

Az analitikai teljesítőképesség javítása kísérleti és numerikus eljárásokkal a lézer indukált plazma spektrometriában

JEDLINSZKI Nikoletta^a, METZINGER Anikó^b és GALBÁCS Gábor^{b,*}

^aSzegedi Tudományegyetem, Farmakognóziai Intézet, Eötvös u. 6., 6720 Szeged, Magyarország

^bSzegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, Dóm tér 7, 6720 Szeged, Magyarország

1. Bevezetés

A lézer indukált plazma spektroszkópia (laser induced breakdown spectroscopy, LIBS) jelenleg az analitikai atomspektrometria egyik legintenzívebben kutatott területe. Népszerűségét figyelemreméltó tulajdonságainak köszönheti: így például mindenféle halmazállapotú, alakú és méretű minta, különösebb mintaelőkészítés nélkül, akár távolról is vizsgálható. A LIBS spektrumok jellegzetesek, „ujjlenyomatszerűek”, ami a minták kvalitatív összetételének megállapítására vagy összehasonlítására is lehetőséget ad, ráadásul a mérések ma már kisméretű, hordozható műszerekkel is megvalósíthatók.^{1,2} A LIBS alkalmazások elterjedtsége miatt egyes szerzők a módszert már 2004-ben az analitikai atomspektrometria területének hagyományos „nagygyúí” (pl. az induktív csatolású plazma atomemissziós és tömegspektrometria, grafitkemencés atomabszorpciós spektrometria, stb.) között említik.³ Tény, hogy a LIBS spektrométerek ma már igen sokféle alkalmazásban, egyes esetekben valóban szélsőséges körülmények között és speciális mintatípusok esetében is jól teljesítenek; példaként említhetők olyan alkalmazások, mint a reaktorok forró zónáiban való mérések,⁴ táposóknak típusának felismerése,⁵ festmények pigmentjeinek azonosítása,⁶ cseppkövek tanulmányozása,⁷ vagy akár marsi kőzetek helyszíni vizsgálata a Curiosity űrszonda által.⁸

Az elmúlt évtizedben lezajlott nagyívű fejlődés ellenére még továbbra is van számos olyan terület, mintatípus vagy analitikai feladat, amelyek kihívást jelentenek a LIBS mérések számára. Ezek közé tartozik az érzékenység és az ismételtetés javítása is - jelenleg ugyanis ezen jellemzők tekintetében a LIBS spektrometria még kevésbé versenyképes a hagyományos atomspektrometriai módszerekhez viszonyítva. Megoldásként az irodalomban már többféle lehetőséget is felvetettek (pl. nemesgáz atmoszféra alkalmazása,⁹ a plazma kisegítő gerjesztése mikrohullámú sugárforrással,¹⁰ dúsítási eljárások bevetése,¹¹ stb.), azonban ezek többsége zárt mintakamrát és mintaelőkészítést igényel, vagyis éppen a LIBS legfőbb vonzerejét jelentő tulajdonságok elvesztése árán kínálnak teljesítményjavulást. Ezzel szemben mi annak az irányzatnak vagyunk a követői, amely felhasználóbarát tulajdonságok megőrzése mellett, kettő vagy több lézerimpulzus alkalmazásával és ehhez illeszkedő detektálással igyekszik a teljesítmény jellemzőket javítani. Egy másik, még kevésbé felderített alkalmazási terület a folyadékminták vizsgálata, ami több szempontból is kihívást jelent. Az ezzel kapcsolatos nehézségek közé tartozik a folyadék mozgékony szabad felszíne, valamint a fókuszálásnak a folyadékban gyakran előforduló buborékok és szuszpendált részecskék általi zavarása, illetve a hatékony fénygyűjtés akadályozása a folyadék okozta abszorpció és

fénytorés miatt. Mindezekon túl a folyadékok nagyobb sűrűsége és hővezetőképessége miatt a folyadékok alatt keltett plazma lényegesen alacsonyabb csúcshőmérsékletű és jelentősen rövidebb élettartamú, mint a levegőn keltett plazmák, ami miatt a mintakomponensek gerjesztése is rosszabb hatékonyságú.¹²

Jelen munkánk során a célkitűzésünk a LIBS spektrometria analitikai teljesítőképességének felmérése és fejlesztése volt a fent említett területeken, elsősorban több, kolináris lézerimpulzus alkalmazásával, a folyadékminták analizálására, valamint minták diszkriminációjára szolgáló módszerek kidolgozása kapcsán.

