

# Z Á R Ó B E S Z Á M O L Ó

**Szakmai jelentés az F 043213 számú,  
„Dióda lézeres spektroszkópiai módszerek” című,  
Ifjúsági OTKA támogatással végzett kutatómunka eredményeiről**

## 1. CÉLKITŰZÉSEK

A kutatási tervben az alábbi közvetlen célok elvégzését tűztük ki a projekt számára:

a.) **A kísérleti dióda lézeres (DL) rendszer továbbfejlesztése az emittált fény frekvencia kétszerezésének megvalósítása céljából, amellyel elérhető lesz az UV spektrumtartomány.** A fejlesztés során egy ún. külső rezonátoros (ECDL: extended cavity DL) és SHG („second harmonic generation”) optikai elrendezést fogunk megépíteni nemlineáris optikai kristály segítségével.

b.) **Induktív csatolású plazma (ICP) atomforrásban kivitelezett új dióda lézeres atomabszorpciós (DL-AAS) és atomfluoreszcenciás (DLIF) analitikai mérési módszerek kidolgozása.** Az új módszerek optimalizálását, analitikai teljesítőképességének felmérését, végül azok alkalmazását is tervezzük.

## 2. EREDMÉNYEK

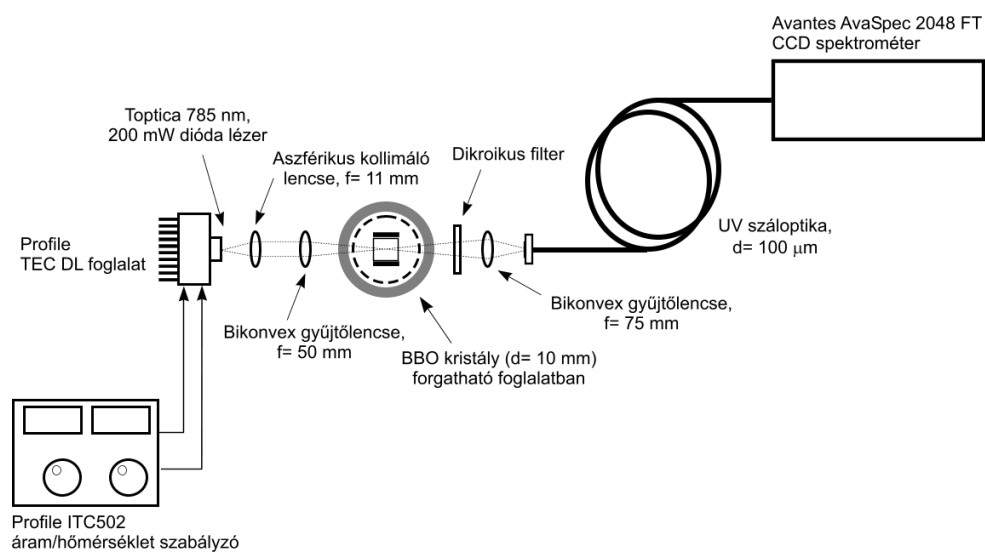
### 2.1. Diódalézeres optikai kísérleti rendszerek fejlesztése

Az 1a. pontban kitűzött célok megvalósítására több lépésben fejlesztettünk kísérleti elrendezéseket. A kísérleti elrendezésekkel nyert eredményeinket egy folyóiratcikkben és egy konferencia publikációban közzöltük.

**Frekvencia kétszerezés.** Az 1. ábrán látható, megépített egyik kísérleti elrendezés feladata az alkalmazott dióda lézer fényforrás emissziós hullámhosszának radikális megváltoztatása volt (frekvencia kétszerezés harmonikusok keltésének módszerével, Second Harmonic Generation - SHG). Ennek atomspektroszkópiai jelentősége az, hogy ezáltal kibővíthető a vizsgálható kémiai elemek illetve spektrumvonalak köre - mint ismeretes, olyan dióda lézerek, amelyek a 450-600 nm közötti,

illetve kb. 400 nm alatti hullámhossz tartományban emittálnának, egyelőre technikai okokból nem készíthetők. Jelen kísérleti elrendezésünk egy  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (béta bárium borát - BBO) nemlineáris optikai kristály köré épült, a Thorlabs SM1 rácsszerkezet felhasználásával (a kristályt az Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék bocsátotta a kísérletek idejére rendelkezésünkre – a segítséget ezúton is köszönjük).

A direkt SHG elrendezésről ismert, hogy annak konverziós hatásfoka a teljesítménysűrűség negyedik hatványával arányos, ezért folytonos üzemű DL fényforrások esetén csak nagy bemeneti teljesítmény és jól fókuszált nyaláb esetén van esély a számottevő intenzitású frekvencia kétszerezett nyaláb kinyerésére. Emiatt mi is egy 200 mW teljesítményű, 785 nm hullámhosszúságú, egymódusú Toptica lézerdiódát alkalmaztunk fényforrásként. A konverzió hatásfokát a BBO kristály forgatásával igyekeztünk növelni. A konverziós hatásfokot a spektrométer válaszfüggvényének egy standard, 5000 K-es W-lámpával való kalibrációja után határoztuk meg. A nem egészen 1 ezrelékes hatékonyság a kísérleti beállítások mellett kb. 1.5  $\mu$ W teljesítményű, 392 nm hullámhosszúságú UV nyalábot produkált. A kis teljesítményű konvertált nyaláb jól mérhető intenzitású volt, közel telítésbe vezérelte a spektrométer CCD detektorát.

