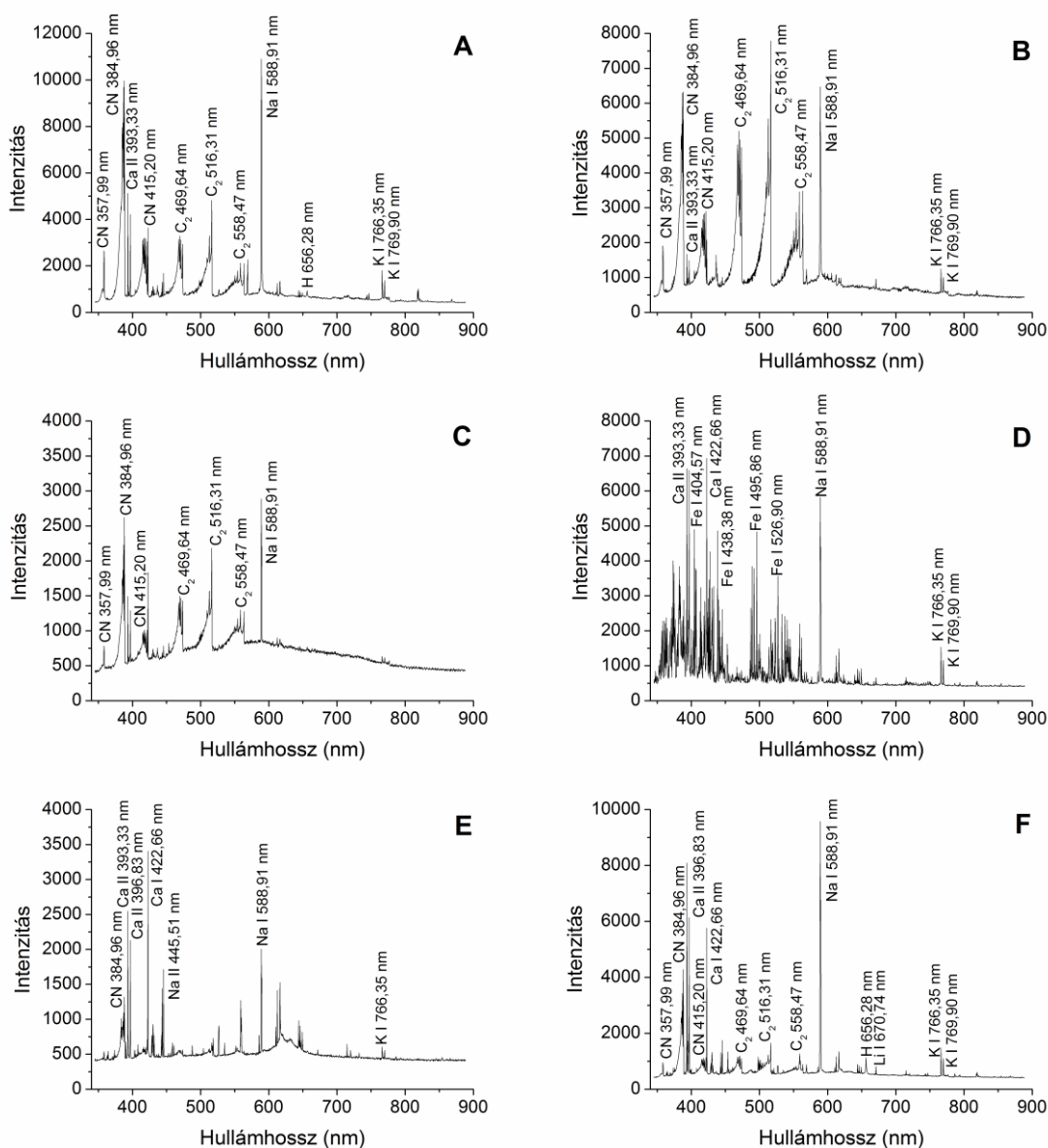


23. ábra: A tömbi szénminták és az aeroszol részecskék LIBS vizsgálatára kialakított mintakamra.

A mikroplazma keltése és megfigyelése a kamra felső részében történt, ebbe a térrészbe lett bevezetve a lézer ablációval keltett aeroszol áram. A gyűjtőlencsék számára a kamra élein lettek kialakítva furatok. A kamra alsó részében egy 45°-os szögben beállított tükör helyezkedik el, amely a fény kivezetésére szolgál, ezzel akadályozva meg a kamra aljáról történő fényvisszaverődést. A fókusz távolság beállításához a kamra egy μm pontosságú, függőleges pozicionálóhoz lett rögzítve. A spektrométer triggerelését egy gyors fotodióda (AvaTrigger, Avantes) segítségével oldottuk meg.

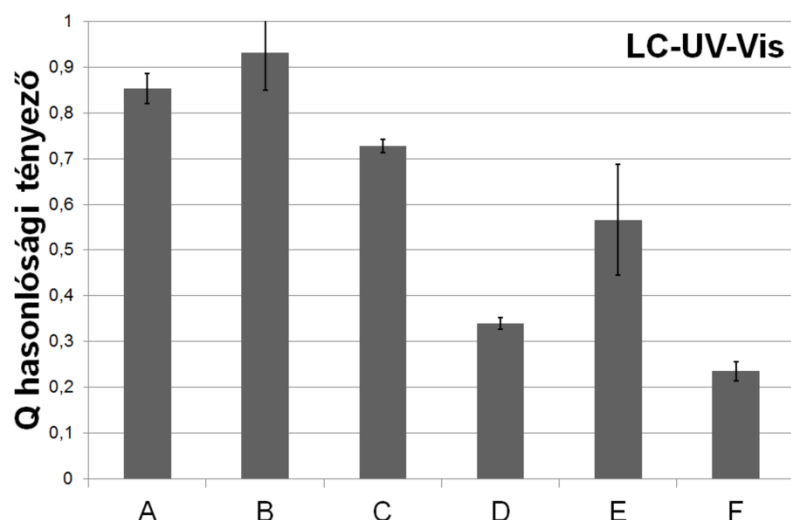
A kísérleteket a tömbi minták LIBS spektrumainak felvételével kezdtem (23. ábra). Első lépésben a minták heterogenitásának vizsgálatát végeztem el. Ezeket a kísérleteket levegőn végeztem 25-25 ismételt lövés spektrumának felvételével. A spektrumokat a lineáris korreláció módszerével összehasonlítva azt kaptam eredményül, hogy a Pearson-féle korrelációs együttható $r > 0,95$. Ez azt jelenti, hogy a vizsgált minta különböző pontjain felvett spektrumok jó közelítéssel azonosnak tekinthetők, várható tehát, hogy a különböző minták közötti eltérések sokkal jelentősebbek.

A diszkriminációs analízishez mintánként három-három spektrumot vettem fel, majd ezeket hasonlítottam össze egymással az egyszerű összehasonlító függvényekkel (LC, SSD, UV), illetve az MCR-ALS módszer segítségével.



24. ábra: A különböző ásványi szenek Vis spektrumai nitrogén atmoszférában (A: nagy tisztaságú grafit, B: antracit, C: lengyel barnaszén, D: pécs-vasasi barnaszén, E: lignit, F: cseh barnaszén).

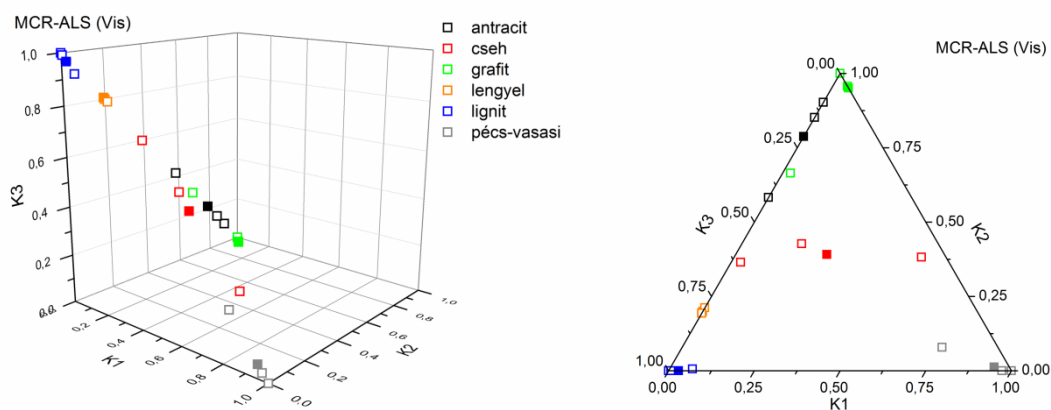
Az egyszerű összehasonlító függvények esetében ezeknél a mintatípusoknál egyelőre csak a nyers spektrumok összehasonlítását végeztem el. A kiértékelés során az antracit átlagspektrumát választottam referenciának. A legjobb teljesítőképességgel a lineáris korreláció rendelkezik az UV-Vis csatolt tartomány esetében (25. ábra).



25. ábra: Az LC módszerrel elért diszkriminációs eredmények tömbi szenekre az UV-Vis tartományt vizsgálva.

Jól látható, hogy a különböző ásványi szenek a hibasávokat is figyelembe véve jól elkülönülnek egymástól, egyedül a grafit és antracit mutat hasonlóságot az antracit nagyfokú grafitossága miatt.

Az MCR-ALS módszer esetében a modell az átlag spektrumokat veszi alapul és azokhoz hasonlítja az egyedi, individuális spektrumokat.

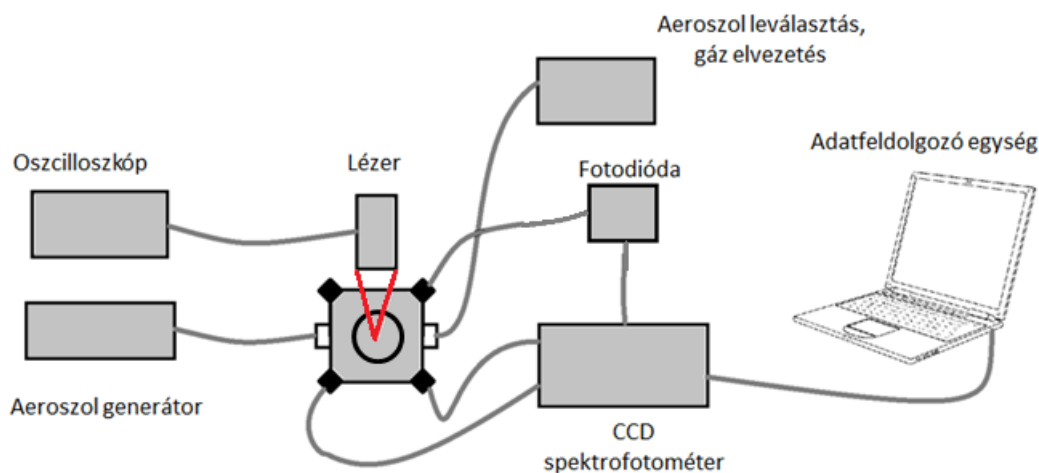


26. ábra: Az MCR-ALS módszerrel kapott diszkriminációs eredmények kétféle ábrázolásmódban (tömbi szenek, Vis tartomány). Az üres négyzetek jelölik az egyedi spektrumokat, a teli négyzetek pedig az átlag spektrumokat.

A 26. ábrán jól látható, hogy a különböző eredetű ásványi szenek eltérő színnel jelölt adatpontjai jól elkülönülnek egymástól, különálló csoportokat képeznek, és egyedül a grafit minta egy adatpontja nem különböztethető meg az antracit mintáétól. Ennek oka az lehet, hogy a vizsgált ásványi szenek közül az antracitnak a legnagyobb a széntartalma

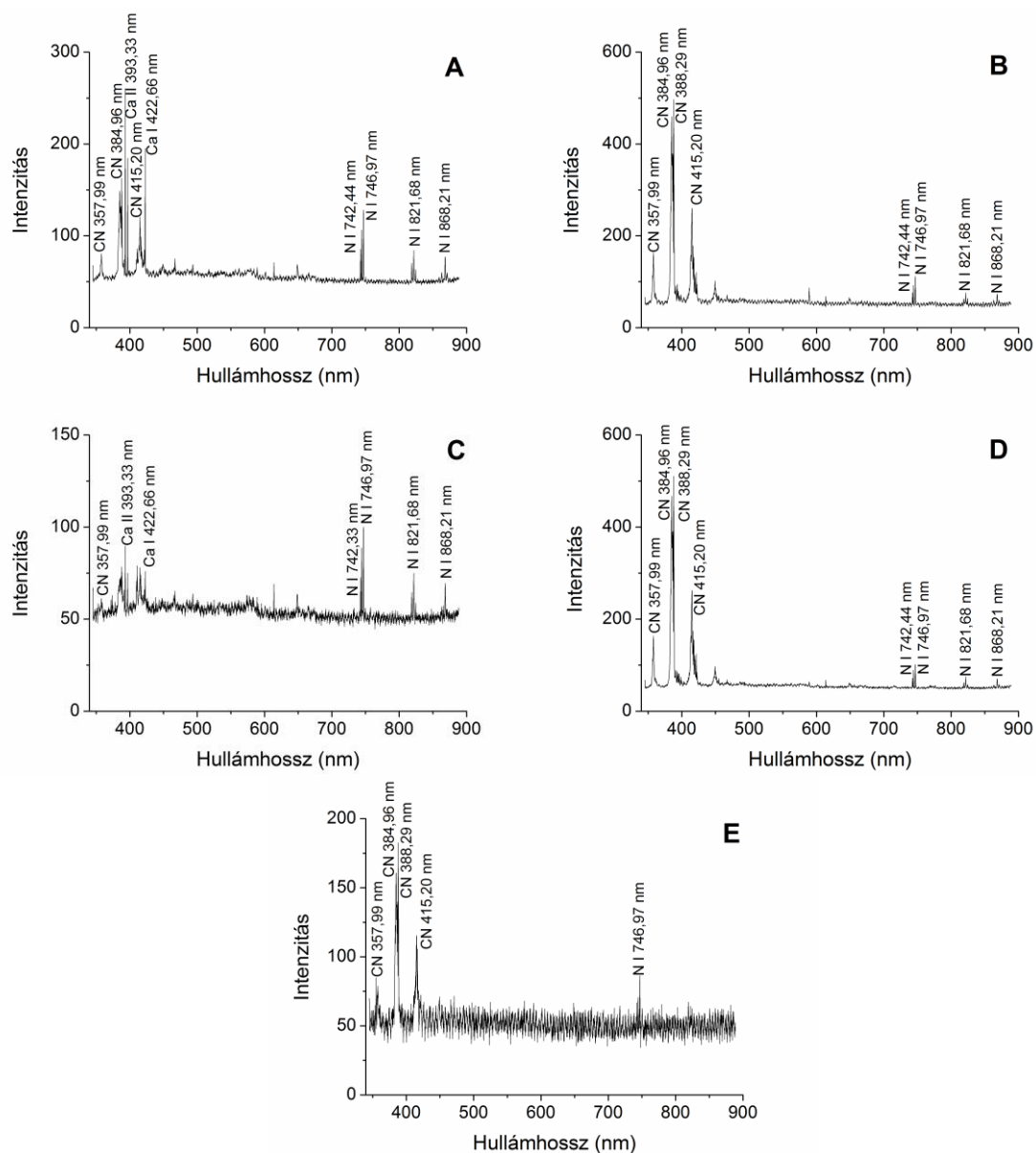
~98%, így ez hasonlít a legjobban a grafit kémiai összetételére. Megállapítható, hogy a szenek egymástól egyértelműen megkülönböztethetők ezzel a kiértékelő módszerrel is. Az alkalmazott modell sikeresnek bizonyult.

Az aeroszolon végzett kísérletek során mintánként 500-500 lézerimpulzust használtam, ezek közül csak azon spektrumok kerültek rögzítésre, melyeket a fotodióda érzékelt, vagyis a lézerimpulzus valóban létrehozta a mikroplazmát (egy aeroszol részecske közelében). A mintavételezési statisztikát a minta függvényében igen változatosnak találtam. Grafit esetében nem sikerült érdemi spektrumot felvenni. A legtöbb használható adatot a lignit (391 spektrum 500 lézerimpulzusból) és a cseh barnaszén (374 spektrum) esetében sikerült felvenni. A pécs-vasasi barnaszén (93 spektrum) és a lengyel barnaszén (78 spektrum) mérése során jóval kevesebb, de még így is sokkal több adatot sikerült rögzíteni, mint az antracit (10 spektrum) esetében. A mintavételezés hatékonysága függ az ásványi szenek fizikai tulajdonságaitól, szervesanyag tartalmától, az aeroszol koncentrációtól és a mintára jellemző letörési küszöbértéktől is.



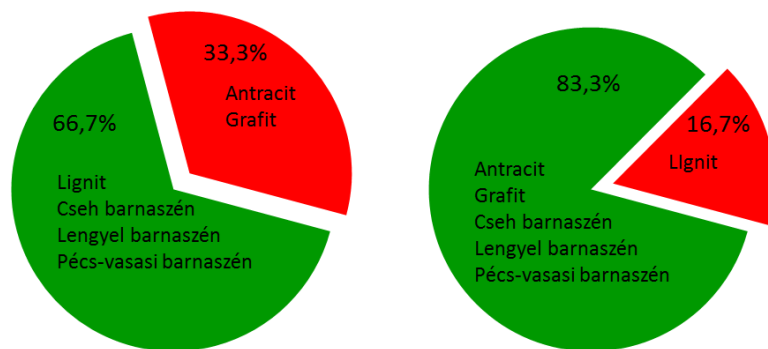
27. ábra: Az alkalmazott aeroszol vizsgáló LIBS rendszer vázlatos rajza.

A várakozásnak megfelelően az aeroszolon LIBS spektrumainak intenzitásai jóval kisebbek, illetve vonalszegényebbek voltak, mint a tömbi szénmintáké (28. ábra). A szén aeroszol minták spektrumai egymáshoz vizuálisan nagyon hasonlóak, nem jelentkeztek a tömbi minták esetében jól látható, érdemi különbségek.



28. ábra: Az ásványi szenekből generált aeroszolok átlagspektrumai a Vis tartományban (A: lignit, B: lengyel barnaszén, C: pécs-vasasi barnaszén, D: cseh barnaszén, E: antracit).

Az egyszerű összehasonlító függvények esetében nem volt sikeres a diszkrimináció, jóval nagyobb szórás jellemezte a spektrumok intenzitás viszonyait, és a Q értékek nem különültek el egymástól. A fejlettebb, többváltozós statisztikai kiértékelési módok közül itt a CT módszert alkalmaztuk, melynek eredményei az alábbi ábrán láthatóak.



29. ábra: A sikeresen (zöld) és sikertelenül (piros) azonosított korom aeroszolok az alkalmazott kiválasztási fa segítségével (bal oldal: UV, jobb oldal: Vis).

Jól látható, hogy a fejlettebb, többváltozós statisztikai módszer meg tudja különböztetni (67% és 83%) egymástól az ötféle aeroszol mintát azok közvetlenül (in situ) felvett LIBS spektrumaik alapján. A látható tartományban a vonalgazdagabb spektrumoknak köszönhetően sikeresebb az azonosítás.

A bemutatott előzetes eredmények alapján a tömbi szenek megkülönböztetésére mind az egyszerű komparatív függvények, mind a fejlettebb statisztikai kiértékelési módok is eredményesen használhatók, azonban az aeroszolok esetében csak a fejlettebb statisztikai módszerekkel lehet sikeresen megvalósítani a kvalitatív diszkriminációs analízist [170, 171].

6. LIBS MÉRÉSEK FOLYADÉKOKBAN

Bár elvben a LIBS spektroszkópia működési elve lehetővé teszi bármilyen halmazállapotú minta elemzését [172], a gyakorlatban mégis inkább elsősorban a szilárd minták elemzésére alkalmazzák. Számos területen ugyanakkor értékes lehetőséget jelentene a LIBS alkalmazása folyadékminták mérésére, tekintettel a folyadékmintákkal kapcsolatos gyakori analitikai feladatokra és a LIBS olyan jellemzőire, mint például a mikroanalitikai jelleg és a távoli vagy in situ mérések lehetősége. A számos, folyadékok elemzését igénylő, nagy ipari/társadalmi jelentőségű potenciális alkalmazási terület közül példaként említhető a fémipari olvadékok, az erőművek hőcserélő közegeinek, a hidrotermális források, pneumatikus közegek, biológiai folyadékminták, természetes vízminták, stb. esetei. Ide sorolhatók még azok a speciális alkalmazások is, amikor folyadék (főként víz) alatt elhelyezkedő szilárd tárgyak elemzését kell megoldani, például a tengeri archeológiában vagy víz alatti műszaki feladatok során. Analitikai szempontból szintén jól ismertek a folyadékminták előnyei, hiszen jól homogenizálhatók és a hígítás, mátrixazonos kalibráció könnyen kivitelezhető rajtuk.

Sok technikai nehézség akadályozza a folyadék közegekben való LIBS mérések elvégzését [14]. Az egyik, a szabad folyadékfelületek mérésekor előforduló problémát a fókuszáló és fénygyűjtő optika megvédése jelenti a plazma által keltett lökéshullámok okozta folyadék kilökődés hatásaitól. Ennek elkerülése érdekében vagy egy zárt rendszerben (pl. küvetában) célszerű végezni a kísérleteket, vagy a folyadékréteg vastagságát kell minimalizálni (vékony folyadékfilm, folyadéksugár alkalmazása). Emellett még a távoli mérésre van még lehetőség. További problémákat jelentenek a lökéshullámokhoz kapcsolódó párolgási folyamatok, melyek a folyadékfelszín felett egy aeroszol réteget képeznek, ami abszorbeálja a beeső lézerefényt, illetve az emittált fény spektrométerbe jutását is akadályozza. A lökéshullámok ezen kívül a folyadék felszínét egyenetlenné teszik, ami lövésről lövésre növeli a jelintenzitás ingadozását, és rontja a spektrális mérések pontosságát, ismételhetőségét. A lézerimpulzus hatására buborékok képződnek (melyek átlátszóak a lézer hullámhosszán) a folyadék belsejében, megváltoztatva ezzel az optikai körülményeket. Folyadékminták esetében, amelyek sokszor kevésbé abszorbeálnak a látható és NIR spektrumtartományban, a plazma nem a folyadék felszínén fog keletkezni, hanem a tömbi fázisban, ahonnan az emittált fény kivezetése, összegyűjtése sokkal nehezebb [173-175].

A plazma képződése is gátolt folyadékokban. A plazmafizikai kutatások ugyanis rámutattak, hogy a folyadékminták belsejében keltett plazmák élettartama sokkal rövidebb, az emissziós vonalak szélesebbek, a hőmérséklet alacsonyabb (kb. 6000-15000 K), mint a levegőben keltett plazmáké [176]. Ezen körülmények javítására az irodalomban főként két-impulzusos technika (repetitive spark plazma= RSP, vagy double pulse= DP) használatát,

[32, 177, 178] vagy az impulzus időtartamának jelentős növelését (pl. 200 ns) [179, 180], esetleg kellően nagy impulzusenergia (~80-100 mJ) alkalmazását [181] javasolják.