2. Eredmények és értékelésük

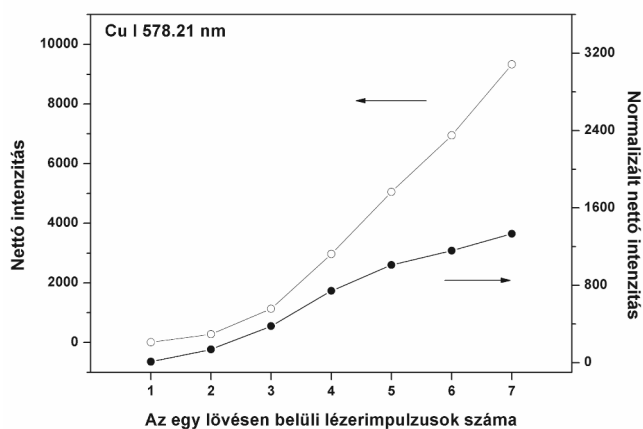
2.1. Többimpulzusos lézer indukált plazma spektrometria

A kísérleti részben ismertetett, időben és térben integráló elvű többimpulzusos LIBS (multi-pulse LIBS, MP-LIBS) kísérleti elrendezésünkben részletesen megvizsgáltuk a többszörös lézerimpulzusokkal, különböző szilárd mintákon keltett plazmák analitikai teljesítőképességét. A vizsgálatok során 11 elem (Al, Au, C, Cu, Cr, Fe, Mg, Mn, Si, Sn, Zn) több mint 20 atom- és ionvonalának az intenzitását tanulmányoztuk.

A nettó és az impulzusszámmal (energiával) normalizált nettó jelintenzitás változását vizsgáltuk az egy lövésen belüli impulzusszám (max. 7) függvényében fém, polimer és grafitmintákon. Az atomvonalak esetében egyértelműen megállapítottuk, hogy mind a nettó, mind az energiával normalizált nettó intenzitás növekszik a lövésenkénti impulzusszám növelésével és ez a növekedés a nettó intenzitásoknál gyorsabb a lineárisnál (az 1. ábra egy Cu atomvonalra vonatkozó megfigyeléseinket illusztrálja). Egyes vonalak esetén az érzékenység javulása a százszoros értéket is eléri. A normalizált görbék növekedése azt mutatja, hogy többimpulzusos esetben minden egyes impulzus által előidézett nettó jel nagyobb az előző impulzustól származó jelnél. Ez arra utal, hogy a lézerimpulzusok hatása nem független egymástól. Az ionvonalak esetében eltérő viselkedést tapasztaltunk. Egyes vonalak (pl. a Mg (II) 448,1 nm és a Si (II) 412,8 nm) hasonlóan viselkedtek, mint az atomvonalak, vagyis erőteljes növekedés figyelhető meg mind a nettó, mind a normalizált nettó intenzitásukban az impulzusszám függvényében. Más ionvonalaknál (pl. Au (II) 312,7 nm és Al (II) 422,7 nm) a nettó intenzitás szintén monoton nő az impulzusszám függvényében, a normalizált

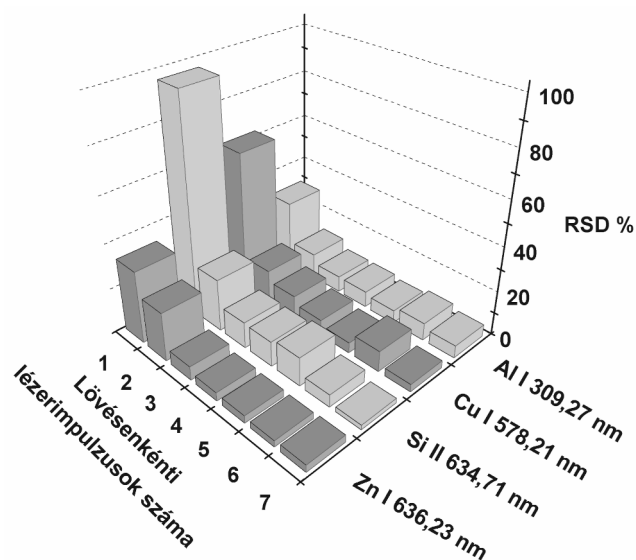
* Főszerző. Tel.: 62/544013 ; fax: 62/544340 ; e-mail: galbx@chem.u-szeged.hu

intenzitásgörbék azonban gyakorlatilag nem mutatnak növekedést az impulzusszám növelésével. Ezek szerint ezeknél a magas gerjesztési energiájú vonalaknál minden egyes lézerpulzus hasonló vagy csak kismértékben növekvő jelintenzitást produkál.¹³