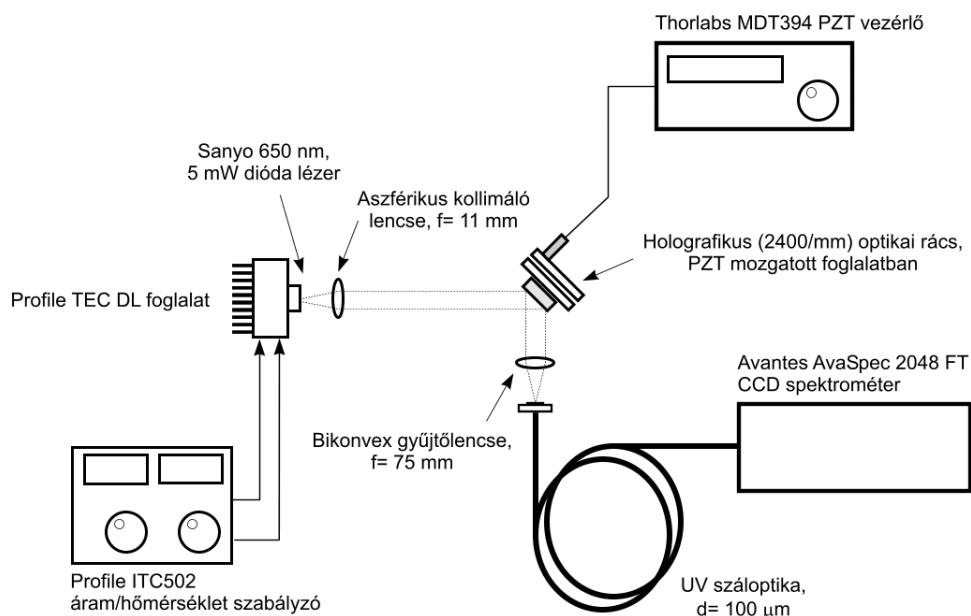


**1. ábra.** A frekvencia kétszerező (SHG) kísérleti elrendezés vázlata

Hasonló vagy kisebb teljesítményekkel az irodalomban már több sikeres DLAAS kísérletről is beszámoltak, láng vagy grafitkemence atomforrásokban (pl. O. Axner: Laser Spectrometric Techniques in Analytical Atomic Spectrometry, in Encyclopedia of Analytical Chemistry, R.A. Meyers (Ed.), pp. 9506–9595, John Wiley, Chichester, 2000), ezért mi is bízunk benne, hogy folyamatban lévő DL-ICP-AAS kísérleteink sikeresek lesznek. Hangolási kísérleteket is végeztünk DL-SHG elrendezésünkkel. A teljes, hőmérséklet és áramerősség együttes szabályzásával elérhető UV tartomány kb. 390-393 nm. Ezen dióda és kristály felhasználásával számos olyan elemzővonal lesz

várhatóan elérhető dióda lézeres atomspektroszkópai elemzés céljára, amelyek a jelenlegi kommerciális dióda lézerekkel még nem elérhetők.

**Külső rezonátoros (ECDL) elrendezés.** Megépítettük és több diódalézerrel vizsgáltuk a 2. ábrán látható kísérleti elrendezést is, amelynek célja a diódalézerek emissziós hullámhosszának módusugrás nélkül (mode-hop free) szabadon hangolható tartományának kiterjesztése a félvezető anyagának teljes erősítési sáv szélességére, illetve az emissziós vonalprofil félérték szélességének csökkentése volt. Ezen paraméterek különösen a nagy érzékenységű hullámhossz-modulációs atomabszorpciós technika, illetve a nagyfelbontású atomspektroszkópia számára kiemelt jelentőségűek. Egy kompakt, ún. Littrow elrendezésű külső rezonátoros dióda lézeres elrendezést (Extended Cavity Diode Laser - ECDL) építettünk meg, amelyben a hullámhossz-szelektív visszacsatoló elem egy piezoelektromosan mozgatott holografikus optikai rács. Az elrendezést itt is egy Thorlabs SMI típusú optomechanikai rácserkeztet köré építettük, ami moduláris jellegű és kompakt, kölcsönöz a konstrukciónak. A kompakt elrendezés a komplett fényforrás mozgathatósága, az atomforrás közelébe való szállíthatósága miatt célszerű.