DP-LIBS alkalmazásakor az első lézerimpulzus által létrehozott buborékban, már a szilárd-gáz határfelületen fog létrejönni a mikroplazma. A lézer impulzusenergiájának nagy része ugyanis mechanikai hatásokra, ezek közül is legnagyobb része a folyadék lebontására és „buborékképződésre” (kavitációs buborék) fordítódik. Folyadékok belsejében a folyadékok rossz összenyomhatósága a plazma kiterjedését erősen gátolja és számos intenzív kémiai reakció is lejátszódik [182]. A DP-LIBS esetében, amikor a második impulzus eléri a céltárgy felszínét, az első impulzus által generált buborék a LIP plazmának olyan körülményeket teremt, mint amilyenek szilárd minták gázfázisban történő elemzésére jellemzők [183]. Mivel a kavitációs buborék egy dinamikusan fejlődő rendszer, a második lézerimpulzus érkezését úgy kell időzíteni, hogy az a buborék maximális átmérőjénél (térfogatánál) érkezzon. A LIP plazma élettartama a buborékban mindössze pár μ s, míg a buborék élettartama nagyságrendileg pár száz μ s, emiatt a második impulzus által keltett mikroplazma az első impulzus által generált, állandónak tekinthető környezetben tud tágulni, fejlődni. Ha az impulzuskövetési idő túl rövid (a buborék még a tágulási szakaszban van), akkor a buborék belsejében uralkodó magas nyomás kioltja az emissziót és a spektrum egy folyadékba merült céltárgyon felvett SP-LIBS zajos spektrumhoz lesz hasonló [184]. Hosszabb késleltetési idő alkalmazásával (a buborék maximális mérete környékén) a belső nyomás közel 1 atmoszférára esik le, és így a spektrumban jól felbontott atom- és ionvonalak jelennek meg. Folyadék alatt elhelyezett szilárd minták elemzésekor hasonlóan eredményes megoldást jelent egy puffergáz bevezetése a mintafelszínre [185].

A sok probléma ellenére az utóbbi években egyre jobban előtérbe került a folyadékminták, illetve folyadék közegben történő szilárd minták vizsgálata. A folyadékok vizsgálata során különböző mintaprezentációs módszerekkel igyekeznek úgy előkészíteni a mintát, hogy a fentebb említett problémák ne jelentkezzenek. A leggyakoribb mintaprezentációs módszerek az irodalom alapján a cseppek [186], a tömbi fázis [187], folyadéksugarak [188], és vékony folyadékfilmek [189] vizsgálata, illetve a folyadék-szilárd konverzió [190, 191]. A folyadék-szilárd konverzió kiküszöböli a fentebb említett technikai nehézségeket, illetve a mintaelőkészítés során akár dúsítást és elválasztást is végre lehet hajtani, ezért folyadékok LIBS elemzésére jelenleg ez a leggyakoribb módszer.

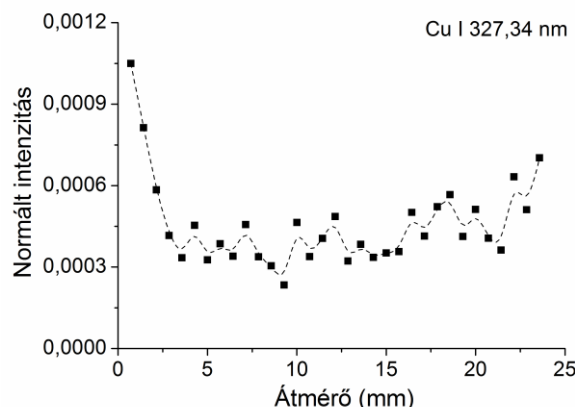
6.1. Folyadék-szilárd konverziós kísérletek

A folyadék-szilárd konverziós eljárásokat több csoportba lehet sorolni. A legegyszerűbb kivitelezési mód egy alkalmasan megválasztott, nem porózus hordozó felszínére cseppentett mintarészlet beszárítása, majd a visszamaradt szilárd réteg vizsgálata. Ennek egyik hátránya, hogy a hordozó saját spektruma nagymértékben

zavarhatja a minta spektrumát, ezért célszerű úgy kiválasztani a hordozót, hogy az lehetőleg ne tartalmazza a vizsgálni kívánt elemet vagy zavaró vonalakat. Egy további, nehezen kiküszöbölhető probléma a száradás során gyakran kialakuló „kávéfolt effektus”, vagyis hogy a minta a folt szélén nagyobb mértékben koncentrálódik, mint a folt közepén [192]. A másik gyakori módszer a porózus szilárd hordozóval (pl. filter) történő felitatás és azt követő beszárítás. Ebben az esetben is jelentkezik azonban a „kávéfolt-effektus” és a hordozó vonalai még dominánsabbak is lesznek a spektrumban. A folyadék-szilárd konverziós módszert az irodalomban az elsők között Van der Wal és munkatársai javasolták és alkalmazták sikerrel fémtartalmú (Mg, Al, Si, Ca, Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Hg, Pb) folyadékminták elemzésére [193]. Kísérleteikben a folyadékmintát szén korongra vitték fel. A legújabb LIBS irodalomban változatos szilárd anyagokat, mint például bambusz szenet [194], falemezeket [195], növényi rostból font szövetet [196] is kipróbáltak már hordozó közeg gyanánt.

Ide vonatkozó kísérleteim célja az volt, hogy többféle folyadék-szilárd konverziós mintaprezentációs módszert próbáljak ki, és feltérképezzem az analitikai teljesítőképességüket, illetve összehasonlítsam őket praktikusság és rutinszerű alkalmazhatóság szempontjából. Egyes alkalmazások számára az is fontos szempont, hogy a mérések zárt mérőcellákban is kivitelezhetők legyenek. Ennek megfelelően különböző típusú szűrőpapírokat és üvegszálás filtert alkalmaztam a folyadékminta felitására, illetve különböző minőségű szilárd hordozókban kialakított mélyedésekbe történő folyadék beszárítás módszerét teszteltem.

A szűrőpapírok és üvegszálás filterek esetében a módszer előnye, hogy egyszerű és gyors, és mindössze akkora oldattérfogatra van szükség, ami a filtert telíti – ez egy 12-25 mm átmérű filter esetén saját méréseim szerint ez kb. 100-250 μL . A filtert célszerű beszárítani, hiszen a nedvességtartalom szilárd minták esetében közismerten jelentős jelelnyomást gyakorol a LIBS spektrumokra. A beszárítást praktikusán infralámpával lehet gyorsítani, aminek az ideje függ az alkalmazott filter minőségétől, összetételétől és a mintamennyiségtől is (vizes oldatok esetében ~10-30 perc). A LIBS mérések precizitásának javítása érdekében több mérést célszerű átlagolni, ezért fontos, hogy a mintaoldat (a mérendő komponenst) eloszlása homogén legyen a filteren. Emiatt mindig homogenitás vizsgálatokat végeztem a filter átmérője mentén. A 30. ábra egy ilyen kísérlet eredményét mutatja be, amikor egy 25 mm átmérőjű üvegszálás filtert itattam át 500 ppm koncentrációjú Cu standard oldattal, majd a beszárítás után a filter átmérője mentén 0,70 mm-es lépésként vettem fel egy-egy spektrumot. A kiértékelés során spektrum normalizációt alkalmaztam.

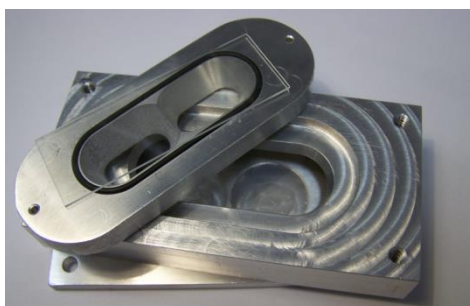
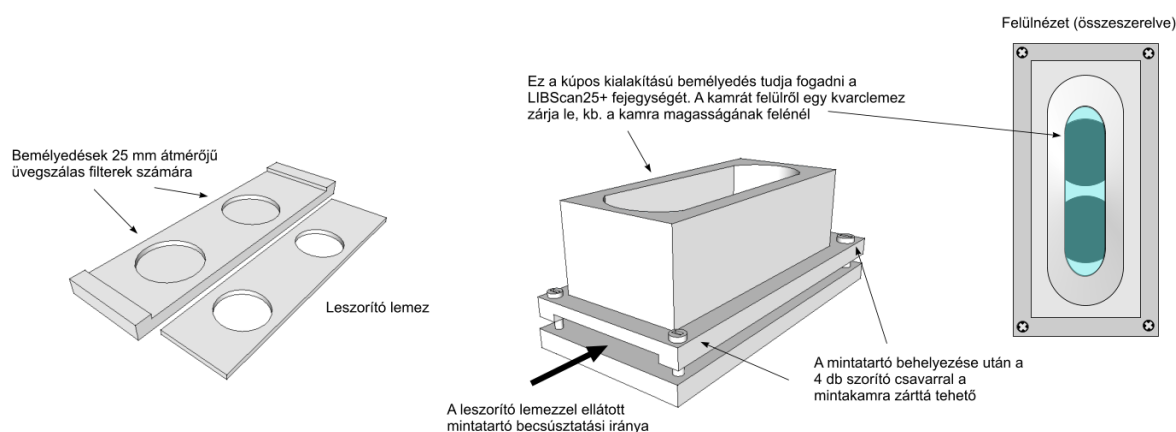


30. ábra: A homogenitás vizsgálat eredménye egy 25 mm átmérőjű 500 ppm koncentrációjú Cu standard oldattal átitatott filter esetében.

Az ábrán jól látható, hogy a homogenitás nem tökéletes, a filter két szélé felé növekszik az analitikai jel. A tapasztaltak valószínűleg a filter száradási folyamatának eredményei: mivel a rostok főként keresztirányban helyezkednek el a filterben, ezért a száradás során a kapillaritás a szélek felé vezeti az oldatot, így a teljes megszáradáskor ott több rakódik le az oldott anyagból. A vizsgálatokat Cu, Ba és Al elemek vegyületeinek oldatával is elvégeztem és a kísérletek minden esetben a fenti eredményt hozták. Mindezek ellenére a kvantitatív mérés megvalósítható, mégpedig oly módon, hogy például összeintegráljuk a filter átmérője mentén mért intenzitásokat [192]. Ennél a megoldásnál nyilvánvalóan ügyelni kell arra, hogy mindig ugyanakkora legyen a hordozó átmérője, és mindig ugyanakkora lépésekkel és azonos pozíciókban vegyük fel a spektrumokat.

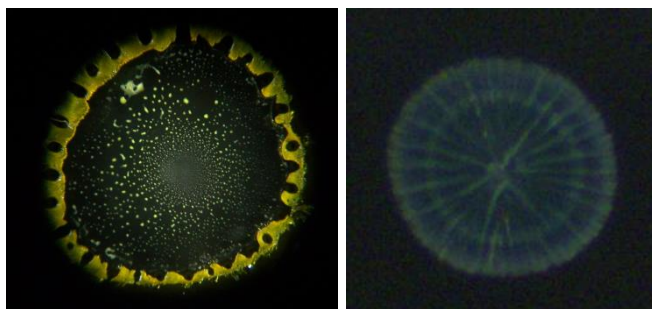
Olyan mintacellákat is építettünk a kutatócsoportban, amelyek biológiailag és/vagy kémiai veszélyes oldatminták mérése esetén lehetővé teszik, hogy a mintaoldattal átitatott filtert biztonságosan, zárt rendszerben lehessen mérni, szükség esetén akár a terepen is. A 31. ábra ezek közül egyet mutat be. Két darab, 25 mm átmérőjű kezelt filter helyezhető el a mintatartó lemez bemélyedéseiben, amely membránokat egy leszorító lemez rögzíti a peremüknél fogva. Ez a mintatartó lemez aztán becsúsztható a mérőcellába, amely a sarkain elhelyezett csavarokkal teljesen lezárható. A mérőcella kialakítása olyan, hogy felülről annak felső részén egy nyújtott, kúpos nyílás van kialakítva; ebbe tolható bele a LIBScan 25+ mérőfejének kúpos távtartója (lásd 3.1. fejezet 9. ábrája). Az „elliptikus” nyílásra azért van szükség, hogy a mérőműszer elcsúsztatásával újabb és újabb pontban lehessen elvégezni az ismételt mérést a kamra belsejében elhelyezett filterek felületén. A kúpos nyílást a kamra felső részén egy kvarclemmez zárja le. A LIBScan 25+ műszer kúpos távtartója elforgatható, ami a fókuszáló lencse - minta távolság egyszerű beállítását teszi lehetővé; ennek végrehajtása elvben csak egyszer szükséges, hiszen a membránok vékonysága és jó pozícionáltságuk reprodukálható mérést

tesznek lehetővé. A mérőkamra kvarc ablaka szükség esetén (pl. elszennyeződés, lézer okozta sérülés) könnyen kicserélhető; ennek érdekében az ablakot praktikus kvarc mikroszkóp tárgylemezből készíteni, ami kellően vékony (1 mm) ahhoz, hogy a fénytörés csak kismértékben befolyásolja a fénygyűjtés hatékonyságát, de kellő szilárdsággal bír ahhoz, hogy elviselje az O-gyűrűs leszorítást. A tárgylemezek szokásos, 25 x 75 mm mérete is jól illeszkedik a 25 mm átmérőjű membránok méretéhez, így két membrán egymás mellett jól elfér a cellában egyszerre. Ezt a mintakamrát sikerrel alkalmaztuk urán, tórium és cézium meghatározására különböző mátrixok esetében [170].



31. ábra: A zárt rendszert igénylő kísérletek számára, mintaoldattal átítatott filter korongokat befogadni képes és a LIBScan 25+ hordozható LIBS rendszer mérőfejének geometriájához kifejlesztett mintakamránk. A fenti ábra az áttekintő tervrajzokat, az alsó fotó a megépített kamrát mutatja.

Kísérleteim másik nagy csoportjában a szilárd (nem porózus) hordozók felületére történő folyadékcsepp rászárításának módszerével foglalkoztam. Üveg, poli(metilmetakrilát) és különböző fém hordozókat teszteltem. Ennél a módszernél a folyadéktól és a hordozó felületének tulajdonságaitól függően különböző méretű foltokban fog beszáradni a kis térfogatú folyadékminta. A száradás után itt is megfigyelhetővé válik a „kávéfolt-effektus”, mégpedig a filteres módszernél tapasztaltakhoz képest sokkal intenzívebben (32. ábra).



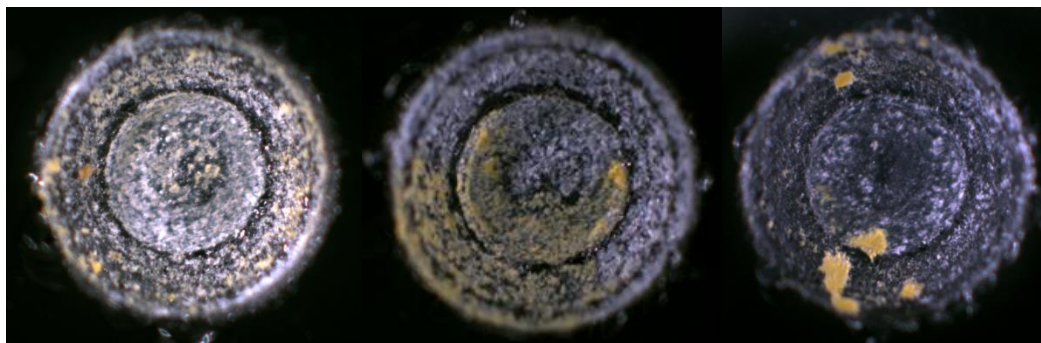
32. ábra: Kristályosodási mintázatok egy tárgylemezre felcseppentett és beszárított $K_2Cr_2O_7$ -oldat esetében. A bal oldalon a kezeletlen (hidrofil) felület, míg a jobb oldalon a felület hidrofobizálása után, azonos térfogattól keletkező kristályosodási mintázat látható.
A foltok átmérője kb. 950 illetve 900 μm .

Olyan egyszerű, a hordozó felületét előkészítő kezelésre volt szükség, amivel elérhető, hogy a folyadék ne terüljön szét és minél kisebb foltban száradjon be; ekkor várható ugyanis, hogy viszonylag vastag rétegben kristályosodik ki az oldott anyag. Ezt a célt kétféle módszerrel igyekeztem elérni: *i)* a hordozó felületének hidrofobizálásával és *ii)* a hordozóban mélyedések kialakításával. Az üveg és polimetilmetakrilát felületének hidrofobizálását szilanizáló oldattal végeztem, melyet egy vékony rétegben felvittem a hordozó felületére, majd hagytam azt megszáradni. A teljes száradás után cseppentettem fel a folyadékokat (μL tartomány). A cseppek nem terültek szét és így kiindulási átmérőjük azonos térfogatnál jóval kisebb volt (kb. 2,5 mm), mint a hidrofil felület esetében (kb. 8,5 mm).

Az egyenletes felületi borítottság kialakítása érdekében kipróbált másik elképzelésünk a mintaoldal cseppjeinek befogadására alkalmas mélyedésekkel ellátott hordozók kialakítása volt. A mélyedések kialakításánál a következő szempontokat tartottam fontosnak:

- A mélyedés alakjának a megmunkálás szerszámaira való tekintettel és a felülről történő fénygyűjtés igényei miatt praktikusán közel félgömbszerűnek kell lennie. Mivel több kísérletnél mindössze 1 mm vastag mikroszkóp tárgylemezeket alkalmaztam hordozóként, ezért a félgömb sugara legfeljebb kb. 0,5 mm lehetett.
- A mélyedés térfogatának elegendőnek kell lennie egy pontosan kimérhető (nem túl kis térfogatú) oldatminta csepp megtartásához a száradás idejére (a csepp a mélyedésből felfelé kidudorodhat, de nem folyhat szét). A mélyedés alakja, a hordozó nedvesedési tulajdonságainak és a felületi feszültség függvényében ez különböző térfogatot jelenthet, de úgy találtam, hogy vizes oldatoknál 0,5-1 μL térfogat megfelelő, ami jól illeszkedik a fent említett, 0,5 mm sugarú félgömb alaknak is (egy ilyen félgömb térfogata 0,26 μL)

- Mivel az oldat beszáradásakor az oldott anyag apró kristályai válnak ki, amelyek elhelyezkedése nem teljesen egyenletes (lásd 33. ábra), ezért a megbízható analitikai jel érdekében célszerű, ha ezeket (vagyis a mélyedés átmérőjét) minél nagyobb részben lefedi a lézernyaláb fókuszfoltja. A fókuszfolt átmérőjét az itt használt hordozók anyagában 300-500 μm -nek mértem. Ez az adat viszonylag jól illeszkedik egy 1 mm átmérőjű mélyedéshez, figyelembevéve azt is, hogy a pozicionálás pontossága (főként terepi méréseknél) nem jobb kb. 500 μm -nél.
- A mélyedések egymástól mért távolsága több (pl. 5) mm kell legyen, hogy semmiképpen ne fordulhasson elő keresztzennyezés a minták között a mérés során.
- A hordozó anyaga kellően tiszta (egyszerű összetételű) kell legyen, vonalszegény spektrumot adjon és lehetőleg nagy fényelnyelése legyen a lézer emissziós hullámhosszán. A mélyedésben felvett LIBS spektrum ugyanis részben a hordozó anyagától származó spektrumvonalakat is tartalmazni fogja, ami spektrális zavaró hatást eredményez (az irodalomban van ugyan olyan közlemény is, amely a hordozó spektrumvonalainak belső standardként való alkalmazását javasolja [197], azonban ez nem tűnik megbízható megoldásnak). A hordozónak ezen kívül olcsónak és könnyen megmunkálhatónak kell lennie; így esett a választásom a poli(metilmetakrilát), üveg és cinklemez hordozókra.



33. ábra: Az üveg hordozóban fúróval kialakított, közel félgömbszerű mélyedésekbe cseppentett, majd megszárított oldatok által létrehozott, inhomogén kristályosodási mintázat. Az oldatok térfogata és koncentrációja azonos volt. A felülnézeti fénymikroszkópos képeken látható mélyedések átmérője 1 mm.

A fúróval kialakított mélyedés felszíne mikroszkopikus léptékben durva, ami elsősorban az apró, különálló kristályok képződésének kedvez. A 33. ábrán jól látható, hogy a mélyedésekben képződő kristályok eloszlása nem homogén. Ez azt jelenti, hogy a fókuszfolt méretének a lehető legjobban ki kell tölteni a mélyedést, hogy jó ismételtelőségű jeleket kaphassunk. A kísérletek során ezért nagyon fontos volt a pontos, minden mélyedés esetében azonos helyre történő fókuszálás (célszerűen a mélyedés

legmélyebb pontjába), amihez elengedhetetlen volt egy HeNe célzólézer használata. A kiváló kristályréteg vastagsága annál nagyobb, minél nagyobb az oldat koncentrációja és minél kisebb a mélyedés „alapterülete”. Kis koncentrációk esetében így a lézer főleg a hordozó anyagát fogja ablálni. Ez azzal jár, hogy bizonyos rétegvastagság felett a LIBS jel már nem a mélyedésben található összes anyagmennyiséggel lesz arányos. A mikroszkópos megfigyelések azt is felfedték, hogy a mélyedésben a vizsgált elem jele ismételt lövések során is kimutatható volt, vagyis nem minden minta párologt el, illetve az abláció hatására a minta egy részlete beleolvadt, belediffundált a hordozó anyagába.

A már korábban bemutatott zárt mintakamra (31. ábra) a nem porózus hordozók alkalmazásakor nem volt megfelelő, emiatt egy másik cella kialakítására volt szükség (34. ábra).



34. ábra: A zárt rendszert igénylő kísérletek számára, a szilárd hordozóban kialakított mélyedéseket tartalmazó lemezt befogadni képes mintakamra.

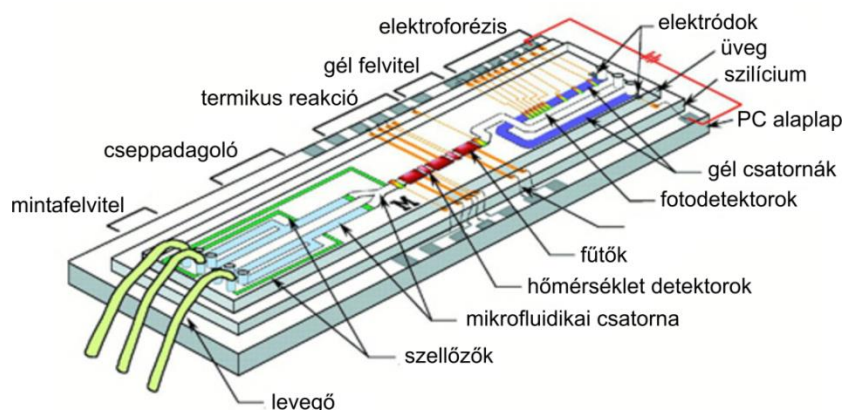
A korábbi szempontoknak megfelelően ez a kamra is teljesen lezárható a sarkokon elhelyezett csavarok segítségével, a kvarc ablakok (mikroszkóp tárgylemezek) könnyen cserélhetők és a gázöblítés is lehetséges. A két ablaknak köszönhetően a megfigyelés két irányból (oldalról és felülről) is történhet. Ezt a mérőcellát sikeresen alkalmaztam cézium kimutatására biológiai mátrixokban, amelyről egy későbbi fejezetben részletesen lesz szó [110].

A vizsgált mintaprezentációs módok közül a későbbi kísérleteim során a filterrel történő felitatást majd az azt követő beszárítást, illetve a hordozóban kialakított mélyedésbe történő folyadék beszárítást alkalmaztam.

