



LIBS spektrumok nyomelemanalitikai információinak felhasználása minták diszkriminációjára

TUDOMÁNYOS DIÁKKÖRI DOLGOZAT

KÉSZÍTETTE:

Metzinger Anikó

II. éves vegyész MSc hallgató

TÉMAVEZETŐ:

Dr. Galbács Gábor

egyetemi docens

Szegedi Tudományegyetem Természettudományi és Informatikai Kar

Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

2012

TARTALOMJEGYZÉK

I. BEVEZETÉS	3
II. IRODALMI RÉSZ.....	4
II.1. Papírok.....	5
II.2. Nyomtatók és festékek.....	5
II.3. Forrasztófém ötvözetek	6
II.4. A LIBS spektroszkópia	7
III. KÍSÉRLETI RÉSZ.....	9
III.1. Az alkalmazott numerikus eljárások.....	9
III.1.1. Átfedési integrál (OI)	9
III.1.2. Eltérés-négyzetösszeg (SSD)	10
III.1.3. Lineáris korreláció (LC)	11
III.2. LIBS kísérleti berendezés leírása	12
III.3. Ötvözetek diszkriminációja	13
III.3.1. A vizsgált forrasztófém minták	13
III.3.2. Diszkriminációs eredmények	14
III.4. Papírok és nyomatok diszkriminációja	17
III.4.1. A vizsgált papír és nyomat minták	17
III.4.2. Fénymikroszkópos megfigyelések	19
III.4.3. Papírok diszkriminációja.....	21
III.4.4. Nyomatok diszkriminációja	29
IV. ÖSSZEFOGLALÁS.....	39
V. IRODALOMJEGYZÉK.....	40

I. BEVEZETÉS

A lézer indukált plazma vagy letörési spektroszkópia (röviden LIPS vagy LIBS) a lézerrel segített atomemissziós spektroszkópiái (AES) módszerek csoportjába tartozik. A LIBS spektrometria egy fókuszált impulzusüzemű lézer fényét felhasználva bontja le a mintát, és atomizálja, gerjeszti, ionizálja a minta alkotóit. Gyors mikroanalitikai módszer, amely nagyon rövid analízis időt kínál, és segítségével a minták kvantitatív és kvalitatív elemzése halmazállapotuktól függetlenül, mintaelőkészítés nélkül és akár in situ vagy távolról is végrehajtható.

A minták diszkriminációja gyakori és fontos analitikai feladat például a bűnügyi, jogi, gyógyszeripari, stb. alkalmazások során, ezért folyamatos igény mutatkozik újabb és újabb analitikai módszerek kifejlesztésére, amelyekkel a minták eredetvizsgálata, azonosítása elvégezhető. Mivel a LIBS spektrumok intenzitás-arányai a mintára és a kísérleti körülményekre utalóan igen jellegzetesek, sok információt hordoznak („ujjlenyomat”), ezért várhatóan megfelelő adatkiértékelés esetén a minták azonosítására, diszkriminációjára is használhatók. Munkám során célul tűztem ki, hogy a LIBS spektrumok ezirányú felhasználási lehetőségeit megvizsgáljam néhány kiválasztott, gyakorlati jelentőséggel bíró szilárd mintatípus (papírminták, nyomatok és forrasztófém ötvözetek) esetén. A kutatócsoportunk által kifejlesztett LIBS kísérleti rendszerekkel dolgoztam, amelyek gyors triggerelésű, kétcsatornás, száloptikás CCD spektrométerek és Nd:GGG típusú szilárdtest lézerek köré épültek. A felvett spektrumokat az Origin (Originlab), Office Excel (Microsoft) és Peax (Systematix) szoftverekkel értékeltem ki.

Összesen 49 papír- és nyomatminta, valamint húsznál több Sn-Pb ötvözet LIBS spektrumát vettem fel különböző kísérleti körülmények között és a kapott, egy csoportba tartozó spektrumokat három különböző numerikus módszer (átfedési integrál, lineáris korreláció és eltérés-négyzetösszeg) felhasználásával, a függvényértékek 0...1 tartományra történő normálása révén hasonlítottam össze egymással. A vizsgálatot spektrális maszkolás alkalmazásával is elvégeztem.

Megállapítottam, hogy az alkalmazott numerikus eljárások révén a LIBS spektrumok eredményesen alkalmazhatók a minták megkülönböztetésére még olyan esetekben is, amikor a spektrumok összehasonlítását csak a nyomszennyezőkre jellemző spektrumtartományokban végezzük el.

II. IRODALMI RÉSZ

Az igazságügyi okmányszakértők számára régóta nagy kihívás az okmányok, okiratok, nyomtatványok, számlák, kézjegyek eredetiségének megállapítása, objektív vizsgálata. Ezen dokumentumok esetében az aláírás eredetiségét, a dátummódosítást vizsgálják, és esetenként próbálják meghatározni a festék típusát.

Nyomtatott dokumentumok összetételének vizsgálatára számos célból sor kerülhet, pl. bűnügyi, régészeti, művészeti, ipari stb. célokból. Ezen vizsgálatok leggyakoribb célja a fizikai jellemzők és a jelenlévő kémiai komponensek minőségének megállapítása, de ritkábban szükség van a pontos mennyiségi összetétel meghatározására is. A kémiai célú mérések nagyobb részében tehát a minták azonosítására, összehasonlítására, eredetének meghatározására van szükség. Mindemellett a vizsgált minták, dokumentumok sok esetben egyedi, nagy értékű vagy nagy jelentőségű tárgyak, ezért az analízis során azokban minél kisebb sérülés okozása a cél. Mindezek miatt tehát elsősorban olyan műszeres analitikai kémiai eljárások használatosak a nyomtatott dokumentumok vizsgálatában, amelyek nyomanalitikai érzékenységűek, csak mikromintavételezést igényelnek és összetett adatvektort (akár „ujjlenyomatszerű” adatsort) produkálnak; ezért elsősorban különféle spektroszkópiai és kromatográfiás módszereket alkalmaznak [1,2]. Hagyományosan ezeket a vizsgálati módszereket szokás volt roncsolásos és roncsolásmentes csoportokba sorolni, azonban mivel a mai korszerű műszeres analitikai eljárásokkal a roncsolásos módszerek is csak mikrodestruktívák (pl. 1 mm-nél jóval kisebb foltban károsítják csak a mintát), ezért inkább in-situ (a legtöbb spektroszkópiai módszer ide tartozik) és ex-situ csoportokat (a legtöbb kromatográfiás módszer ide tartozik) szokás megkülönböztetni. A gyakran használt módszerek közé tartozik a HPLC-UV, GC-MS, TLC, CE, IR. Újabban terjedőben van a LIBS és a Raman módszerek alkalmazása is [3,4].

Az ipar számára is nagyon fontos feladat a minták diszkriminációja. Fontos tudni, hogy minőségileg ugyanolyan terméket sikerült előállítani, vagy változtatni kell valamit a megfelelő eredmény elérésének céljából; ezt sok esetben a gyártási mintáknak referencia termékekkel való összehasonlításával végzik el.

II.1. Papírok

A papír növényi rostok, ritkábban rongy, mesterséges szálak, anorganikus szálak vizes szuszpenziójából, különféle adalékanyagok hozzáadásával, nemezeléssel, majd azt követő víztelenítéssel előállított termék. Összetétele, felhasználása igen széles körű, gazdag irodalommal („történelemmel”) rendelkezik [5, 6, 7].

A papírgyártás folyamatát az alábbi három részre oszthatjuk: nyersanyag-előkészítés, lapkészítés és kiszerezés. Kémiai szempontból a nyersanyag előkészítése a legfontosabb, ebben a technológiai lépésben adják a rendszerhez a legtöbb vegyi anyagot. A papírgyártás során különböző vegyi- és segédanyagokat (kaolin, talkum, szilikátok, bárium-szulfát, kazein, vas-oxid-sárga, krómsárga, ultramarinkék, párizsi kék, kadmumpigmentek, korom, nátrium-aluminát) is alkalmaznak, melyek vagy a papír tulajdonságaira vagy a technológiai folyamatra hatnak, miáltal a gyártási zavarokat korlátozzák, illetve megszüntetik. Ezek az adalékanyagok a különböző gyártók esetében mások lehetnek, eltérő mennyiségben adhatják hozzá, mely elvben diszkriminációra, eredetvizsgálatra ad lehetőséget.

II.2. Nyomtatók és festékek

A nyomtató az egyik legnépszerűbb adatkiviteli eszköz, amely elektronikus fájlból hoz létre papír alapú dokumentumot. Az elektronikus adatkezelés fejlődése ellenére is nagy szükség van a papír alapú dokumentálásra, hiszen a törvényi szabályozás sok esetben előírja bizonyos dokumentumok (pl. adatok, szerződések, végrendeletek) papír alapú megőrzését is.

Napjainkra igen széles választék alakult ki a nyomtatókból. A legelterjedtebb alaptípusok a mátrix, lézer és tintasugaras nyomtatók. A nyomtatók jellemzésére a felbontás, nyomtatási sebesség, terhelhetőség, színkezelés, környezetvédelmi szempontok szolgálnak.

A különböző típusú nyomtatók működése között számos jelentős eltérés mutatkozik. A tintasugaras nyomtató esetében a festék egy mikroszkopikus szórófejből, vagy fúvókából spriccel ki a papírra. Megkülönböztetünk folyamatos áramú, illetve tintacseppes fejeket. A tintacsepp porlasztására két módszer terjedt el: piezoelektromos és buborékos (Bubble-Jet, Thermal-Ink-Jet). A lézernyomtatók esetében a papír és az írófej között mechanikai kölcsönhatás nem lép fel. Működési elve nagyban hasonlít a fénymásolóéhoz [8, 9].

A nyomtatók megjelenése a festékipart újabb kihívások és lehetőségek elé állította. A tintákat 3 csoportba sorolhatjuk: oldódó festékanyagú tinták, nem oldódó festékanyagú tinták és egyéb tinták. A különböző típusú nyomtatók más és más tintát használnak a nyomat előállítására.

Egy tintasugaras nyomtató esetében alapvető kritérium, hogy a színt biztosító ágens a papíron maradjon, miközben a hordozó folyadék minél hamarabb elpárologjon. Lényeges szempont az is, hogy ne száradjon be a fúvóka és megfelelő mennyiséget juttasson a papírra. A festékösszetétel függhet az alkalmazott nyomtatási technikától is [8, 10].

Lézernyomtatók esetében a festék két alapvető komponensből áll, festékből és műanyagból. A műanyag szerepe, hogy a papírra olvasztáskor meglágyuljon, ezáltal megtapadjon a papír felületén és ott a festéket megtartsa. Az alkalmazott festék fekete lézernyomtatók esetében általában korom.

A nyomtatókban használatos festékek MSDS adatlapjai a gyártó weboldalán kikereshetők. Megkísértem ezek alapján előzetes információkat gyűjteni a kémiai összetételről, azonban ezek az adatlapok nem bizonyultak túl informatívnak. Általában a gyártók ugyanis csak a fő komponenseket tüntetik fel, a speciális, adott cégre jellemző (pl. szabadalmaztatott) festékkadalékokat pedig nem is közlik, vagy azok jellegére csak ködös utalások vannak ezekben az adatlapokban. Egyetlen érdemi eltérést találtam az azonos típusú nyomtatók festékanyagai között; csak a HP (Hewlett Packard) lézernyomtató esetében vas-oxid alapú a festékpor.

II.3. Forrasztófém ötvözetek

A hosszú ideig forrasztási alapanyagnak használt ólom-ón ötvözetek 37-40 w% 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, annak ellenére, hogy jelentős mennyiségben tartalmazza a veszélyes nehézfémeket, az ólmot. 2006-óta az EU-ban az elektronikai szabványok [11, 12] megkövetelik az ólommentes forrasztó ötvözetek használatát az iparban, azonban bizonyos területeken még manapság is magas ólomtartalmú forrasztóanyagokat alkalmaznak (hobby elektronika, csövek forrasztása, stb.).

Az ipar számára fontos, hogy rendelkezésre álljon olyan műszeres analitikai eljárás, amellyel könnyen, gyorsan, kvantitatíve meg lehet határozni a forrasztó ötvözetek elemi összetételét, többek között minőségbiztosítási célokra. Az évek során számos vizsgálati módszert fejlesztettek ki az ipar különböző területén használatos ón és ólom tartalmú ötvözetek (pl. akkumulátor lemezek, csapágy fémek, betű fémek, stb.) vizsgálatára, ezeket igyekeznek általában a forrasztófémek vizsgálatára is használni. Ezen módszerek között sok az oldatminta bevitelét igénylő, ilyen pl. az ICP-MS, ICP-AES és a polarográfia is [13, 14, 15]. Ezek pontos és érzékeny módszerek, azonban alkalmazásuk időigényes az oldatbavitel szükségessége miatt és nem lehet in-situ sem vizsgálni a mintákat. Ez utóbbi igény például elektronikai hulladékok vizsgálatánál merül fel, amikor a nyomtatott áramköri panelek forrszemeinek mérésével eldönthető, hogy ólmozott, vagy ólommentes forrasztást alkalmaztak-e rajta. Egy másik, a forrasztófém ötvözetekhez kapcsolódó analitikai feladat a bűnügyekben (pl. tüzesetek, robbantásos merényletek, ipari balesetek) helyszínén található elektronikai maradványok (pl. gyújtószerkezet) jellegzetes nyomelemösszetételének tanulmányozása [14]. Ezen feladatok elvégzésére a LIBS spektroszkópia az egyik korszerű és ígéretes módszer.

II.4. A LIBS spektroszkópia

A LIBS (lézerrel indukált plazma, LIPS) spektroszkópia egy atomemissziós spektroszkópiai módszer. A minta elpárologtatására, atomizálására és az atomok gerjesztésére lézer által generált plazmát alkalmaz. Előnye a hagyományos emissziós technikákkal szemben, hogy a minták elemösszetételét halmazállapottól függetlenül, előkészítés nélkül, gyorsan lehet vizsgálni. Kvantitatív és kvalitatív analízisre is alkalmas. Napjainkban leggyakrabban szilárd minták vizsgálatára használják, de egyre gyakrabban használják fel gázok, folyadékok vizsgálatára, illetve részecskék azonosítására gázokban (aeroszol), folyadékokban (hidroszol), szilárd mintákban. Előnye még a legtöbb elem akár egyidejű (multielemes) detektálási képessége. A módszer mikrodestruktív, csak csekély mértékben (pl. pár száz mikrométeres átmérőjű foltban) roncsolja a mintát, így esetleges bizonyíték vizsgálatkor a bizonyíték sérülésének mértéke elhanyagolható. Gyors és valós idejű analízis lehetséges [16, 17].