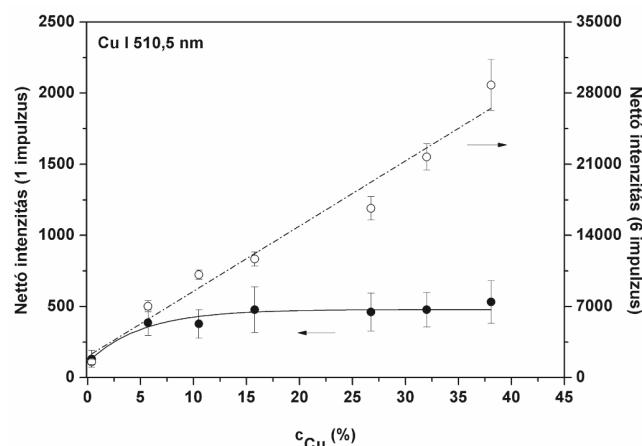
1. Ábra. A Cu (I) 578,21 nm vonalán mért nettó (O) és normalizált nettó (●) intenzitás változása az egy lövésen belüli lézerpulzusok számának függvényében.

A kvantitatív analitikai mérések szempontjából nagy jelentőséggel bíró teljesítményjellemző a mérések ismételhetősége. A LIBS módszert elsősorban szilárdmintás mérésekre alkalmazzák és mikroanalitikai jellegéből adódóan ismételhetősége nem kimagasló. Az egyimpulzusos LIBS (single-pulse LIBS, SP-LIBS) esetében jellemző szórás kis ismétlésszám (10-50) esetében, a minta homogenitásának függvényében 10-20% körül van. Ez az érték javítható nagyszámú mérés (500-2500) elvégzésével vagy valamilyen jelnormalizációs eljárás alkalmazásával. Idő- és térbeli integrációval működő MP-LIBS rendszerünkben megfigyeltük, hogy az ismételhetőség nagymértékben javul, ha növeljük az egy lövésen belüli lézerpulzusok számát. Amint az néhány fém emissziós vonalai esetében a 2. ábrán is látható, a jel szórása határozottan csökkenő trendet mutat az impulzusszám növekedésével és fokozatosan 5-10% közötti értéket ér el.



2. Ábra. A relatív standard deviáció (ismételhetőség) értékei néhány spektrumvonala az impulzusszám függvényében.

Fontos megjegyezni, hogy ezek az értékek kis számú ismételt lövésből származnak és a mérési eredmények értékelése során semmilyen jelnormalizációs eljárást nem alkalmaztunk. Az elért szórásadatok azonban így is összemérhető nagyságúak más kutatócsoportok DP-LIBS módszerrel, nagyszámú ismétléssel kapott eredményeivel, sőt azoknál több esetben kedvezőbbnek is bizonyultak.^{14,15}



3. Ábra. A réz egyik atomvonalán egy (●) és hat impulzussal (O) felvett analitikai mérőgörbék.

Megvizsgáltuk az analitikai mérőgörbék alakjának változását is az impulzusszám függvényében. Eredményeink azt mutatják, hogy a hat impulzussal nyert mérőgörbék dinamikus tartománya jóval szélesebb, mint az SP-LIBS görbéké, amelyeknél a lineáris tartomány felső szélé az önabszorpció miatt jellemzően mindössze néhány százalék koncentrációig terjed.¹⁶ A hatimpulzusos esetben a kalibrációs görbe néhány tíz százalékig (esetenként közel 100 tömeg%-ig) jó közelítéssel lineáris. A 3. ábra ezt a javulást egy réz atomvonal esetére vonatkozóan illusztrálja.

2.2. Mintaelőkészítési módszerek folyadékminták vizsgálatára

Számos nagy teljesítőképességű atomspektrometriai módszer áll rendelkezésre az analitikában folyadékminták elemzésére. Egyes területeken mégis jelentős előnyökkel járna, ha olyan sokoldalú, könnyen kezelhető, terepen és akár távolról is kivitelezhető módszert, mint a LIBS spektrometriát lehetne a mérések elvégzésére alkalmazni.¹⁷ Ilyen terület például az olvadékok mérése a fémiparban, az erőművek hőcserélő közegében korróziós vizsgálatok, hidrotermális források, pneumatikus közegek, víz alatti régészeti műtárgyak, stb. mérése. Mikrofluidikai csatornák belsejében való mérés veszélyes (pl. sugárzó vagy biológiai veszélyt jelentő) folyadékminták is mérhetővé válnának.