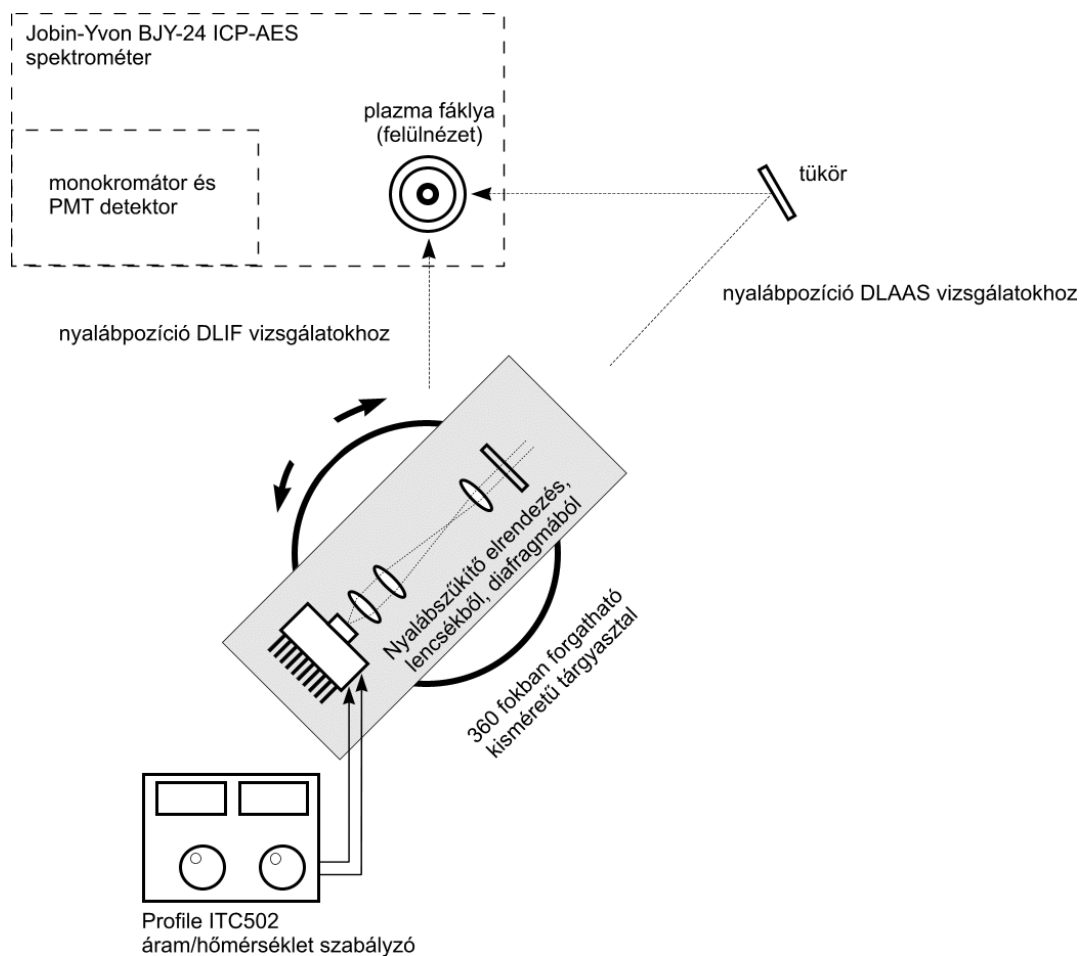


**2. ábra.** A külső rezonátoros (ECDL) kísérleti elrendezés vázlata

Az egymódusú Fabry-Perot DL eszközök tipikus szabadonfutó emissziós profilszélessége 0.01 nm nagyságrendbe esik. A fenti elrendezéssel az emissziós vonalprofil félérték szélességének javítása (csökkentése) olyan jelentős mértékű volt, hogy azt a rendelkezésünkre álló száloptikás spektrométerrel (legjobb optikai felbontása a századnanométer tartományba esik) nem is tudtuk pontosan meghatározni, sőt erre ICP-AES berendezésünk nagyfelbontású monokromátora (legjobb

optikai felbontás néhány pm) is elégtelennek bizonyult. Pontos méréseket csak interferometrikus berendezéssel lenne lehetőség végezni. Ezek a mérések Egyetemünk Optikai és Kvantumelektronikai Tanszékének segítségével jelenleg folyamatban vannak.

**Az ICP atomforrás körüli elrendezés.** ICP atomforrásban tervezett diódalézeres atomspektroszkópiai kísérleteink számára szükség volt egy olyan optikai elrendezést is megépítenünk, amely lehetővé teszi a megbízható, reprodukálható nyalábirányítást mind az atomabszorpciós (DLAAS), mind az atomfluoreszcenciás (DLIF) kísérletek során. Kísérleteinkben ugyanis nemcsak Jobin-Yvon 24-es ICP-AES spektrométerünk ICP atomforrását használtuk ki, hanem annak nagyfelbontású monokromátora és detektora (PMT) segítette a detektálást és a hullámhosszmérést/hangolást is. A feladat megoldására építettük meg későbbi analitikai munkáink számára a 3. ábrán látható optikai elrendezést. A nyalábszűkítő elrendezés feladata volt a DL emissziós nyalábját jól irányíthatóvá tenni, amire a nyalábnak a monokromátor 10-20  $\mu\text{m}$ -es belépő réseire való irányításához volt szükség.



**3. ábra.** Az ICP atomforrás körüli optikai elrendezés vázlata

A továbbiakban tervezzük a fenti három elrendezés (1,2 és 3. ábra) egybeépítését és miniatürizálását abból a célból, hogy ezáltal az egyes elrendezések funkcióit egy kb. 20 × 20 cm alaplemezen egyesítsük. Így lehetővé válhat, hogy egy olyan kompakt elrendezést hozzunk létre, amely megvalósítja a módusugrások nélkül, jól hangolható, UV tartományban emittáló dióda lézer fényforrás ideáját.

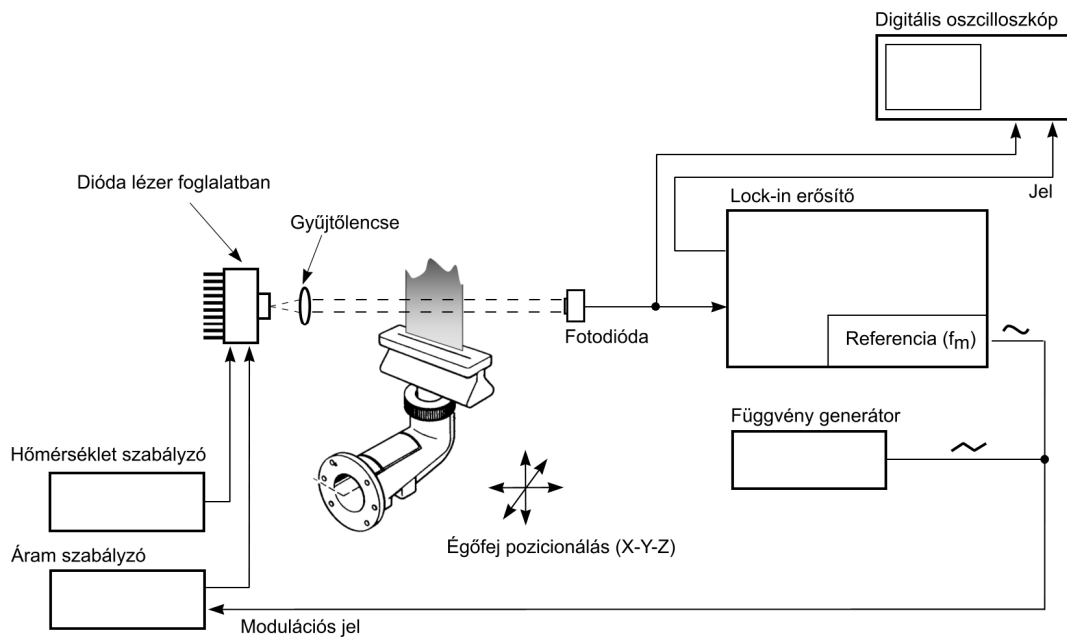
## **2.2. Hullámhossz-modulációs diódalézeres atomabszorpciós (WM-DLAAS) kísérletek láng atomforrásban**