A nagyon sok gyakorlati alkalmazás között [17] az elmúlt 10 évben kiemelkedő szerephez jutott a LIBS a kulturális örökség vizsgálatában is, mint például műalkotások,

agyagedények, szobrok, fémtárgyak esetében. A régészetben festmények vizsgálatára is használják, az alkalmazott pigmentek ugyanis jellemzőek egy-egy korszakra; például a titánfehér színt 1920 körül használták, a cinkfehéret 1834 körül. Ezen vizsgálat alapján megmondható, hogy a festmény eredeti vagy hamisított, hiszen ismert, hogy melyik korban milyen típusú festéket használtak [18, 10]. Ez a példa is jelzi, hogy a LIPS spektrumok jelentős mennyiségű („ujjlenyomatszerű”) információt tartalmaznak, amelyek elvben felhasználhatók a minták megkülönböztetésére.

III. KÍSÉRLETI RÉSZ

III.1. Az alkalmazott numerikus eljárások

A munka során három különböző numerikus módszerrel hasonlítottam össze a vizsgált minták LIBS spektrumait. Ezen numerikus módszereket a kemometriai irodalomból választottuk, ahol azokat adatvektorok közötti összefüggések és különbségek vizsgálatára szokták használni. Ezt a három módszert azonban tudomásom szerint sehol nem alkalmazták még korábban LIBS spektrumok összehasonlítására, analitikai diszkrimináció céljára. A három módszer kiválasztásánál fontos szempont volt, hogy lehetőleg a minőségi információ alapján (egy spektrumban a csúcspozíciók, esetleg intenzitás-arányok) diszkrimináljanak, és amennyire lehetséges, 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. A képletekben az A , illetve B jelölést alkalmaztam a két összehasonlított adatvektorra (spektrumra). A spektrumok közös hullámhossz-skálája a harmadik adatvektor, ezt L betűvel jelöltem (a skálának nem szükséges ekvidisztánsnak lennie). Feltételeztem, hogy minden adatsor csak pozitív számokat tartalmaz (ha ez egy spektrumnál nem teljesült, akkor a spektrumot a pozitív tartományba toltam el). Minden módszer esetében a spektrumok hasonlóságát egy hasonlósági (Q) tényezővel fejeztem ki, amelyet a $0...1$ tartományra normáltam; a legnagyobb hasonlóságot az 1 érték, a „legnagyobb eltérést” a nulla jelentette.

III.1.1. Átfedési integrál (OI)

Az átfedési integrál (overlapping integral, OI) módszer geometriai szemléletű. Alapját az képezi, hogy 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, a csúcsok egymástól távol helyezkednek el, ekkor 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:

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

1. képlet: *Q érték számítása az átfedési integrál esetében*

ahol $\{A_i \geq B_i\}$ logikai függvényt jelöl, melynek értéke 1 vagy 0 attól függően, hogy a reláció igaz-e vagy nem.

Itt jegyzem meg, hogy a lehetőségek közül 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 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. Hátránya ennek a megközelítésnek, hogy egyetlen kiugró intenzitású csúcs a Q értékét nagyon meg tudja változtatni.

III.1.2. Eltérés-négyzetösszeg (SSD)

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 nagyobb valamivel. 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”):

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

2. képlet: *Q érték számítása az eltérés- négyzetösszeg esetében*

A Q értékét ebben az esetben is befolyásolja az alapvonal-eltolódás és az érzékenység változás is, valamint spektrumvonalak kiszélesedése. Hátránya ennek a megközelítésnek is, hogy egyetlen kiugró intenzitású csúcs a Q értéket nagyon meg tudja változtatni.

III.1.3. Lineáris korreláció (LC)

A lineáris korreláció (linear correlation, LC) a korrelációs módszerek közé tartozik. Ezek két változó mennyiség közötti kapcsolatot vizsgálják és a kapcsolat szorosságát egy mérőszámmal fejezzük ki. Az egyik legelterjedtebb ilyen mérőszám a Pearson-féle korrelációs együttható, vagy más néven lineáris korreláció. A korrelációs együttható számítása:

$$r = \frac{\sum_i (A_i - \bar{A}) \cdot (B_i - \bar{B})}{\sqrt{\sum_i (A_i - \bar{A})^2} \cdot \sqrt{\sum_i (B_i - \bar{B})^2}}$$

3. képlet: A lineáris korrelációs együttható számítása

ahol r a mérések közötti lineáris kapcsolat szorosságát méri, és értéke -1 és +1 közötti szám. Ha a két adatsor független egymástól, akkor az r értéke 0, a pontok nem egy egyenes mentén helyezkednek el. 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:

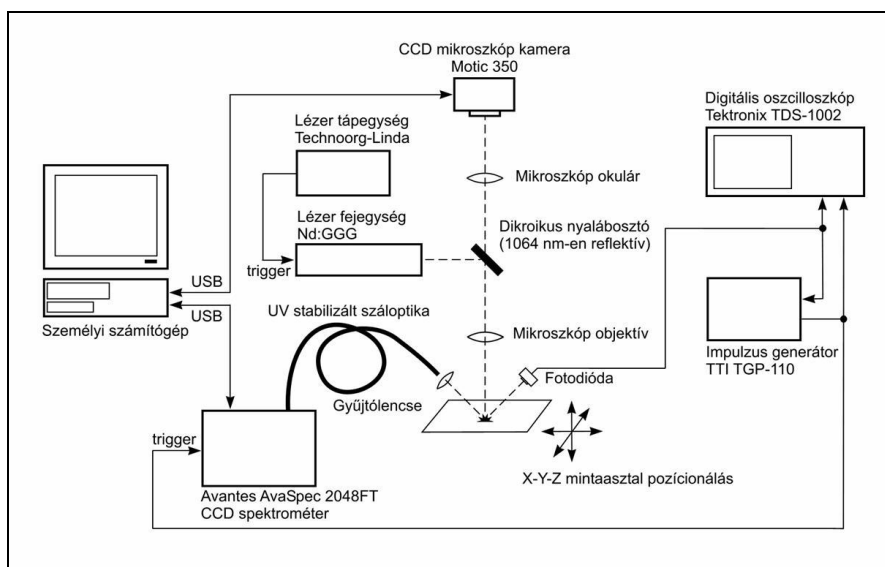
$$Q_{LC} = \left| \frac{\sum_{i=1..n} (A_i - \bar{A}) \cdot (B_i - \bar{B})}{\sqrt{\sum_{i=1..n} (A_i - \bar{A})^2} \cdot \sqrt{\sum_{i=1..n} (B_i - \bar{B})^2}} \right|$$

4. képlet: Q érték számítása a lineáris korrelációs együttható esetében

Nagy előnye ennek a képletnek, hogy a Q értékét ebben az esetben nem befolyásolja a spektrumokban bekövetkező alapvonal-eltolódás és érzékenység változás. A spektrumvonalak kiszélesedése azonban itt is befolyásol. Hátrány, mint az előző két módszer esetében is, hogy egyetlen kiugró intenzitású csúcs nagyon meg tudja változtatni Q értékét.

III.2. A LIBS kísérleti berendezés leírása

A munkám során az SZTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszékén kifejlesztett LIBS berendezéssel dolgoztam, amely egy *Brunel SP80* mikroszkóp köré lett felépítve. A kísérleti berendezéshez társul egy gyors triggerelésű, 2048 pixel felbontású, optikai CCD spektrométer (*AvaSpec 2048FT*, *Avantes*). A lézer egy szilárd Li:F_2^- passzív Q-kapcsolóval ellátott, villanólámpa által pumpált *Nd:GGG* típusú szilárdtestlézer (*MP/G-Q-005*, *Technoorg-Linda*). A dikroikus nyalábosztón megtört 1064 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 fényét egy, a minta felszínétől 45° alatt elhelyezkedő, 200 μm átmérőjű száloptika gyűjti össze és továbbítja a spektrométerbe. A CCD spektrométer adatgyűjtését (2 ms integrációs idő) a plazma képződését észlelő fotodióda jele indítja el. A plazma képződésének és a mérés kezdetének időkülönbsége 3,5 μs , de külső elektronikai eszközökkel (*TTI TGP 110 impulzus generátor*) ez az érték tovább növelhető. A többszörös lézerimpulzus időbeli eloszlási szerkezetét a fentebb említett fotodióda és egy oszcilloszkóp (*TDS-1002*, *Tektronix*) segítségével vizsgáltam. A munkám során 2 impulzust és Ar atmoszférát alkalmaztam a nagyobb jelintenzitás elérése érdekében. A kísérleti elrendezés vázlatát a **1. ábra** mutatja be.



1. ábra: A LIBS kísérleti rendszer felépítése

A LIPS rendszerrel az adatgyűjtés az UV (198-318 nm) és a látható – közeli infravörös (345-888 nm) tartományban egyaránt lehetséges. A felvett LIBS spektrumokat a spektrométerhez tartozó *AvaSoft 6.1* (Avantes) szoftverrel jelenítettük meg, és egy spektroszkópai célszoftverrel (*Peax 2.0, Systematix AB*) értékeltük ki, mely egy integrált NIST atomspektroszkópai adatbázissal rendelkezik.

III.3. Ötvözetek diszkriminációja

III.3.1. A vizsgált forrasztófém minták

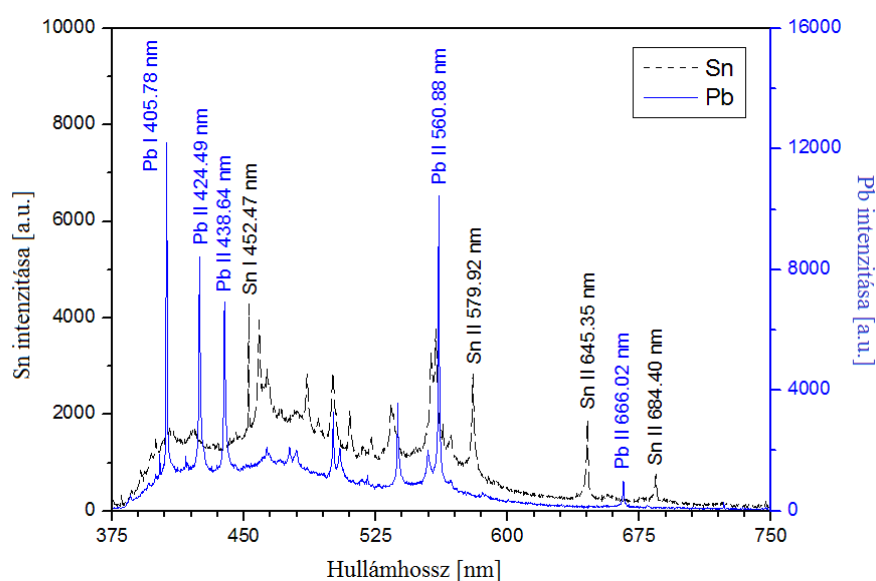
A vizsgált mintákat kereskedelmi forgalomban beszerzett forrasztóhuzalok közül választottuk ki. A következő minták spektrumait rögzítettük (gyártó, termékszám és összetétel): Lux No. 539071 (Sn 60%, Pb 40%), Lux No. 539066 (Sn 30%, Pb 70%), Alfa Aesar No. 041023 (Sn 50%, Pb 50%), Super Solder Wire (Sn 60%, Pb 40%; a gyártó ismeretlen), CFH 52340 No. 3 (Sn 97%, Cu 3%), CFH 52330 (Sn 40%, Pb 60%), Multicore Ersin 362 No. 419590 (Sn 5%, Pb 93.5%, Ag 1.5%). Ezek a forrasztófémek ma tipikus, gyakran előforduló összetételűnek számítanak. A fentiekén túl tiszta fémek (Pb, Sn) LIBS spektrumát is felvettük. Ezek a fémek analitikai tisztaságúak és az Advent Research Materials Ltd (Anglia) gyártótól szereztük be.

A LIBS mérések előtt a minták nem igényeltek különösebb minta-előkészítést, hidraulikus présszel lettek szétlapítva, majd kétoldalú ragasztóval egy-egy tárgylemezhez rögzítettük őket. Az így előállított minták felületét acetonnal zsírtalanítottuk. Minden mintáról öt spektrumot vettünk fel mind az UV, mind a Vis tartományban, a minta lövések közötti mozdításával.

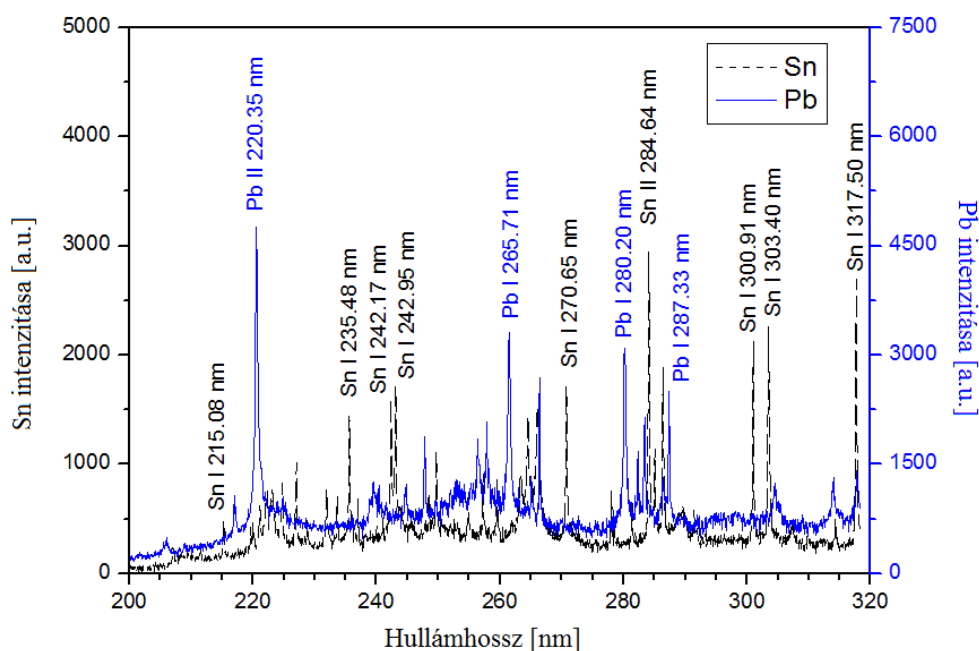
A minták nyomelem-összetételét kutatócsoportunk egy korábbi munka során már vizsgálta ICP-AES és ICP-MS módszerekkel [19]. Megállapításra került, hogy a jelentősebb nyomszennyezők a Fe, Ni, Cu, As, Ag, Sb és Ba, melyek koncentrációja a 25-5000 ppm tartományba esik. A legnagyobb koncentrációban az Sb fordult elő a mintákban; ez az irodalmi forrásokban leírtakkal is összhangban áll [14]. Figyelembe véve, hogy ezekben a mintákban a nyomszennyezők koncentrációja a LIBS rendszer kimutatási határa körüli, nagy kihívást jelentő feladat a diszkrimináció.