Módszerfejlesztés céljára számos kísérletet végeztünk folyadékminták előkészítésére alkalmas technikákkal. A megvizsgált technikák részben folyadék-szilárd konverzió, részben közvetlen mérésen alapultak. A folyadék-szilárd konverziós technikák közül a szűrőpapírra cseppentés és rászárítás, az üveg tárgylemezre vagy fémlemeze való cseppentés és rászárítás, a szuszpendált részecskékkel való adszorpciót követő bepárlás és tablettázás technikáit teszteltük. A közvetlen méréseket

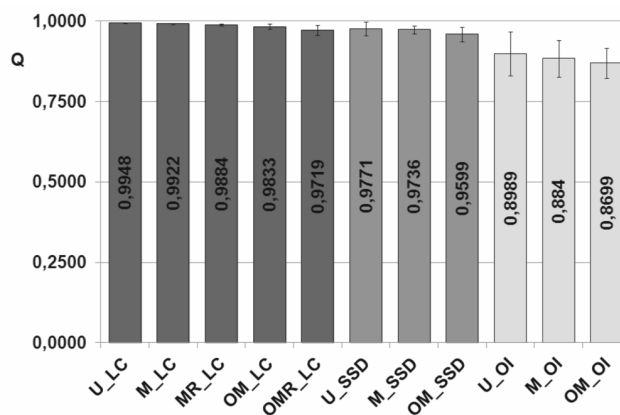
műanyag mikroküvetékben, üveg tárgylemezek közé zárt folyadékfázisokkal és mikrofluidikai csatornában folytattuk. A vizsgált módszerek mindegyike esetében standard oldatok (Cu, Na, Zn, Ba, Al, Fe, K) segítségével optimaltunk a releváns kísérleti paramétereket (pl. lézer impulzusenergia, lézerimpulzusok késleltetési ideje, detektálás integrációs ideje, a lövésszám, mintamennyiség, illetve üveg hordozó esetében szilanizált vagy nem szilanizált felület). Megállapítottuk, hogy optimális kísérleti körülmények esetén a legtöbb módszerrel elérhetőek a ppm szintű kimutatási határok.¹⁸

A legkevésbé használható módszernek a szűrőpapírra csepegtetés és rászárítás módszere bizonyult, elsősorban azért, mert a kapillaritás miatt a mintaoldat a papíron szétfut és komponensei kismértékben el is válnak ("kávéfolt effektus"), ami miatt a mérések ismételhetsége és érzékenysége igen ingadozó. A vizsgált módszerek közül a legpraktikusabbnak a tárgylemezre szárítás módszerét találtuk és a kimutatási határok is ennél voltak a legalacsonyabbak.¹⁸ Jelenleg polidimetilsziloxánban (PDMS) kialakított mikrofluidikai csatornákkal kísérletezünk.