Az 1.b. pontban kitűzött, DL-AAS módszerek fejlesztéséhez kapcsolódó eredményeink egy része a hullámhossz-modulációs DL-AAS technika területén keletkeztek. A hullámhossz-modulációs abszorpciós méréstechnika lényege, hogy a spektroszkópiai fényforrás emissziós hullámhosszát legfeljebb néhány kHz frekvenciával modulálják oly módon, hogy annak közepes értéke megfeleljen a vizsgálandó spektrumvonal hullámhosszának, a moduláció amplitúdója pedig nagyjából a spektrumvonal szélességének kétszerese legyen. Az abszorpciós jelet az atomforrás után elhelyezett fotodióda jelének Fourier transzformáltjából, a második vagy negyedik felharmonikus frekvencián detektálják egy lock-in erősítővel (pl.: J.A. Silver, Appl. Opt. 31 (1992) 707–717.). Ezzel a méréstechnikával az analitikai válaszjel fluktuációja, zaja jelentősen csökkenthető, aminek eredményeképpen számottevő javulás érhető el a kimutatási határok csökkentése terén.

A nagy fényintenzitású, a rajtuk átfolyó elektromos áram szabályozása révén gyorsan hangolható és modulálható, ugyanakkor olcsó és megbízható dióda lézer fényforrások megjelenésével a lock-in technika az atomabszorpciós spektroszkópiában is jól használhatóvá vált. Az angol nyelvű irodalomban WM-DLAAS (wavelength modulation diode laser atomic absorption spectroscopy) rövidítéssel azonosított módszer elméletének kidolgozásában a svéd Axner professzor kutatócsoportja (Umeå) úttörő szerepet játszott. Jelen OTKA projekt támogatásával sikerült együttműködést kiépíteni Axner professzor kutatócsoportjával és az ő segítségével a dióda lézeres WM-DLAAS spektroszkópia területén is új eredményeket elérni. A pályázat futamideje alatt összesen 4 alkalommal került sor rövid, intenzív tanulmányútra. Vonatkozó eredményeink, amelyekből eddig két konferencia publikáció és egy folyóiratcikk született, az alábbi részterületeken keletkeztek:

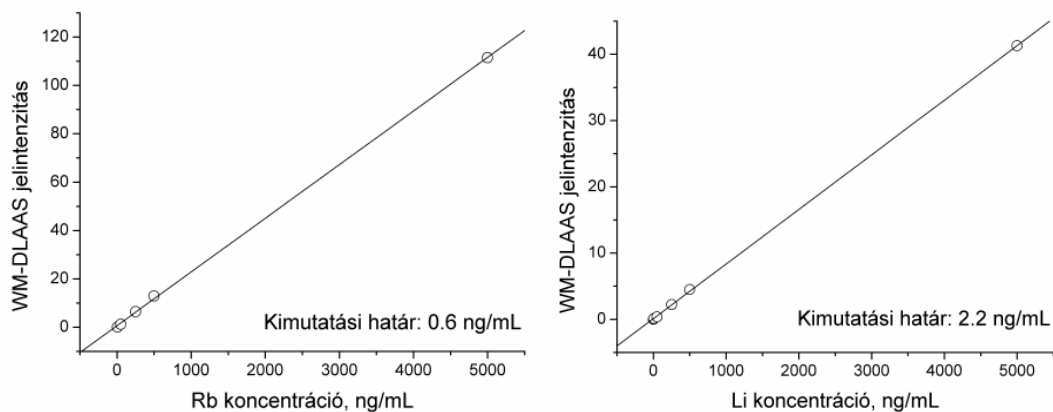
**WM-DLAAS láng atomforrás, az analitikai jellemzők felmérése.** WM-DL-FAAS kísérleti rendszerünkben (4. ábra) egy acetilén-levegő gázkeverékkel működő Perkin-Elmer égőfejet használtunk a hozzá tartozó gyári koncentrikus porlasztóval. A kísérletekben használt Rohm RLD-78MC és Toshiba TOLD 9225 gyártmányú dióda lézerek emissziós hullámhosszának és hangolási tartományának előzetes jellemzésére egy Burleigh WA-1500 típusú nagy pontosságú interferometrikus hullámhosszmérőt alkalmaztunk. A dióda lézereket egy Newport 700C típusú, Peltier elemmel hűtött/fűtött és kollimáló lencsével ellátott speciális foglalatban helyeztük el, a lézerdióda

hőmérsékletét és a rajta átfolyó áramerősséget pedig rendre egy-egy Newport 325 és Newport 505 precíziós szabályzó egységgel szabályoztuk. Az adatgyűjtéshez egy erősített fotodiódát, egy Stanford SR830 DSP típusú digitális lock-in erősítőt, egy Topward függvénygenerátort (a hullámhosszpásztázáshoz) és egy Tektronix TPS 2024 típusú digitális oszcilloszkópot (a kimeneti jelek rögzítésére) használtunk. A Rb és Li tartalmú oldatokat kereskedelmi minőségű, 1000 mg/L koncentrációjú törzsoldatok Millipore MilliQ minőségű ioncserélt vízzel való hígításával állítottuk elő. A mérések a Rb 780,03 nm és a Li 670,78 nm hullámhosszúságú elemzővonalai környezetében történtek.