III.3.2. Diszkriminációs eredmények

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



2. ábra: Tiszta Sn és Pb minták LIBS spektruma a Vis tartományban

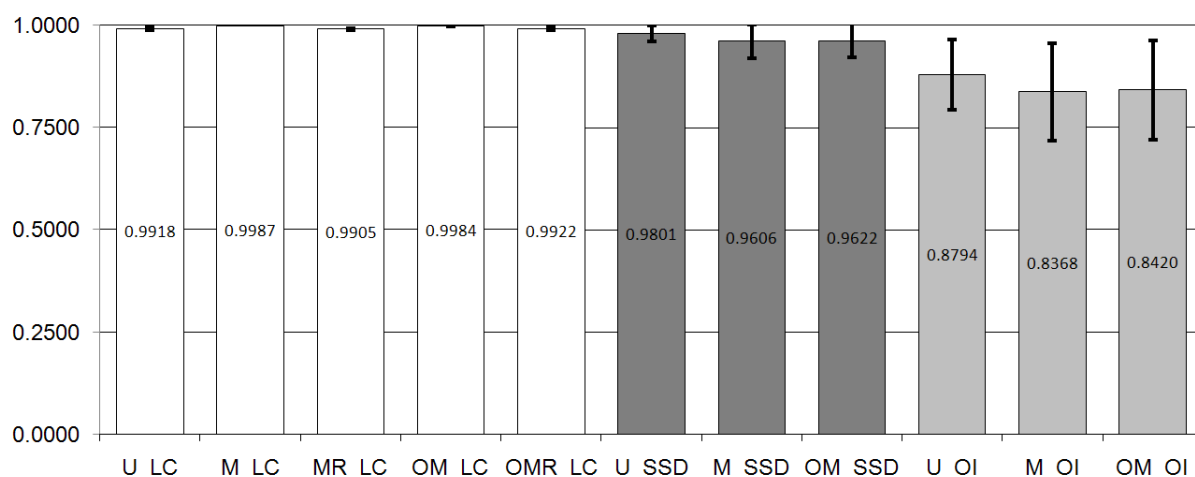


3. ábra: Tiszta Sn és Pb minták LIBS spektruma az UV tartományban

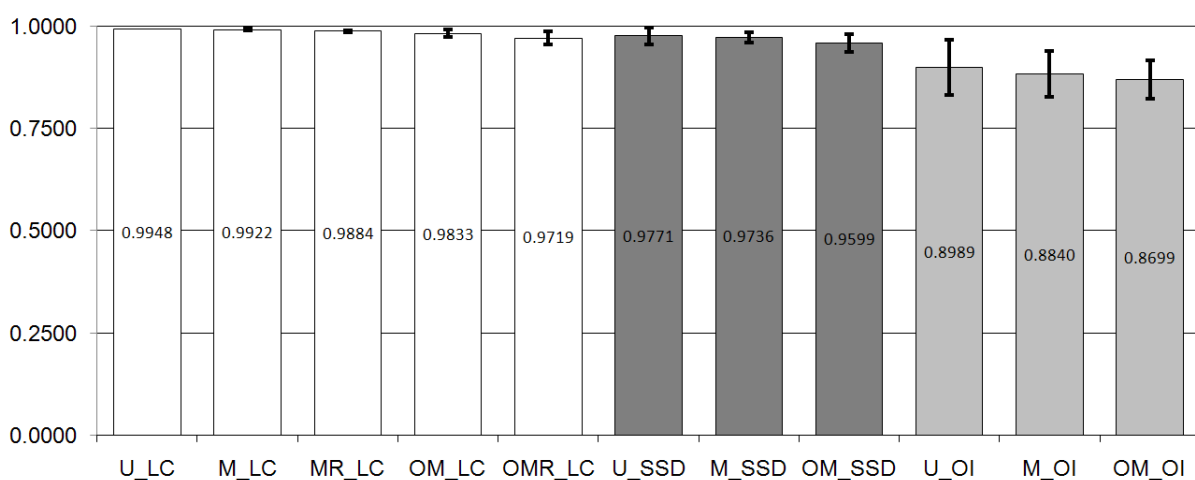
A forrasztófém ötvözetek közül két, nominálisan azonos összetételű mintát (SSW és LUX071 jelűek) választottam a kiértékelés céljára. Ezen minták összetétele egymástól csak a nyomszennyezők tekintetében tért el, így jól reprezentálja (modellezi) a nehéz diszkriminációs eseteket.

Az öt párhuzamos spektrumok mindegyikét páronként összehasonlítottam mindhárom numerikus módszerrel. A függvények értékeit kiszámítottam a teljes nyers spektrumok (U jelölés) és maszkolt spektrumok esetében is, mind az UV, mind a Vis tartományban. A spektrális maszkoláskor az analitikai megfontolások alapján konstruált maszk adatvektort elemeről-elemre összesoroztam 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. Készítettem olyan maszkot is (OM), amelyet a legnagyobb koncentrációjú nyomszennyező, az antimon vonalaira optimáltam; ezzel csak olyan 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 adathosszat is redukáltam (OMR). Ez a lineáris korreláció esetében hozhat esetleg nagyobb változást a Q értékében [20].

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 hullámhossz tartomány esetében. A kapott eredményeket az öt „párhuzamos” spektrumra számított ismételhetőség adatokkal együtt az alábbi ábrák mutatják be.



1. diagram: A Q értékek az összes kiértékelési móddal UV tartományban



2. diagram: A Q értékek az összes kiértékelési móddal Vis tartományban

Az oszlopdigramok alapján az a következtetés vonható le, hogy ezen minták esetében csak az átfedési integrál alkalmazása lehet sikeres a diszkriminációra. Az OI módszerrel számolt Q értékek minden esetben szignifikánsan kisebbek, mint a teljes hasonlóság esetén adódó egységnyi érték. A másik két függvény (SSD és LC) értéke a hibasávokon (ismételhetőség) belüli egyezést mutatott az egységnyi értékkel. A módszerek viselkedésében a spektrumtartomány tekintetében nem mutatkozott érdemi eltérés. A vizsgált három OI variáns közül a várakozásnak megfelelően az OM variáns szolgáltatta a legjobb (legkisebb) eredményt, azonban ez az eltérés nem volt szignifikáns. Az eredmények tehát úgy is megfogalmazhatók, hogy a maszkolás nem feltétlenül szükséges. Ismételten felhívnom a figyelmet arra, hogy ez a sikeres diszkrimináció jelentős eredmény, hiszen egyrészt a különbségek nyomnyi (a LIPS módszer kimutatási határa környékén előforduló)

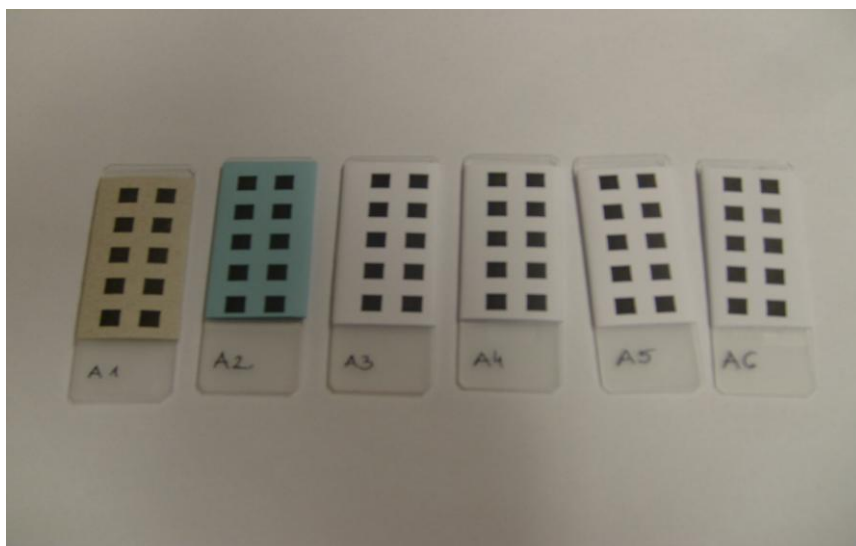
szennyezőktől származtak, másrészt a spektrumok háttérkorrekciójára sem volt szükség. Az utóbbi körülmény a módszer egyszerűségét, gyorsaságát és megbízhatóságát is segíti és egyben azt is jelzi, hogy a LIBS spektrumok háttere a minták „anyagi minőségére” is jellemző információkat tartalmaz.

III.4. Papírok és nyomatok diszkriminációja

III.4.1. A vizsgált papír és nyomat minták

A vizsgálat során különböző tintasugaras és lézernyomtatók festékeit 6 különböző típusú nyomtató (fénymásoló) papíron vizsgáltam. A mintákat igyekeztem úgy összeválogatni, hogy a nyomtató és papír típusok minél szélesebb skálája képviselve legyen. A kiválasztott tintasugaras nyomtatók közül mindegyike más csepplévasztó módszerrel működik. A papírok terén igyekeztem vékonyabbat és vastagabbat (kisebb illetve nagyobb négyzetméter tömegűt), színeset és fehéret, illetve félfamentest is vizsgálni. A tipikusan nyomtatásra alkalmazott papírok között található olyan, amit csak fénymásolásra (C), fénymásolásra és lézernyomtatásra (C, L), illetve fénymásolásra, lézer és tintasugaras nyomtatásra ajánlanak a gyártók (C, L, I). Az alkalmazott módszer szempontjából valóban nem érdektelen a papír típusa, minősége; nem utolsósorban azért, mert a papír típusának diszkriminációját is terveztem elvégezni. Tintasugaras nyomtatók esetében ezen kívül például fontos a papír rostossága, hogy a festék minél jobban be tudjon ivódni, a lézernyomtatók esetében pedig az alkalmazott magas nyomtatási hőmérsékletnek (kb. 180 °C) kell megfelelnie a papírnak. Ezek az információk a csomagoláson voltak feltüntetve.

A mérések az alkalmazott technikának (LIBS) köszönhetően nem igényeltek komolyabb mintaelőkészítést. A vizsgált papírokra 0,5 x 0,5 cm területű fekete, illetve színes nyomtatók esetében barna négyzeteket nyomtattunk (**4. ábra**); a barna szín kiválasztására azért került sor, mert abban mind a három alapszínű festék megtalálható. A mintákat ragasztóval mikroszkóp tárgylemezre ragasztottam, kifeszítve. A minták jelölését számokkal, illetve nagybetűkkel végeztem, az előállt kombinációkat a **1. táblázat** ismerteti. Az **3. ábrán** illusztrációképpen az „A” nyomtató mintasorozata látható.



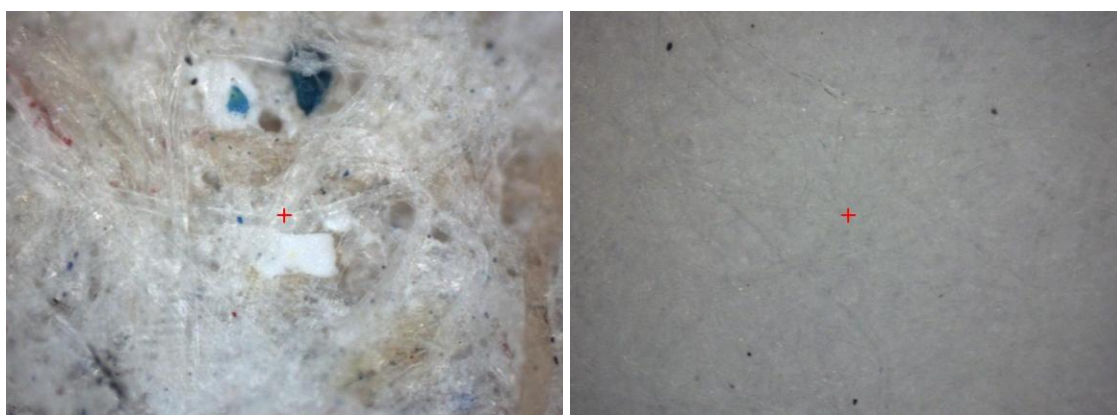
4. ábra: Az A típusú nyomtató sorozata

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

1. táblázat: A vizsgált nyomtatók és papírok típusa és jelölése

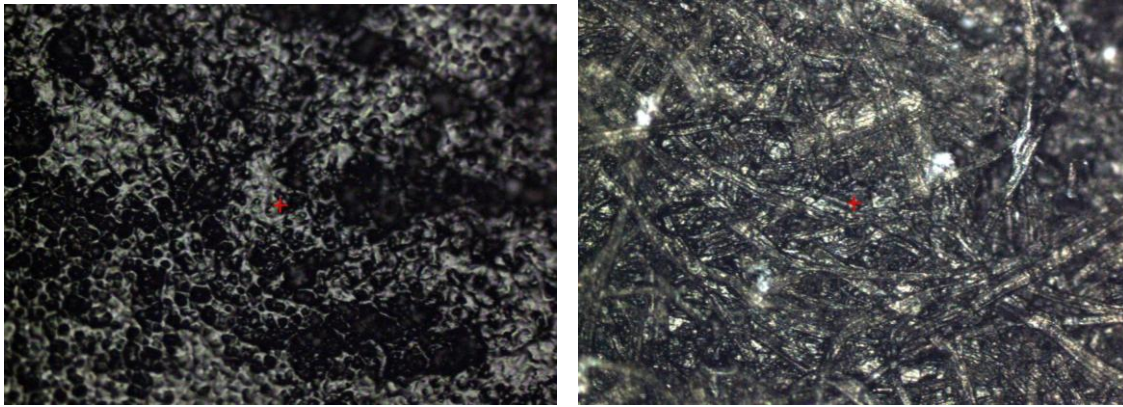
III.4.2. Fénymikroszkópos megfigyelések

A papírok és nyomatok esetében a méréseket a minták fénymikroszkópos vizsgálatával kezdtem. Erre azon megfontolásból került sor, hogy ez az ilyen típusú minták pl. igazságügyi vizsgálata során rutin technikának számít és a papírok között természetesen szabad szemmel is jól látható különbségek voltak. Ezen kívül, mivel a LIBS mikroanalitikai módszer, ezért a mintafelület mikroszkopikus homogenitása (papír szemcsézettsége, festékkel fedettség, stb.) is szerepet játszik a spektrumok megjelenésében. A várakozásnak megfelelően, amint azt az alábbi fotók is illusztrálják, a papírok között az egyik végletet a félfamentes papír (nagyon heterogén), a másikat a 3-as jelű „Mondi business” papír képviselte (homogén). Ezen felvételek alapján később úgy döntöttünk, hogy a félfamentes papírral (1-es jel) nem folytatjuk tovább a kísérleteket, a 3-as jelű papírt pedig referenciának választottuk.



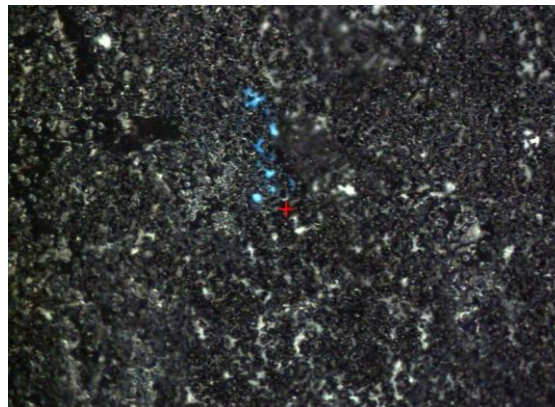
5. ábra: Két jellegzetes papírminta (01, 03) mikroszkópos felvétele (10x-es nagyítás)

Az alábbi képeken jól láthatóak a további különbségek a lézernyomtatók, illetve a tintasugaras nyomtatók nyomatai között. Így például jelentős a különbség a felületi borítottságban és a cseppek méretében, a festék behatolási mélységében. A lézernyomtatók esetében a technikából adódóan a festékanyag nem ivódott bele a papírba, hanem annak rostjait teljes mértékben befedte. A tintasugaras nyomtatók esetében a papír rostjai látszódtak, a festék beleivódott és beszínezte a rostokat. Ugyanezen okból kifolyólag a lézernyomtató festékpöttyei kisebbek, élesebb kontúrúak voltak.