6.2. PDMS mikrofluidikai csatornák alkalmazhatóságának vizsgálata

Az analitikában egy új, egyre inkább kutatott irányzat a mikrofluidikai eszközök alkalmazása különböző mintaelőkészítési, sőt a teljes analitikai mérési feladat megvalósítására. Az olcsó polimer alapanyagokból kialakított ún. lab-on-a-chip (LOC) rendszerek használata igen előnyös, mivel minimális térfogatú minta és reagens mennyiséget igényelnek (nL- μ L) és csak ezzel összemérhető mennyiségű hulladékot

generálnak, a rövid folyadékutak miatt pedig az analízis gyors és nagymértékben automatizálható. Ezek a rendszerek elvi lehetőséget kínálnak a zárt csatornában való munkára is, ami veszélyes minták mérése esetén kívánatos jellemző. A legtöbb esetben elválasztástechnikai vagy spektrofotometriai célokra fejlesztenek LOC rendszereket az irodalomban [198, 199], mivel ezekben az esetekben a detektálás könnyen megoldható például száloptikás eszközökkel Z-cellákban és jól használhatók az áramlásos rendszerű automata analizátorokkal kapcsolatban az irodalomban évtizedek alatt felgyülemlett ismeretek is [200]. Elemanalitikai célokra sokkal ritkábban alkalmazzák a mikrofluidikai rendszereket, mivel a magas hőmérsékletű atomforrások miniatürizálása és integrálása a chip-ekbe nem egyszerű feladat. Mindazonáltal akad az irodalomban már néhány sikeres próbálkozás mikroplazmák keltésére és azok atomemissziós spektroszkópiái [201, 202] alkalmazására vagy azokban diódalézerrel kivitelezett atomabszorpciós (DLAAS) [203, 204] mérések megvalósítására [205].



35. ábra: A DNS analízisre alkalmazható nanoliter mintatérfogatú LOC rendszer [206].

Olyan mikrofluidikai rendszereket az irodalomban azonban eddig még nem írtak le, amelyekben LIBS detektálást alkalmaztak volna. Az egyetlen közlemény, ami hasonlóval próbálkozott, az Godwal és társainak kísérletsorozata volt [207], amelyben egy mikrofluidikai eszközt hoztak létre porlasztási célra és a generált aeroszol cseppet vizsgálták LIBS spektrometriával.

A kapcsolat előnye a LIBS oldaláról a folyadékok kis térfogatban, automatizált módon történő mintaelőkészítésének lehetősége lenne, míg a mikrofluidikát jól kiegészítheti egy olyan sokoldalú, robusztus, egyszerűen kezelhető és érzékeny atomspektrometriás detektor, mint a LIBS spektrometria. Sikeres megvalósítás esetén a LOC-LIBS rendszerek jól alkalmazhatók lennének a terepen is.

Az elmondottak miatt kutatásaim egy jelentős részében foglalkoztam a LOC-LIBS megvalósítás kísérleti lehetőségeinek kimunkálásával. A gyakorlat számára olcsó polimerből, például poli(dimetil-sziloxánból) (PDMS) készült chip-ek jöhetnek leginkább

szóba a LOC-LIBS rendszerek kialakítására, azonban a PDMS polimer lézer ablációs jellemzőire vonatkozóan az irodalomban nem lelhető fel információ, ezért az analitikai kísérletek előtt ezzel a kérdéssel is foglalkoznom kellett.

6.2.1. Mikrofluidikai rendszerek készítése

A kísérletek során alkalmazott mikrofluidikai rendszereket a Debreceni Egyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszékén, Dr. Gáspár Attila kutatócsoportjával együttműködésben állítottuk elő. Az eljárás alapjait („soft lithography”) Whitesides és társai írták le először közleményükben [208]. A mikrofluidikai elrendezések tervezését AutoCAD számítógépes szoftverrel (AutoCAD 2013, Autodesk Inc.) végeztük és a mintázatok nagyfelbontású nyomtatóval (3600 dpi, Képpont Kft.) egy átlátszó fóliára nyomtattuk, így kapva meg a fotolitográfiás maszkot. A fotolitográfiás maszk segítségével készítettük el az öntőformát, melynek első lépéseként a negatív típusú fényérzékeny anyagból (SU-8 2025) egy 35 μm vastagságú réteget hoztunk létre spin coater segítségével egy alaposan megtisztított szilíciumlap felszínén. A szilíciumlap száradása után a fotolitográfiás maszkon keresztül sugároztuk be UV fénnel (365 nm). A kész öntőforma tisztítás után további szárításnak lett alávetve, majd erre lett ráöntve a polimer alapanyaga elkeverve a térhálósító adalékkal (Sylgard 184, Dow Corning). Száradás és megkeményedés után az öntőformáról eltávolítható a PDMS blokk (2-3 mm vastagság), amely néhány 10 μm mély árkokat tartalmaz a mikrofluidikai csatornák helyén. Ezeket a blokkokat egy üveglapra (általában mikroszkóp tárgylemez) kötöttük oxigénplazma segítségével, így kialakítva a zárt mikrofluidikai csatornákat. A LIBS kísérletek céljára kialakított mintázat általában egyszerű, párhuzamos, egyenes csatorna szakaszokból állt (1-2 cm hosszúság, 100-500 μm szélesség).

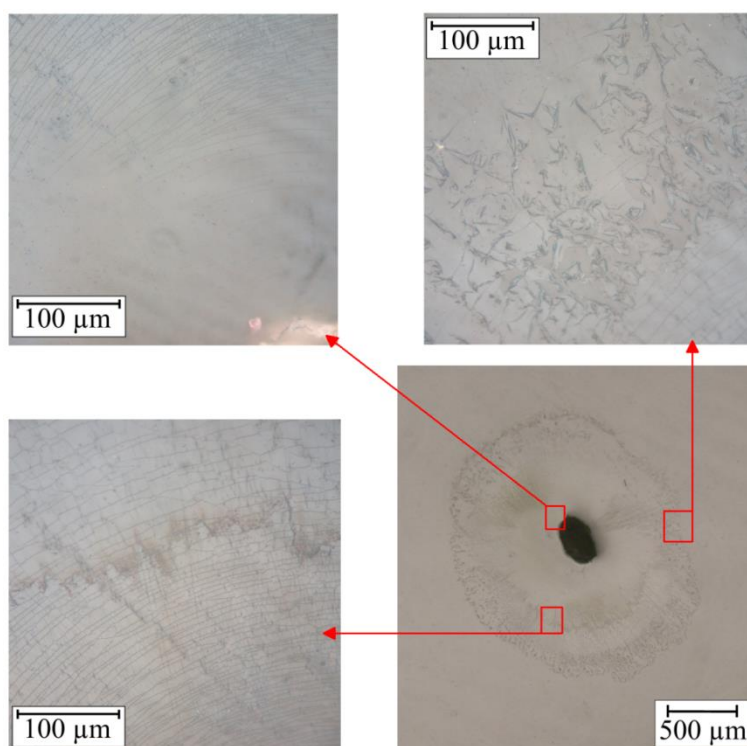
6.2.2. A PDMS polimer lézer ablációs viselkedésének tanulmányozása

A mikrofluidikai csatornában történő detektáláshoz elengedhetetlen a PDMS lézer abláció hatására bekövetkező változásainak ismerete, ezért először szisztematikus vizsgálatokat végeztem ennek a viselkedésnek a felderítésére.

Ebben az alkalmazásban fontos tulajdonság az anyag optikai átláthatósága, vagyis a polimernek nem szabad erősen abszorbeálnia sem a lézerfényt, sem a plazma emisszióját. Az általános LIBS rendszerek Nd:YAG lézert alkalmaznak 1064 vagy 532 nm hullámhosszakon. Az atomemissziós spektroszkópia miatt a polimer anyagának jó transzmisszióval kell rendelkeznie a 200-800 nm-es tartományban is. A PDMS általánosan elegendő tesz ezen optikai kritériumoknak, transzmittanciája 300-1100 nm-es tartományban közel azonos (~80-90%). A PDMS előállításához használt Sylgard 184 alapanyag tartalmaz szennyezésképpen szilika nanorészecskéket is, amelyek fényszórást okozhatnak.

Ezek a részecskék, a buborékok és a megkötött por jelentősen csökkenthetik az anyag tanszmisszióját, emiatt a chip előállítása során figyelni kell a gázmentesítésre, és tiszta környezetben kell dolgozni.

A PDMS lézer ablációs viselkedését szisztematikusan vizsgáltam, mely vizsgálatok során változtattam a lézerfény hullámhosszát (1064, 532 nm), a lézer impulzusenergiáját és az impulzusok számát („E” rendszer). Az impulzusok számának hatását két időintervallumban vizsgáltam: egyszer amikor az impulzuskövetési idő a hosszú (s) és egyszer amikor a rövid (μ s) időtartományba esett. A hosszú impulzuskövetési idő tipikusan az SP-LIBS-re jellemző („E” rendszer), a rövid pedig az MP-LIBS-re („C” rendszer). Minden kísérlet esetében 2-3 mm vastag PDMS anyagokat vizsgáltam. A lézer ablációs kísérletek során a bekövetkező roncsolódásokat optikai mikroszkóppal, kontakt profilometriával és FT-IR spektroszkópiával dokumentáltam. Az alábbiakban röviden összegzem megfigyeléseimet a ns hosszúságú, letörési küszöb feletti teljesítménysűrűségű, a felületre fókuszált lézerimpulzusok által a PDMS anyagban okozott sérülésekre vonatkozóan. További eredményeket a [209, 210] közleményekben írtam le.



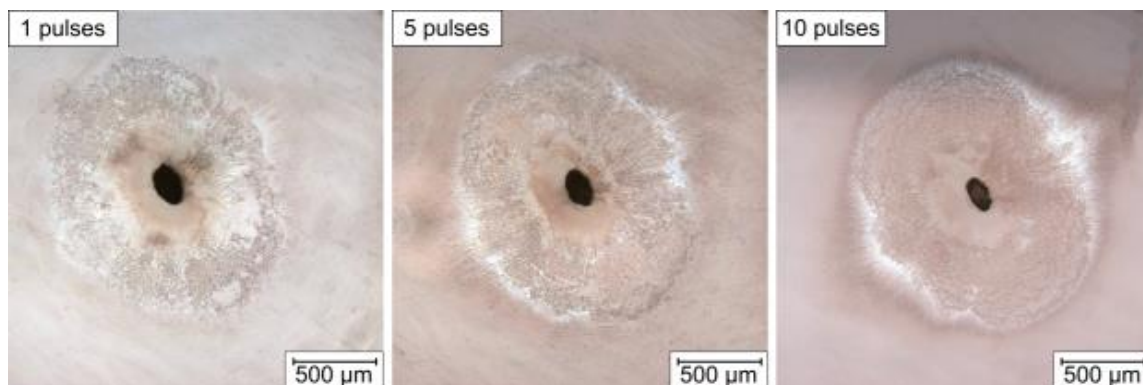
36. ábra: A lézer által ablált PDMS (egy impulzus, 1064 nm, 90 mJ impulzus energia) optikai mikroszkópos képe, a behatás oldaláról nézve. A beillesztett képek a szövegben részletezett különböző zónák (A, B és C) mintázatait mutatják.

Látható, hogy a sérült terület periodikus, gyűrűszerű mintázatot mutat. A károsodás következtében kialakuló mintázatban a következő jellegzetes részeket azonosítottam optikai mikroszkóppal (a leírás középről kezdődik és kifelé halad):

- *ablációs nyílás*: a lézersugár bemenete, egy kúp alakú nyílás. Az alakja és a mérete is hasonló a lézersugár keresztmetszeti profiljával, emiatt elliptikus, mintegy 200 x 300 μm méretű.
- *A zóna*: egy koncentrikus gyűrű jól megfigyelhető határokkal. Görbült íves mintázatokat tartalmaz (repedések), melyek egy statikus hullámfronthoz hasonlóan rendezettek. Ennek a gyűrűnek a szélessége 300 μm körüli az 532 nm-es, és 50-100 μm az 1064 nm-es lézerfény esetében.
- *B zóna*: ez egy bármilyen sérülés kis jelét mutató egyenletes gyűrű az A zóna körül. Szélessége mintegy 200-300 μm .
- *C zóna*: egy intenzív sérülést tartalmazó rész, megjelenésben hasonlít a sűrű fodrokra vagy az üveges törésre. Relatíve jól definiált határvonallal rendelkezik, hasonlóan az A zónához, de a külső határa diffúz és törésvonalakat tartalmaz, melyek nagyjából radiálisan helyezkednek el. Ennek a résznek a szélessége mintegy 300-500 μm .

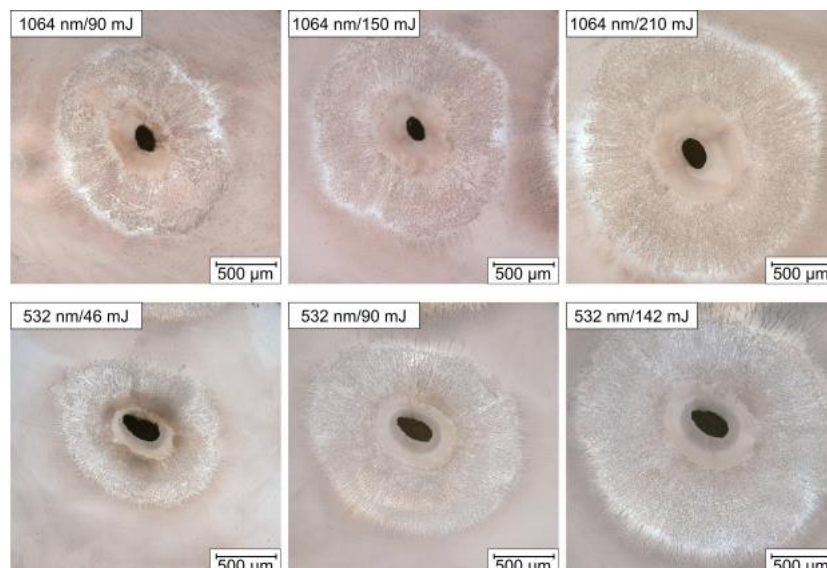
A teljes, kör alakú roncsolt terület becsült átmérője, melyet optikai mikroszkóp alatt mértem le, 1000-3000 μm az alkalmazott ablációs paraméterektől függően (impulzusenergia, lövésszám, hullámhossz).

Megvizsgáltam az ismételt impulzusok (3, 5, 10 impulzus) hatását is (37. ábra). Az ismétlési frekvenciát 1 Hz alatt tartottam, a mintát nem mozdítottam el, így ugyanabba a pontba érkezett az összes impulzus. A fent megfigyelt mintázatokat tudtam azonosítani ebben az esetben is, de a sérülések mértéke fokozódott, több törésvonal jelent meg. A teljes érintett terület nagysága jelentős mértékben nőtt, amikor az alkalmazott impulzusok számát felemeltem háromra, azonban az impulzusszám további növelésének hatására nem következett be további jelentős mértékű területnövekedés. A sérült területen belül a *C zóna* szélessége jelentősen megnőtt és a törések száma (és kis töredékek száma) ebben a régióban szintén jelentősen nagyobb lett, azonban az ablációs nyílás mérete gyakorlatilag nem változott.



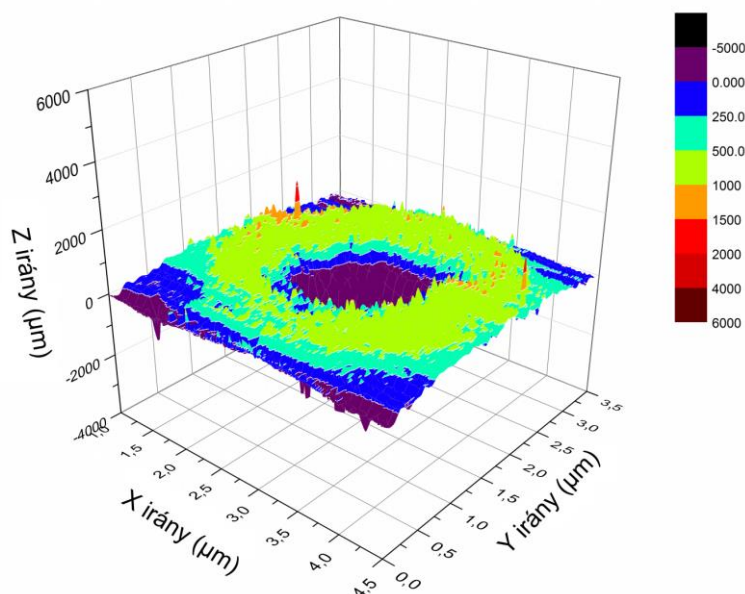
37. ábra: Optikai mikroszkópos kép a PDMS anyagában okozott sérülésekről 1, 5 és 10 ismételt lézer impulzus esetében. (1064 nm, 90 mJ impulzus energia).

Megvizsgáltam a lézer hullámhosszának és az impulzus energiájának hatását is. 1064 és 532 nm-es hullámhosszon végeztem el a kísérleteket, hiszen ezeken a hullámhosszokon a PDMS transzmittanciája magas, ami a csatornában történő LIBS detektálás szempontjából elengedhetetlen. Az alkalmazott impulzusenergiákat hullámhossztól függően változtattam a 46-211 mJ tartományban, ami nagyjából megfelel a tipikus LIBS tartománynak (néhány tíz mJ). Ügyeltem arra, hogy úgy válasszam meg az energiákat, hogy azok összehasonlíthatók legyenek a két különböző hullámhossz esetében is. A 38. ábrán azok a mikroszkópos képek lettek feltüntetve, melyek a fő eseteket mutatják be (minden kép öt-öt lézerimpulzus általi károsodást ábrázol a változások jobb megfigyelhetősége érdekében). Látható, hogy egyazon impulzus energiák mellett mind az ablációs nyílás, mind az érintett terület átmérője nagyobb az 532 nm-es hullámhossz alkalmazása esetében. További jelentős különbség a hullámhossz függvényében, hogy 532 nm-es lézerfény esetében az *A zóna* szélessége és a mintázat intenzitása is jelentősebb. Az impulzus energia növelésével közel lineárisan változik az érintett terület nagysága mindkét alkalmazott hullámhossz esetében. Az impulzusenergia növelésével továbbá az érintett terület szimmetriája is változik, elliptikusról kör alakúra, azonban az ablációs nyílás alakja és mérete változatlan marad.



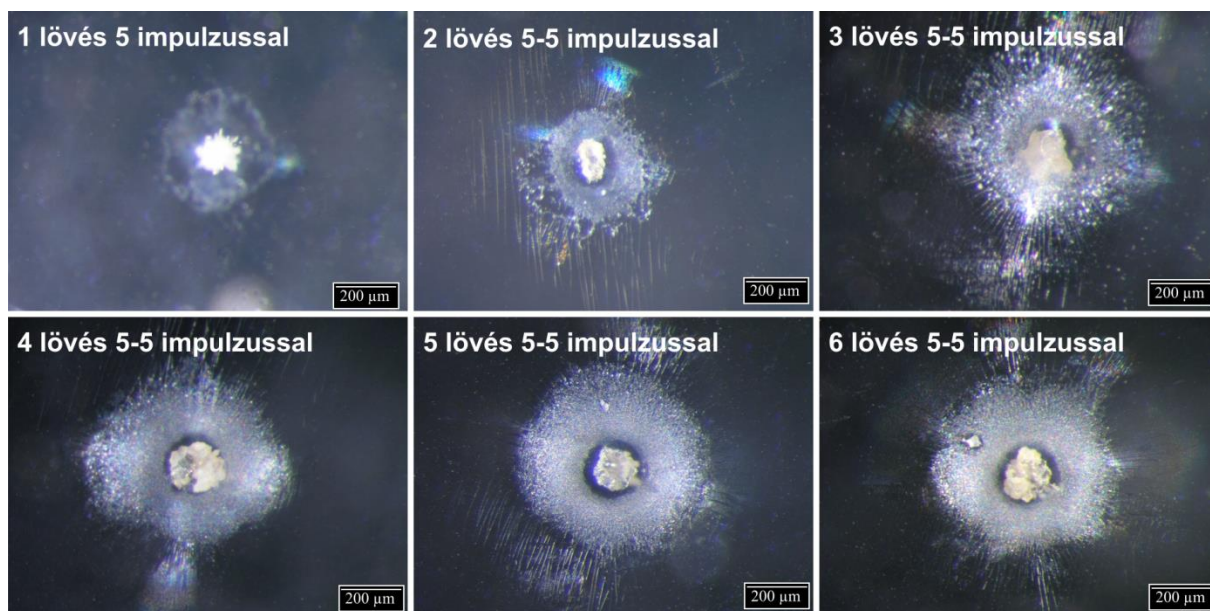
38. ábra: Optikai mikroszkópos felvételek öt impulzus, két hullámhossz és különböző impulzusenergia esetében.

Kontakt profilometriás méréseket azért végeztem, hogy felderítsem, vajon a roncsolódás csak síkban kiterjedt, vagy a sérülések miatt a síkból kiemelkedő alakzatok is képződnek. A kontakt profilometriás képek (39. ábra) rámutattak, hogy az A és C zóna területein kitüremkedés, anyagtorlódás található, amely Z-irányú kiterjedése az alkalmazott lézerimpulzusok számának növelésével növekedett. Tíz impulzus után ezek a kitüremkedések elérték az 1000-1200 μm magasságot is.



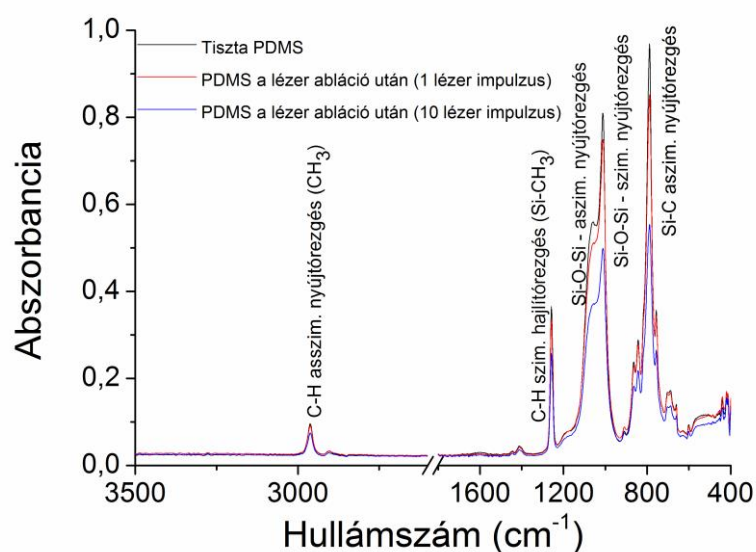
39. ábra: A PDMS felszínének 3D rekonstrukciója kontakt profilometriával (10 impulzus, 532 nm, 90 mJ impulzus energia).

A LIBS technikában gyakran alkalmaznak két vagy több impulzust az analitikai teljesítmény növelése érdekében, és a kettős lézerimpulzusok alkalmazása napjainkra általános megoldássá vált folyadékminták LIBS vizsgálatára is. Ebből az okból kifolyólag én is megvizsgáltam a PDMS lézer ablációs viselkedését impulzussorozat hatására (40. ábra). Mind a mintázat, mind a tendenciák nagyon hasonlóak voltak az egy impulzus által okozottakéhoz annak ellenére, hogy a LIP kondíciók eléggé különböznek (a plazma hőmérséklete MP-LIBS esetben jelentősen magasabb, és a nyomásbeli körülmények is különbözőek a sorozatos lökeshullámok miatt). A 40. ábrán látható roncsolódások kiterjedése azért kisebb (400-1000 μm) mint az előzőekben bemutatottak, mert ezekben a kísérletekben a „C” jelű MP-LIBS rendszert alkalmaztam, ennek maximális impulzus energiája mindössze 10 mJ volt. A kísérletek során 5 impulzusból álló sorozatokkal dolgoztam és azt is megvizsgáltam, hogy hogyan változik a roncsolódás az impulzussorozatok számának növelésével. Megállapítottam, hogy az ablációs mintázatokban itt is a körszimmetria dominál, különösen azokban az esetekben, mikor az alkalmazott impulzussorozatok száma alacsonyabb. A körszimmetria mellett magasabb rendű tengelyszimmetria is megjelenik a nagyobb impulzus sorozatszámok esetében. Mint az egyimpulzusos esetről, itt is csak egy adott határig növekszik a roncsolt terület nagysága az impulzussorozatok számának növelésével, ezekben az esetekben is egyre több törésvonal jelent meg. Az impulzussorozatok számának növelésével a C zóna szélessége és a töredezettség mértéke is növekszik.