2.3. Minták megkülönböztetése

A hosszú ideig forrasztási alapanyagként használt ólom-ón ötvözetek 37-40 tömeg% ólomtartalommal rendelkeznek. Ezt az összetételt az elektromos ipar előnyben részesítette a jó mechanikai tulajdonságainak (húzó-nyíró szilárdság), az elektromos jellemzőinek és az alacsony olvadáspontjának (180-190°C) köszönhetően. Ezen forrasztófém-ötvözetek összetételének atomspektrometriai vizsgálata több célt is szolgálhat; ezek közé tartozik az újrafeldolgozás előtti szortírozás, az alapanyag, származási hely megállapítása a nyomszennyezők jellegzetes mintázata alapján, ami a bűnüldözésben juthat szerephez (pl. robbantások vagy tüzesetek helyszínén talált elektronikai panelek vizsgálata, elektronikai eszközök eredetiségének vizsgálata, stb.).¹⁹ A forrasztófém ötvözetek diszkriminációja akkor jelent komolyabb spektrometriai kihívást, ha az ötvözetek csak nyomszennyezőik összetételében különböznek. Éppen ezért olyan ötvözetek megkülönböztetésére (diszkriminációjára) alkalmas numerikus módszerek fejlesztésével is foglalkozunk, amely ötvözetek főkomponens-összetétele megegyezik. A diszkriminációhoz az ötvözetek LIBS spektrumát és három, könnyen kiszámítható értékű összehasonlító függvényt alkalmaztunk. A függvények a lineáris korreláció (LC), az eltérés négyzetösszeg (SSD) és az átfedési integrál (OI) függvények voltak.²⁰ A minták öt ismétléssel felvett, nem háttérkorrigált UV és Vis LIBS spektrumainak összehasonlítására a három kiértékelő függvényt spektrális maszkolási eljárásokkal (*U*: maszkolás nélkül, *M*: a főkomponensek spektrumvonalainak környezetét kihagyó maszkolással, *MR*: maszkolt és hosszúságában redukált spektrumok, *OM*: csak a fő szennyezők spektrumvonalainak környezetét meghagyó optimalt maszkolás, *OMR*: optimalt és hosszúságában redukált maszkolás) kombinálva összesen 11 kiértékelési eljárást dolgoztunk ki. A kiértékelések után kapott eredményeket oszlopdiagramon ábrázoltuk, melyeken feltüntettük a hibásávokat is. Az így kapott eredmények az OI módszer maszkolás nélkül vagy bármilyen maszkolás mellett, mind a két spektrum-tartományban megbízhatóan képes megkülönböztetni a két

ötvözetet. A spektrális maszkolás érdemben nem javította a teljesítményt. Az SSD függvény alkalmazása is sikeresnek mondható, csak az LC módszer volt sikertelen. Az UV és a Vis spektrumtartomány alkalmazhatósága között nem találtunk érdemi különbséget.²⁰

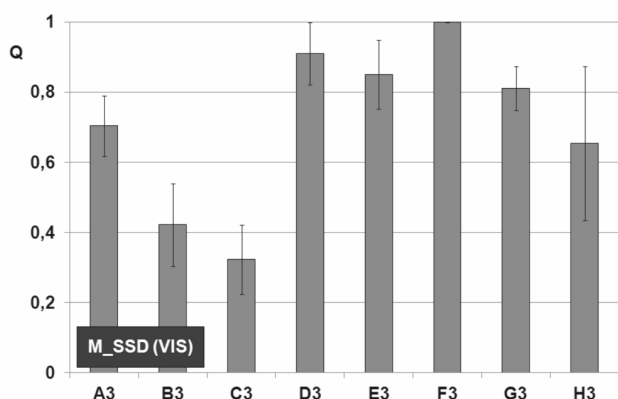


4. Ábra. Két, főkomponens összetételben egyező forrasztófém ötvözet LIBS spektrumain alapuló diszkriminációjának eredményei a Vis tartományban.

A papírok, valamint a papírokra különböző nyomtatókkal készített nyomatminták diszkriminációja is gyakorlati jelentőséggel bíró spektroanalitikai feladat.²¹ A papírok és tinták vizsgálatára alkalmazott módszerek általában kromatográfiai vagy spektroszkópiai jellegűek, azonban az utóbbi időben egyre inkább előtérbe kerülnek az in-situ és roncsolásmentes spektroszkópiai módszerek, mint például a Raman mikroszkópia. A feladat LIBS spektrumok alapján történő megoldására mi is kísérleteket folytattunk.

A papírok és nyomatok esetében is ugyanazon elv alapján kíséreltük meg a diszkriminációt, mint a forrasztófémek esetében, azonban itt nem ismeretes az elemösszetétel. Így ebben az esetben kevesebb volt a módszer kombinációs lehetőségeinek száma, azonban nagyobb mintamátrixszal dolgoztunk (6 különböző nyomtató: *A-C* fekete lézernyomtatók, *D-F* fekete tintasugaras nyomtatók, *G* színes lézernyomtató, *H* színes tintasugaras nyomtató; 6 különböző papír). Az eredmények azt mutatták, hogy a lézernyomtatók nyomatai minden függvénnyel, de különösen az SSD függvénnyel általában jól elkülöníthetők egymástól és a tintasugaras nyomtatóktól is.²² Az LC függvény minden esetben jobb ismételhetséget produkált, mint a többi függvény. Az UV tartományban a diszkrimináció minden függvénnyel jobban működött. A tintasugaras nyomatok általában igen rosszul voltak megkülönböztethetők egymástól, aminek elsődleges oka az lehet, hogy ennél a nyomtatási eljárásnál a festékanyag beszívárog a papírba, szemben a lézer nyomtatással, amikor egy szilárd toner szemcséből álló réteg rögzül a papír felületén. Ennek következtében a tintasugaras nyomatok LIBS spektrumai nemcsak a festékanyagra, hanem a papírra jellemző vonalakat is tartalmazni fogják - az utóbbi vonalak pedig a papírokra vonatkozó fenti tapasztalatok alapján nem segítik a diszkriminációt. Az egyik lézernyomtató nyomatai különültek el legjobban a többitől, amit különösen az LC függvénnyel való összehasonlítás emelt ki. A toner gyártóinak üzleti megfontolásból kódosító MSDS (material safety data sheet) adatlapjai tanulmányozása alapján ennek a