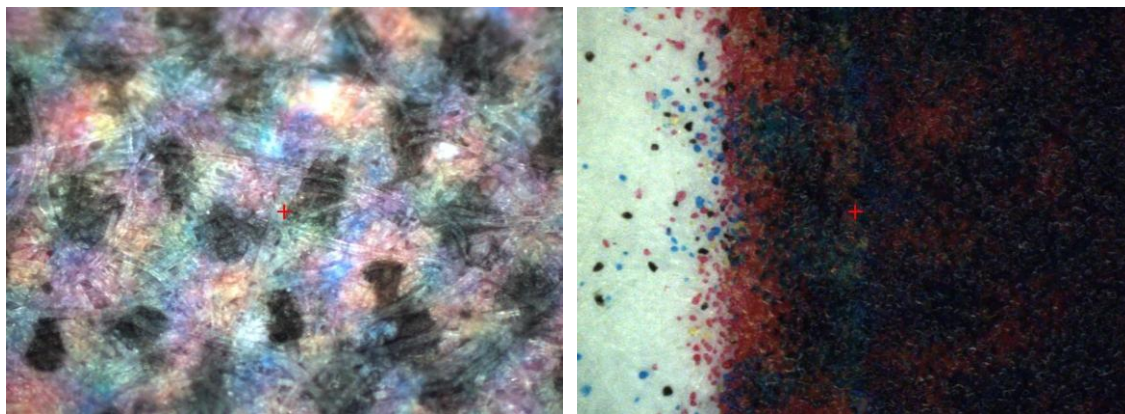
6. ábra: Egy lézer és tintasugaras nyomtató nyomatai (C3, E3, 10x nagyítás)

Úgy vettem észre, hogy a lézernyomtatók esetében bizonyos papírokon nem volt 100%-os a felületi borítottság, így például a **7. ábrán** jól látható középtájon a hordozó kék papír színe. Ezeket a területeket a LIBS mérések során elkerültük, amit a mikroszkópos megfigyelés tett lehetővé.

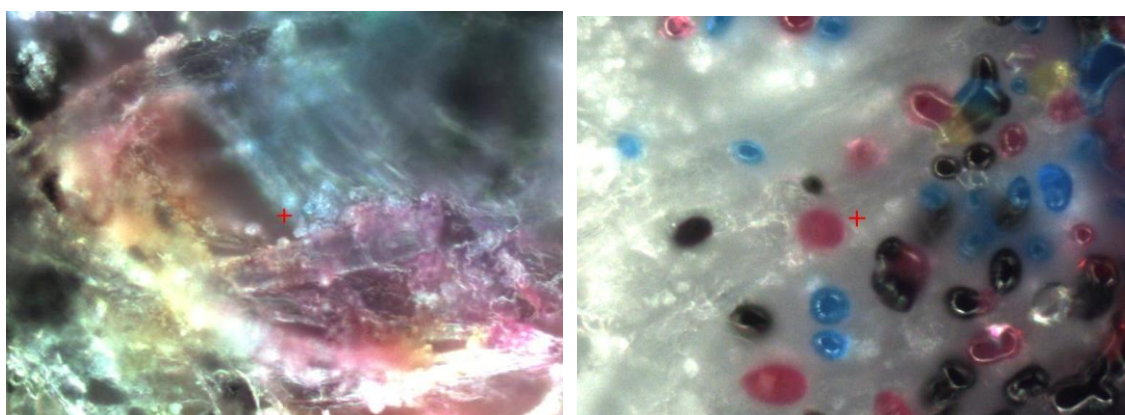


7. ábra: Felületi egyenetlenség egy lézernyomtató nyomtatánál

A színes nyomtatók esetében is jelentős különbségek adódtak, mind a fekete nyomtatókhoz viszonyítva, mind egymáshoz képest. A tintasugaras nyomtató esetében itt is megfigyelhető, hogy a rostok beszívták a festéket, azonban nem egységes színeként jelenik meg a barna szín nagyításban, hanem különböző színű foltokból tevődik össze a nyomtatott szín. Lézernyomtató esetében a színek nem keverednek egymással, mint a tintasugarasnál, hanem a különböző típusú festékcseppek egymásra épülve alakítják ki a színt. Itt is megfigyelhetők különböző színű foltok. A 10x-es nagyítás esetén a kép mérete nagyjából 800 μm x 580 μm , az 50x-es nagyítású kép esetében ezek az értékek 140 μm x 105 μm .



8. ábra: Színes tintasugaras és lézernyomtató nyomata (10x nagyítás)

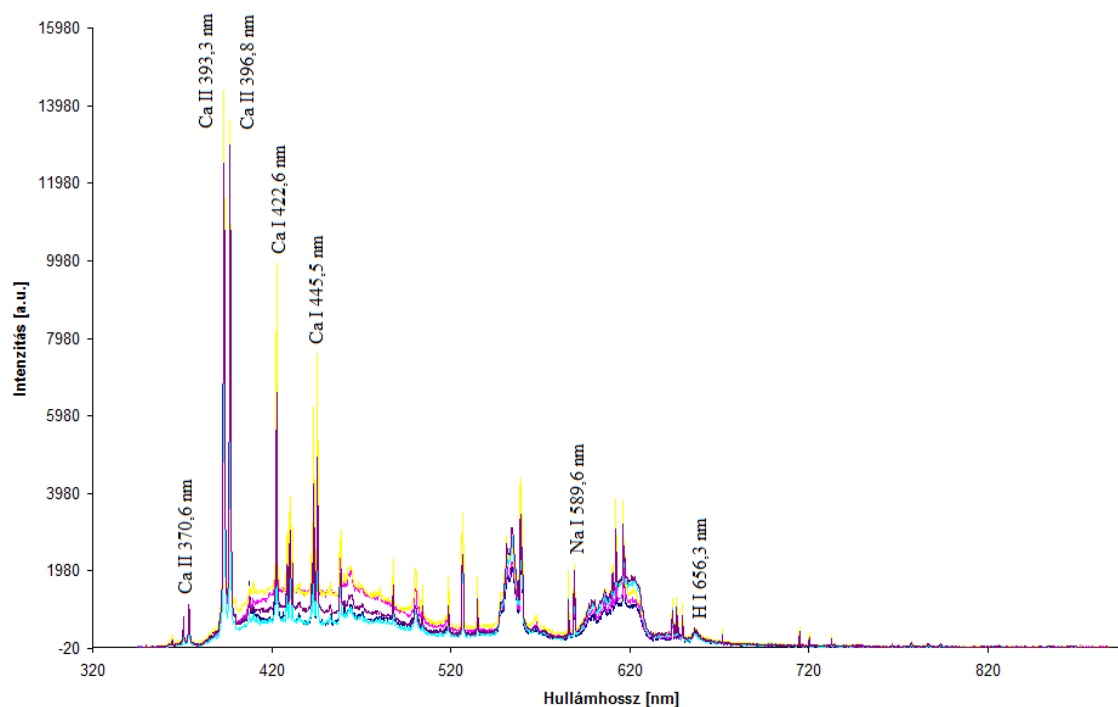


9. ábra: Színes tintasugaras és lézernyomtató nyomata (50x nagyítás)

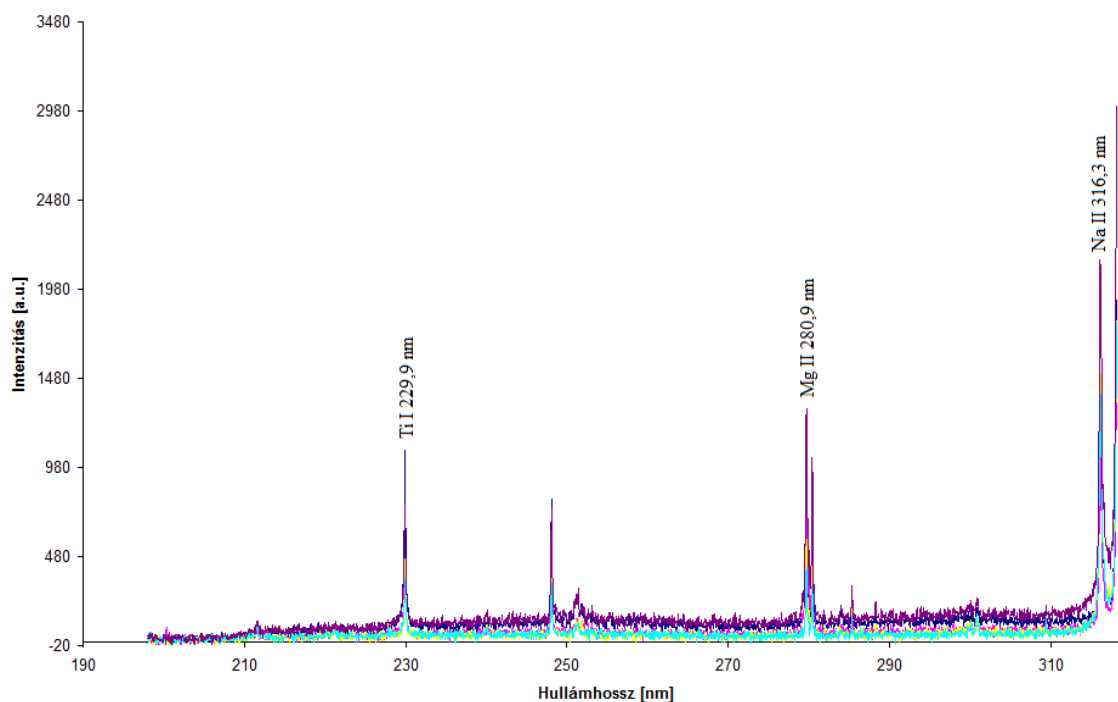
III.4.3 Papírok diszkriminációja

A papírok diszkriminációját a spektrumok megfigyelésével kezdtem. Először megvizsgáltam, hogy melyek azok a hullámhossz tartományok, melyekben a papírok spektrumai nagyfokú hasonlóságot mutatnak, illetve ahol nagyon intenzív és jellegzetes csúcsok találhatók. A spektrumokat az alábbi ábrák illusztrálják. Azon csúcsok, amelyek az összes papír esetében megjelentek a kiértékelés során, maszkolásra kerültek (az összehasonlításból kizártuk). Vis: 370-375 nm, 390-400 nm, 421-424 nm, 440-447 nm, 525-538 nm, 557-562 nm, 585-591 nm, 610-613 nm, 616-618 nm, 643-651 nm, UV: 229-231 nm, 247-249 nm, 279-281 nm, és 315-318 nm. A forrasztófémek esetétől eltérően, mivel itt a minták kémiai főkomponens-összetétele és szennyezői nem voltak ismertek, ezért „optimált” maszkokat nem tudtunk készíteni. Ezek az információk ugyan nyilván

begyűjthetők lennének minden minta spektrumvonalainak egyedi azonosítása révén, azonban ez a folyamat nehezen automatizálható a LIBS rendszerek többsége esetében, így inkább a numerikus kiértékeléstől vártunk eredményt.