**4. ábra.** A WM-DLFAAS kísérleti elrendezésünk vázlatja

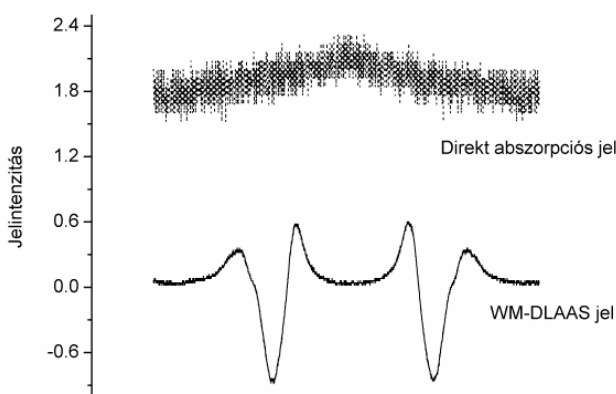
Első kísérletünkben a Rb és Li elemek láng atomforrásbeli WM-DLAAS mérésével kapcsolatban gyűjtöttünk tapasztalatokat. A munka közvetlen céljaként megvizsgáltuk annak lehetőségét, hogy csökkenthetők-e az irodalomban leírt kimutatási határok a kísérleti körülmények optimalizálásával. Amint az az 5. ábrán is látható, az érzékenység és a vakoldatra kapott szórás felhasználásával számított kimutatási határ Rb esetében 0.6 ng/mL, míg Li esetében 2.2 ng/mL értéknek adódott. Ezek az eredmények lényegesen jobbák, mint akár a közvetlen lángatomabszorpció eljárással, akár a más szerzők által WM-DLAAS módszerrel elért eredmények (pl.: A. Zybin, J. Koch, H.D. Wizemann, J. Franzke, K. Niemax, Spectrochimica Acta Part B 60 (2005) 1– 11.). A kimutatási határok alapján a linearitási tartomány kb. 3.5 koncentráció nagyságrend.



**5. ábra.** Rb és Li kalibrációs görbék, valamint kimutatási határok WM-DLFAAS módszerrel

**A WM-DLAAS analitikai válaszjel származtatási lehetőségei.** A WM-DLAAS módszer által szolgáltatott analitikai válaszjel alakja a módszer pásztázó jellegéből, a felharmonikus frekvenciákon való detektálásból és a fényforrás (dióda lézer) igen kis emissziós vonalszélességéből adódóan meglehetősen összetett. Noha a legegyszerűbb alkalmazásokban általában a lock-in erősítőtől érkező átlagjelet alkalmazzák analitikai célokra, a módszer által nyújtott előnyök maximális kihasználása érdekében (pl. kiterjesztett dinamikus tartomány) érdemesnek tűnt a teljes jelalakot, illetve alternatív jelszármaztatási módszereket is tanulmányozni.

Jelen munka keretében Rb láng atomforrásban való WM-DLAAS mérése során a válaszjel származtatására vonatkozóan a következő megoldásokat hasonlítottuk össze: 1.) a jelalak teljeskörű fizikai modellezése, 2.) Fourier transzformáció alkalmazása, 3.) a lock-in jel amplitúdójának felhasználása különböző frekvenciákon. A hullámhossz modulációs jelalakot, az annak amplitúdója és zajtartalma szerint optimalizált működési körülmények között, a 25 ppb – 25 ppm tartományban rögzítettük mind a Li, mind a Rb esetében a digitális oszcilloszkóppal. Egy tipikus jelalakot a 6. ábra mutat be.



**6. ábra.** Tipikus WM-DLAAS jelalak (a lock-in erősítő kimenetén rögzítve)

A *lock-in erősítő módszer* esetén a lock-in erősítő kimeneti jelalakjának egyes (elhangelési) frekvenciáihoz tartozó amplitúdó értékeket használtuk fel a kalibrációhoz. Arra törekedtünk, hogy ehhez a jelalak jól azonosítható, kis zajú és nagy amplitúdójú pontjait (pl. lokális minimumok és maximumok) válasszuk. A *modellezési módszer* során a mérendő elem izotópjai hiperfinom komponenseinek Voigt-függvényt követő vonalprofiljainak egybeolvadásából eredő vonalprofil modelleztük az irodalomból vett együtthatók (pl. A-faktorok, shift, modulációs amplitúdó, közepes hullámhossz, profilszélesség, stb. pl.: J. Gustafsson, D. Rojas, O. Axner, Spectrochim. Acta Part B 52 (1997) 1937-1953.) alapján egy magunk által készített Matlab program segítségével, majd az abszorpciós vonalprofil területét használtuk fel a kalibrációhoz. A jelalak itt is a lock-in erősítő kimenetéről származott. A *Fourier transzformációs módszer* során közvetlenül a fotodiódáról származó, az oszcilloszkópon megjelenő jelalak Fourier transzformáltjának a moduláció kétszeres, négyszeres, stb. frekvenciáján mutatott magnitúdóját használtuk kalibrációra. Ez a legkevésbé eszközigenyes módszer, ugyanis a költséges lock-in erősítő helyett egy jóval olcsóbb digitális FFT oszcilloszkóp is használható.

A kísérleti adatok alapján megállapítható volt, hogy lényegében egyenértékű detektálási képesség érhető el lock-in erősítő helyett digitális FFT oszcilloszkóp alkalmazásával. A tény, hogy a lock-in erősítő több beállítható paraméterrel (frekvenciaszűrők, integrációs idő, stb.) rendelkezik, ezért kisebb jelek detektálására jobban optimálható, csak a ppb és az alatti koncentrációk mérésekor jelentkező előny. A jelelak időigenyes teljeskörű modellezése sem szolgáltatott kiemelkedően javuló analitikai teljesítőképességet.