jelenségnek kémiai oka van; ez a gyártó Fe_2O_3 alapú fekete toner szemcséket alkalmaz a többi gyártó szén (korom) alapú szemcséivel szemben. Ez azonban közvetetten azt is jelzi, hogy az elemi összetétel egyszerű ellenőrzése nem adhat egyértelmű azonosítást, nem csak azért, mert ezek szerint ez a két anyag funkcionálisan egyaránt alkalmas tonerkészítésre, hanem azért is, mert szennyezésként mind Fe, mind C előfordul(hat) a tonerek anyagában. Ezen okok miatt részletes statisztikai (numerikus, kemometriai) kiértékelésre van szükség.



5. Ábra. Jellegzetes eredmények a nyomatminták LIBS diszkriminációjára vonatkozó kísérletből.

A papír és nyomatminták LIBS diszkriminációjával kapcsolatos eredmények összefoglalásaként megállapítható, hogy ez a spektroanalitikai feladat meglehetősen nehéz, és nem minden esetben végezhető el. Segítségét jelenthet a mintáról más spektroszkópiai módszerekkel kiegészítő információk gyűjtése; egy ígéretes kombinációnak tűnik a LIBS és Raman mikroszkópiás módszerek együttes alkalmazása. Jelenleg kutatásaink a területen további fejlett statisztikai módszerek kipróbálásával folytatódnak.

3. Kísérleti rész

A kísérletek során alkalmazott laboratóriumi MP-LIBS kísérleti rendszer egy metallurgiás mikroszkóp köré épült (SP80, Brunel), amely lehetővé teszi a minta tárgyasztalon való X-Y-Z irányú manuális mozgatását is. A lézer fényforrás egy passzív Q-kapcsolós, 1 Hz ismétlési frekvenciájú, villanólámpás pumpálású, 1055 nm-en emittáló Nd:GGG lézer (MP/G-Q-005, Technoorg-Linda), amely impulzusainak időbeli hossza kb. 10 ns, száma 1 és 11 között szabályozható. Az impulzusok energiája 18 mJ. Az impulzusszám növelésével az impulzusok közötti késleltetési idő (25-40 μs) kismértékben csökken. A lézer fényét egy dikroikus nyalábosztó (SWP-45-RU1064-TU400-750-RW, CVI Technical Optics) irányítja a mikroszkóp objektívra (4x, fókusz távolság: 22 mm), amely a minta felületére annak normális irányából fókuszálja a nyalábot. A reprodukálható lence-minta távolság és az optimális fénygyűjtés beállítása érdekében egy HeNe gázlézert (Typ 1508P-0, Uniphase) használtunk. A mikroplazma emisszióját egy száloptikás, 2048 pixeles CCD spektrométer figyelte meg (AvaSpec 2048FT, Avantes) két kvarc gyűjtőlencse és 200 μm átmérőjű, UV-stabilizált, ömlesztett szilika optikai szálak segítségével. A gyűjtőlencsék 45°-os szöget zárnak be a mintafelület normálisával. A CCD spektrométert egy

jelerősített gyors Si fotodióda (DET36A, Thorlabs) jele indítja. A spektrális adatgyűjtés késleltetési idejét egy impulzusgenerátor (TGP-110, Thurlby Thandar Instruments) segítségével szabályoztuk a 0-3 μs tartományban. A használt integrációs idő 2 ms volt. Ez a rendszer időben és térben integrált adatgyűjtést tesz lehetővé mind az UV (198-318 nm), mind a Vis-NIR (345-888 nm) tartományban.