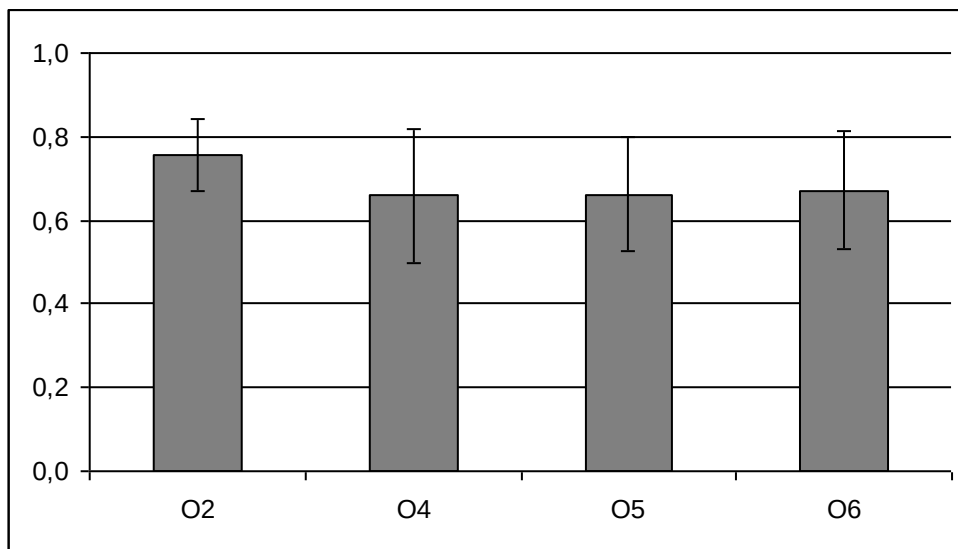


10. ábra: A vizsgált papírok LIBS Vis spektrumai néhány azonosított csúccsal

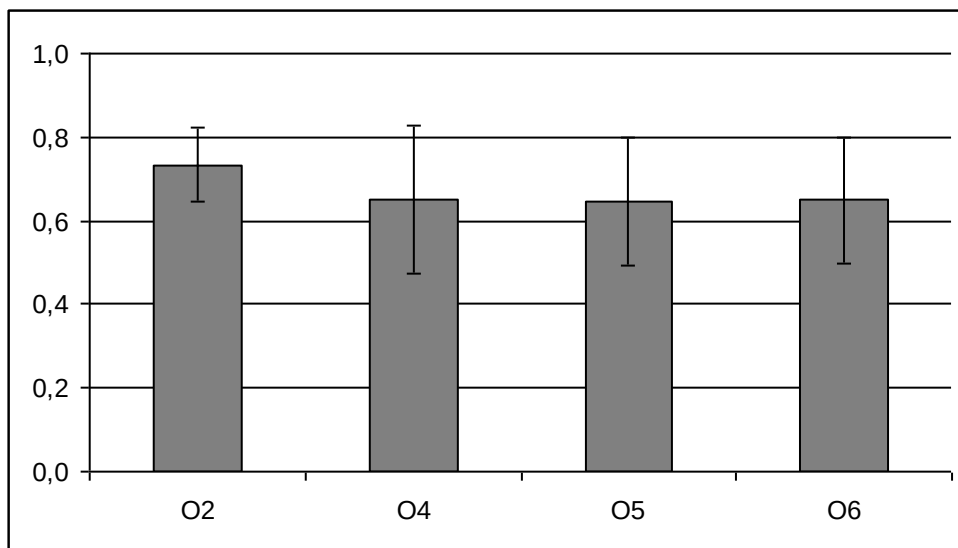


11. ábra: A vizsgált papírok LIBS UV spektrumai néhány azonosított csúccsal

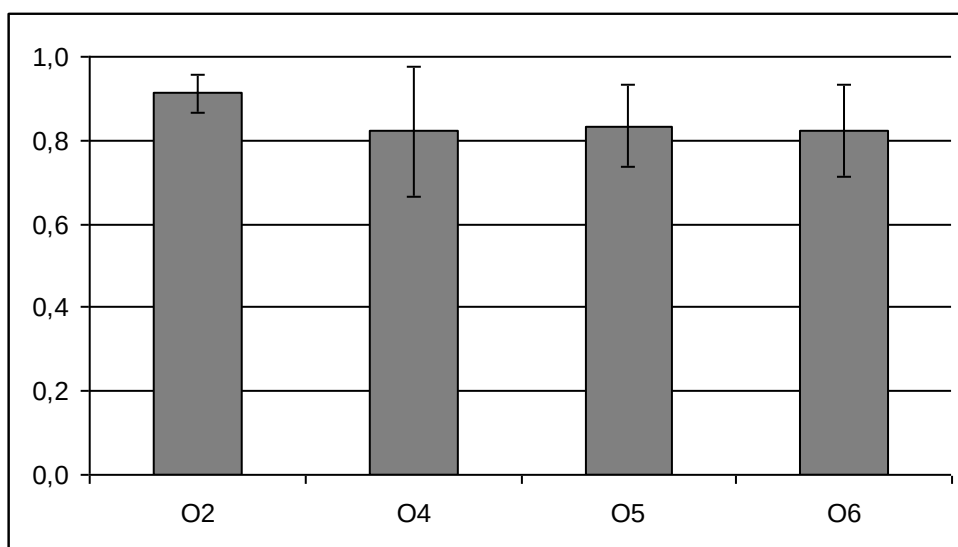
Az összehasonlítást ezek után úgy végeztem, hogy a referencia papír spektrumát összehasonlítottam a többi papír spektrumaival. A minden mintára felvett öt-öt „párhuzamos” LIBS spektrumból ismételtetőséget is számítottam. A kiértékelést elvégeztem mind a három módszerrel, maszkolás nélkül (U), maszkolással (M), maszkolással és redukcióval (MR), valamint az UV mind a Vis tartományban egyaránt. Az egyes esetekben kapott Q értékeket az alábbi ábrák mutatják be oszlopdiagramokon.



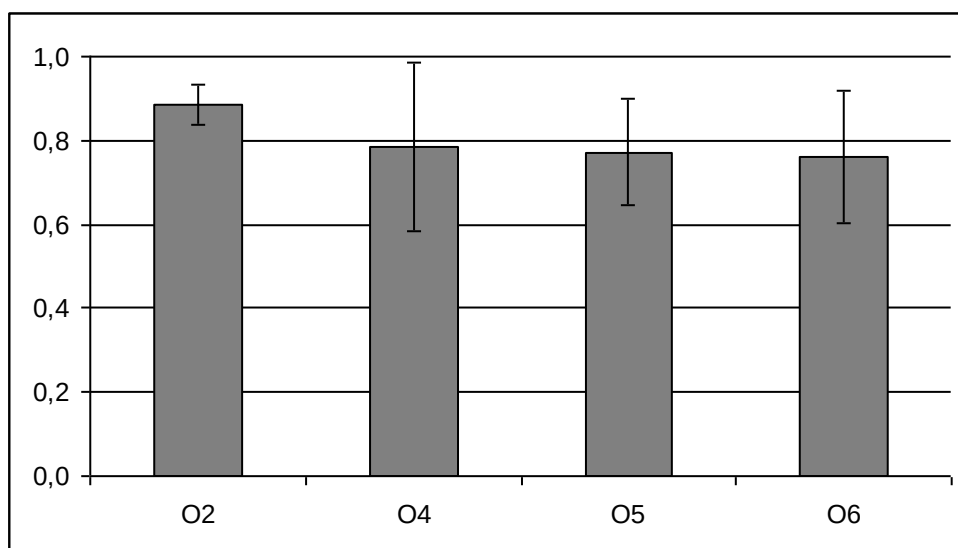
3. diagram: Papírminták LIBS Vis spektrumának összehasonlítása U-OI módszerrel



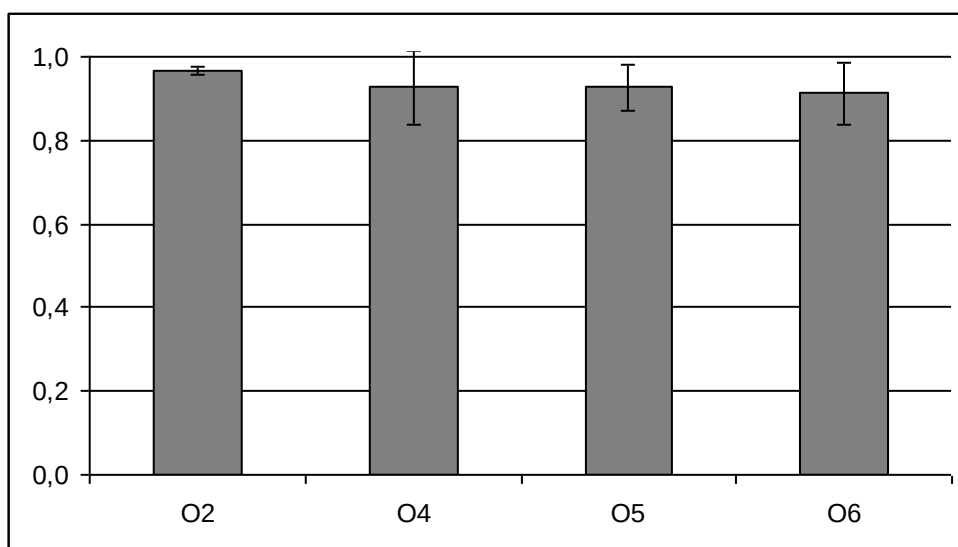
4. diagram: Papírminták LIBS Vis spektrumának összehasonlítása M-OI módszerrel



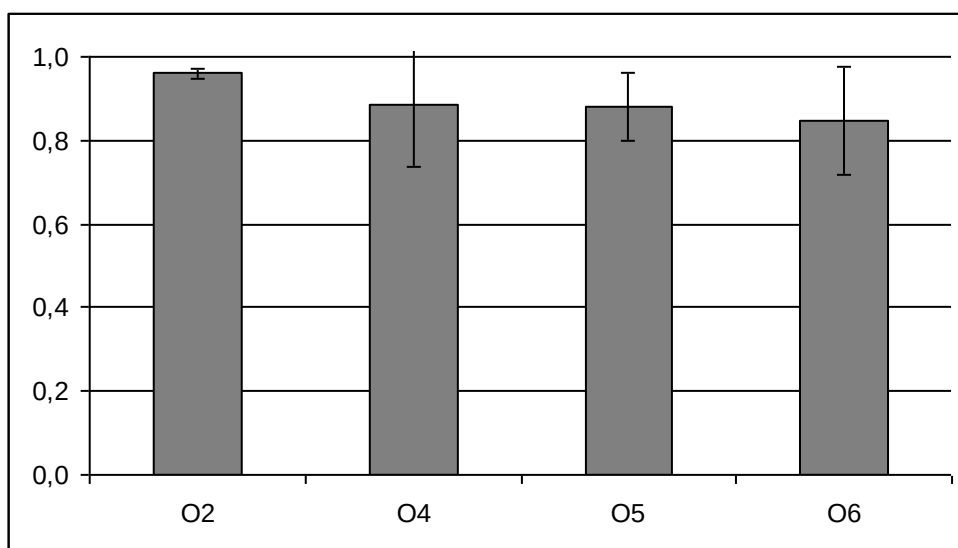
5. diagram: Papírminták LIBS Vis spektrumának összehasonlítása U-SSD módszerrel



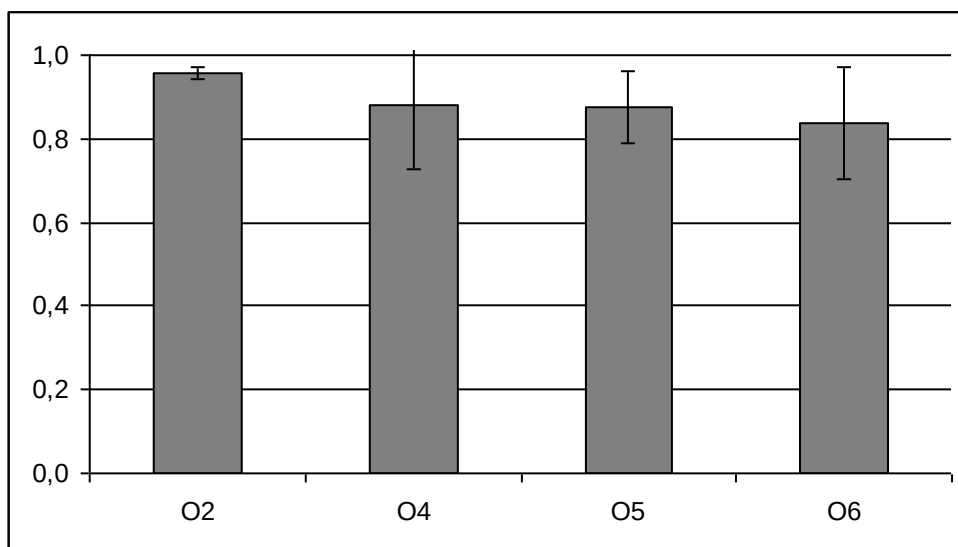
6. diagram: Papírminták LIBS Vis spektrumának összehasonlítása M-SSD módszerrel



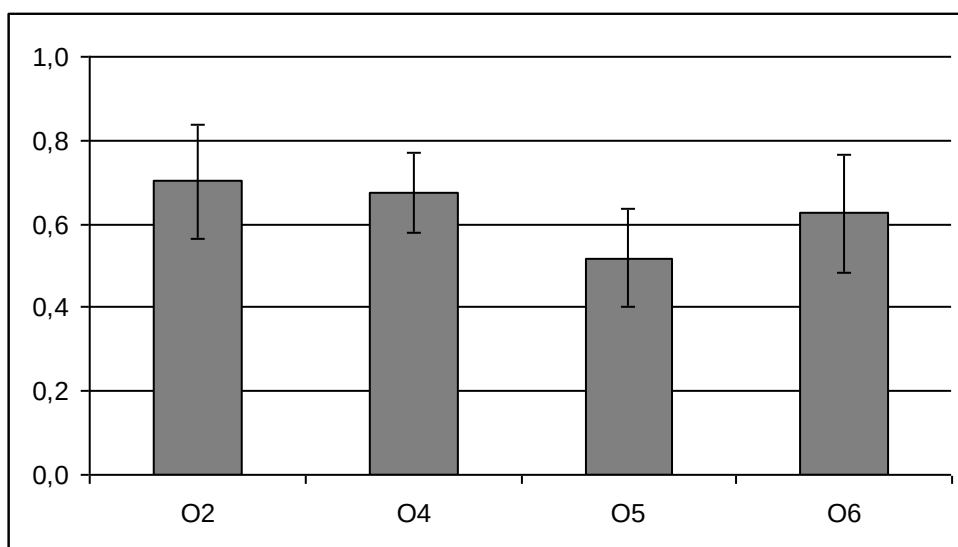
7. diagram: Papírminták LIBS Vis spektrumának összehasonlítása U-LC módszerrel



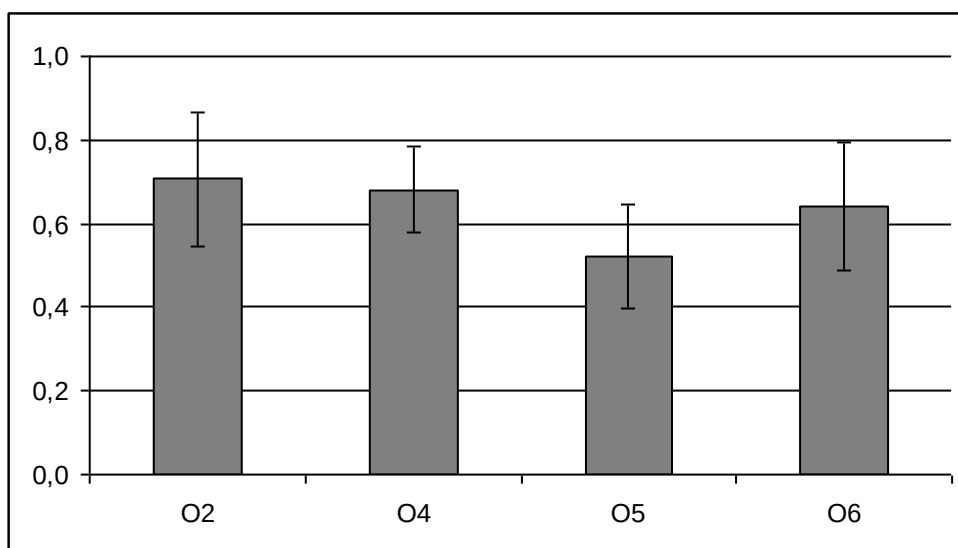
8. diagram: Papírminták LIBS Vis spektrumának összehasonlítása M-LC módszerrel



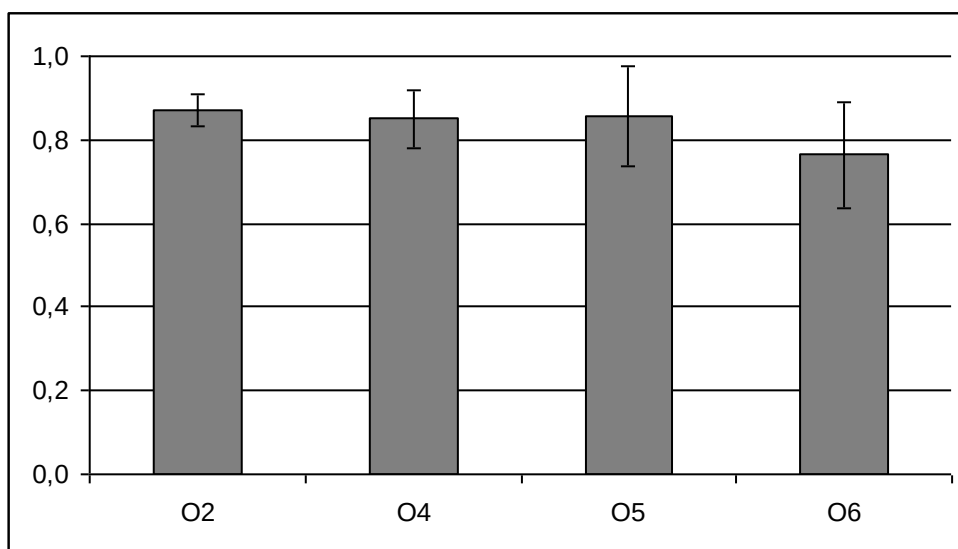
9. diagram: Papírminták LIBS Vis spektrumának összehasonlítása MR-LC módszerrel