40. ábra: Optikai mikroszkópos felvételek az impulzussorozat által roncsolt PDMS anyagáról (hat impulzussorozat, mely sorozatok egyenként öt-öt impulzust tartalmaznak, 10 mJ impulzus energia, 1064 nm, 20 μs impulzuskövetési idő).

A kémiai változások kísérleti vizsgálata Fourier transzformációs-infravörös spektroszkópiával (FT-IR) történt. Az FT-IR mérések során igyekeztem az ablációs nyíláshoz minél közelebb mérni. A PDMS előállításának és minőségének ismételhetőségét is teszteltem. Három különböző öntésből származó PDMS öt-öt különböző helyén felvett IR spektruma alapján elmondható, hogy az ismételhetőség nagyon jó, a felvett spektrumokban nem volt látható érdemi különbség. Hat mintát vizsgáltam: 532/1064 nm, 150 mJ, valamint 1, 5 és 10 ismétlés, ahol az ismétlési frekvencia <1 Hz volt. Az IR spektrumban bekövetkező változások hasonlóak voltak mindkét hullámhossz esetében. A felvett spektrumokon megfigyelhető változások lényegi részét a 41. ábra illusztrálja. Azon karakterisztikus sávok intenzitása, melyek a PDMS szerkezetéhez köthetők (Si-C, Si-O-Si és CH₃) [211], csökkennek a lézerimpulzusok számának növelésével. Szerkezeti változást jelez az a tény, hogy az 1062 és 1012 cm⁻¹ sávok intenzitás arányai (aszimmetrikus és szimmetrikus Si-O-Si nyújtórezgés) megváltoznak. Ezek a megállapítások hasonlóak azokhoz, amiket Stankova és munkatársai figyeltek meg PDMS fs-os lézer megmunkálása során [212].



41. ábra: A PDMS anyagának FT-IR spektrumában lézer abláció hatására bekövetkező változások (a lézerimpulzus hullámhossza 532 nm, energiája 150 mJ volt).

A PDMS anyagában bekövetkező változások ComSol Multiphysics számítógépes szimulációját is elvégeztük [209, 210]. A fentebb ismertett kísérleti és a szimulációs eredmények alapján a következő áttekintő leírás adható a PDMS anyagában bekövetkező termikus, mechanikus és fotonindukált folyamatokra vonatkozóan.

A lézer indukált plazma olyan tranzien্স jelenség, mely élettartama 1-100 µs. Az LIP plazma hőmérséklete meghaladja a 10000 K értéket; ez nyilvánvalóan

robbanásszerűen elpárologtatja a polimer anyagát, aminek az olvadáspontja mindössze 600 K körüli érték. A LIBS plazma egy pontszerű termikus, nyomás és foton forrás lesz és hatással lesz a környező polimerre, mert *i)* a mechanikus és nyomás hullám (lökéshullám) a gyorsan táguló gőzök miatt kifelé kezd terjedni az összenyomható anyagon keresztül, *ii)* a plazma elkezd melegíteni a polimert, és *iii)* a magas fotonfluxus elkezd besugározni az anyagot. A lökéshullám terjedése periodikus és nagy nyomást, feszültséget fog eredményezni a polimer anyagában. A nyomás csúcspontjának a helyén az elasztikus PDMS felfelé fog torlódni, így próbálva meg kitérni a nyomó- és nyíróerők elől. A rugalmas anyag végül engedni fog a feszültségnek és eltörik, a polimer anyagában egy állandó kiemelkedés fog kialakulni (*C zóna*). A törések részben visszaverik és szórják a nyomáshullámokat, különösen az ismételt lézerimpulzusok esetében, emiatt egyre több törés fog kialakulni a zónában; ez okozza a *C zóna* kiszélesedését az impulzusszám növekedésével.

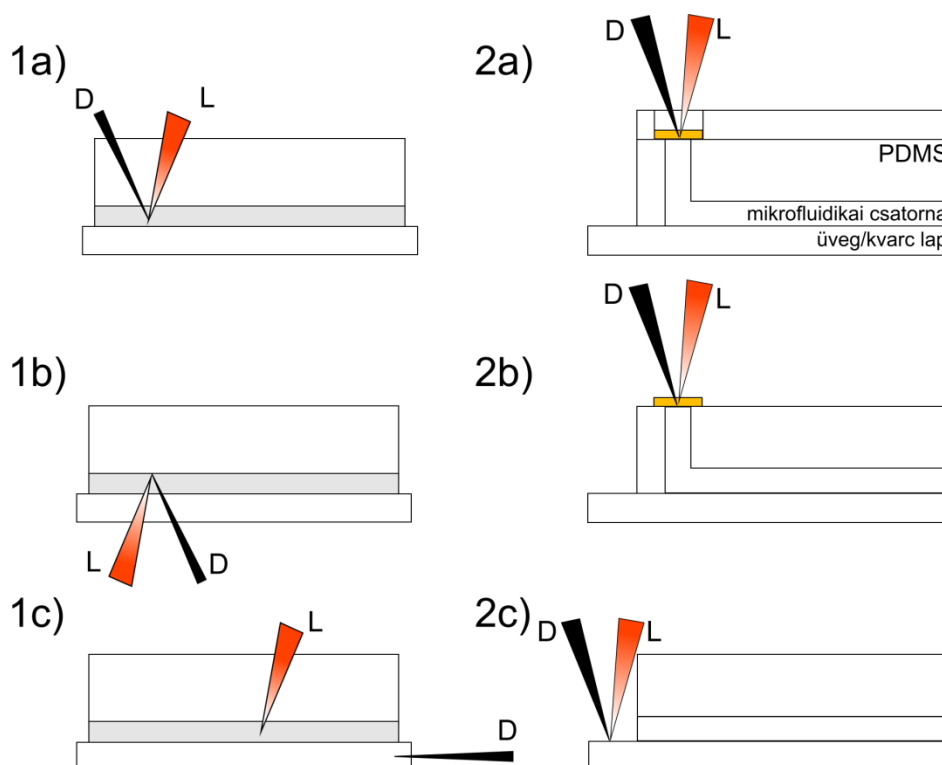
A szimulációk megmutatták, hogy a nyomás által kiváltott lökéshullám mintázata periodikus, hanyatló és gyűrű alakú, ezért valószínűleg a lökéshullám a felelős a fodrozódó, folyadékszerű mintázatért, ami feltűnik a sérült terület külső részén az alacsonyabb lézer impulzusenergiáknál. Az is lehetséges, hogy a polimer keverék komponensei (pl. a PDMS, a visszamaradt monomer és a térhálósító) megemelt nyomáson kevésbé fognak egymásban elegyedni, így különböző fázisokba szeparálódnak; ezek a termodinamikai hatások [213] hozzájárulhatnak a fodrozódó mintázat kialakulásához. A PDMS tömbi részének melegítése a lézer abláció során a nyomáshullám által kiváltott tágulási munka és a hővezetés miatt következik be. A hővezetés folyamata relatíve lassú, mert a PDMS jó szigetelő. A plazmából származó folytonos sugárzás főképp az UV és látható tartományba esik a plazma magas csúcshőmérséklete és gyors lehűlése miatt, ezért a fotonoknak csak egy kis része van 1100 nm felett, ahol a PDMS fényabszorpciója hatékony. Ennek eredményeképp a polimert érő termikus hatások időben lemaradnak a nyomás és foton indukált folyamatok mögött. A lézer behatás után 1 ms-mal a hőmérséklet a fókuszponttól pár tíz μm -re teljesen lecsökken, míg a felszíni nyomás pár száz mikronos távolságot tesz meg pár μs alatt. 1 ms után, a hő által érintett terület mindössze $\sim 30 \mu\text{m}$ széles és a hőmérséklet 300 K alá esik (a polimer nem olvad meg) és 50 μm feletti távolságra a forró ponttól nincs hőmérséklet emelkedés.

Összefoglalva a lézer ablációs kísérletek megfigyeléseit elmondható, hogy LIBS detektálás PDMS anyagú mikrofluidikai csatornában közvetlenül akkor lehetséges, ha az alkalmazott lézer impulzusok számát alacsonyan tartjuk (1-2 impulzus vagy pár impulzust tartalmazó impulzussorozat) és az impulzusenergia nem nagyobb 90 mJ-nál. Azon kondíciók esetében, melyek meghaladják ezeket a határértékeket, a polimer anyagát annyira átlátszatlanná teszik, hogy a PDMS-en keresztül történő optikai megfigyelés lehetetlenné válik. A lézer által roncsolt terület nagysága nem engedi a sűrű mikrofluidikai mintázat kialakítását sem, a párhuzamos csatornákat minimum 3-5 mm távolságra kell

elhelyezni egymástól. A mikrofluidikai csatorna szélességét szintén növelni kell, minimum az ablációs nyílás átmérőjének megfelelő értékre [209].

6.2.3. A lehetséges LIBS detektálási opciók vizsgálata

A mikrofluidikai rendszerek LIBS detektálással való illesztése céljából számos gyakorlati lehetőséget megvizsgáltam. A kipróbált elrendezések két nagy csoportba sorolhatók. A csatornában történő („in-channel”) detektálás esetében az általános LOC rendszerekhez hasonlóan a vizsgálandó folyadék a mikrofluidikai csatornában áramlik és a vizsgálat közvetlenül a csatornafalon keresztül vagy egy detektálási ablakon keresztül történhet. A másik alapvető lehetőség a mikrofluidikai rendszeren kívül, egy kifolyó nyílásban („in-port”) történő elemzés. Mindkét módozat esetén további esetek lehetségesek az optikai megfigyelés iránya, illetve a fénygyűjtés módja szerint. Hat lehetséges megoldást mutatok be a 42. ábrán. Kísérleti eredményeim alapján ezek főbb tulajdonságait az alábbiakban ismertetem.



42. ábra: Az LOC-LIBS csatolás optikai lehetőségei. *L* a lézernyaláb, *D* a detektált fény. Csatornán belüli detektálási lehetőségek: 1a) PDMS felől, 1b) hordozó felől, 1c) hordozó felőli hullámvezetéssel. Portban történő detektálási lehetőségek: 2d) egy függőleges portban, 2e) a PDMS felszínén, 2f) hordozón kialakított mélyedésben.

A csatornán belüli („in-channel”) LIBS detektálás azt jelenti, hogy a LIP plazma közvetlenül a mikrofluidikai csatornán belül keletkezik. Az egyik fő előnye ennek a megoldásnak, hogy a mikrofluidikai csatorna zárt rendszernek tekinthető, ezáltal kémiai és/vagy biológiai veszélyes folyadékok vizsgálata is lehetséges (amennyiben a lézer abláció során is zárt marad a csatorna). Feltételezve, hogy a PDMS anyagában kialakított mikrofluidikai csatornákat egy üveg vagy kvarc tárgylemez (szilika hordozó) határolja, három alternatív mód kínálkozik a detektálásra.

A PDMS oldal felőli detektálás megvalósul, ha a lézerfényt a PDMS anyagán keresztül, a mikrofluidikai csatornába fókuszáljuk és az emittált fényt gyűjtését is ugyanazon az oldalon keresztül végezzük (42. ábra, 1a). Ennek az elrendezésnek a hatékony kivitelezése a legnehezebb optikailag, hiszen a mikrop plazmát pár tíz μm pontossággal a csatornában kell kelteni. Ezt a PDMS polimer kis tökéletlenségei, a csatorna görbült felülete és az abláció okozta roncsolódás mind nehezítik. Az optikai körülmények ismételhetségét tovább rontja, hogy a PDMS felszíne általában nem sík és a réteg vastagsága is változik kis mértékben, minek következtében a lencse-mikrofluidikai csatorna távolság is változik.

A hátoldali detektálás esetében mind a gerjesztő lézersugár, mind az emittált fényt gyűjtése a szilika hordozó lemez felőli oldalon történik (42. ábra, 1b). Ebben az esetben a fókuszálás és a fénygyűjtés is egyszerűbb és reprodukálhatóbb, illetve a PDMS degradációja sincs komoly hatással a mérésre. Ebben az esetben a hordozó anyagának minősége nagyon fontos, hiszen roncsolódása minimálisnak és transzmissziójának maximálisnak kell lennie. Ilyenkor az ömlesztett szilika hordozó alkalmazása optimális.

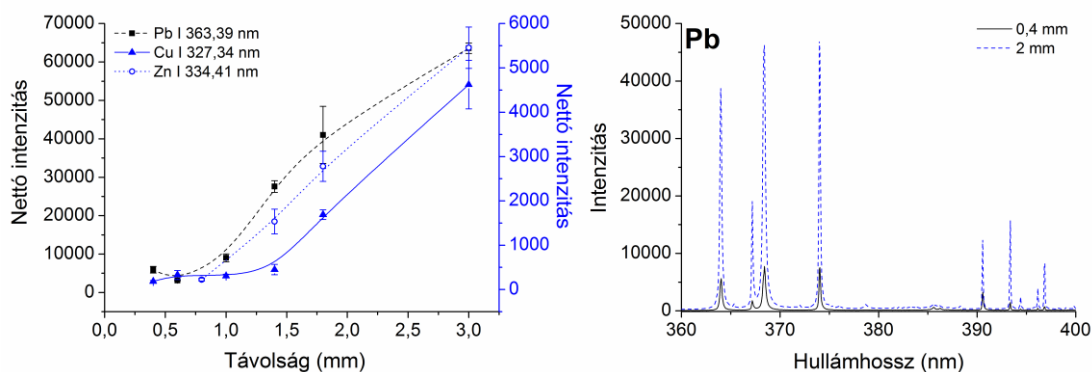
A harmadik lehetőség a hordozó lemez felőli, hullámvezetéssel végzett detektálás (42. ábra, 1c), ami különbözik az előző két módszertől abban, hogy a gerjesztés és a fénygyűjtés két különböző oldalon történik, a fénygyűjtés az hordozó oldalán, a gerjesztés pedig a PDMS felől. Ez az elrendezés olyan hordozó alkalmazását igényli, melynek fénytörése a vizsgált hullámhosszon jelentősen nagyobb, mint a PDMS-é ($n \sim 1,4$), annak érdekében, hogy a plazma emisszióknak minél nagyobb része a belső reflexiók révén a hordozó lemezben haladjon tovább, a detektor felé. Ezen megfontolások alapján az ólomüveg (flintüveg) vagy káliumüveg (koronaüveg) ($n=1,5-1,75$) anyag jó választás lehet. A hatékony fénygyűjtés érdekében a hordozó lemez peremeit elő kell készíteni úgy, hogy a PDMS-hez ragasztás után egy tükörszerű felületet kapjon (pl. ezüst leválasztása Tollens-próbával). Ezután a tükörszerű réteget egy pontban megbontva a peremen, a fényt ezen a ponton keresztül ki lehet vezetni és például egy száloptikába csatolni. Ennek az elrendezésnek az előnye a detektálás szempontjából, hogy sokkal nagyobb térszög alatt tudja gyűjteni az emittált fényt, ami elvben jobb érzékenységet eredményez. A hátránya, hogy azon üvegek száma, melyek nagy törésmutatóval rendelkeznek, reális áron szerezhetők be, az UV fényt is átengedik és jól rögzíthetők a PDMS-hez, nagyon limitált. A koronaüvegek jobb transzmisszióval rendelkeznek a NUV tartományban, mint az

ólomüvegek, azonban ezek az üvegek ugyanúgy, mint a jól ismert BK7-es üvegek, csak a 350 nm alatti tartományban használhatók.

A mikrofluidikai csatornában történő detektálás mindhárom módszere esetében egyaránt fontos a PDMS polimer és a hordozó szilika lemez közötti tapadás (kötés) erőssége, melynek elég erősnek kell lennie ahhoz, hogy elviselje a magas hőmérsékletet és nyomást, amit a mikroplazma kialakulása vált ki a csatornában. A szükséges kötése erősség jóval nagyobb, mint amit például az LOC elválasztástechnikai alkalmazások igényelnek (kb. 1-3 bar nyomás) [214]. Tapasztalataim azt mutatják, hogy ilyen mértékű kötést (a szokásos oxigénplazmás kezelés révén), nehéz reprodukálhatóan elérni; a csatornák a LIBS kísérletek során a legtöbb esetben elváltak a hordozó lemeztől.

Egy további közös tényező ezekben az „in-channel” detektálási elrendezésekben az, hogy a lézer indukált plazma egy szűk térben keletkezik. Az ún. „plasma confinement” a LIBS irodalomban leírt jelenség, amelyet egyes kísérletekben a plazma hőmérsékletének emelésére, az analitikai jel növelésére alkalmaznak [215]. A koncepció lényege, hogy a plazmát egy olyan kis cellában hozzák létre, amelynek dimenziói mindössze pár mm-esek, és amelynek falai szilárdak. Ebben az esetben a falról visszaverődő lökeshullámok munkát végeznek a plazmán, vagyis sűrítik azt. Ez növeli a plazma hőmérsékletét, és ezáltal az emissziós vonalak intenzitását is. Egyes szilárd anyagból készült cellák esetében akár tízszeres jelerősítést is elérhető [216]. Ezen effektus felderítésére, és az ehhez szükséges minimális dimenziók megállapítására több kísérletet is végeztem.

200 μm -tól 3 mm-ig terjedő magasság tartományban (minta és fedlap közötti távolság) vizsgáltam a plazma bezártságának hatását. Ehhez olyan lapos ablációs cellákat szerkesztettem, amelyek egy fém hordozó lemezből (Al, Zn, Pb vagy Cu), kilyukasztott fém távtartókkal (MOM, Hungary, egyenként 200 μm vastagság) és fedőlemezként kvarclemezt alkalmazva alakítottam ki. Minden lövés után a cellát pár mm-rel arrébb mozgattam annak érdekében, hogy mindig új mintafelületet vizsgáljak. Kis magasságoknál erre azért is volt szükség, mert az abláció hatására keletkező fém törmelék a kvarclap belső felére tapadva akadályozta mind a fókuszálást, mind a fénygyűjtést. Az alábbi ábrán a megfigyelt változások láthatóak az ólom, cink és réz egy-egy kiválasztott vonala esetében a cella magasságának függvényében (43. ábra, bal oldal). Megfigyelhető, hogy a cella magasságának növekedésével nő az analitikai jel, és minimum 2 mm-es magasság szükséges ahhoz, hogy intenzív, jó jel/zaj viszonyú spektrumokat kapjunk. Ez alatt a magasság alatt a plazma képződése és fejlődése korlátozott (43. ábra, bal oldal). Ez a magasság jóval meghaladja a mikrofluidikai csatornák racionális magasságát, tehát az effektus itt előnytelennek nevezhető, ráadásul a folyadék jelenléte a csatornában, valamint a rugalmas csatornafalak még tovább rontanak a helyzeten. A „plasma confinement” jótékony effektusa a tapasztalatom szerint tehát nem működik az „in-channel” LOC-LIBS csatolás esetében.



43. ábra: A cella magasságának hatása a nettó jelintenzitásra néhány fém egy-egy emissziós vonalára (bal oldal), illetve az ólom egy spektrumrészlete két alkalmazott cellamagasság esetében (jobb oldal).

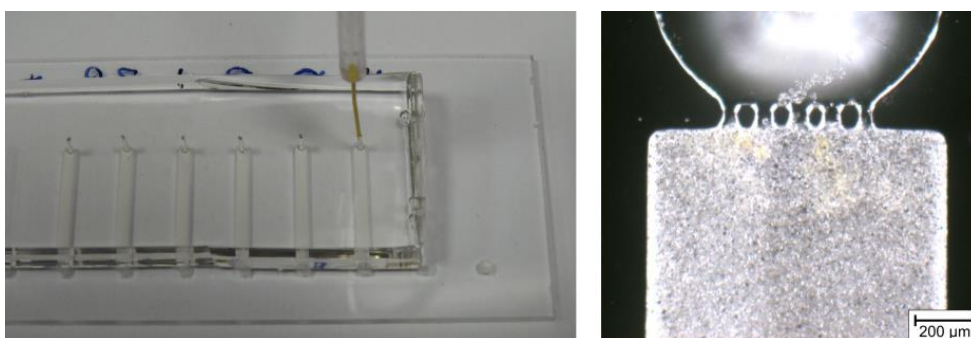
A detektálási opciók másik nagy csoportja, az „in-port” detektálási módzatok viszonylag könnyen megvalósíthatóak és itt a folyadék-szilárd konverzió is alkalmazható. A chip felszínén történő közvetlen detektálás (42. ábra, 2a) egy függőleges portban megvalósítható, azonban ez a tapasztalatom szerint „kávéfolt-effektust” eredményez, illetve további problémát jelent, hogy az oldat egy része a szárítás során visszahúzódik a portba. A kiszélesített külső portban történő detektálás (pl. egy konténer, mely egy plusz PDMS réteg révén van kialakítva a kivezető nyílás felett) egy jobb alternatíva, mivel a konténer megakadályozza a folyadék szétterülését, de gondos tervezést igényel és a portba történő folyadék visszaszivárgása itt is problémát okoz (42. ábra, 2b). A hengeres konténert úgy kell kialakítani, hogy se a fókuszálást, se a fénygyűjtést ne akadályozza, de az alapterületének elég kicsinek kell lennie ahhoz, hogy a fókuszfoltot a lehető legnagyobb mértékben kitöltse, annak érdekében, hogy a minta minél nagyobb mennyiségét abláljuk. A tartály kialakítása során ügyelni kell arra, hogy a falra csak minimális mennyiségű oldat száradhasson rá, ezért vizes minták vizsgálatára ideálisan olyan konténerfal kell, ami hidrofób, azonban a konténer fenekének célszerűen hidrofílnak kell lennie a folyadék egyenletes szétterülése érdekében. Ezt a konfigurációt úgy érhetjük el, hogy a konténer falát alkotó plusz PDMS réteget nem kezeljük oxigénplazmával, így az hidrofób marad, míg a szilika hordozó lemezhez tapasztott, oxigénplazmával kezelt PDMS réteg felszíne hidrofíllá válik. Ennek a megoldásnak tapasztalatom szerint az a hátránya, hogy így a konténert alkotó PDMS réteg nem kötődik a csatornákat tartalmazó PDMS réteghez, aminek következtében a folyadék egy része képes behatolni a két réteg közé, ami mintavesztést okoz.

Az összes elrendezés közül az 42. ábra 2c paneljén látható megoldást találtam a legpraktikusabbnak. Itt a korábbiakban már sikerrel alkalmazott 1 mm átmérőjű, közel félgömb alakú mélyedések lettek kialakítva a hordozó szilika lemezben a mikrofluidikai

mintázat kimeneti portjai előtt/alatt. A PDMS chipet óvatos pozicionálás révén pontosan a csatorna kivezetéséhez illesztettük, így a folyadék a csatornából közvetlenül ezekbe a mélyedésekbe tudott kifolyni, majd ezekben történt a beszárítás és a LIBS mérés. Ennél a megoldásnál mind a fókuszálás, mind a detektálás a csatornán kívül történik, így jobb érzékenységet érhetünk el. Hátránya, hogy a detektálás nyílt rendszerben történik (kivéve, ha az egész chipet egy ablációs cellában helyezzük el), ezáltal ez a kivitelezés ilyen körülmények között nem engedi meg a veszélyes anyagok vizsgálatát. Analitikai mérések kivitelezésére ezt az elrendezést alkalmaztam [209].