**Li és Rb mérése cseppkő mintákban WM-DLFAAS módszerrel.** A WM-DLFAAS módszerrel végzett sikeres kísérleteink nyomán módszerünket egy konkrét analitikai feladat végrehajtására is megkíséreltük alkalmazni. Ez az alkalmazás cseppkő minták Li és Rb tartalmának meghatározása, illetve ezen elemek eloszlásának vizsgálata volt. A cseppkő mintákat egy korábbi munkánk során gyűjtöttük be a Baradla barlangban. A cseppkövek metszeteinek „évgyűri” mentén sugárirányban 10-10 helyen vettünk mintát, ezen alminták tömegét mikromérleggel meghatároztuk és savas roncsolásnak vetettük alá. A teljes feloldódás után a korábban bemutatott kísérleti elrendezés és két detektálási séma alkalmazásával (Fourier transzformációs és lock-in módszer) felvettük a kalibrációs görbéket a dinamikus tartományban és megkíséreltük megmérni a mintaoldatok koncentrációit. Sajnos nem kaptunk értékelhető analitikai jelet a mintákból, így a kísérlet nem volt sikeres. A tapasztalatok alapján arra következtethetünk, hogy – a roncsolás miatti jelentős, kb. 100-1000-szeres hígulás következtében – a cseppkő minták ppm-nél kisebb koncentrációban tartalmazzák a Rb és Li elemeket.



### 2.3. DLIF és DLAAS mérések induktív csatolású plazma atomforrásban

Az 1.b. pontban megfogalmazott céloknak megfelelően, dióda lézeres kísérleti berendezéseinket ICP atomforrásban analitikai feladatok végrehajtására, illetve ezekkel kapcsolatos optimalizálásra, vizsgálatokra is felhasználtuk. Ezen munkáink során Jobin-Yvon 24-es típusú ICP-AES spektrométerünk plazma atomforrását, és ennek monokromátorát, detektorát használtuk. Analitikai munkánk során környezeti minták mérésére koncentráltunk és igyekeztünk felmérni a létrehozott DL-AAS-ICP és DLIF-ICP analitikai módszerek teljesítményjellemzőit is. A vizsgálatok eredményeiből négy konferencia közlemény született és egy folyóiratcikk jelent meg.

**A DLIF módszer alkalmazása atomforrás-diagnosztikai jellegű mérésekre.** Ezen vizsgálataink során kihasználtuk azt a tényt, hogy a DL fényforrások emissziós fénynyalábja jól kezelhető (kollimálható, fókuszálható, irányítható, stb.), így abszorpciós és fluoreszcenciás detektálással, nagy térbeli felbontással (akár a mm töredéke) is fel lehet térképezni egyes specieszek plazmabeli eloszlását. Mi DLIF és DLAAS eljárással többféle speciesz (pl. Li, Rb elemek) plazmabeli eloszlását vizsgáltuk a plazma működési paramétereinek (gázáramlási sebesség, R.F. teljesítmény, stb.) függvényében. Megfigyeléseinket kiegészítettük a plazma gerjesztési hőmérsékletének Boltzmann módszerrel való meghatározásával is. Tapasztalatainkat az analitikai alkalmazások során a teljesítőképesség optimalizálására is fel tudtuk használni.

**Li mérés környezeti eredetű mintákban DLIF-ICP módszerrel.** Analitikai célú méréseket is végeztünk környezeti mintákon DLIF-ICP módszerrel, miután meghatároztuk, hogy 8 ppb kimutatási határ és három nagyságrend dinamikus tartomány érhető el a Li I 670.78 nm vonalon. Termálsó, tengervíz és négy országból származó ásványvíz minták esetében a Li tartalmat határoztuk meg a módszerrel. A kapott koncentrációk jól egyeztek mind a referencia mérésenként végrehajtott FAES mérések eredményeivel mind pedig a gyártók által deklarált Li tartalmakkal.

**Halogén elemek mérési lehetőségének tanulmányozása.** A halogén elemek nagy gerjesztési/ionizációs energiákkal jellemezhetők, ezért meghatározásuk ICP-AES spektrométerrel jelentős kihívást jelent, ugyanis ezen elemek érzékeny emissziós vonalai a vákuum-UV tartományban (180 nm alatt) helyezkednek el, amelyek a szokásos ICP-AES spektrométerekkel nem vagy csak nehezen hozzáférhetők. A halogén elemeknek az UV és Vis tartományban csak kevés, általában kevésbé populált állapotokhoz tartozó átmenetei vannak. A dolog probléma további érdekessége, hogy egyes, a halogén elemek gerjesztési energiájához hasonló ionizációs energiával rendelkező fémek (pl. Zn és Cd) ionvonalai viszont igen intenzívek az ICP-AES emissziós spektrumban. Egy másik ok, ami miatt hihetőnek tűnik alkalmas vizsgálati eljárással a halogén elemek mérése ICP-AES spektrométerrel kis populációjú nívók közreműködésével, hogy a fent említett munkánk során jó

kimutatási határt (8 ppb) sikerült a Li atomvonalán is kapnunk, noha a Li a plazma hőmérsékletén minden számítás szerint legalább 99,6%-ban ionizált állapotban van jelen. A rezonancia fluoreszcenciával vizsgálni tervezett, dióda lézer fényforrásokkal elvben elérhető halogén elemeket és vonalaik főbb paramétereit az alábbi 1. táblázat mutatja be.