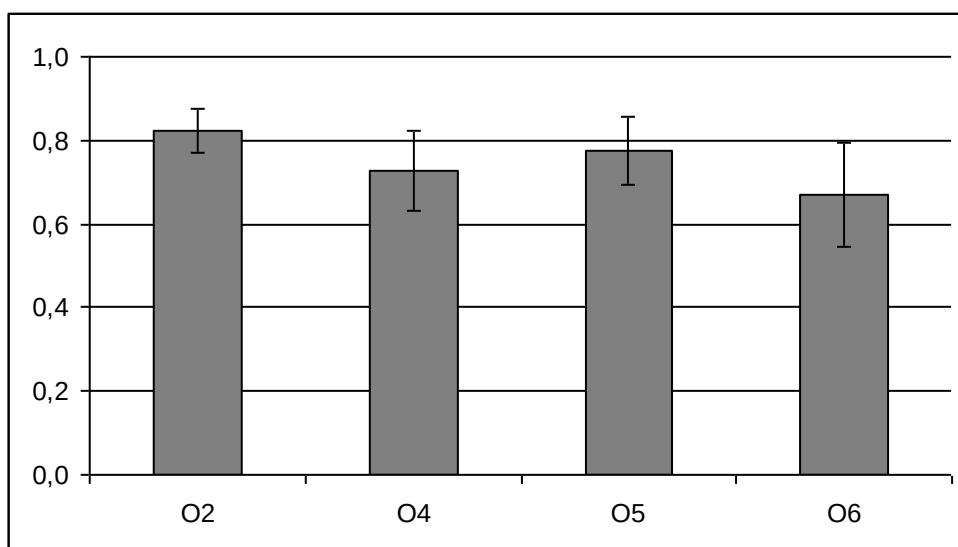
10. diagram: Papírminták LIBS UV spektrumának összehasonlítása U-OI módszerrel



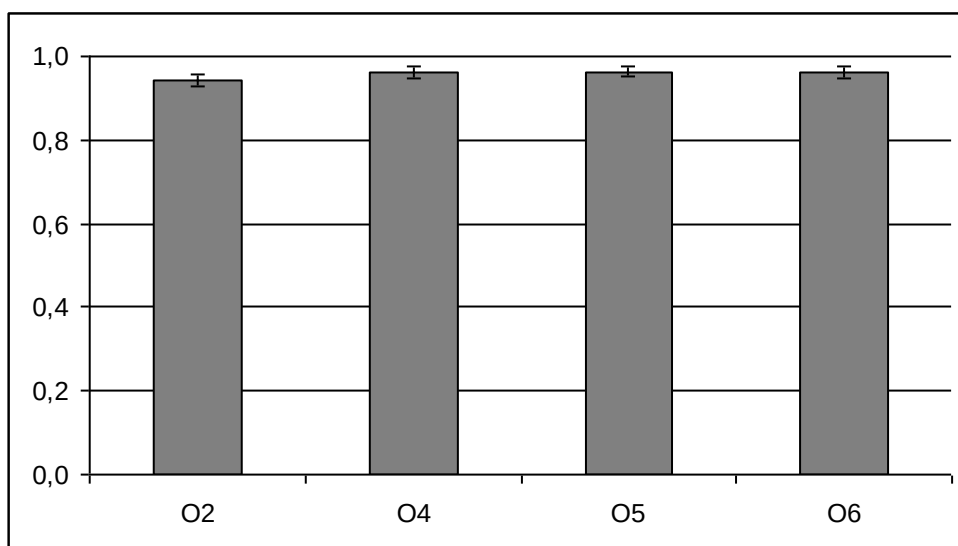
11. diagram: Papírminták LIBS UV spektrumának összehasonlítása M-OI módszerrel



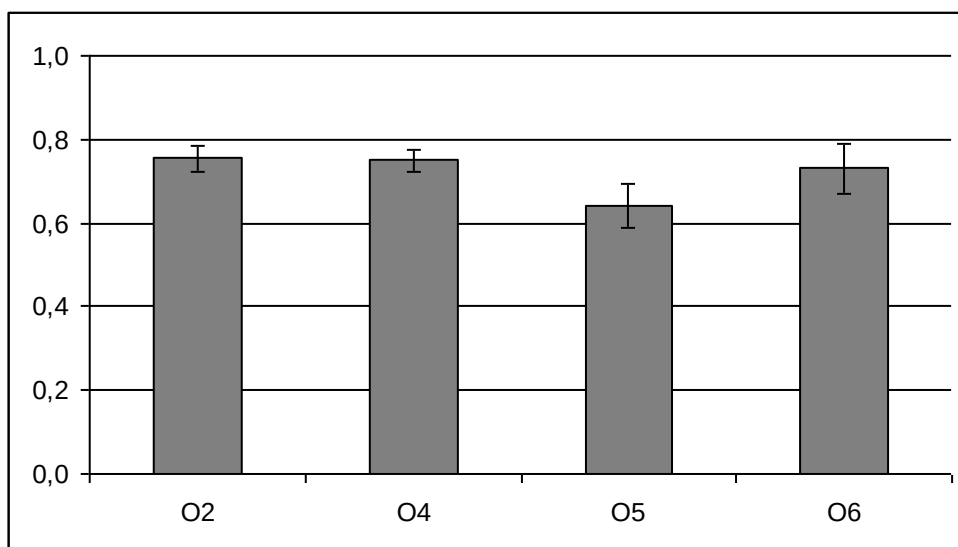
12. diagram: Papírminták LIBS UV spektrumának összehasonlítása U-SSD módszerrel



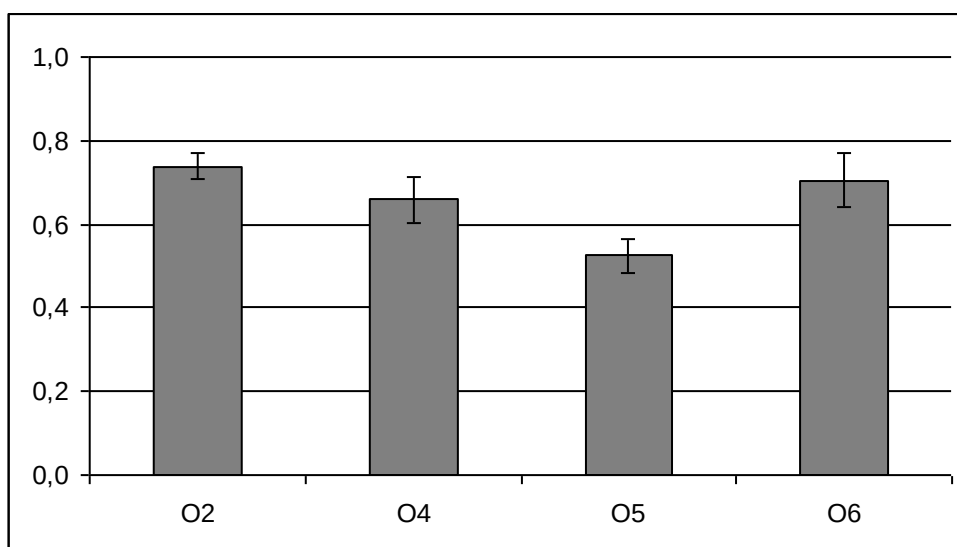
13. diagram Papírminták LIBS UV spektrumának összehasonlítása M-SSD módszerrel



14. diagram: Papírminták LIBS UV spektrumának összehasonlítása U-LC módszerrel



15. diagram: Papírminták LIBS UV spektrumának összehasonlítása M-LC módszerrel



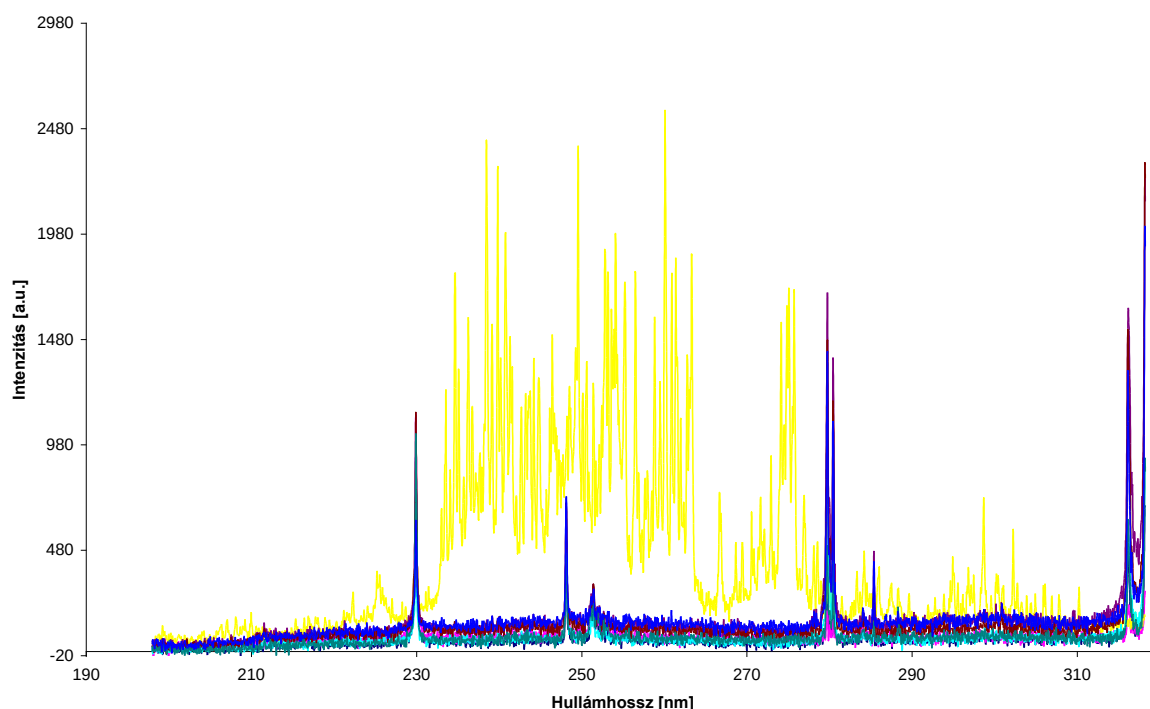
16. diagram: Papírminták LIBS UV spektrumának összehasonlítása MR-LC módszerrel

A diagramok alapján (**3-16. diagram**) a diszkrimináció az ismételhetőségi adatok figyelembevételével nem volt minden esetben egyértelműen elvégezhető. Érdekes, hogy a referencia papírtól a többi minta az átfedési integrál és az eltérés-négyzetösszeg módszerével nagyon jól megkülönböztethető, azonban a többi papír ezen kiértékelés alapján hasonló egymáshoz. A diagramok alapján elmondható, hogy a maszkolás az átfedési integrál és az eltérés-négyzetösszeg módszerek esetében nem eredményezett nagy javulást (Q értékbeli különbséget) ahhoz képest, mint amikor nem alkalmaztuk a maszkolást. A lineáris korreláció esetében azonban a maszk alkalmazásával, illetve a maszk és az adatredukció alkalmazásával jobb eredményt lehetett elérni, jobban elkülönültek a minták egymástól. Az UV és Vis tartományra kapott eredmények egymástól nem eltérőek, annak ellenére, hogy a LIBS spektrumokon (10. ábra) a Vis háttérgörbe jellegzetes lefutású, így reméltük, hogy ez a diszkrimináció számára többlet információt jelent majd.

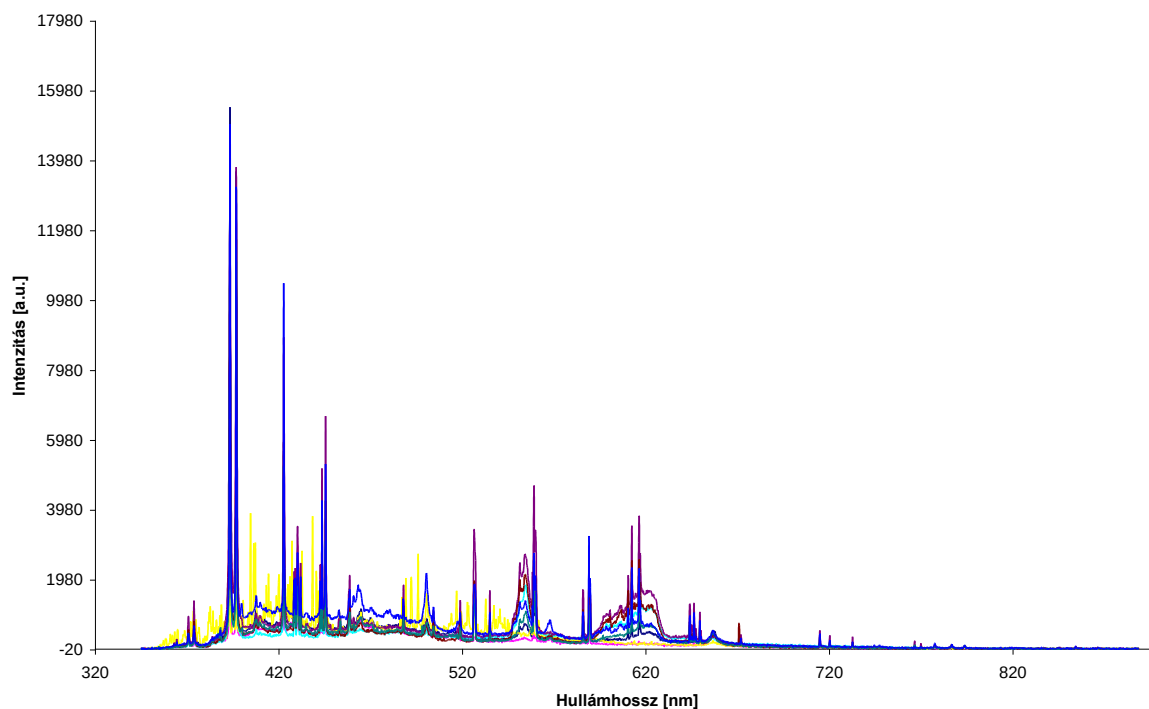
III.4.4. Nyomatok diszkriminációja

Nyomatok összehasonlítását (diszkriminációját) célszerű először a papír összehasonlításával kezdeni. Ez egy valós, pl. dokumentum minta esetén egy tiszta részen, ahol nincs nyomat, elvégzett méréssel megvalósítható. A közvetlen, egy lépéses nyomat-nyomat összehasonlítás azért nehezebb, mert a nyomtató/festék technika függvényében a festék jobban vagy kevésbé beivódhat a papírba, így a kb. 1-10 μm ablációs mélység több-kevesebb papírt fog érinteni, vagyis a spektrumok a festéktől és a papírtól is függhetnek. Ha tehát előzetesen leszűkítjük a lehetséges papír-festék kombinációk számát, akkor az azonosítás megbízhatóbb lehet.

A fenti koncepciót a jelenlegi kísérletek során úgy modelleztük, hogy a referencia papíron készült különböző nyomatok (A3-H3) spektrumát hasonlítottuk össze egymással, az összes lehetséges kombináció figyelembevételével. Mint már korábban említettem, a nyomatok fekete nyomtatók esetében fekete, a színes nyomtatók esetén sötétbarna színnel (minden tintakomponens együtt) készültek. Ebben az esetben is 5-5 párhuzamos mérést végeztünk.