6.2.4. Analitikai mérések

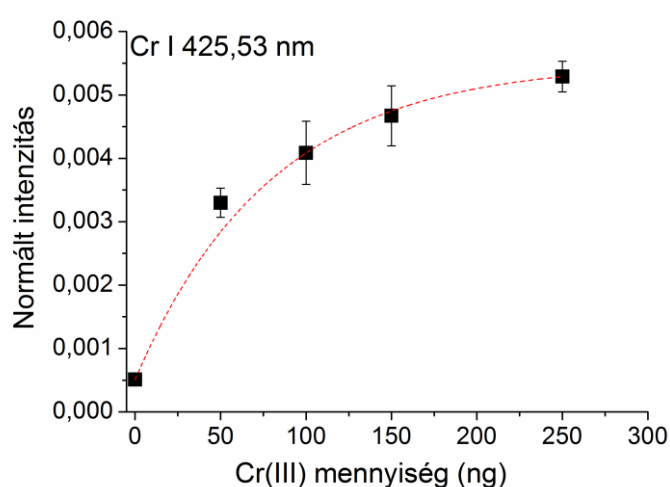
Az általam legjobbnak vélt mikrofluidikai LIBS kialakítás eredményességének tesztelésére Cr(III)/Cr(VI) elválasztást és detektálást valósítottam meg az „A” LIBS rendszer alkalmazásával. A vizsgált mikrofluidikai mintázat kilenc darab párhuzamos csatornát tartalmazott, melyek hossza 1 cm, szélessége 1 mm és magassága 100 μm volt. A csatornákat 10 μm -es C18-as kromatográfiás töltettel töltöttem meg, mellyel a Cr(III) és Cr(VI) ionpárképzésen alapuló elválasztását végeztem el. A folyadék megfelelő kivezetése és a töltet visszatartása érdekében a csatorna vége öt szűkületet tartalmazott (44. ábra). A töltet első lépésben egy tetrabutilammónium-bromid (TBA-Br) oldattal kezeltem, melynek pH-ját tömény ecetsavval állítottam be 3-as értékre. Ezt az elválasztást Nagy és Gáspár már eredményesen tesztelték lángatomabszorpciós detektálás mellett mikrofluidikai chipekben. [217]. Az elválasztás azáltal valósul meg, hogy a Cr(VI) kromátion formájában visszatartódik a kolonnán (a TBA-val való ionpár képzése révén), míg a Cr(III) ionok akadálytalanul továbbhaladnak. Egy-egy csatornában kialakított töltet kapacitása megközelítőleg 2250 ng Cr(VI) volt [217].



44. ábra: A párhuzamos csatornákról készült fénykép (bal oldal) és a megtöltött, szűkülettel ellátott csatornáról készült mikroszkópos felvétel (jobb oldal).

A teljesítőképesség feltérképezéséhez tesztoldatokat alkalmaztam, melyek 500 ppm-es Cr(III), 500 ppm-es Cr(VI) és 1000 ppm-es TBA-Br oldatot tartalmaztak. A húsz

perces előkezelés után (TBA-Br-os mosás) az áramlási idő szabályozásával vittem fel a töltetre a különböző mennyiségű Cr(III)/Cr(VI) oldatokat. A perisztaltikus pumpa áramlási sebességét 0,1 μL /percre állítottam be. A felvitt teljes Cr(III) tartalomnak a mikrokolonnából történő kimosása érdekében háromszoros csatorna térfogatú (1,5 μL) ioncserélt vizet alkalmaztam. Az effluent infralámpa segítségével szárítottam be a LIBS mérések előtt. Minden felvitt anyagmennyiségből három párhuzamos mérést végeztem az ismételhetőség meghatározása érdekében és hat kalibrációs pontot vettem fel a 0-250 ng Cr (III) tartományban. A kiértékelést a Cr I 425,53 nm-es atomvonalon végeztem, a spektrumvonal nettó intenzitását a teljes spektrum intenzitásával normáltam.



45. ábra: A mikrofluidika-LIBS kombinációval felvett króm kalibrációs görbe.

A mérések ismételhetősége 5-10% közötti értéknek adódott, ami a kis mintatérfogatra és a LIBS detektálásra való tekintettel jónak mondható. Az abszolút kimutatási határt Cr(III)-ra nézve 2 ng-nak számoltam. A módszer pontosságát keresztvalidációval vizsgáltam. A kvantitatív eredmények, melyeket az alábbi táblázatban foglaltam össze, jó pontosságot mutatnak.

Valós Cr(III) mennyiség (ng)	Cr(III) mennyiség az LOC-LIBS rendszer esetében (ng)
100	94
150	140
200	204

7. táblázat: A keresztvalidációval tesztelt elért kvantitatív eredmények.

Összességében tehát sikeresen demonstráltam, hogy a PDMS mikrofluidikai mintázat összekapcsolása LIBS detektálással analitikailag előnyös kombináció. Megmutattam, hogy a megfelelő mikrofluidikai elrendezés esetében mind a csatornában, mind a portban történő LIBS detektálás megvalósítható. A mikrofluidika-LIBS összekapcsolás különösen előnyös lehet terepi vizsgálatok során, ami a hordozható LIBS rendszereknek köszönhetően ma már megvalósítható. A kifinomultabb mikrofluidikai elrendezések kialakítása tovább javíthatja az analitikai teljesítőképességet [209].

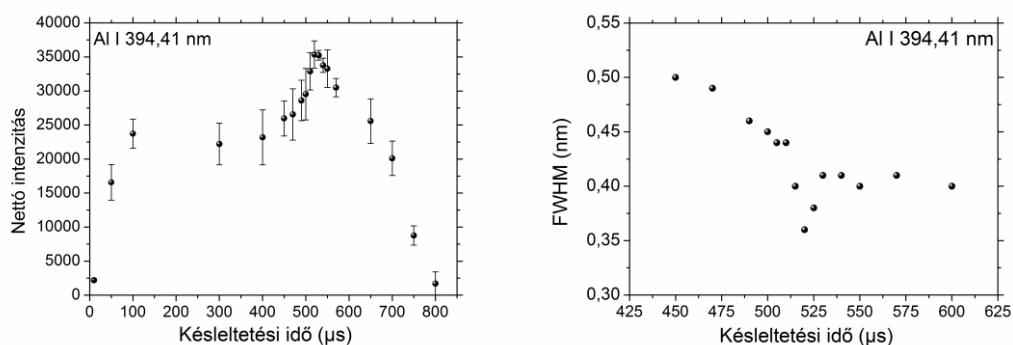
6.3. Víz alatti fém minták mérése

A folyadék közegben való LIBS mérések egy érdekes esetét képezik azok az alkalmazások, amelyekben víz alatt, például tengeri körülmények között vizsgálnak szilárd mintákat, a legtöbb esetben régészeti leleteket vagy geológiai mintákat [71, 218-221]. A tengerfenék geológiai és ásványtani kiaknázása a következő évtizedekben várhatóan egyre jelentősebb lesz, emiatt fontos az olyan kémiai módszerek fejlesztése, melyeket mélytengeri körülmények között lehet alkalmazni. Jelenleg erre csak egyes lézer spektroszkópiai módszerek alkalmasak. Mind a Raman spektroszkópiát, mind a LIF technikát sikeresen alkalmazták már in situ víz alatti körülmények között [222, 223], azonban ezek a módszerek nem szolgáltatnak információt az elemi összetételről. A LIBS alkalmazásában nagy potenciál rejlik ezen a területen is, hiszen multieleemes, nem igényel mintaelőkészítést, gyors és hordozható kivitelben is rendelkezésre áll. A legtöbb esetben olyan kutatások folynak ezen a területen, ahol a folyadék közeg előnytelen hatását az LIP plazmára úgy küszöbölik ki, hogy puffergázt és/vagy kétimpulzusos módszert alkalmaznak, ezáltal teremtve meg egy szilárd-gáz határfelületet, és növelve az analitikai teljesítőképességet [218]. Az irodalomban fellelhető laboratóriumi körülmények között zajló kutatások esetében általában egy kisméretű mintakamrát, küvetát alkalmaznak, amelyben az összefüggő folyadékréteg mindössze pár centiméter [220].

Az itt leírt eredményeimet a Malaga-i Egyetem (Spanyolország) Prfo. Dr. Javier Laserna által vezetett laboratóriumában értem el. Egy olyan kísérleti rendszert építettünk és alkalmaztunk, amellyel jól vizsgálható a távoli („stand-off”) mérési lehetőség víz alatt, szilárd-folyadék határfelületen, kétimpulzusos elrendezéssel („D” rendszer, 11. ábra). A távoli mérés kimondottan tengeri alkalmazások számára fontos lehetőség. A kísérletek során szisztematikusan vizsgáltam a következő kísérleti körülmények hatását víz alatt elhelyezett fém mintáról kapott LIBS analitikai jelekre: impulzuskövetési idő, a spektrális adatgyűjtés késleltetési ideje, víz alatti optikai úthossz és víz hőmérséklet. A kísérletek során a hirdosztatikai nyomás azonosnak tekinthető, mivel a tankot igyekeztünk mindig azonos mennyiségű vízzel (~70 L) feltölteni.

Az időbeli kondíciók optimalizálása nagyon kritikus, hiszen úgy kell megválasztani az impulzuskövetési időt, hogy a második impulzus által generált LIP plazma az első

impulzus által létrehozott kavitációs buborék maximumális méretének elérésekor keletkezzen. A jelintenzitást az impulzuskövetési idő (Δt) függvényében vizsgáltam a 0-800 μs tartományban. A kísérletek során tárgyként egy alumínium lemezt használtam, minden egyes impulzuskövetési idő esetében öt-öt párhuzamos mérést végeztem, melyek egyenként 25-25 lövés átlagát tartalmazták, a fókusz távolságot pedig 10 cm-es víz alatti optikai úthosszra állítottam be.

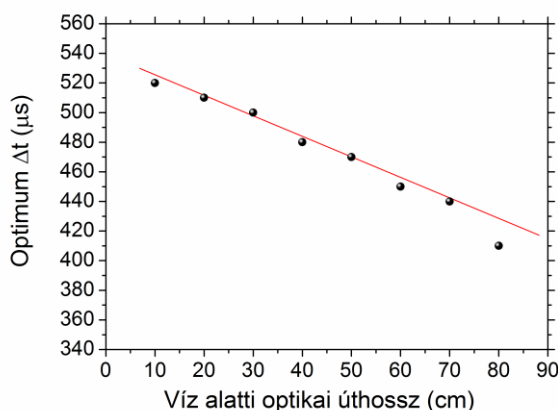


46. ábra: A nettó jelintenzitás az impulzusok közötti késleltetési idő függvényében az Al I 394,41 nm-es vonalára. 10 cm-es fókusz távolság esetében (bal oldal). A félértékszélesség az impulzusok közötti késleltetési idő függvényében az Al I 394,41 nm-es vonalára (jobb oldal).

A kísérleti eredmények a 46. ábra bal oldalán láthatóak. Ezek szerint az optimális impulzuskövetési idő 520 μs -nak adódott. A jelintenzitás változása mellett a vonalak félértékszélességének változását is figyeltem az impulzuskövetési idő függvényében. Jól látható a 46. ábra jobb oldalán, hogy az optimális 520 μs értéknél a legkeskenyebbek a vonalak, az ennél korábban (expanziós szakasz) felvett spektrumok esetében a vonalak szélessége jóval nagyobb. Ekkor a kavitációs buborék belsejében uralkodó magasabb nyomás kioltja a plazma emisszióját. Az optimális időn túl a kavitációs buborék összeesésekor a vonalszélesség viselkedése ahhoz hasonló, mint amit az expansziós fázisban figyelhetünk meg.

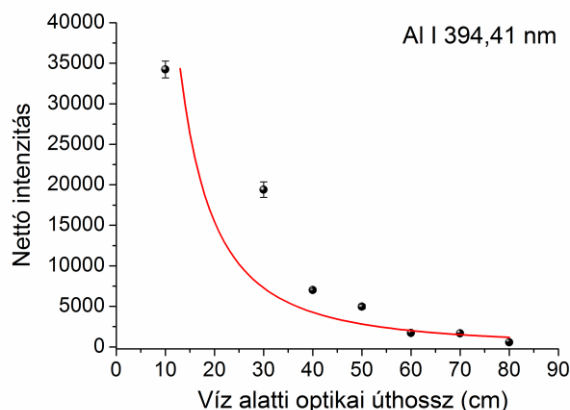
A következő lépésben az optimális impulzuskövetési idő mellett vizsgáltam meg a lézerimpulzus beérkezése és a spektrométer indítása között eltelt idő (késleltetési idő, t_d) hatását a jelre. Ebben az esetben 0-1,1 μs között változtattam a késleltetési időt ($\Delta t=520 \mu\text{s}$, $E_1=200 \text{ mJ}$, $E_2=160 \text{ mJ}$). A helyes t_d megválasztása csökkenti a fékezési sugárzásból eredő háttérrel és atomvonalakban gazdag spektrumot eredményez. Optimális beállításnak a 0,7 μs késleltetési időt találtam, ennél a késleltetésnél az atomvonalak intenzitása még kellően nagy, azonban a háttér már minimálisra csökkent. 700 ns után mind az atomvonalak, mind az ionvonalak intenzitása is csökkenni kezd, a különbség csak a csökkenés sebességében van.

A kavitációs buborék dinamikája, élettartama és maximális átmérője jelentősen függ a lézer impulzus tulajdonságaitól (hullámhossz, impulzushossz és a minta felett mérhető teljesítmény) és a víz alatti távolságtól is. Az eddigi eredmények 10 cm-es víz alatti optikai úthossz esetére lettek optimálva. Az alábbi ábra azt mutatja be, hogy az optimális impulzuskövetési idő mennyire függ a víz alatti optikai úthossztól.



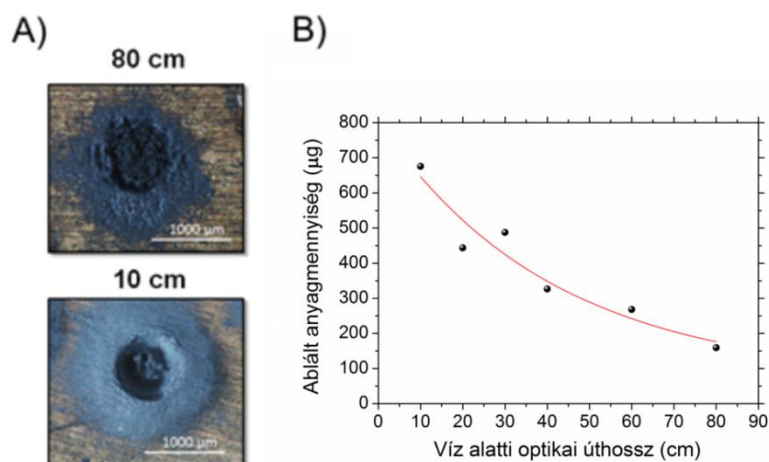
47. ábra: A víz alatti optikai úthossz hatása az optimális impulzuskövetési időre.

Az optimális impulzuskövetési idő a 10 cm-nél mért 520 μs értékről 80 cm úthossznál 400 μs -ra csökkent. Ennek az a valószínű oka, hogy minél nagyobb a víz alatti optikai úthossz, annál nagyobb részét abszorbeálja a víz a lézerfénynek, ami miatt a minta felszínére már csak a kezdeti teljesítmény egy része jut el. Mivel a plazmaképzés függ az első lézerimpulzus által létrehozott kavitációs buborék fejlődésétől, ezért a lézer teljesítményében bekövetkező csökkenés hatással van a buborék élettartamára és a maximális átmérőjére is, ennek következtében pedig az optimális impulzuskövetési időre. A víz alatti optikai úthossz növelésekor ráadásul a detektálás egyre kisebb térszög alatt történik, és a nagyobb úthossz miatt az emittált fény nagyobb részét is nyeli majd el a vízréteg, amely hatások szintén az analitikai jel intenzitását csökkentik (48. ábra). A kísérlet során minden egyes távolságnál optimaltam az impulzuskövetési időt és megvizsgáltam a késleltetési idő változtatásának hatását is. A t_d esetében mindig 700 ns volt az optimális érték. A víz nagyobb törésmutatója miatt a lencsék fókusztávolsága vízben hosszabb, mint levegőn, ezért ezt minden egyes fókusztávolság beállítása során figyelembe kellett vennem.



48. ábra: A víz alatti optikai úthossz hatása a nettó jelintenzitásra. Öt ismételtsből 25-25 lövés lett átlagolva (Al I 394,41 nm).

Annak tisztázása érdekében, hogy a keletkezett ablációs kráter méretére hatással van-e a víz alatti optikai úthossz, mikroszkópos felvételeket is készítettem. Egy-egy krátert 25 lézerimpulzussal alakítottam ki. Az 49. A ábrán a 10 cm és 80 cm víz alatti optikai úthosszal felvett kráterek láthatók, míg az 49. B ábra pedig az ablált anyagmennyiség változását mutatja a víz alatti optikai úthossz függvényében.

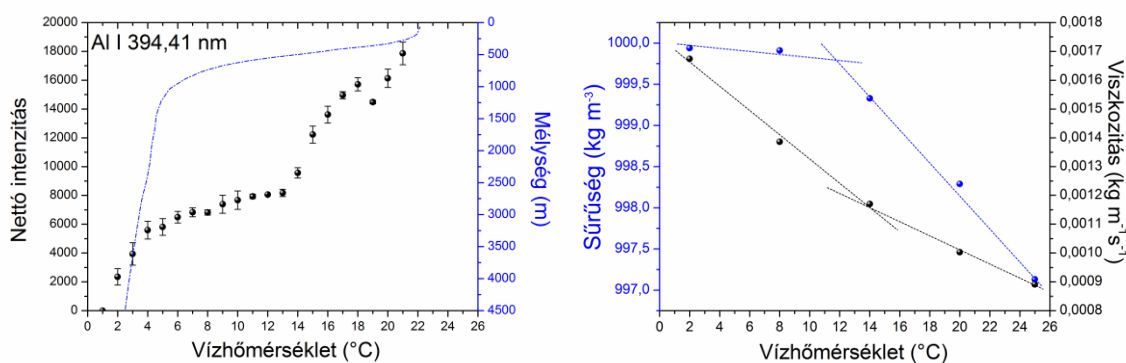


49. ábra: Mikroszkópos felvételek a 10 cm és 80 cm víz alatti optikai úthosszon felvett kráterekről (A) és az ablált anyagmennyiség változása az optikai úthossz függvényében (B).

Azt tapasztaltam, hogy a kráter átmérője a teljes vizsgált tartomány esetében közel állandó, mintegy 500 μm, amit nem befolyásolt a víz alatti optikai úthossz növekedése miatt bekövetkező teljesítménycsökkenés. A kráter alakja és mélysége azonban már függött az alkalmazott víz alatti optikai úthossztól. A 49. A ábrán jól látható a két kráter morfológiája közötti különbség. A kráter mélysége sokkal kisebb a 80 cm-es víz alatti optikai úthossz esetében. A mért átlagos ablációs mélység 10 cm-es víz alatti optikai

úthossz esetében 20 μm /impulzus, 80 cm esetében pedig csak 6 μm /impulzus. A víz és a részecskék általi abszorpció és szóródás is csökkenti a lézersugár és plazma emittált fényének intenzitását. A víz abszorpciós együtthatója 532 nm-en minimális, mindössze $0,00022\text{ cm}^{-1}$. Azonban a kísérleti rendszerben 42%-os energiaveszteség volt mérhető 80 cm-es víz alatti optikai úthossz esetében, amit feltehetően a vízben lévő részecskék okoztak. Ennek következtében, bár a lézerfény fókuszálása lényegében nem változott, a mintafelszínt érő teljesítménysűrűség 10 cm esetében 34 J/cm^2 míg 80 cm úthossz esetében csak 22 J/cm^2 . A 49. B ábra esetében az ablált anyagmennyiség számolásánál a kráter átmérőjét és mélységét vettem figyelembe, amit egy kalibrált inverz metallográfiai mikroszkóp segítségével olvastam le. A jelintenzitás és az ablált anyagmennyiség között összefüggés áll fenn, mégpedig oly módon, hogy a víz alatti optikai úthossz növekedésével csökken az energiasűrűség, minek következtében csökken a jelintenzitás is.

Végezetül a víz hőmérsékletének hatását is megvizsgáltam, hiszen a víz hőmérséklete folyamatosan csökken, ahogy a tengerben a mélyebb rétegek felé haladunk. A víz hőmérsékletét jég hozzáadásával csökkentettem. A hőmérséklet csökkentése 21 és 2°C között 1°C -ként történt. A víz hőmérsékletét megfelelően homogenizáltam annak érdekében, hogy biztos lehessen abban, hogy a minta környezetében lévő víz hőmérséklete megegyezik a tank többi részén lévő hőmérsékletével. Ebben a kísérletsorozatban is Al I 394,41 nm-es vonalát választottam ki a kiértékelésekhez, azonban ezt a kísérletsorozatot csak a 30 cm-es víz alatti optikai úthossz esetében végeztem el. Az alábbi ábra mutatja be a víz hőmérsékletének hatását a jelintenzításra, illetve a víz viszkozitásának és sűrűségének változását.



50. ábra: A víz hőmérsékletének hatása a LIBS jelre. A bal oldali ábra összehasonlítás képpén a mélység függvényében a tengervíz jellemző hőmérsékletét is bemutatja. A jobb oldalon a víz sűrűségének és viszkozitásának változása látható a hőmérséklet hatására.

A grafikonon (50. ábra) összehasonlítás céljából a mélység függvényében a tengervíz hőmérsékletének változását is ábrázoltam. Ahogy az a grafikonon látszik, a jelintenzitás 21 és 14°C között jelentősen csökken, innentől kezdve a görbe meredeksége

kicsi, a jelintenzitás fokozatosan csökken egészen 2°C-ig. A termoklin (az óceánnak, tengernek az a rétege, amelyben a víz hőmérséklete hirtelen lecsökken) adatokkal összevetve ez a 2°C-os hőmérséklet nagyjából 3500-4000 méter mélyen jellemző. A jelintenzitás csökkenésének hátterében az állhat, hogy csökken az ablált anyagmennyiség és/vagy a víz tulajdonságai megváltoznak (sűrűség, viszkozitás). Egyrészt a vízben generált plazma esetében a lézerimpulzus energiájának nagy része a folyadék párologtatását végzi, emiatt energiájának csak egy kis része fordítódik a minta ablálására. Ezt jelzi az ablált anyagmennyiség csökkenése is. Másrészt, mivel a plazma tulajdonságai DP-LIBS esetében nagymértékben függenek az első impulzus által keltett buborék fejlődésétől, ezért valószínű, hogy a víz tulajdonságainak megváltozása hatással van a kavitációs buborék dinamikájára, expanziójára és következésképpen az emisszióra is. A víz törésmutatója növekszik a sókoncentráció és nyomás növekedésével, valamint a hőmérséklet csökkenésével. A víz törésmutatójának megváltozásával a fókusztávolság csak elhanyagolható mértékben változik, és nem befolyásolja a méréseket. A víz sűrűsége és viszkozitása szintén változik a hőmérséklettel. Ez a két tulajdonság fordítottan arányos a hőmérséklettel. 14 és 2°C között a víz sűrűsége közel maximális (999,94 kg/m³). A viszkozitás 22 és 14 °C között 27%-kal növekszik, 14 és 2°C közötti tartományban pedig ez a növekedés 43%. Ezek a változások összeegyeztethetők az 50. ábra görbéjének meredekség-változásával. A sűrűség és viszkozitás növekedése hatással van a kavitációs buborék dinamikájára, lelassítja annak expanzióját és növeli a maximális átmérő eléréséhez szükséges időt. Fix impulzuskövetési idő esetén a második impulzus a céltárggyal nem a maximális buborék expanzió során hat kölcsön, emiatt a kettős lézerimpulzus által elért jelnövekedés hatása az optimálisnál kisebb.

Ezen munkám során az irodalomban először egy „stand-off” DP-LIBS rendszer teljesítőképességét vizsgáltam víz alatt elhelyezett szilárd minta mérése esetében, régészeti leletek kémiai analízisének demonstrálása céljából. A tapasztalt effektusokra fizikai magyarázatot is sikerült adni. A kapott eredmények biztatóak és előre vetítik a LIBS mérőrendszerek távvezérlésű járműbe építhetőségének jövőbeli lehetőségét.