Halogen	Wavelength (nm)	$A_{ki}$ ( $10^9/s$ )	$E_i$ (eV)
I	633.785	-	-
I	633.944	-	-
I	656.649	-	-
I	658.375	-	-
I	658.527	-	-
I	661.966	-	-
I	712.205	-	-
I	714.206	-	-
I	716.479	-	-
I	723.678	-	-
I	740.206	-	-
I	746.899	-	-
I	755.418	-	-
I	770.020	-	-
Br	635.073	-	-
Br	654.457	-	-
Br	655.980	-	-
Br	658.217	-	-
Br	663.162	-	-
Br	668.228	-	-
Br	669.213	-	-
Br	700.519	-	-
Br	734.851	0.12	8.047
Br	751.296	0.12	7.865
Br	780.302	0.053	8.292
Br	793.868	0.19	9.409
Br	798.994	-	-
Cl	725.662	0.15	8.921
Cl	741.411	0.047	8.921
Cl	754.707	0.12	8.987
Cl	767.242	-	-
Cl	771.758	0.3	8.987
Cl	774.497	0.063	9.029
Cl	787.822	0.018	8.921
Cl	792.464	0.021	9.029
Cl	793.389	-	-
Cl	797.472	-	-
Cl	799.785	0.021	8.987

**1. táblázat.** A DL mérés technika számára elvben hozzáférhető halogén elemvonalak

Eddigi vizsgálataink azonban még nem jártak sikerrel, amiben nyilvánvalóan a hangolható fényforrások azon jellegzetessége is jelentős nehézséget okoz, miszerint azokat pontosan a vizsgált átmenetre kell hangolni. Egy olyan átmenetre tehát, amelynek ebben az esetben csak az elvi hullámhossza ismert és amitől származó spontán emissziós jel nem detektálható. A megoldást esetleg kisülési gázcella alkalmazása jelentheti, amelyet a vizsgálandó halogén gázzal töltenék meg és az

hullámhossz-referenciaként szolgálhat. Kísérleteink ezen az úton még jelenleg is folytatódnak, részben nagyobb teljesítményű lézerek alkalmazásával.

## 2.4. További lézerspektroszkópai eredmények

Diódalézerek alkalmazásával további, a fenti kategóriákba nem sorolható, de a projekt témájához szorosan kapcsolódó lézerspektroszkópai területeken is értünk el eredményeket. További, szintén ebben a fejezetben tárgyalandó eredményt jelent a témavezető által a futamidő alatt megírt és megjelent nagyobb terjedelmű, lézer atomspektroszkópai tárgyú publikációja is (egy könyvfejezet és egy review) is.

**Diódalézeres mérések automatizálása LabView program alkalmazásával.** A nemzetközileg ismert és elismert LabView programozási környezet (programnyelv) a National Instruments (USA) cég általános mérésautomatizálási célú terméke. A cég nagysebességű, multifunkcionális adatgyűjtő kártyái és ezen szoftver keretrendszer segítségével PC bázisú mérőberendezéseket („virtuális” szoftver alapú mérőeszköz) is fejlesztettünk OTKA projektünk futamideje alatt, amelyek részben diódalézer fényforrás használatára épültek. Készítettünk egy mérőpanelt is a DAQCard 1200 (PCMCIA formátumú) adatgyűjtő kártya felhasználásával (7. ábra), amelyet szükség esetén lappal, terepen is fel tudunk használni. Igény esetén a panel a projekthez beszerzett gyorsabb kártyákkal (PCI-6031E és PCI-6071E) is együtt tud működni.



7. ábra. NI eszközökhöz kapcsolódó, megépített adatgyűjtő panel

Rendszerünkkel például megvalósítottunk egy egysugaras elrendezésű, dióda lézeres UV-Vis spektrofotometriás mérőrendszert, amellyel különböző színezékeket vizsgáltunk. Egy másik megépített ilyen mérőrendszerünk konduktometriás mérőberendezés funkciót is valósította meg, amely

segítségével oxálsav titrálását sikerült nagy pontossággal elvégezni. A mérőrendszert és a szerzett tapasztalatokat arra tervezzük a továbbiakban használni, hogy a rendszert szoftveres alapú lock-in erősítő megépítésével kibővítjük (pl. UTiLIA projekt: <http://www.mrflip.com/papers/LIA/>) és azt kétsugaras DLAAS, illetve WM-DLAAS kísérleti rendszereinkben fogjuk alkalmazni. Mivel ez a rendszer oktatási célokra is kiválóan alkalmazható, ezért az eredményekből egy diplomamunka is született (Sovány Márton: Számítógépes mérés, adatgyűjtés az analitikai kémiában LabVIEW alkalmazásával, Témavezető: Dr. Galbács Gábor egyetemi docens, SZTE, 2004), továbbá egy folyóiratcikk van előkészületben a Journal of Chemical Education (USA) folyóirat számára.

**Összefoglaló közlemények.** A projekt dióda lézeres atomspektroszkópiai eredményei közé tartozik még a témavezető két, önálló, összefoglaló témájú publikációja is. Az egyik a dióda lézeres atomspektroszkópia területén készült, 44 nyomtatott oldalas review cikk (Applied Spectroscopy Reviews, 41, 259–303, 2006), míg a másik egy 47 nyomtatott oldalas, lézeres elemanalitikai témájú könyvfejezet (Az elemanalitika korszerű módszerei, Szerk: Záray Gy., 8. fejezet, Akadémiai Kiadó, 2006).

**A GLCM kalibrációs módszer továbbfejlesztése.** Korábbi kutatásaink kapcsán kidolgoztunk egy új, lineáris korreláción alapuló kalibrációs eljárást (GLCM), amely kétkomponensű rendszerek összetételének spektroszkópiai módszerrel történő meghatározására alkalmas. Ezt a módszert a jelen projekt futamideje alatt továbbfejlesztettük, nyomanalitikai mérések elvégzésére is alkalmassá tettük és számos új alkalmazásban, többek között lézeres atomspektroszkópiai alkalmazásokban is próbára tettük. Ezen eredményeinket egy folyóiratcikkben és egy konferencia publikációban tettük közzé.