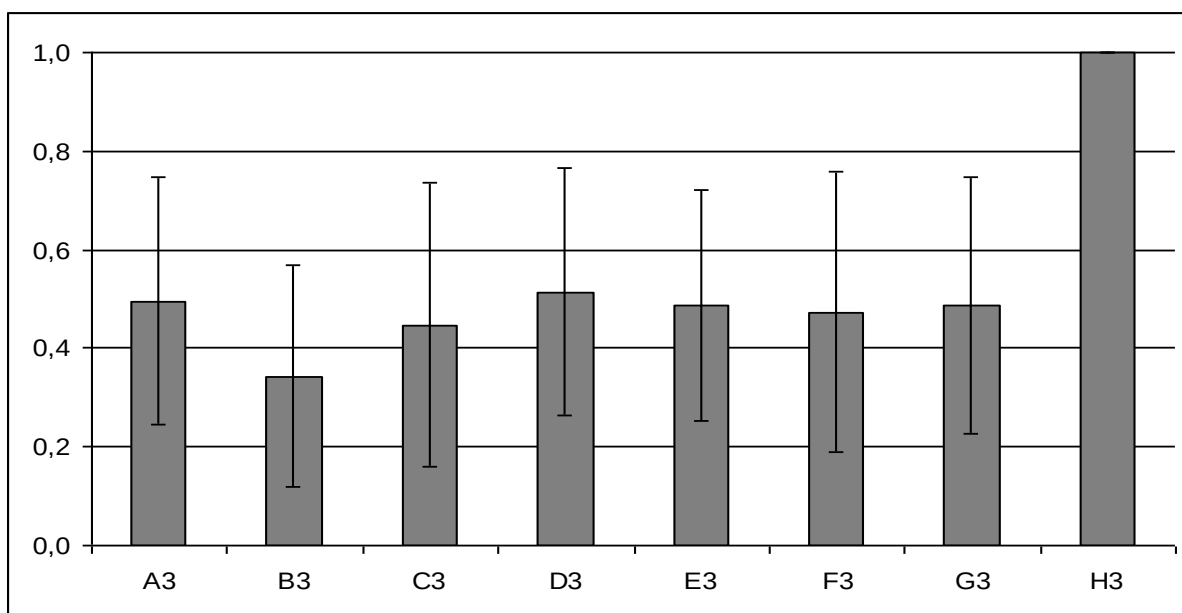
12. ábra: A referencia papíron készült nyomatok UV LIBS spektrumai



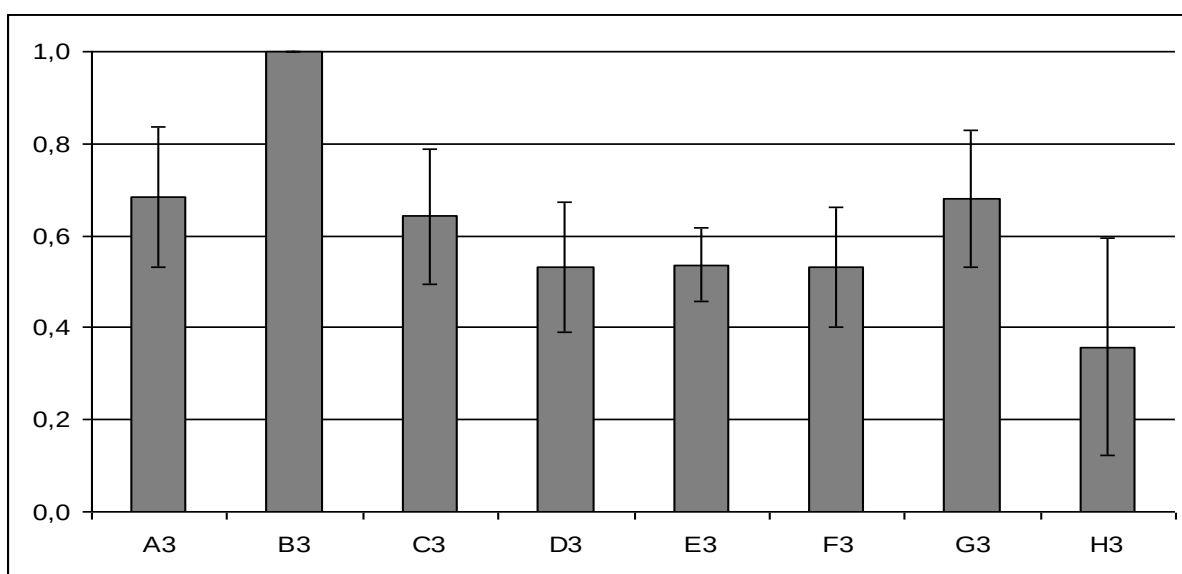
13. ábra: A referencia papíron készült nyomatok Vis LIBS spektrumai

A kiértékelést ebben az esetben is a spektrumok összehasonlításával kezdtem, hogy meghatározzam azokat a tartományokat, melyek esetében szükséges lesz a maszkolás. A nyomatok közül egyedül a C típusú (HP Laserjet 3055) tér el nagymértékben különböző az összes többitől. A maszkolást az alábbi tartományokban hajtottam végre UV: 229-231 nm, Vis: 370-372 nm, 392-399 nm, 422-424 nm, 588-591 nm, 653-660 nm. Mint látható, itt a maszkolt tartományok száma és hossza is jelentős mértékben eltér a papírokéhoz képest, amit a C3-as nyomat spektrumának nagymértékű eltérésevel lehet magyarázni, hiszen ez majdnem a teljes spektrumtartományban eltért a többitől.

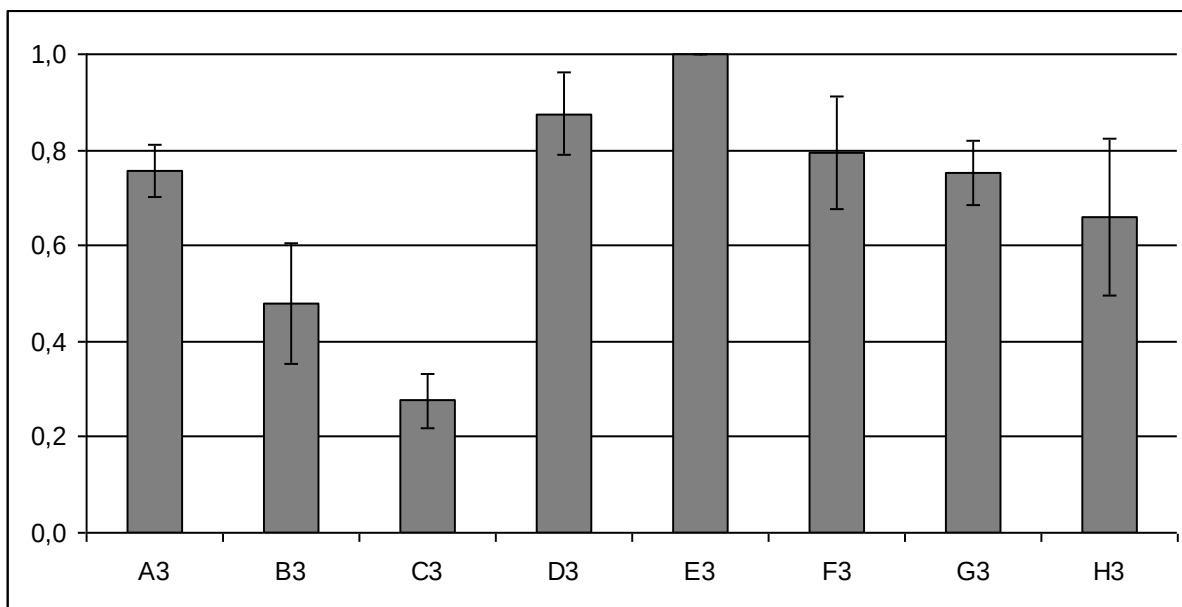
A nyomatok esetében is mindhárom kiértékelési módszerrel, mindkét spektrumtartományban, illetve maszkolással és maszkolás nélkül is kiszámoltam a Q értékeket. A kiértékelés során egy mátrixot kaptam, mely legnagyobb terjedelmű sorát ábrázoltam az alábbi oszlopdiagramokon (legjobb esetek).



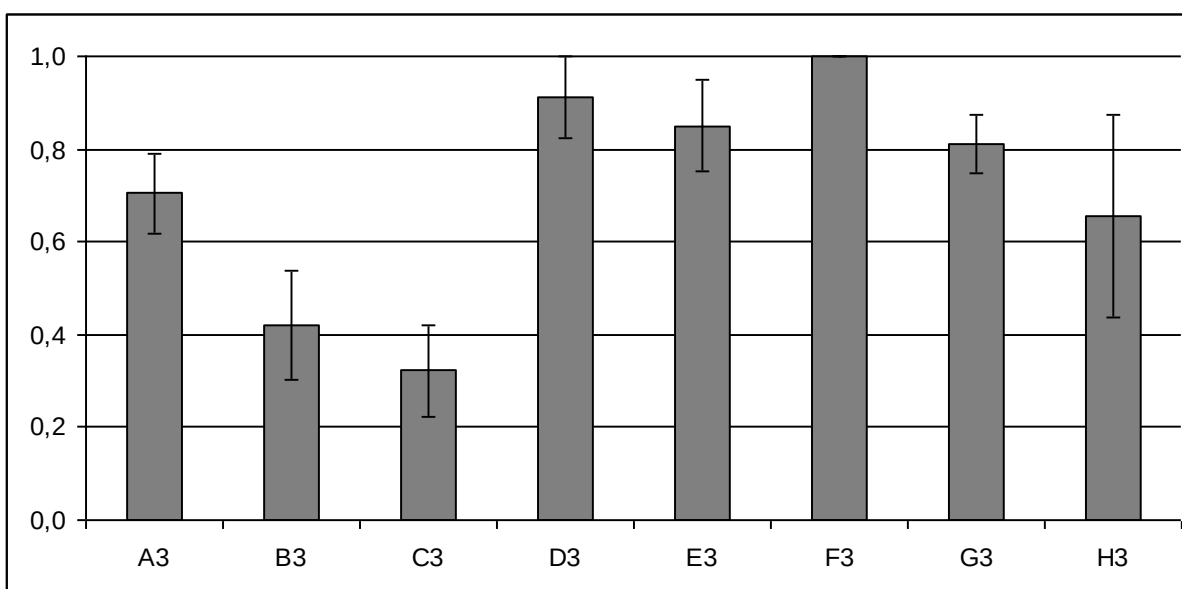
17. diagram: Nyomatminták LIBS Vis spektrumának összehasonlítása U-OI módszerrel



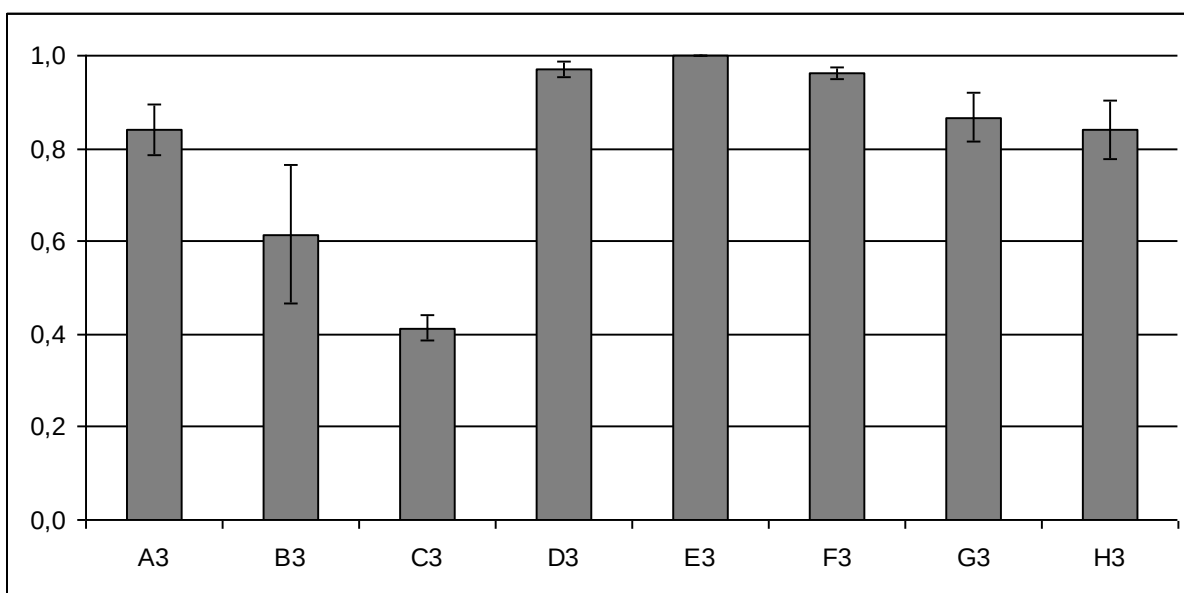
18. diagram: Nyomatminták LIBS Vis spektrumának összehasonlítása M-OI módszerrel



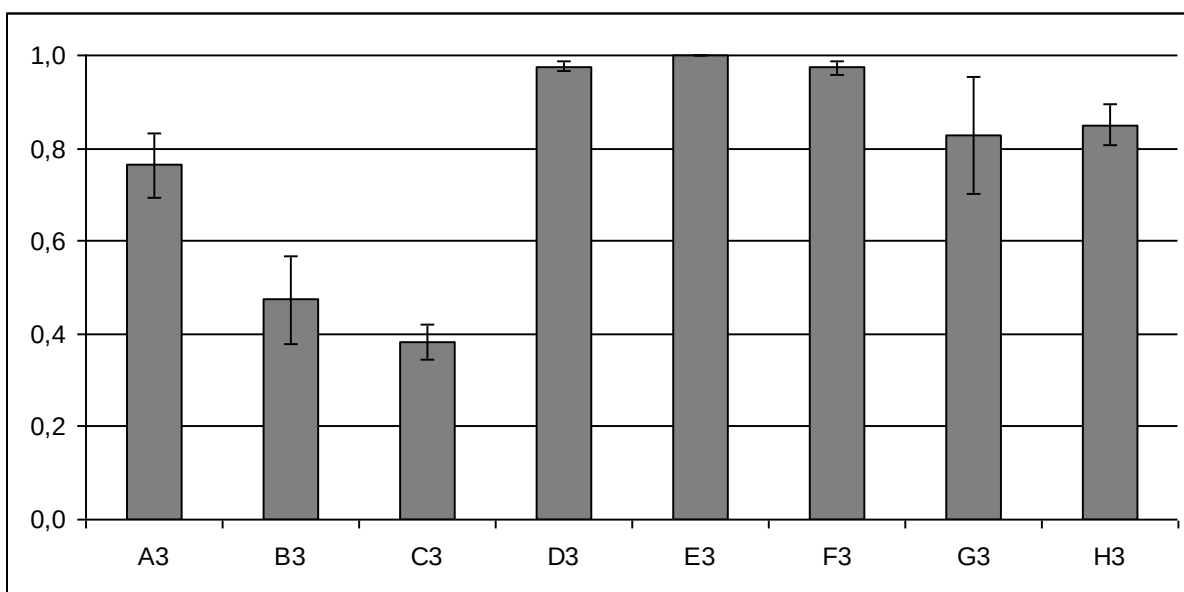
19. diagram: Nyomatminták LIBS Vis spektrumának összehasonlítása U-SSD módszerrel