6.4. Cs meghatározása biológiai eredetű folyadékmátrixokban

Napjainkban sajnos a világon sehol sem elhanyagolható a terrorista támadások kockázata. Az egyik komoly fenyegetést a piszkos bomba támadás jelenti, ami során a környezet radioaktív izotópokkal szennyeződik. Ennek következtében nagyon fontos az olyan analitikai módszerek kifejlesztése, melyek képesek az ilyen eszközök (bombák) detektálására, vagy az emberi szervezetet ért dózis megállapítására [224]. A LIBS ezen feladatokra alkalmas lehet, hiszen terepen alkalmazható, minimális a mintaigénye és akár zárt rendszerben (cellákban) is végre lehet hajtani a méréseket. Izotóp felbontás elérése a LIBS spektroszkópia révén ugyan csak speciális módszerek alkalmazásával lehetséges [225], azonban olyan elemek összes koncentrációjának mérése is releváns információt adhat, amelyek koncentrációja normálisan (radioaktív expozíció nélkül) nagyon alacsony.

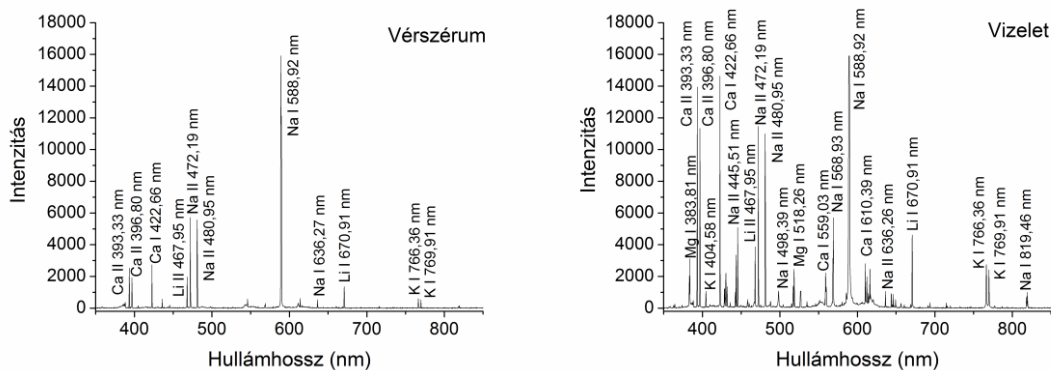
Ide vonatkozó kutatásaimat az MTA Energiatudományi Kutatóintézetének Dr. Kovács-Széles Éva által vezetett Sugárbiztonsági Laboratóriumával együttműködésben végeztem. Kísérleteink célja az volt, hogy megkíséreljük az emberi vészérumból, illetve vizeletből a Cs kimutatását LIBS módszerrel, és feltérképezzük a módszer analitikai teljesítőképességét. A cézium elemre azért esett a választás a kutatásban, mert például a piszkos bombák gyakran alkalmaznak ^{137}Cs izotópot. Az emberi vérben a normál cézium koncentráció igen alacsony, nagyjából 1 ng/mL [226]. Jelentős cézium mennyiség bevitel (pl. radioizotóp expozíció) miatt azonban a cézium koncentráció több nagyságrenddel is megnőhet a vérben, mivel a cézium biokémiája az emberi szervezetben nagyon hasonló a káliuméhoz, és a kálium szervezetben mért koncentrációja a $\mu\text{g/mL}$ tartományba esik (a vérben például 150-200 $\mu\text{g/mL}$) [227].

Ezen kísérletek során a 6.1. fejezetben már leírt, szilárd hordozóban kialakított mélyedésekbe történő folyadékbeszárításos mintaprezentációs módszert alkalmaztam. Az ott megfogalmazott megfontolásokat vettem figyelembe a mélyedések kialakításánál, illetve a felhasznált mintamennyiség tekintetében. A 34. ábrán bemutatott mintakamrát alkalmaztam, a kísérleteket pedig a „B” rendszerrel végeztem. A gerjesztés a felső, a megfigyelés pedig az oldalsó kvarclemezen keresztül történt. A szilárd hordozó ebben az esetben Zn lemez volt, mely fényes, magas hőmérsékletű plazmát eredményez és viszonylag vonalszegény a spektruma, így nem kell számottevő vonalátlapolódásra számítani.

Az adatok kiértékelését a cézium két kiválasztott atomvonala (455,5 és 852,1 nm) alapján végeztem, azok relatíve magas intenzitása és spektrális zavarásmentessége (a biológiai mintamátrix saját spektruma) miatt. Megvizsgáltam a két legfontosabb műszer paraméter (impulzusenergia és késleltetési idő) hatását a nettó jelintenzitásra. Ezekhez a kísérletekhez CsCl-ből előállított standard oldatokat használtam, a mintaprezentációt pedig a fent leírtak alapján végeztem. A lézer impulzusenergiájának növelése tipikusan nagyobb jelintenzitásokat eredményez a nagyobb ablált anyagmennyiség miatt, azonban az

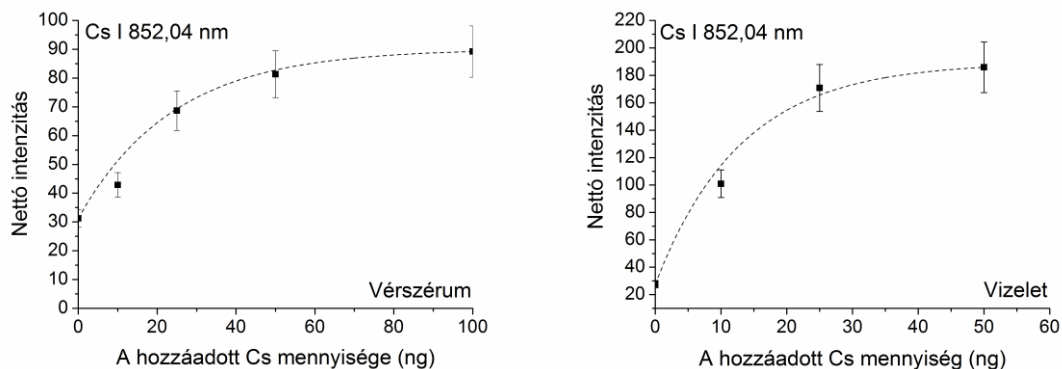
alkalmazható legnagyobb impulzusenergiának van néhány gyakorlati korlátja. Az egyik, hogy a nagyobb ablált anyagmennyiség miatt megnő a plazmacsőva mérete. A kísérletben alkalmazott fénygyűjtő optikai rendszer (45°-os oldalirányú megfigyelés) esetében, ha a plazma megfigyelt keresztmetszete eléri a fénygyűjtő lencse átmérőjét, akkor az analitikai jel egy része elveszik. Másrészt, ha az ablált anyagmennyiség eléri a felső üveg fedőlemezt, akkor annak egy része az üveglap belső felét elszennyezi, és ezáltal rontja az üveglap transzmisszióját. Ezen megfontolások alapján és kísérleti eredményeim alapján 160 mJ maximális impulzusenergiát alkalmaztam a későbbi kísérletek során. Optimáltam a spektrális adatgyűjtés késleltetési idejét is az 1-6 μ s közötti tartományban és mindkét atomvonal esetében a 2 μ s késleltetési idő esetében találtam legnagyobb nettó vonalintenzitást.

A kvantitatív méréseket a többszörös standard addíciós kalibrációval végeztem. A biológiai minták kereskedelmi forgalomban beszerzett, klinikai laboratóriumban előállított liofilizált emberi vizelet (Audit Diagnostics, Írország) és vérérum (Human Gesellschaft für Biochemica und Diagnostica, Németország) standardek voltak, melyek spektrumai az alábbi ábrán láthatóak.



51. ábra: A vizelet és vérserum standard minták LIBS spektruma. A spektrumokat a cink lemezbe készített mélyedésekben vettem fel, folyadék-szilárd konverzió alkalmazásával.

A mintaelőkészítés során 100 μ L biológiai mintához 100 μ L, növekvő koncentrációjú Cs standard oldatot adtam. Ezeket összekevertem egy Eppendorf csőben, majd az oldatból 1 μ L mennyiséget csepegtettem a cink lemezben kialakított mélyedésekbe. Ez a megközelítés mátrixazonos kalibrációt tett lehetővé. Az így kapott standard addíciós kalibrációs görbék a Cs I 852,1 nm-es vonalon mindkét biológiai mátrixra az alábbi ábrán láthatóak (51. ábra). A 455,5 nm-es atomvonalon felvett görbe hasonló trendet mutat. A görbéken minden egyes pont a 15 ismételtsből kapott átlagos intenzitást mutatja, melyek szórása nagyjából 10%.



52. ábra: A felvett standard addíciós kalibrációs görbék a Cs I 852,1 nm-es vonal esetében, mindkét vizsgált biológiai mátrixban.

A kalibrációs görbék telítésbe hajlanak, melynek oka a korábban említett önabszorpció. Az abszolút kimutatási határt a kalibrációs görbe kezdeti, közel lineáris szakasza alapján határoztam meg a IUPAC 3σ szabály alapján, ami így a vizeletminta esetében $6 \mu\text{g/ml}$ -nek, a vérszérum esetében pedig $27 \mu\text{g/ml}$ -nek adódott. Ezek az értékek 6 és 27 ng abszolút kimutatási határnak felelnek meg, az $1 \mu\text{L}$ mintamennyiséget alapul véve. Az általam elért kimutatási határ hasonló az Aguirre és munkatársai által, mangán mikrocseppekben történő LIBS mérésére vonatkozó kimutatási határához [197].

Cézium biológiai mátrixban történő kimutatását LIBS módszerrel korábban más még nem próbálta. Az általam elért 6, illetve 27 ng abszolút kimutatási határok lényegesen jobbák, mint amiket általában a tömbi folyadékok SP-LIBS vizsgálatával el lehet érni. Mivel az elgondolt alkalmazásban biológiai mátrixból történő terepi mérésről van szó, ezért a gyorsaság, zárt rendszerben történő mérés és a minimális mintaigény elengedhetetlen és ez ezzel a módszerrel elérhető.

7. ÖSSZEFOGLALÁS

Doktori munkám során három nagy témakörrel foglalkoztam a LIBS spektroszkópián belül, mégpedig a többimpulzusos módszer kvantitatív alkalmazásával, a kvalitatív diszkriminációs analízissel, illetve a folyadékokban történő mérésekkel.

A többszörös lézerimpulzusokkal kivitelezett LIBS spektroszkópiával (MP-LIBS) kapcsolatos kutatások szakirodalma igen szűk, mivel csak kevés kutatócsoport foglalkozik ezzel a témakörrel. Kutatócsoportunk korábbi eredményei magyarázatot adtak az MP-LIBS módszerrel elérhető jelentős analitikai teljesítmény növekedés okaira, ezért ide vonatkozó kísérleti munkám célja az volt, hogy az MP-LIBS módszer alkalmazhatóságát megvizsgáljam egy nagy gyakorlati jelentőséggel bíró kvantitatív analitikai alkalmazásban is. Ez az alkalmazás az elektronikai iparban alkalmazott forrasztanyagok összetételének vizsgálata volt.

Megállapítottam, hogy a különleges plazmabeli kondíciók miatt a kisebb önabszorpciónak köszönhetően az MP-LIBS kalibrációs görbék dinamikus tartománya igen széles, amelynek kihasználása révén a hagyományos forrasztanyagok fő alkotói (Sn és Pb) még 40-60 m/m% koncentráció esetén is jó pontossággal meghatározhatók. Ez jelentős előrelépés a hagyományos SP-LIBS módszerhez képest, amelynek sokkal szűkebb (mindössze 1-3 m/m% koncentrációig terjedő) dinamikus tartományai nem is teszik lehetővé ezt a meghatározást. Az MP-LIBS mérések eredményeit ICP-AES referencia mérések eredményeivel is összehasonlítottam és megmutattam, hogy az elemzések hibája mindössze 1-5%, ami a technikai alkalmazási célok igényeire és a mérés ipari környezetben, lokalizáltan és gyorsan való megvalósíthatóságára tekintettel jó eredmény.

Munkám másik nagy részében a LIBS spektrumok kvalitatív diszkriminációs analízisével foglalkoztam. Kísérleteimet abból a feltételezésből kiindulva kezdtem el, miszerint a LIBS spektroszkópia által szolgáltatott jellegzetes, „ujjlenyomatszerű” spektrumok potenciálisan alkalmasak lehetnek a minták között fennálló, nyomnyi különbségek érzékeny kimutatására.

Többféle mintatípus esetében bizonyítottam, hogy egyszerű komparatív függvények, illetve fejlett, többváltozós statisztikai kiértékelési eljárások és jelkorrekciós módszerek felhasználásával a LIBS spektrumok valóban igen eredményesen használhatók fel szilárd minták kvalitatív diszkriminációs analízisére. Megmutattam például, hogy az átfedési integrál módszerével jó megbízhatósággal lehet megkülönböztetni egymástól olyan Sn-Pb ötvözet minták spektrumait is, amelyek a főkomponens összetételükben nem, csak a nyomszennyezők mintázatában térnek el egymástól. Részletesen tanulmányoztam többféle papír és az azokon különböző digitális nyomtatóval előállított nyomatok lézer ablációs viselkedését, valamint sikeresen demonstráltam a papírok és nyomtatók típusának

azonosítási lehetőségét LIBS spektrumok fejlett statisztikai kiértékelési eljárásokkal való kiértékelése révén. A diszkriminancia analízissel kombinált többváltozós görbefulválítás módszerének alkalmazásával (MCR-ALS/DA) papírok esetében sikerült elérni a 96, míg nyomatok esetében a 83% pontosságot az azonosításban. Legújabb kutatásaim ásványi szenek és a belőlük lézer ablációval keltett aeroszokok kvalitatív diszkriminációs analízisére irányultak. Az aeroszokok esetében egyértelmű és sikeres megkülönböztetést csak többváltozós statisztikai módszerekkel (MCR-ALS/CT) sikerült elérni, azonban a tömbi ásványi szenek esetében az olyan komparatív függvények, mint például a lineáris korreláció is hatékonyak bizonyultak.

A folyadékminlták, illetve a folyadék közegben történő LIBS mérések esetében számos technikai nehézség és probléma merül fel. Mivel azonban ezek megoldása egy sor fontos ipari, régészeti vagy orvosi alkalmazást tenne lehetővé, ezért a témakör kutatása az irodalomban folyamatos. Mindezek miatt én is munkám jelentős részében foglalkoztam a folyadékok LIBS mérési lehetőségével.

Kísérleteim egyik fő iránya olyan mintaprezentációs módszerek kifejlesztése volt, amelyekkel μL térfogatú, akár biológiailag vagy kémiailag veszélyes folyadékminlták zárt rendszerű mérése is megvalósítható, szükség esetén akár terepen is. Ebből a célból sikeresen terveztem meg, építettem és teszteltem többféle zárt rendszerű LIBS ablációs kamrát és vizsgáltam meg többféle folyadék-szilárd konverziós eljárás tulajdonságait is. A kidolgozott eljárások alkalmazhatóságát többek között egy kompakt, hordozható LIBS rendszer segítségével demonstráltam, mégpedig biológiai folyadékminlták (humán vizelet és vérszérum) elemzésével. Az elért abszolút kimutatási határ 6 illetve 27 ng volt a két mátrixban.

Ugyanezen célból végeztem az irodalomban elsőként kiterjedt kísérleteket mikrofluidikai rendszerek LIBS detektálással való csatolásának kidolgozása érdekében is. A kutatás távlati célja miniatürizált, LIBS detektoros lab-on-a-chip (LOC-LIBS) rendszerek létrehozása. Ennek érdekében részletesen tanulmányoztam és dokumentáltam a PDMS polimer lézer ablációs viselkedését, illetve a polimerben bekövetkező kémiailag és fizikailag változásokat. Hatféle optikai elrendezést vizsgáltam meg a LIBS detektálás PDMS mikrofluidikai megoldásokkal való kapcsolására. Sikeres analitikailag alkalmazást mutattam be egy kifejlesztett LOC-LIBS eszközzel Cr(III) és Cr(VI) szelektív meghatározására vizes közegű minltában, a mikrofluidikai csatornában C8 mikrokolonna kialakításával és ionpárpépzés segítségével. Az elemzés mindössze 0,5 μL térfogatú folyadékminltát igényel, az elért kimutatási határ 2 ng, a visszanyerés pedig 90% feletti.

Végül, de nem utolsósorban elsőként végeztem az irodalomban szisztematikus kísérleteket víz alatt elhelyezett szilárd minlták távoli, kolineáris kétimpulzusos LIBS (DP-LIBS) spektroszkópiailag vizsgálati lehetőségeinek felderítésére. Részletesen vizsgáltam a kísérleti körülmények (a víz hőmérséklete, a víz alatti optikai úthossz, az impulzuskövetési

idő és detektálási időablak késleltetési idejének) hatását az analitikai jelekre és a tapasztalt jelenségek értelmezésére fizikai magyarázatot szolgáltattam. Megállapítottam, hogy az optimális impulzuskövetési idő jelentősen csökken a víz alatti optikai úthossz növelésével, míg a víz hőmérsékletcsökkenésének jelcsökkentő hatása van. A víz alatti optikai úthossz növelésével csökken a jelintenzitás és az ablált anyagmennyiség. Az alapkutatási célokon túl az eredmények tengeri műszaki feladatok és archeológiai vizsgálatok során is alkalmazhatók.

8. SUMMARY

My doctoral work focused on the investigation of three main topics in LIBS spectroscopy. These included the assessment of the performance of the multi-pulse approach (MP-LIBS) in a quantitative application as well as of the performance of qualitative discriminant analysis of solid samples based on their LIBS spectra. I also investigated various aspects of the LIBS analysis of liquids and solid samples immersed in water.

The MP-LIBS literature is quite limited, as only a few research groups in the world is active in this field. Former results of our research group gave a comprehensive explanation for the reasons of the significantly better analytical performance of MP-LIBS (in comparison with SP-LIBS or DP-LIBS), therefore the aim of my experiments was to examine the performance of MP-LIBS in an analytical application of major importance. Namely, I studied the quantitative analysis of the composition of soldering tin samples used in the electronic industry.

I showed that, due to the special conditions existing in MP-LIB plasmas, the MP-LIBS calibration curves have a very wide dynamic range. By the exploitation of this feature, it is possible to determine the concentration of major components in the classic soldering tin formulations (Sn and Pb) even when their concentration is as high as 40 – 60 m/m%. This is a significant advancement over SP-LIBS, for which the top concentrations possible to determine is only 1-3 m/m%, thus the present application is out of reach. By performing reference ICP-AES measurements, I have shown that the error of the MP-LIBS determination is only 1-5%. This is a very useful accuracy in technical applications, which can also greatly benefit from the localized in situ, fast measurements that LIBS can offer.

In another big part of my work I investigated the qualitative discriminant analysis of LIBS spectra. The LIBS method gives a „fingerprint-like” spectra which could be suitable for the detection of trace-level differences between various solid samples.

I have successfully demonstrated that combining LIBS spectroscopy with the use of statistic data evaluation and various signal correction methods, it is indeed possible to effectively discriminate very similar solid samples from each other. For example, I have shown that by using the overlapping integral method even spectras from such Sn-Pb alloys can be discriminated, which have identical major elemental composition. I investigated in detail the laser ablation of different kinds of paper and documents printed on them by various digital printers and I showed that both the type of paper and the printer can be easily identified by combining LIBS spectroscopy and advanced statistical evaluation procedures. The best accuracy of identification was 96% for the paper type and 83% for

the printer type by employing the method of multivariate curve resolution alternating least squares combined with discriminant analysis (MCR-ALS/DA). My latest results reveal that LIBS discriminant analysis is also possible for coal and carbon aerosol samples. The aerosols could be successfully discriminated only with the use of advanced, multivariate statistical methods (e.g. classification tree), but for bulk coals, the analysis can even be accomplished by using comparative functions (e.g. linear correlation).

The LIBS measurement of liquid samples, and solid samples submerged in water, give rise to many technical difficulties and problems. However, there are a number of important industrial, archeological and medical applications, which demand fast elemental analysis of liquid samples, therefore LIBS research in this direction is continuous. Due to this, I also devoted a large part of my experimental studies to the development of various related analytical methods.

One my goals in this respect was to develop such sample presentation methods, which would allow the LIBS analysis of microliter volume, potentially hazardous liquid samples in a closed system, and also in the field, if neccessary. To this end I successfully designed, built and tested different kinds of closed LIBS ablation chambers, and studied the characteristics of several liquid-to-solid conversion methodologies. I also demonstrated the applicability of these methods by the analysis of cesium in human blood serum and urine samples with the help of a compact, portable LIBS system. The absolute limits of detection achieved were 6 ng (urine) and 27 ng (blood serum).

With the same goal in mind I also carried out, for the first time in the literature, extensive studies aiming at the coupling of microfluidic systems with LIBS detection. The future goal of these efforts is to develop miniature, lab-on-a-chip systems with a LIBS detector (LOC-LIBS). I investigated and documented the mechanical, chemical and physical changes occurring in PDMS upon laser ablation. I studied the characteristics of six different arrangements for LIBS optical detection in microfluidic devices. I demonstrated a successful analytical application of the developed arrangement for the selective determination of Cr(III) and Cr(VI) in aqueous media. The seperation is based on ion-pair chromatography performed using a C8 microcolumn in the chip. The analysis only required 0.5 μ l sample volume. The absolute limit of detection was 2 ng, and the recovery was exceeding 90%.

Last, but not least I performed systematic experiments, for the first time in the literature, about the feasibility of double-pulse, stand-off laser induced breakdown spectroscopy (ST-DP-LIBS) for the analysis of metal samples submerged in water. I studied in detail the effects of various experimental conditions (water temperature, underwater optical path, interpulse delay time and delay time) on the analytical signal. I stated that the optimal interpulse delay time decreases with the increase of the underwater optical path, while the decrease of water temperature has a signal reduction effect. With the

increase of the underwater optical path the signal intensity and the ablated mass decreases. Beyond fundamental purposes, these results can also be used in underwater technical applications and maritime archaeological studies.