A munka során felhasznált anyagok és vegyszerek analitikai tisztaságúak voltak. Az ötvözet- és papírmintákat kereskedelmi forgalomban elterjedt anyagok közül választottuk ki. Az oldatokat 1000 mg/L koncentrációjú törzsoldatok (Merck) ioncserélt vízzel (Millipore MilliQ) való hígításával állítottuk elő.

Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönik a TÁMOP No. 4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0047 program anyagi támogatását.

Hivatkozások

1. Cremers, L. J.; Radziemski, D. A. *Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy*, John Wiley and Sons: New York, **2006**.
2. Miziolek, A. W.; Palleschi, V.; Schechter, I. (eds.) *Laser-induced breakdown spectroscopy: fundamentals and applications*, Cambridge University Press: Cambridge, **2006**.
3. Winefordner, J. D.; Gornushkin, I. B.; Correll, T.; Gibb, E.; Smith, B. W.; Omenetto, N. *J. Anal. At. Spectrom.* **2004**, *19*, 1061-1083.
4. Whitehouse, A. I.; Young, J.; Botheroyd, I. M.; Lawson, S.; Evans, C. P.; Wright, J. *Spectrochim. Acta Part B* **2001**, *56*, 821-830.
5. Harmon, R. S.; DeLucia, F.C.; LaPointe, A.; Winkel, R. J.; Miziolek, A. W. *Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, *385*, 1140-1148.
6. Melessanaki, K.; Papadakis, V.; Balas, C.; Anglos, D. *Spectrochim. Acta Part B* **2001**, *56*, 2337-2346.
7. Galbács, G.; Kevei-Bárány, I.; Szőke, E.; Jedlinszki, N.; Gornushkin, I. B.; Galbács, M. Z. *Microchem. J.* **2011**, *99*, 406-414.
8. Lanza, N. L.; Wiens, R. C.; Clegg, S. M.; Ollila, A. M.; Humphries, S. D.; Newsom, H. E.; Barefield, J. E. *Appl. Opt.* **2010**, *49*, C211-C217.
9. Son, J.G.; Choi, S.-C.; Oh, M.-K.; Kang, H.; Suk, H.; Lee, Y. *Appl. Spec.* **2010**, *64*, 1289-1297.
10. Liu, Y.; Baudalet, M.; Richardson, M. *J. Anal. At. Spectrom.* **2010**, *25*, 1316-1323.
11. Fang, X.; Ahmad, S. R. *Appl. Phys. B* **2012**, *106*, 453-456.
12. Rai, V. N.; Yueh, F. Y.; Singh, J. P. In *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*; Singh, J. P.; Thakur, S. N., Ed.; Elsevier: Oxford, **2007**; pp. 223-252.
13. Jedlinszki, N.; Galbács, G. *Microchem. J.* **2011**, *97*, 255-263.
14. Sturm, V.; Peter, L.; Noll, R. *Appl. Spec.* **2000**, *54*, 1275-1278.
15. St-Onge, L.; Sabsabi, M.; Cielo, P. *Spectrochim. Acta Part B* **1998**, *53*, 407-415.
16. Sabsabi, M.; Cielo, P. *Appl. Spec.* **1995**, *49*, 499-507.
17. Diaz Pace, D. M.; D'Angelo, C.A.; Bertuccelli, D.; Bertuccelli, G. *Spectrochim. Acta Part B* **2006**, *61*, 929-933.
18. Metzinger, A.; Kadenkin, A.; Galbács, G.; Gornushkin, I.; Gáspár, A. *55. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés*, **2012**, P4.
19. Suzuki, Y.; Kasamatsu, M.; Suzuki, S.; Marumo, Y. *Anal. Sci.* **2001**, *17*, 845-846.
20. Galbács, G.; Jedlinszki, N.; Metzinger, A. *Microchem. J.* **2013**, *107*, 17-24.

21. Hoehse, M.; Paul, A.; Gornushkin, I.; Panne, U. *Anal. Bioanal. Chem.* **2012**, *402*, 1443–1450.
22. Galbács, G.; Jedlinszki, N.; Metzinger, A.; Fintor, K. *14th Hungarian-Italian Symposium on Spectrochemistry*, **2011**, P13.

Development of experimental and numerical methods for the improvement of the analytical performance of laser induced breakdown spectrometry

Laser induced breakdown spectrometry (LIBS) is one of the most actively studied method in the field of analytical atomic spectrometry. Its popularity is due to the unique set of analytical properties: it is a virtually non destructive method by which samples in any physical shape or phase can be potentially analyzed without any sample preparation, even also remotely. LIBS spectra are highly characteristics (fingerprint-like), which also facilitates the discrimination and qualitative identification of samples. Technical developments of recent years even made suitcase-sized portable LIBS instruments available for field use.