**Lézer indukált plazma spektroszkópia (LIBS) fejlesztése és alkalmazása.** A LIBS egy ígéretes, elterjedőben lévő lézeres atomspektroszkópiai mérési eljárás, amely módszer kísérleti fejlesztésében az elmúlt mintegy három évben szintén jelentős eredményeket értünk el. Így többek között vizsgáltuk a többszörös lézerimpulzusok analitikai teljesítőképességére kifejtett kedvező hatását, a plazmaképződés során képződő nitrogén-oxidok és ózon zavaró hatását, a mikroszkóp bázisú mikro-LIBS elrendezések jellemzőit és alkalmazásokban való viselkedését, stb. A LIBS módszer közvetlenül kapcsolódik a dióda lézeres mérés technikákhoz is, pl. több, a lézer indukált plazmában kivitelzett sikeres izotópszelektív WM-DLAAS és DLIF mérésekről is beszámol az irodalom (pl. Liu, H.T., Zhang, Z.X., Quentmeier, A., Niemax, K., Spectrosc. Spectr. Anal. (2004), 24, 1244–1247.; Smith, B.W., Quentmeier, A., Bolshov, M., and Niemax, K., Spectrochim. Acta B (1999) 54, 943–958.). A két mérés technika kombinálása a mi távlati terveink között is szerepel. A projekt során ezen a területen keletkezett eredményeinkből két folyóiratcikk és hét konferencia publikáció született.

### **3. KONKLÚZIÓK**

A projektet nagyon eredményesnek tartjuk, hiszen nemcsak a kitűzött célokat sikerült megvalósítani, hanem több, a projekthez kapcsolódó lézeres atomspektroszkópia területén is sikerült jelentős, nemzetközi szintű eredményeket elérnünk. Készüléképítő jellegű projektünk eredményeire különösen azért vagyunk büszkék, mert azokat kedvezőtlen (romló) infrastrukturális és pénzügyi feltételek mellett sikerült elérnünk – gondolok itt elsősorban az OTKA projekteket érintő központi pénzügyi elvonásokra és Egyetemünkön (miként más hazai felsőoktatási intézményekben is) bizonyos szempontokból romló infrastrukturális körülményekre, növekvő intézményi költségekre és az oktatókra háruló egyre több feladatra, ami a kutatást és a kísérleti fejlesztést nagyon megnehezíti.

A projekt eredményei közé soroljuk még azt is, hogy sikerült egy új nemzetközi kooperációt kialakítani a diódalézeres spektroszkópia egyik nemzetközi szaktekintélyével (Prof. Ove Axner, Svédország) és hogy fenn tudtuk tartani az ilyen irányú másik nemzetközi munkakapcsolatunkat Prof. Winefordnerrel (USA), amely együttműködések eredményeiként színvonalas publikációk születhettek.

Kísérleteink tapasztalatai alapján két fontos, a munkánk irányvonalát a közeljövőben meghatározó megállapítást tettünk. Az egyik következtetésünk, hogy az SHG-ECDL kísérletek mindenképpen folytatásra érdemesek, azonban célszerűen még hatékonyabb optikai elrendezésben. Ezzel kapcsolatban azt tervezzük, hogy kísérleti rendszerünket a Le Targat és társai által publikált legújabb nemlineáris optikai módszert (R. Le Targat, J.-J. Zondy, P. Lemonde, Optics Communications 247 (2005) 471–481.), a periodikusan polarizált (PP) nemlineáris kristályokat alkalmazó frekvencia kétszerező technikát fogjuk alkalmazni. Ezen módszer és egy PPKTP (kálium-titanil-foszfát) kristály alkalmazásával a nevezett szerzők kiemelkedő, közel 75%-os hullámhossz-konverziót értek el. A nagy hatékonyság elérése elsősorban DLIF-ICP kísérleteink számára biztosítana nagyobb gerjesztő UV fényintenzitást, és így alacsonyabb kimutatási határokat.

Másrészről DLAAS kísérleteink eredményei meggyőztek bennünket arról, hogy a módszer teljesítőképességét a hullámhossz modulációs detektálási koncepció jelentősen javítani képes. Ennek következtében úgy gondoljuk, hogy további DLAAS-ICP kísérleteinket mindenképpen a WM-DLAAS koncepció felhasználásával fogjuk kivitelezni. Az ehhez szükséges technikai fejlesztések egy része már megvalósult, illetve folyamatban van. Reményeink szerint a WM-DLAAS-ICP elrendezés alkalmazásával hamarosan képesek leszünk jó érzékenységgel nemfémes (pl. halogén) elemeket is meghatározni ICP atomforrásban.

### **4. A KUTATÁSI TERVTŐL VALÓ ELTÉRÉSEK ÉS INDOKLÁSUK**

A projekt befejezésére vonatkozóan kértünk és kaptunk félév hosszabbítást, így az időtartam 2003-tól 2007.06.30 terjedt, de a finanszírozást a hosszabbítás természetesen nem érintette. A kutatásban résztvevő kutatók személyében és hozzájárulásukban nem volt változás.

A pénzügyi terv rovatainak egyensúlyát a már emített pénzügyi nehézségek ellenére egészen 2007 tavaszáig meg tudtuk tartani. A pénzügyi források felhasználása kapcsán a hosszabbítás időszakában kértünk és kaptunk a Kollégiumtól engedélyt arra, hogy az elsősorban a beruházási rovaton akkor fennálló maradványt szakmai indokok miatt a dologi soron költhessük el. Ezt a változást két dolog indokolta: 1) a beruházási soron azért keletkezett maradványunk, mert sikerült legfontosabb DL-SHG kísérleteink számára kölcsönkapni Egyetemünk társtanszékétől egy több százezer Ft értékű nemlineáris optikai kristályt a projekt utolsó néhány hónapjának időtartamára, amely beszerzése eredetileg pénzügyi tervünkben szerepelt; 2) 20 éves ICP-AES berendezésünk, amely a projekt megvalósítása során végig központi szerepet töltött be a korábbi fejezetekben részletezett okok miatt, és amelyre a projekt befejezésére is nagy szükségünk volt, meghibásodott és a műszerjavítás költsége dologi kiadást jelent.

Dr. Galbács Gábor  
egyetemi docens  
témavezető