9. IRODALOMJEGYZÉK

- [1] R. E. Russo, *Applied Spectroscopy*, 49 (1995) 14-28
- [2] L. Moenke-Blankenburg, *Laser Micro Analysis*, John Wiley and Sons, (1989)
- [3] S. Musazzi, U. Perini, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Theory and Applications*, Series in Optical Sciences 182, Springer, (2014)
- [4] F. Anabitarte, A. Cobo, J. M. Lopez-Higuera, *International Scholarly Research Notices*, ID 285240, (2012)
- [5] J. M. Vadillo, J. J. Laserna, *Spectrochimica Acta Part B*, 59 (2004) 147-161
- [6] J. M. Vadillo, J. M. Fernández Romero, C. Rodriguez, J. J. Laserna, *Surface and Interface Analysis*, 27 (1999) 1009-1015
- [7] C. Pasquini, J. Cortez, L. M. C. Silva, F. B. Gonzaga, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 18 (2007) 463-512
- [8] X. Mao, R.E. Russo, *Applied Physics A*, 64 (1997) 1-6
- [9] A. W. Miziolek, V. Palleschi, I. Schechter, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, Cambridge University press, (2006)
- [10] K. Song, Y-I. Lee, J. Sneddon, *Applied Spectroscopy Reviews*, 32 (1997) 183-235
- [11] W. Sdorra, K. Niemax, *Microchimica Acta*, 107 (1992) 319-327
- [12] Z. A. Arp, D. A. Cremers, R. D. Harris, D. M. Oschwald, G. R. Parker, D. M. Wayne, *Spectrochimica Acta Part B*, 59 (2004) 987-999
- [13] Y. Iida, *Spectrochimica Acta Part B*, 45 (1990) 1353-1367
- [14] J. P. Singh, S. N. Thakur, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, Elsevier, (2007)
- [15] W. W. Duley, *Laser Processing and Analysis of Materials*, Plenum Press, (1983)
- [16] O. Svelto, *Principles of Lasers*, Springer, (2004)
- [17] M. Mueller, I. B. Gornushkin, S. Florek, D. Mory, U. Panne, *Analytical Chemistry*, 79 (2007) 4419-4426
- [18] M. Sabsabi, R. Heon, L. St-Onge, *Spectrochimica Acta Part B*, 60 (2005) 1211-1216
- [19] R. Multari, L. Foster, D. A. Cremers, M. Ferris, *Applied Spectroscopy* 50 (1996) 1483-1499
- [20] R. Noll, *Laser-induced breakdown spectroscopy: Fundamentals and applications*, Springer, (2012)
- [21] J. A. Aguilera, J. Bengoechea, C. Aragón, *Spectrochimica Acta Part B*, 59 (2004) 461-469
- [22] C. Dumitrescu, P. Puzinauskas, S. Olcmen, S. G. Buckley, S. Joshi, A. P. Yalin, *Applied Spectroscopy*, 61 (2007) 1338-1343
- [23] A. I. Whitehouse, J. Young, I. M. Botheroyd, S. Lawson, C. P. Evans, J. Wright, *Spectrochimica Acta Part B*, 56 (2001) 821-830
- [24] R. Krasniker, V. Bulatov, I. Schechter, *Spectrochimica Acta Part B*, 56 (2001) 609-618
- [25] D. A. Cremers, L. J. Radziemski, *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, John Wiley & Sons (2013)
- [26] Jedlinszki N., PhD értekezés, SZTE, (2011)
- [27] Galbács G., MTA doktora értekezés, (2012)
- [28] D. A. Rusak, B. C. Castle, B. W. Smith, J. D. Winefordner, *Trends in Analytical Chemistry*, 17 (1998) 453-461
- [29] J. D. Winefordner, I. B. Gornushkin, T. Correll, E. Gibb, B. W. Smith, N. Omenetto, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19 (2004) 1061-1083

- [30] D. A. Cremers, R. A. Multari, A. K. Knight, Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, in: Encyclopedia of Analytical Chemistry, John Wiley and Sons, (2011)
- [31] B. C. Castle, K. Talabardon, B. W. Smith, and J. D. Winefordner, Applied Spectroscopy, 52 (1998) 649-657
- [32] D. A. Rusak, B. C. Castle, B. W. Smith, J. D. Winefordner, Critical Reviews in Analytical Chemistry, 27 (1997) 257-290
- [33] D. A. Cremers, R. C. Chinni, Applies Spectroscopy Reviews, 44 (2009) 457-506
- [34] J. B. Ko, W. Sdorra and K. Niemax, Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 335 (1989) 648-651
- [35] J. A. Aguilera, C. Aragón, V. Madurga, J. Manrique, Spectrochimica Acta Part B, 64 (2009) 993-998
- [36] A. S. Eppler, D. A. Cremers, D. D. Hickmott, M. J. Ferris, A. C. Koskelo, Applied Spectroscopy, 50 (1996) 1175-1181
- [37] D. Body, B. L. Chadwick, Spectrochimica Acta Part B, 56 (2001) 725-736
- [38] V. Lazic, R. Fantoni, F. Colao, A. Santagata, A. Morone, V. Spizzichino Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 19 (2004) 429-436
- [39] W. Gerlach, E. Schweitzer, Die chemische emissions Spektralanalyse I.: Grundlagen und Methoden, L. Voss, (1929)
- [40] C. Chaleard, P. Mauchien, N. Andre, J. Ubbing, J. L. Lacour, C. J. Geertsens, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 12 (1997) 183-188
- [41] G. Chen, E. S. Yeung, Analytical Chemistry, 60 (1988) 2258-2263
- [42] L. Grad, J. Možina, Applied Surface Science, 69 (1993) 370-375
- [43] N. B. Zorov, A. A. Gorbatenko, T. A. Labutin, A. M. Popov, Spectrochimica Acta Part B, 65 (2010) 642-657
- [44] J. Feng, Z. Wang, Z. Li, W. Ni, Spectrochimica Acta Part B, 65 (2010) 549-556
- [45] Z. Hou, Z. Wang, S. L. Lui, T. Yuan, L. Li, Z. Li, W. Ni, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 28 (2013) 107-113
- [46] D. M. Silvestre, F. M. Barbosa, B. T. Aguiar, F. O. Leme, C. S. Nomura, Analytical Chemistry Research, 5 (2015) 28-33
- [47] A. Ciucci, M. Corsi, V. Palleschi, S. Rastelli, A. Salvetti, E. Tognoni, Applied Spectroscopy, 53 (1999) 960-964
- [48] K. K. Herrera, E. Tognoni, I. B. Gornushkin, N. Omenetto, B. W. Smith, J. D. Winefordner, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 24 (2009) 426-438
- [49] G. Galbács, I. B. Gornushkin, B. W. Smith, J. D. Winefordner, Spectrochimica Acta Part B, 56 (2001) 1159-1173
- [50] E. H. Piepmeier, H. V. Malmstadt, Analytical Chemistry, 41 (1969) 700-707
- [51] D. A. Cremers, L. J. Radziemski, T. R. Loree, Applied Spectroscopy, 38 (1984) 721-729
- [52] J. Gonzalez, C. Liu, J. Yoo, X. Mao, R. E. Russo, Spectrochimica Acta Part B, 60 (2005) 27-31
- [53] A. C. Forsman, P. S. Banks, M. D. Perry, E. M. Campbell, A. L. Dodell, M. S. Armas, Journal of Applied Physics, 98 (2005) 1-6
- [54] S. Witanachchi, P. Mukherjee, Journal of Vacuum Science & Technology A, 13 (1995) 1171-1174
- [55] E. Tognoni, G. Cristoforetti, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 29 (2014) 1318-1338
- [56] F. Colao, V. Lazic, R. Fantoni, S. Pershin, Spectrochimica Acta Part B, 57 (2002) 1167-1179

- [57] D. N. Stratis, K. L. Eland, S. M. Angel, *Applied Spectroscopy*, 55 (2001) 1297-1303
- [58] G. Galbács, N. Jedlinszki, K. Herrera, N. Omenetto, B. W. Smith, J. D. Winefordner, *Applied Spectroscopy*, 64 (2010) 161-172
- [59] E. Koudoumas, M. Spyridaki, R. Stoian, A. Rosenfeld, P. Tzanetakis, I.V. Hertel, C. Fotakis, *Thin Solid Films*, 453-454 (2004) 372-376
- [60] M. Spyridaki, E. Koudoumas, P. Tzanetakis, C. Fotakis, R. Stoian, A. Rosenfeld, I.V. Hertel, *Applied Surface Science*, 208-209 (2003) 492-501
- [61] M. A. Ismail, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, L. Pardini, V. Palleschi, A. Salvetti, E. Tognoni, M. A. Harith, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 385 (2006) 316-325
- [62] V. Sturm, L. Peter, R. Noll, *Applied Spectroscopy*, 54 (2000) 1275-1278
- [63] R. Sattmann, V. Sturm, R. Noll, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 28 (1995) 2181-2187
- [64] C. Lopez-Moreno, K. Amponsah-Manager, B. W. Smith, I. B. Gornushkin, N. Omenetto, S. Palanco, J. J. Laserna, J. D. Winefordner, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 20 (2006) 552-556
- [65] A. Freedman, F. J. Iannarilli Jr., J. C. Wormhoudt, *Spectrochimica Acta Part B*, 60 (2005) 1076-1082
- [66] N. Jedlinszki, G. Galbács, *Microchemical Journal*, 97 (2011) 255-263
- [67] G. Galbács, N. Jedlinszki, G. Cseh, Z. Galbács, L. Túri, *Spectrochimica Acta Part B*, 63 (2008) 591-597
- [68] V. Sturm, L. Peter, R. Noll, *Applied Spectroscopy*, 54 (2000) 1275-1278
- [69] G. Galbács, V. Budavári, Zs. Geretovszky, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 20 (2005) 974-980
- [70] L. M. Cabalín, A. González, V. Lazic, J. Laserna, *Applied Spectroscopy*, 65 (2011) 797-805
- [71] S. Guirado, F. J. Fortes, J. J. Laserna, *Talanta*, 137 (2015) 182-188
- [72] G. Galbács, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 407 (2015) 7537-7562
- [73] A. J. Effenberger Jr., J. R. Scott, *Sensors*, 10 (2010) 4907-4925
- [74] J. G. Son, S. C. Choi, M. K. Oh, H. Kang, H. Suk, Y. Lee, *Applied Spectroscopy*, 64 (2010) 1289-1297
- [75] L. Guo, C. Li, W. Hu, Y. Zhou, B. Zhang, Z. Cai, X. Zeng, Y. Lu, *Applied Physics Letters*, 98 (2011) 131501
- [76] Y. Liu, M. Baudelet, M. Richardson, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 25 (2010) 1316-1323
- [77] Z. Q. Hao, L. B. Guo, C. M. Li, M. Shen, X. H. Zhou, X. Y. Li, Y. F. Lu, X. Y. Zeng, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29 (2014) 2309-2314
- [78] B. Sallé, D. A. Cremers, S. Maurice, R. C. Wiens, *Spectrochimica Acta Part B*, 60 (2005) 479-490
- [79] V. K. Sing, A. K. Rai, *Lasers in Medical Science*, 26 (2011) 673-687
- [80] D. Santos Jr., L. C. Nunes, G. G. Arantes de Carvalho, M. da Silva Gomes, P. F. de Souza, F. de Oliveira Leme, L. G. Cofani dos Santos, F. J. Krug, *Spectrochimica Acta Part B*, 71-72 (2012) 3-13
- [81] R. S. Harmon, R. E. Russo, R. R. Hark, *Spectrochimica Acta Part B*, 87 (2013) 11-26
- [82] R. Gaudiuso, M. Dell'Aglia, O. De Pascal, G. S. Senesi, A. De Giacomo, *Sensors*, 10 (2010) 7434-7468
- [83] O. Samek, M. Liska, J. Kaiser, D. C. S. Beddows, H. H. Telle, S. V. Kukhlevsky, *Journal of Clinical Laser Medicine & Surgery*, 18 (2000) 281-289

- [84] O. Samek, D. C. S. Beddows, H. H. Telle, J. Kaiser, M. Liska, J. O. Caceres, A. Gonzales Urena, *Spectrochimica Acta Part B*, 56 (2001) 865-875
- [85] M. Corsi, G. Cristoforetti, M. Hidalgo, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, E. Tognoni, C. Vallebona, *Applied Optics*, 42 (2003) 6133-6137
- [86] Q. Sun, M. Tran, B. W. Smith, J. D. Winefordner, *Talanta*, 52 (2000) 293-300
- [87] J. J. Myers, J. D. Myers, B. Guo, C. Yang, C. R. Hardy, J. A. Myers, A. G. Myers, S. M. Christion, *Proceeding of SPIE*, 6863 (2008) 68630W
- [88] F. Y. Yueh, H. Zheng, J. P. Singh, S. Burgess, *Spectrochimica Acta Part B*, 64 (2009) 1059-1067
- [89] J. Diedrich, S. J. Rehse, S. Palchaudhuri, *Applied Physics Letters*, 90 (2007) 163901
- [90] H. Immam, R. Mohamed, A. A. Eldakrouil, *Optics and Photonics Journal*, 2 (2012) 193-199
- [91] S. Hamzaoui, R. Khleifia, N. Jaïdane, Z. B. Lakhdar, *Lasers in Medical Science*, 26 (2011) 79-83
- [92] A. Dubey, G. Keyvan, R. Hsia, K. Saranteas, D. Brone, T. Misra, F. J. Muzzio, *Journal of Pharmaceutical Innovation*, 6 (2011) 77-87
- [93] L. St-Onge, J. F. Archambault, E. Kwong, M. Sabsabi, E. B. Vadas, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 8 (2005) 272-288
- [94] S. Schroeder, P.-Y. Meslin, O. Gasnault, S. Maurice, A. Cousin, O. Forni, N. Mangold, W. Rapin, S. Le Mouelic, A. Ollila, M. Nachon, J. Lasue, M. D. Dyar, S. Clegg, R. Jackson, R. C. Wiens, *Icarus*, 249 (2015) 43-61
- [95] J. Thompson, R. Wiens, S. M. Clegg, J. Barefield, D. T. Vaniman, H. E. Newson, *Journal of Geophysical Research*, 111 (2006) 6:1-6:9
- [96] F. Colao, R. Fantoni, V. Lazic, A. Paolini, F. Fabbri, G. G. Ori, L. Marinangeli, A. Baliva, *Planetary and Space Science*, 52 (2004) 117-123
- [97] B. A. Tozer, *Optics & Laser Technology*, 8 (1976) 57-64
- [98] J. Gruber, J. Heitz, H. Strasser, D. Bäuerle, N. Ramaseder, *Spectrochimica Acta Part B*, 56 (2001) 685-693
- [99] B. Noharet, C. Sterner, T. Irebo, J. Gurell, A. Bengston, R. Vainik, H. Karlsson, E. Illy, *Photonic Instrumentation Engineering II*, 936904 (2015)
- [100] <http://sciaps.com/libz-technology/>
- [101] K. Melessanaki, V. Papadakis, C. Balas, D. Anglos, *Spectrochimica Acta Part B*, 56 (2001) 2337-2346
- [102] F. J. Fortes, M. Cortés, M. D. Simón, L. M. Cabalín, J. J. Laserna, *Analytica Chimica Acta*, 554 (2005) 136-143
- [103] M. M. El-Deftar, N. Speers, S. Eggins, S. Foster, J. Robertson, C. Lennard, *Forensic Science International*, 241 (2014) 46-54
- [104] P. Lucea, I. Gaona, J. Moros, J. J. Laserna, *Spectrochimica Acta Part B*, 85 (2013) 71-77
- [105] A. Tarifa, J. R. Almirall, *Science and Justice*, 55 (2015) 168-175
- [106] M. Tofanelli, L. Pardini, M. Borrini, F. Bartoli, A. Bacci, A. D'Ulivo, *Spectrochimica Acta Part B*, 99 (2014) 70-75
- [107] N. Elsherbiny, O. A. Nassef, *Science and Justice*, 55 (2015) 254-263
- [108] E. R. Schenk, J. R. Almirall, *Applied Optics*, 49 (2010) 153-160
- [109] <http://www.thedesign4mula.com/ap/products/libscan/libscan-25>
- [110] A. Metzinger, É. Kovács-Széles, I. Almási, G. Galbács, *Applied Spectroscopy*, 68 (2014) 789-793
- [111] F. J. Fortes, S. Guirado, A. Metzinger, J. J. Laserna, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 30 (2015) 1050-1056

- [112] Márton Zs., Csóka Á., *Archeometriai Műhely*, 12 (2015) 1-6
- [113] K. N. Subramanian, *Lead-free Electronic Solders*, Springer, (2007)
- [114] A. Z. Miric, A. Grusd, *Soldering and Surface Mount Technology*, 10 (1998) 19-25
- [115] J. Ewans, D. Kwon, W. Engelmaier, *A Guide to Lead-free Solders: Physical Metallurgy and Reliability*, Springer (2007)
- [116] Y. Suzuki, M. Kasamatsu, S. Suzuki, Y. Marumi, *Analytical Sciences*, 17 (2001) 845-846
- [117] Y. Yamamoto, J. Noro, *Analytical Sciences*, 14 (1998) 443-446
- [118] T. J. Schmitt, J. P. Walters, D. A. Wynn, *Applied Spectroscopy*, 43 (1989) 687-696
- [119] D. A. Wynn, *Talanta*, 40 (1993) 1207-1211
- [120] H. F. Bell, *Analytical Chemistry*, 45 (1973) 2296-2297
- [121] Rapid lead (Pb) analysis of solder plating on semiconductor leadframes, Application Note, *Applied Spectra*
- [122] G. Galbács, N. Jedlinski, A. Metzinger, *Microchemical Journal*, 107 (2013) 17-24
- [123] E. Haddad, J. Canioni, B. Bousquet, *Spectrochimica Acta Part B*, 101 (2014) 171-182
- [124] B. Gornushkin, P. E. Eagan, A. B. Novikov, B. W. Smith, J. D. Winefordner, *Applied Spectroscopy*, 57 (2003) 197-207
- [125] Z. Wang, L. Li, L. West, Z. Li, W. Ni, *Spectrochimica Acta Part B*, 68 (2012) 58-64
- [126] Y. Aono, K. Ando, N. Hattori, *Journal of Wood Science*, 58 (2012) 363-368
- [127] B. G. Oztoprak, J. Gonzalez, J. Yoo, T. Gulecen, N. Mutlu, R. E. Russo, O. Gundogdu, A. Demir, *Applied Spectroscopy*, 66 (2012) 1353-1361
- [128] G. Amato, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, G. Lorenzetti, V. Palleschi, F. Sorrentino, E. Tognoni, *Spectrochim Acta Part B*, 65 (2010) 664-670
- [129] J. Anzano, B. Bonilla, B. Montull-Ibor, J. Casas-Gonzalez *Journal of Applied Polymer Science*, 121 (2011) 2710-2716
- [130] M. Boueri, V. Motto-Ros, W. Q. Lei, *Applied Spectroscopy*, 65 (2011) 307-314
- [131] Q. Godoi, F. O. Leme, L. C. Trevizan, *Spectrochimica Acta Part B*, 66 (2011) 138-143
- [132] M. Hoehse, A. Paul, I. B. Gornushkin, U. Panne, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 402 (2012) 1443-1450
- [133] A. de Juan, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 36 (2006) 163-176
- [134] Horvai Gy., *Nemzeti Tankönyvkiadó*, (2001)
- [135] J. Jin, J. An, *Mathematical Biosciences*, 232 (2011) 96-100
- [136] R. L. Brunelle, R. W. Reed, *Forensic Examination of ink and paper*, Charles C. Thomas Publisher, (1984)
- [137] L. Heudt, D. Debois, T. A. Zimmerman, L. Kohler, F. Bano, F. Partouche, A.-S. Duwez, B. Gilbert, E. De Pauw, *Forensic Science International*, 219 (2012) 64-75
- [138] J. Zieba-Palus, M. Kunicki, *Forensic Science International*, 158 (2006) 164-172
- [139] O. Hahn, W. Malzer, B. Kanngiesser, B. Beckhoff, *X-ray Spectrometry*, 33 (2004) 234-239
- [140] B. Wagner, E. Bulska, B. Stahl, M. Heck, H. M. Ortner, *Analytica Chimica Acta*, 527 (2004) 195-202
- [141] R. J. McNeil, *Advances in Chemistry*, 205 (1984) 255-269
- [142] V. N. Aginsky, *International Journal of Forensic Document Examiners*, 2 (1996) 105-115
- [143] D. Djozan, T. Baheri, G. Karimian, M. Shahidi, *Forensic Science International*, 179 (2008) 199-205

- [144] M. Król, A. Kula, R. Wietecha-Posluszny, M. Wozniakiewicz, P. Koscielniak, *Talanta* 96 (2012) 236-242
- [145] T. Trejos, A. Flores, J. R. Almirall, *Spectrochimica Acta Part B*, 65 (2010) 884–895
- [146] M. Oujja, A. Vila, E. Rebollar, J. F. García, M. Castillejo, *Spectrochimica Acta Part B*, 60 (2005) 1140–1148
- [147] Antal P., Bóta L., Számítógépes konfigurációk, Digitális Tankönyvtár, (2011)
- [148] J. Kuligowski, G. Quintás, R. Tauler, B. Lendl, M. de la Gurdia, *Analytical Chemistry* 83 (2011) 4855-4862
- [149] G. Quintás, J. Kuligowski, B. Lendl, *Applied Spectroscopy* 63 (2009) 1363-1369
- [150] R. C. Henry, E. S. Park, C. H. Spiegelman, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 48 (1999) 91-97
- [151] E. S. Park, R. C. Henry, C. H. Spiegelman, *Communications in Statistics - Theory and Methods*, 29 (2000) 723-746
- [152] A. Metzinger, R. Rajkó, G. Galbács, *Spectrochimica Acta Part B*, 94-95 (2014) 48-57
- [153] H. H. Telle, A. G. Ureña, R. J. Donovan, *Laser chemistry*, John Wiley & Sons, (2007)
- [154] J. Sneddon, *Sample introduction in atomic spectroscopy*, Elsevier, (2009)
- [155] L. J. Radziemski, D. A. Cremers, T. R. Loree, *Spectrochimica Acta Part B*, 38 (1983) 349-353
- [156] L. J. Radziemski, T. R. Loree, D. A. Cremers, N. M. Hoffman, *Analytical Chemistry*, 55 (1983) 1246-1251
- [157] J. E. Carranza, B. T. Fisher, G. D. Yoder, D. W. Hahn, *Spectrochimica Acta Part B*, 56 (2001) 851-865
- [158] K. Park, G. Cho, J. Kwak, *Aerosol Science and Technology*, 43 (2009) 375-386
- [159] J. E. Carranza, D. W. Hahn, *Analytical Chemistry*, 74 (2002) 5450-5454
- [160] F. J. Fortes, J. J. Laserna, *Applied Surface Science* 256 (2010) 5924–5928
- [161] P. K. Diwakar, P. B. Jackson, D. W. Hahn, *Spectrochimica Acta Part B*, 62 (2007) 1466-1474
- [162] M. E. Asgill, D. W. Hahn, *Spectrochimica Acta Part B*, 64 (2009) 1153-1158
- [163] D. W. Hahn, N. Omenetto, *Applied Spectroscopy*, 66 (2012) 347-419
- [164] D. W. Hahn, *Spectroscopy*, 24 (2009) 26-33
- [165] K. Diwakar, P. Kulkarni, M. E. Birch, *Aerosol Science and Technology*, 46 (2012) 316-332
- [166] T. Yuan, Z. Wang, S. Lui, Y. Fu, Z. Li, J. Liu, W. Ni, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 28 (2013) 1045-1053
- [167] L. Zhang, Z. Hu, W. Yin, D. Huang, W. Ma, L. Dong, H. Wu, Z. Li, L. Xiao, S. Jia, *Frontiers in Physics*, 7 (2012) 690-700
- [168] X. Li, Z. Wang, Y. Fu, Z. Li, J. Liu, W. Ni, *Applied Spectroscopy*, 68 (2014) 955-962
- [169] T. Ajtai, N. Utry, M. Pintér, G. Kiss-Albert, R. Puskás, Cs. Tápai, *Atmospheric Measurement Techniques*, 8 (2015) 1207-1215
- [170] A. Metzinger, D. Palásti, A. Nagy, A. Gáspár, É. Kovács-Széles, T. Ajtai, Z. Bozóki, G. Galbács, *European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry*, Münster, (2015)
- [171] Palásti D., Metzinger A., Rajkó R., Ajtai T., Kovács-Széles É., Galbács G., *XII. Magyar Aeroszol Konferencia*, Szeged, (2015)
- [172] D. W. Hahn, N. Omenetto, *Applied Spectroscopy*, 64 (2010) 335-366
- [173] V. Lazic, S. Jovicevic, *Spectrochimica Acta Part B*, 101 (2014) 288-311
- [174] V. lazic, J. J. Laserna, S. Jovicevic, *Spectrochimica Acta Part B*, 82 (2013) 42-49