In spite of the great progress in the area, there is still place for further developments. For example, the two analytical properties of LIBS that are still not in par with that of many conventional atomic spectrometers are sensitivity and repeatability. Although there are suggestions in the literature on how to use special accessories to enhance the LIBS signal, these technical approaches all cause significant complications in sample handling and limit the flexibility of LIBS, hence are not optimal. Another, challenging but promising potential application field yet to be explored is the LIBS analysis of liquid samples, especially small volume (e.g. μL) samples.

In our present paper we give an overview of some numerical and experimental methods, developed in our research group in the past few years, that enhance the analytical performance of laser induced breakdown spectroscopy (single-pulse LIBS, SP-LIBS). One of the novel experimental methodologies we propose is the use of multiple co-linear laser pulses closely spaced in time (up to six impulses with μs -range interpulse delays) for plasma generation and the use of a time- and space integrated signal detection scheme (multi-pulse LIBS, MP-LIBS). The optical setup used in the experiments was built around a flash-lamp pumped, passively Q-switched Nd: GGG solidstate laser that allowed a control of the number of the released 1055 nm, 10 ns duration laser pulses via the setting of the flashlamp voltage. An optical microscope was used for laser beam focusing and sample micropositioning. The plasma emission was recorded using a fiber-optic CCD spectrometer allowing for the use of ns-range gate delays and ms-range gate widths.

With the help of the MP-LIBS methodology, significantly enhanced sensitivity (up to over a hundred times over SP-LIBS) was achieved, especially when spectral lines of neutral atoms were used. A different behaviour was observed for ionic spectral lines; some of

these lines showed a behaviour analogous to that of atomic lines, that is not only the net signal, but also the net signal normalized by the number of pulses delivered in a laser pulse sequence increased with the number of pulses. However some other ionic lines (e.g. Au II 312.7 nm or Al II 422.7 nm) behaved differently: while the net signal still steadily increased with the number of pulses in the sequence, but the normalized signal was found to be more or less constant. These observations suggest that high excitation potential spectral lines only experience re-excitation (re-kindling) for a short time following each laser pulse, whereas atomic lines (generally characterized by a low excitation potential) experience conditions that significantly extend the duration of their emission. An improved signal repeatability (down to 5 RSD% based on five repeated laser shots) was also observed for most spectral lines. Our results also demonstrated that an extended linear dynamic range (up to several tens of w% analyte concentration) can be achieved with the multi-pulse methodology. As illustration, we present a comparison of six-pulse and single-pulse calibration curves for the Cu I 810.5 nm line. We conclusively investigated the above effects in several solid sample types and for over 20 spectral lines of 11 elements (Al, Au, C, Cu, Cr, Fe, Mg, Mn, Si, Sn, Zn); our present paper highlights some of our results in this area.

Further experiments described here targeted the tackling of the problem of sample presentation of liquid samples. We performed comparative studies of various liquid sample presentation techniques described in the literature, mostly based on liquid-to-solid conversion (e.g. drying of the solution onto various substrates, pelletization, etc.) or sandwiching a liquid layer between optical windows. We found that the most practical and also one of the most effective technique, in terms of figures of merit, is the approach in which a μL -volume sample is pipetted into a small recession made in a metal plate and dried before LIBS analysis. Another promising technique, still under development, is the use of microfluidic channels made of polydimethylsiloxane. Under optimized conditions we achieved $\mu\text{g}/\text{mL}$ range detection limits with these sample presentation techniques.

Last but not least, in selected analytical applications of SP-LIBS and MP-LIBS, we also demonstrated how some numerical data evaluation methods (e.g. simple statistical functions like linear correlation, sum of squared deviations, overlapping integral, etc.) can be employed to provide sample discrimination based on the LIBS spectra of different samples. Results obtained in the discrimination of soldering tin, paper and print samples are presented. It has been established that the use of the UV and the Vis range spectra provide nearly equal performance and that spectral masking did not significantly improve the results. The results were best for soldering tin samples; such samples can be discriminated well even when they are identical in their major composition and only differ in their trace contaminants. The identification of paper and print samples is a more difficult task, mainly due to the more varied composition and the differences in the penetration depth of the ink and toner material into the paper.