- [175] V. Lazic, J. J. Laserna, S. Jovicevic, *Spectrochimica Acta Part B* 82 (2013) 50-59
- [176] P. K. Kennedy, D. X. Hammer, B. A. Rockwell, *Progress in Quantum Electronics*, 21 (1997) 155-248
- [177] A. De Giacomo, M. Dell’Aglia, O. De Pascale, M. Capitelli, *Spectrochimica Acta Part B*, 62 (2007) 721-738
- [178] M. Lawrence-Snyder, J. P. Scaffidi, W. F. Pearman, C. M. Gordon, S. M. Angel, *Spectrochimica Acta Part B*, 99 (2014) 172-178
- [179] A. P. M. Michel, A. D. Chave, *Applied Optics*, 47 (2008) 131-143
- [180] T. Takashi, T. Blair, K. Ohki, T. Sakka, K. Suzuki, *Ocean’s 13 Conference*, San Diego, (2013) 1-6
- [181] T. Hussain, M. A. Gondal, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 80 (2008) 561-565
- [182] J.-S. Huang, C.-B. Ke, L.-S. Huang, K.-C. Lin, *Spectrochimica Acta Part B*, 57 (2002) 35-48
- [183] A. Casavola, A. De Giacomo, M. Dell’Aglia, F. Taccogna, G. Colonna, O. De Pascale, S. Longo, *Spectrochimica Acta Part B*, 60 (2005) 975-985
- [184] A. De Giacomo, M. Dell’Aglia, O. De pascale, M. Capitelli, *Spectrochimica Acta Part B* 62 (2007) 721-738
- [185] S. Guirado, F. J. Fortes, V. Lazic, J. J. Laserna, *Spectrochimica Acta Part B*, 74-75 (2012) 137-143
- [186] J. S. Huang, H. T. Liu, K. C. Lin, *Analytica Chimica Acta*, 581 (2007) 303-307
- [187] M. Lawrence-Snyder, J. Scaffidi, S. M. Angel, A. P. M. Michel, A. D. Chave, *Applied Spectroscopy*, 60 (2006) 786-790
- [188] N. K. Rai, A. K. Rai, *Journal of Hazardous Materials*, 150 (2008) 835-838
- [189] F. A. Barreda, F. Trichard, S. Barbier, N. Gilon, L. Saint-James, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 403 (2012) 2601-2610
- [190] A. Sarkar, D. Alamelu, S. K. Aggarwal, *Optics & Laser technology*, 44 (2012) 30-34
- [191] Q. Lin, Z. Wei, M. Xu, S. Wang, G. Niu, K. Liu, Y. Duan, J. Yang, *RSC Advances*, 4 (2014) 14392-14399
- [192] W. Nischkauer, F. Vanhaecke, S. Bernacchi, C. Herwig, A. Limbeck, *Spectrochimica Acta Part B*, 101 (2014) 123-129
- [193] R. L. Van der Wal, T. M. Ticich, J. R. West, P. A. Householder, *Applied Spectroscopy*, 53 (1999) 1226-1236
- [194] D. Zhu, J. Chen, J. Li, X. Ni, *Analytical Methods*, 4 (2012) 819-823
- [195] Z. Chen, H. Li, M. Liu, R. Li, *Spectrochimica Acta Part B*, 63 (2008) 64-68
- [196] A. Chen, G. Niu, Q. Shi, Q. Lin, Y. Duan, *Applied Optics*, 54 (2015) 8318-8325
- [197] M. A. Aguirre, S. Legnaioli, F. Almodóvar, M. Hidalgo, V. Palleshi, A. Canals, *Spectrochimica Acta Part B*, 79-80 (2013) 88-93
- [198] A. J. Harrison, K. Fluri, K. Seiler, Z. Fan, C. S. Effenhauser, A. Manz, *Science*, 261 (1993) 895-897
- [199] S. C. Jacobsen, J. M. Ramsey, *Analytical Chemistry*, 68 (1996) 720-723
- [200] K. Uchiyama, H. Nakajima, T. Hobo, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 379 (2004) 3827-3834
- [201] X. Yuan, J. Tang, Y. Duan, *Applied Spectroscopy Reviews*, 46 (2011) 581-605
- [202] V. Karanassios, *Spectrochimica Acta Part B*, 59 (2004) 909-928
- [203] M. Miclea, K. Kunze, G. Musa, J. Franzke, K. Niemax, *Spectrochimica Acta Part B*, 56 (2001) 37-43
- [204] M. Miclea, K. Kunze, J. Franzke, K. Niemax, *Spectrochimica Acta Part B*, 57 (2002) 1585-1592

- [205] A. P. Papadakis, S. Rossides. A. C. Metaxas, The Open Applied Physics Journal, 4 (2011) 45-63
- [206] M. A. Burns, B. N. Johnson, S. N. Brahmasandra, K. Handique, J. R. Webster, M. Krishnan, T. S. Sammarco, P. M. Man, D. Jones, D. Heldsinger, C. H. Mastrangelo, D. T. Burke, Science, 282 (1998) 484-487
- [207] Y. Godwal, G. Kaigala, V. Hoang, S. L. Lui, C. Backhouse, Y. Tsui, R. Fedosejevs, Optics Express, 16 (2008) 12435-12444
- [208] A. C. Duffy, J. C. McDonald, O. J. A. Schueller and G. M. Whitesides, Analytical Chemistry, 70 (1998) 4974-4980
- [209] A. Metzinger, A. Nagy, A. Gáspár, Zs. Márton, É. Kovács-Széles, A. Buzás, G. Galbács, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, (2015) közlésre benyújtva
- [210] Metzinger A., Palicskó K., Nagy A., Gáspár A., Márton Zs., Galbács G., „Környezetbarát anyagok és technológiák” konferencia és 56. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés, Veszprém, (2013)
- [211] A. Cai, A. Neyer, R. Kuckuk, H. M. Heise, Journal of Molecular Structure, 976 (2010) 274-281
- [212] N. E. Stankova, P. A. Atanasov, N. N. Nedyalkov, T. R. Stoyanchoy, K. N. Kolev, E. I. Valova, J. S. Georgieva, St. A. Arnyanov, S. Amoroso, X. Eang, R. Bruzzese, K. Grochowska, G. Sliwinski, K. Baert, A. Hubin, M. P. Delplancke, J. Dille, Applied Surface Science, 336 (2015) 321-328
- [213] J. S. Higgins, J. E. G. Lipson and R. P. White, Philosophical Transactions of the Royal Society A, 368 (1914) 1009-1025
- [214] M. Kato, M. Inaba, T. Tsukahara, K. Mawatari, A. Hibara, T. Kitamori, Analytical Chemistry, 82 (2010) 543-547
- [215] C. Li, L. Guo, X. He, Z. Hao, X. Li, M. Shen, X. Zeng, Y. Lu, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 29 (2014) 638-643
- [216] A. M. Popov, F. Colao, R. Fantoni, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 24 (2009) 602-604
- [217] A. Nagy, E. Baranyai and A. Gáspár, Microchemical Journal, 114 (2014) 216-222
- [218] S. Guirado, F. J. Fortes, V. Lazic, J. J. Laserna, Spectrochimica Acta Part B, 74-75 (2012) 137-143
- [219] V. Lazic, F. Colao, R. Fantoni, V. Spizzicchino, Spectrochimica Acta Part B, 60 (2005) 1014-1024
- [220] A. De Giacomo, M. Dell’Aglia, F. Colao, R. Fantoni, Spectrochimica Acta Part B, 59 (2004) 1431-1438
- [221] A. Thornton, T. Takahashi, T. Sato, T. Sakka, A. Tamura, A. Matsumoto, T. Nozaki, T. Ohki, K. Ohki, Deep Sea Research Part I, 95 (2015) 20-36
- [222] X. Zhang, W. J. Kirkwood, P. M. Walz, E. T. Peltzer, P. G. Brewer, Applied Spectroscopy, 66 (2012) 237-249
- [223] R. Fantoni, R. Barbini, F. Colao, D. Ferrante, L. Fiorani, A. Palucci, EARSel eProceedings, 3 (2004) 43-53
- [224] D. M. Petroff, Occupational Health & Safety, 72 (2003) 82-87
- [225] X. Mao, A. A. Bol’sahov, I. Coi, C. P. McKay, D. L. Perry, O. Sorkhabi, R. E. Russo, Spectrochimica Acta Part B, 66 (2011) 767-775
- [226] J. Versieck, R. Cornelis, Analytica Chimica Acta, 116 (1980) 217-254
- [227] H. K. Walker, W. D. Hall, J. W. Hurst, Clinical Methods: the History, Physical, and Laboratory Examinations, Chapter 195 Butterworths, (1990)

A SZERZŐ KÖZLEMÉNYEINEK LISTÁJA

Az értekezés alapjául szolgáló referált folyóirat közlemények:

1. G. Galbács, N. Jedlinszki, **A. Metzinger**: Analysis and discrimination of soldering tin samples by collinear multi-pulse laser induced breakdown spectrometry, supported by inductively coupled plasma optical emission and mass spectrometry, *Microchemical Journal*, 107 (2013) 17-24
IF₂₀₁₃: 3,583
2. **A. Metzinger**, É. Kovács-Széles, I. Almási, G. Galbács: An assessment of the potential of laser induced-breakdown spectrometry for the analysis of cesium in liquid samples of biological origin, *Applied Spectroscopy*, 68 (2014) 789-793
IF₂₀₁₄: 1,875
3. Jedlinszki N., **Metzinger A.**, Galbács G.: Az analitikai teljesítőképesség javítása kísérleti és numerikus eljárásokkal a lézer indukált plazma spektrometriában, *Magyar Kémiai Folyóirat*, 120 (2014) 50-54
4. **A. Metzinger**, R. Rajkó, G. Galbács: Discrimination of paper and print types based on their laser induced breakdown spectra, *Spectrochimica Acta Part B*, 94-95 (2014) 48-57
IF₂₀₁₄: 3,176
5. F. J. Fortes, S. Guirado, **A. Metzinger**, J. J. Laserna, A study of underwater stand-off laser-induced breakdown spectroscopy for chemical analysis of objects in the deep ocean, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 30 (2015) 1050-1056
IF₂₀₁₄=3,466
6. **A. Metzinger**, A. Nagy, A. Gáspár, Zs. Márton, É. Kovács-Széles, A. Buzás, G. Galbács, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, (2015) közlésre benyújtva
IF₂₀₁₄=3,466

További közlemények:

1. Z. Csendes, G. Varga, N. V. Nagy, É. G. Bajnóczi, M. Sipiczki, S. Carlson, S. E. Canton, **A. Metzinger**, G. Galbács, P. Sipos, I. Palinkó: Synthesis, structural characterisation, and catalytic activity of Mn(II)-protected amino acid complexes covalently immobilised on chloropropylated silica gel, *Catalysis Today*, 241 (2015) 264-269
IF₂₀₁₄= 3,309

2. G. Galbács, H. Szokolai, A. Kormányos, A. Metzinger, L. Szekeres, C. Marcu, F. Peter, C. Muntean, A. Negrea, M. Ciopec, A. Jancsó, „Cd(II) capture ability of an immobilized, fluorescent 4 hexapeptide”, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 89 (2016) 243-253

IF₂₀₁₄= 2.210

Az értekezés alapjául szolgáló konferencia részvételek (előadások, poszterek):

1. G. Galbács, N. Jedlinszki, **A. Metzinger**, K. Fintor: Use of complementary spectral information from micro-Raman and LIBS spectroscopy for discrimination between paper and printing ink types, *XIV. Hungarian-Italian Symposium on Spectrochemistry*, Magyarország, Sümeg, 2011. október 5-7. (poszter)
2. Galbács G., Jedlinszki N., **Metzinger A.**: Hasonló eredetű minták LIBS spektrumainak összehasonlítása a minták megkülönböztetése céljából, 55. *Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés*, Magyarország, Veszprém, 2012. július 9-11. (előadás)
3. **Metzinger A.**, A. Kadenkin, Galbács G., I. Gornushkin, Gáspár A.: Folyadékminták LIBS mérésére szolgáló mintaelőkészítési módszerek összehasonlítása, 55. *Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés*, Magyarország, Veszprém, 2012. július 9-11. (poszter)
4. **Metzinger A.**, Galbács G.: Folyadékminták vizsgálata LIBS spektroszkópiával, *Kémiai Előadói Napok*, Magyarország, Szeged, 2012. október 29-31. (előadás)
5. **Metzinger A.**, Palicskó K., Nagy A., Gáspár A., Márton Zs., Galbács G.: Poli(dimetil-sziloxán) anyagú mikrofluidikai eszközök optikai és lézer ablációs jellemzőinek vizsgálata, "Környezetbarát anyagok és technológiák" konferencia és 56. *Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés*, Magyarország, Veszprém, 2013. július 1-3. (előadás)
6. **Metzinger A.**, Rajkó R., Galbács G.: Fejlett statisztikai adatkiértékelési módszerek alkalmazása papír- és nyomatminták megkülönböztetésére lézer indukált plazma spektrumaik alapján, "Környezetbarát anyagok és technológiák" konferencia és 56. *Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés*, Magyarország, Veszprém, 2013. július 1-3. (poszter)
7. **Metzinger A.**: LIBS spektrumok nyomelemanalitikai információinak felhasználása minták diszkriminációjára, *XXXI. Országos Tudományos Diákköri Konferencia, Kémia és Vegyipari Szekció*, Magyarország, Eger, 2013. április 3-5. (előadás)
8. **A. Metzinger**, É. Kovács-Széles, I. Almási, G. Galbács: An assessment of the potential of laser induced breakdown spectrometry for the analysis of cesium in liquid samples of biological origin, *Proceedings of the 19th International Symposium on Analytical and Environmental Problems*, Magyarország, Szeged, 2013. szeptember 23. (poszter)

9. **Metzinger A.**, Nagy A., Gáspár A., Márton Zs., Galbács G.: PDMS elasztomer lézer ablációs jellemzőinek vizsgálata, *XXXVI. Kémiai Előadói Napok*, Magyarország, Szeged, 2013. október 28-30. (előadás)
 10. G. Galbács, **A. Metzinger**, N. Jedlinszki, R. Rajkó: Laser induced breakdown spectrometry using multiple collinear laser pulses, *European Symposium on Atomic Spectrometry*, Csehország, Prága, 2014. március 16-21. (előadás)
 11. S. Guirado, F. J. Fortes, **A. Metzinger**, J. J. Laserna: Chemical analysis of archeological material underwater by laser-induced breakdown spectroscopy, *XIV. Reunión del Grupo Regional Andaluz de la Sociedad Española de Química Analítica*, Spanyolország, Madrid, 2014. június 26-27. (poszter)
- Analytical Methods Poster díjazott**
12. **Metzinger A.**, S. Guirado, F. J. Fortes, J. J. Laserna, Galbács G.: Folyadékminták analitikai teljesítőképességének és szilárd minták víz alatti mérési lehetőségének vizsgálata lézer indukált plazma spektroszkópiával, *I. Vízkémiai és Technológiai Konferencia és 57. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés*, Magyarország, Veszprém, 2014. július 7-9. (előadás)
 13. Nagy A., Baranyai E., **Metzinger A.**, Galbács G., Gáspár A.: Mikrofluidikai csipek fejlesztése atomspektrometriás detektorokhoz, *I. Vízkémiai és Technológiai Konferencia és 57. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés*, Magyarország, Veszprém, 2014. július 7-9. (előadás)
 14. A. Nagy, E. Baranyai, **A. Metzinger**, G. Galbács, A. Gáspár: Miniaturization efforts for atomic spectrometry, *14th Symposium and Summer School on Bioanalysis*, Szlovákia, Bratislava-Smolenice, 2014. június 18.- július 6. (előadás)
 15. **A. Metzinger**, D. Palásti, A. Nagy, A. Gáspár, É. Kovács-Széles, T. Ajtai, Z. Bozóki, G. Galbács: Analysis of liquid and aerosol samples by laser-induced breakdown spectroscopy, *European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry*, Németország, Münster, 2015. február 22-26. (poszter)
 16. Palásti D., **Metzinger A.**, Rajkó R., Ajtai T., Kovács-Széles É., Galbács G.: Szénminták és az ezekből lézeres ablációval keltett aeroszolok vizsgálata lézer indukált plazma spektroszkópiával, *XII. Magyar Aeroszol Konferencia*, Magyarország, Szeged, 2015. március 18-20. (poszter)
 17. **A. Metzinger**, É. Kovács-Széles, G. Galbács, Development of analytical methods for the determination of Cs, Th, and U in nuclear run-off liquid samples by LIBS, *European Symposium on Atomic Spectrometry*, Magyarország, Eger, 2016. március 31- április 2. (bejelentett előadás)

További konferencia részvétel (előadások, poszterek):

1. G. Galbács, N. Jedlinszki, Cs. Mezei, **A. Metzinger**: Signal normalization in multi-pulse laser induced breakdown spectrometry, *The International Symposium on Analytical and Environmental Problems, with Special Emphasis on Heavy Metal Ion as Contaminants*, Magyarország, Szeged, 2012. szeptember 24. (poszter)
2. Kohut A., **Metzinger A.**, Márton Zs., L. Ludvigsson, K. Deppert, Geretovszky Zs., Galbács G.: Plazmaspektroszkópiai megfigyelések egy szikrakisülési nanorészecske generátorban, *"Környezetbarát anyagok és technológiák" konferencia és 56. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés*, Magyarország, Veszprém, 2013. július 1-3. (előadás)
3. Kohut A., **Metzinger A.**, Márton Zs., Kopniczky J., Galbács G., Geretovszky Zs.: Nanorészecskék folyadékfázisú lézer ablációs előállítás és vizsgálata, *Proceedings of the 19th International Symposium on Analytical and Environmental Problems*, Magyarország, Szeged, 2013. szeptember 23. (előadás)
4. Kálomista I., **Metzinger A.**, Galbács G.: Arany nanoszolok méreteloszlásának vizsgálata SP-ICP-MS módszerrel, *Proceedings of the 19th International Symposium on Analytical and Environmental Problems*, Magyarország, Szeged, 2013. szeptember 23. (poszter)
5. A. Kohut, **A. Metzinger**, G. Galbács, L. Ludvigsson, B. O. Meuller, M. E. Messing, Zs. Márton, K. Deppert, Zs. Geretovszky: Emission spectroscopic investigation of the spark discharge used for Cu nanoparticle production, *European Aerosol Conference*, Csehország, Prága, 2013. szeptember 1-6. (poszter)
6. Kálomista I., **Metzinger A.**, Galbács G.: Nanoszolok méreteloszlásának vizsgálata SP-ICP-MS módszerrel, *XXXVI. Kémiai Előadói Napok*, Magyarország, Szeged, 2013. október 28-30. (előadás)
7. Kohut A., **Metzinger A.**, Márton Zs., L. Ludvigsson, K. Deppert, Galbács G., Geretovszky Zs.: Szikrakisüléses nanorészecske generátor emissziós spektroszkópiai vizsgálata Cu nanorészecskék előállítása közben, *XI. Magyar Aeroszol Konferencia*, Magyarország, Debrecen, 2013. október 28-30. (poszter)
8. Kálomista I., **Metzinger A.**, Galbács G.: Fém és fénoxid típusú nanorészecskék vizsgálata, *XV. Eötvös Konferencia*, Magyarország, Budapest, 2014. április 25-27. (előadás)
9. L. Ludvigsson, A. Kohut, **A. Metzinger**, G. Galbács, B. O. Meuller, M. E. Messing, Zs. Márton, K. Deppert, Zs. Geretovszky.: Spectroscopic investigation of fundamental spark properties during nanoparticle production, *Nordic Society for Aerosol Research - Aerosol Symposium 2014*, Svédország, Stockholm, 2014. január 30-31. (előadás)

10. Kálomista I., Horváth G., **Metzinger A.**, Geretovszky Zs., Galbács G.: Lézeres ablációval és kémiai eljárással vizes közegben készített nanorészecskék vizsgálata, *I. Vízkémiai és Technológiai Konferencia és 57. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés*, Magyarország, Veszprém, 2014. július 7-9. (poszter)
11. Galbács G., **Metzinger A.**, Kálomista I.: Induktív csatolású plazma tömegspektrometriás mérések deutérium tartalmú vizes közegű mintákban, *I. Vízkémiai és Technológiai Konferencia és 57. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés*, Magyarország, Veszprém, 2014. július 7-9. (poszter)
12. I. Kálomista, G. Horváth, **A. Metzinger**, Zs. Geretovszky, G. Galbács: On the synthesis and characterization of metal and metal-oxide nanoparticles in aqueous medium, *6th Szeged International Workshop on Advances in Nanoscience*, Magyarország, Szeged, 2014. október 15-18. (poszter)
13. A. Kohut, **A. Metzinger**, G. Galbács, L. Ludvigsson, B. Meuller, M. E. Messing, Zs. Márton, K. Deppert, Zs. Geretovszky: Au nanoparticle generation by spark discharge – An emission spectroscopic study, *6th Szeged International Workshop on Advances in Nanoscience*, Magyarország, Szeged, 2014. október 15-18. (poszter)
14. I. Kálomista, **A. Metzinger**, G. Galbács: Rapid characterization of nanoparticles using single particle ICP-MS in cases complicated by spectral interferences, *European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry*, Németország, Münster, 2015. február 22-26. (poszter)

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Szeretnék köszönetet mondani Dr. Kiss Tamás korábbi, és Dr. Galbács Gábor jelenlegi tanszékvezetőmnek azért a lehetőségért, hogy a Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszéken végezhettem doktori munkámat.

Szeretném megköszönni témavezetőmnek, Dr. Galbács Gábornak a hosszú évek alatt nyújtott szakmai segítségét, megértését, türelmét, tanácsait, emberi támogatását és külföldi tanulmányutaim támogatását.

Köszönöm Prof. Dr. Javier Lasernának (Universidad de Malaga) és Dr. Igor Gornushkinnak (Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung, Berlin) a lehetőséget, hogy a kutatócsoportjaik tagja lehettem egy rövid időre, valamint a kint tartózkodásaim során a tőlük kapott segítségüket és támogatásukat.

Kísérleteim elvégzése során az évek alatt sok kutatóval volt alkalmam együttműködni. Ezúton nekik is szeretnék köszönetet mondani segítségükért, amit kísérleti munkám vagy számításaim végrehajtásában nyújtottak. Köszönöm Dr. Hopp Bélának (SZTE Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék), Dr. Ajtai Tibornak és Pintér Máténak (MTA-SZTE Fotoakusztikus Kutatócsoport), Dr. Márton Zsuzsannának (MTA-PTE Nagy Intenzitású Terahertzes Kutatócsoport) és Dr. Kovács-Széles Évának (MTA-EK Sugárbiztonsági Laboratórium), hogy laboratóriumi mérőeszközeiket és lézer fényforrásaikat használhattam. Köszönetet mondok Dr. Gáspár Attilának és Dr. Nagy Andreának (DE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék) a PDMS mikrofluidikai eszközök készítésében nyújtott segítségükért. A Comsol modellezésben nyújtott szíves segítségéért Buzás Andrásnak (MTA SZBK Biofizikai Intézet), Dr. Berkesi Ottónak (SZTE Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék) az FT-IR mérések során nyújtott segítségéért, míg a kemometriai számításokban nyújtott segítségéért Dr. Rajkó Róbertnek (SZTE Gépészeti és Folyamatmérnöki Intézet) mondok köszönetet. Dr. Jedlinszki Nikolettának (SZTE Farmakognóziai Intézet) kutatócsoportunk korábbi, valamint Palásti Dávidnak, kutatócsoportunk jelenlegi tagjának is köszönöm ötleteiket és javaslataikat. Köszönettel tartozom Dr. Geretovszky Zsoltnak és Kohut Attilának (SZTE Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék) is az eredményes közös munkáért és hasznos beszélgetésekért.

Köszönöm barátaimnak, hogy az elmúlt évek alatt mindvégig támogattak és mellettem álltak. Külön köszönöm Oncsik Tamásnak és Szabados Erikának a hosszú évek óta tartó barátságot, szakmai beszélgetéseket és segítséget, a támogatást és biztatást. Köszönöm Kelemen Kittinek és Kiss Anitának az elmúlt évek során nyújtott rengeteg támogatásért és megértésért. Köszönöm páromnak, hogy végig támogatott és biztatott.

Külön köszönettel tartozom szüleimnek és testvéremnek, hogy az egyetemi és doktori tanulmányaim során végig kiálltak mellettem, segítettek, támogattak, biztattak és nyugodt háttérrel biztosítottak.