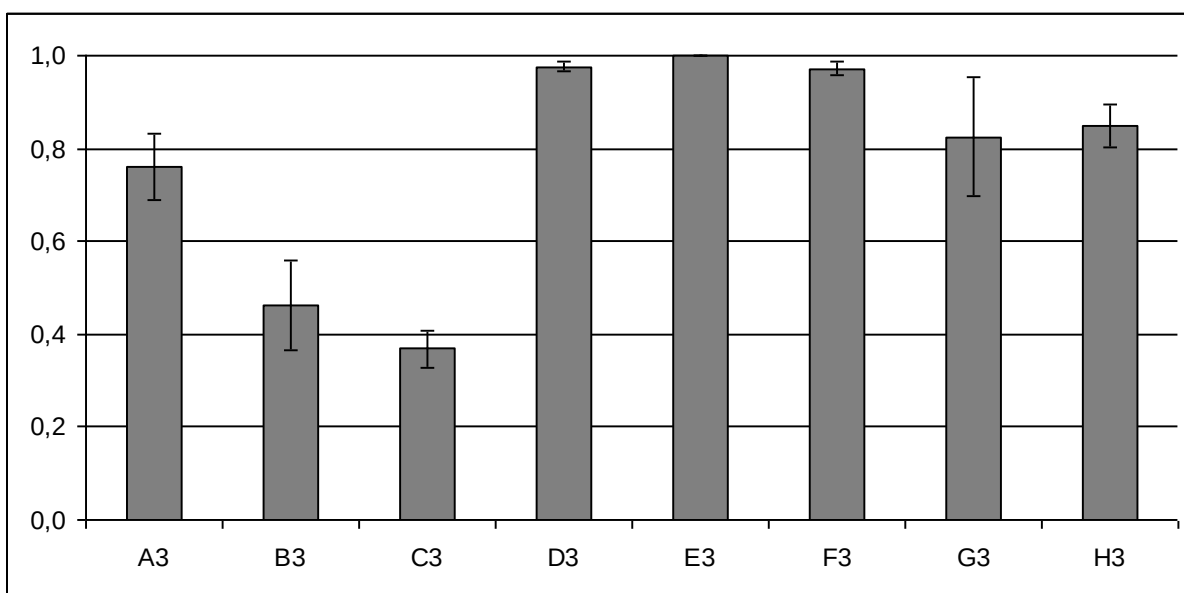
20. diagram: Nyomatminták LIBS Vis spektrumának összehasonlítása M-SSD módszerrel



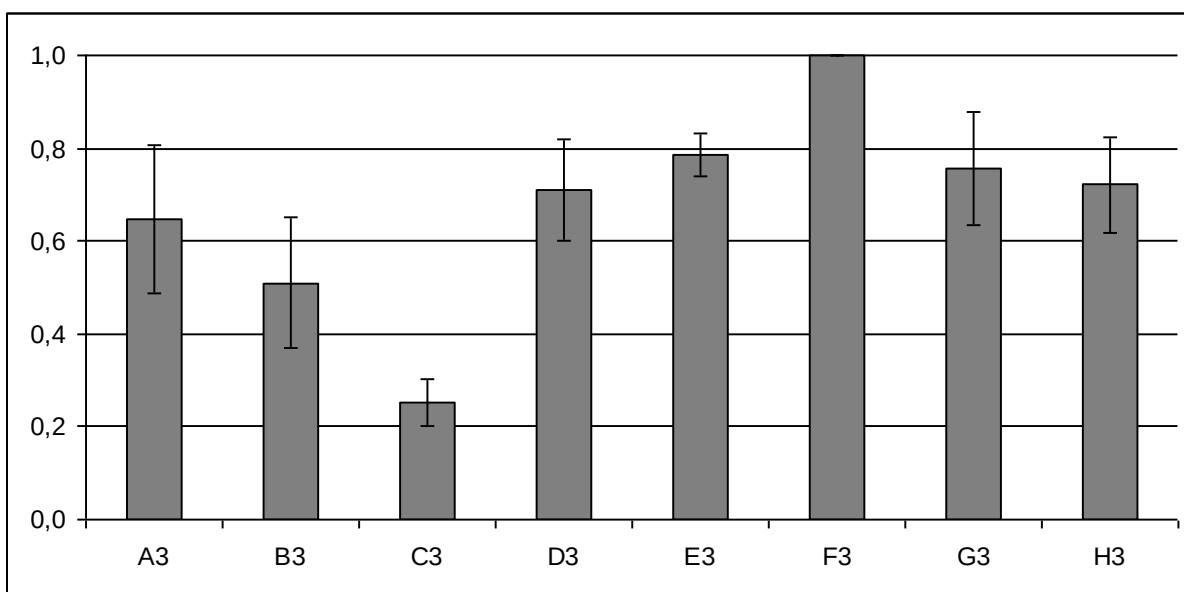
21. diagram: Nyomatminták LIBS Vis spektrumának összehasonlítása U-LC módszerrel



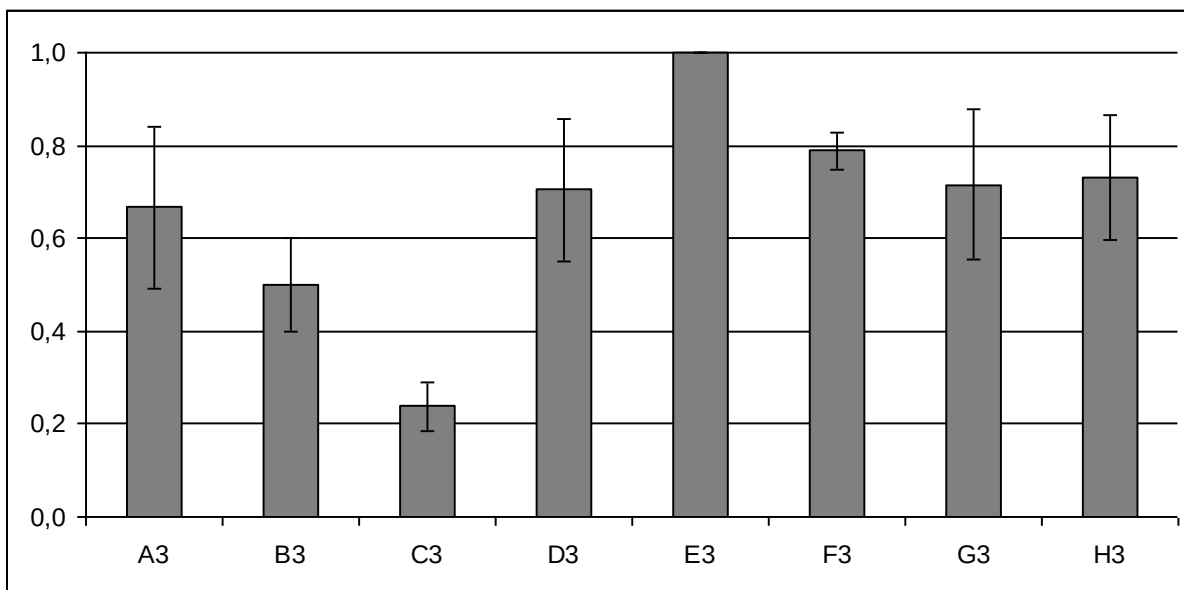
22. diagram: Nyomatminták LIBS Vis spektrumának összehasonlítása M-LC módszerrel



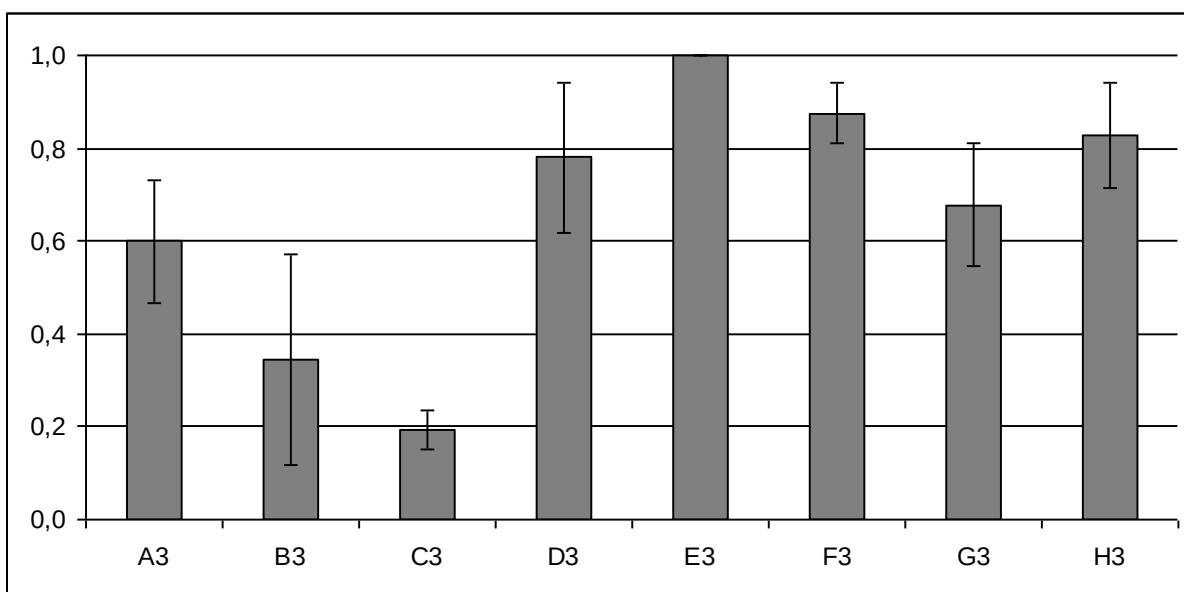
23. diagram: Nyomatminták LIBS Vis spektrumának összehasonlítása MR-LC módszerrel



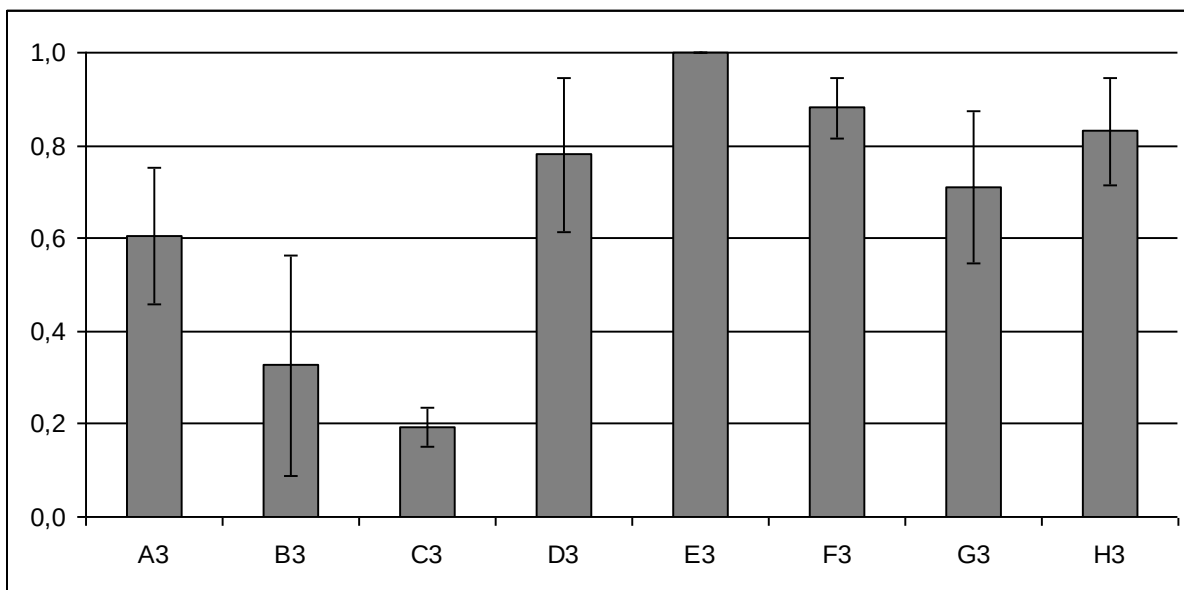
24. diagram: Nyomatminták LIBS UV spektrumának összehasonlítása U-OI módszerrel



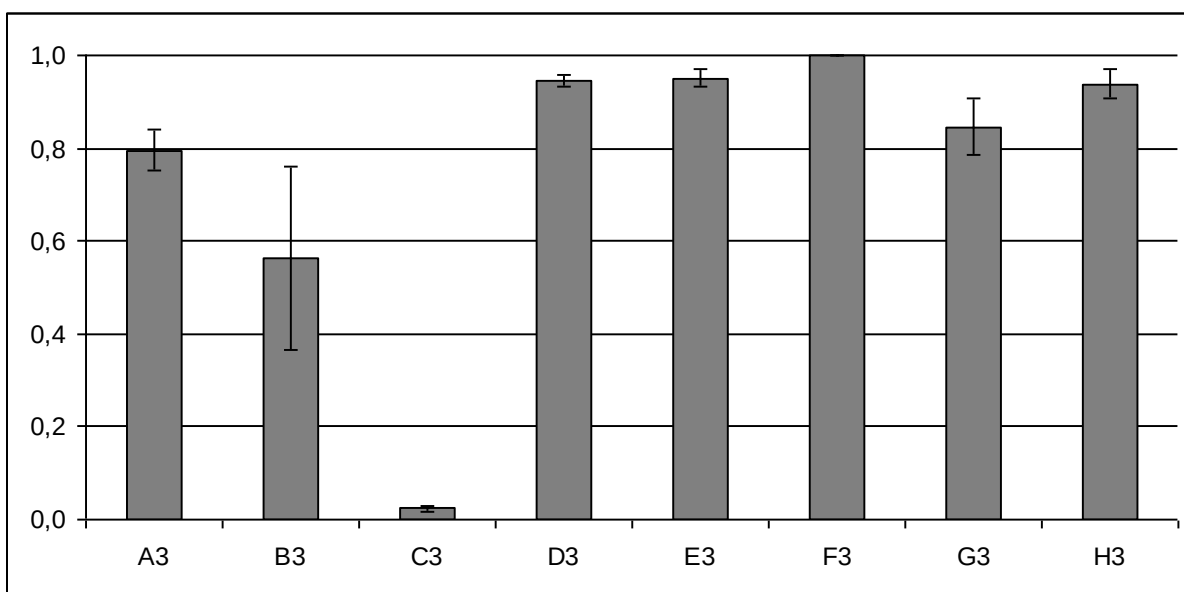
25. diagram: Nyomatminták LIBS UV spektrumának összehasonlítása M-OI módszerrel



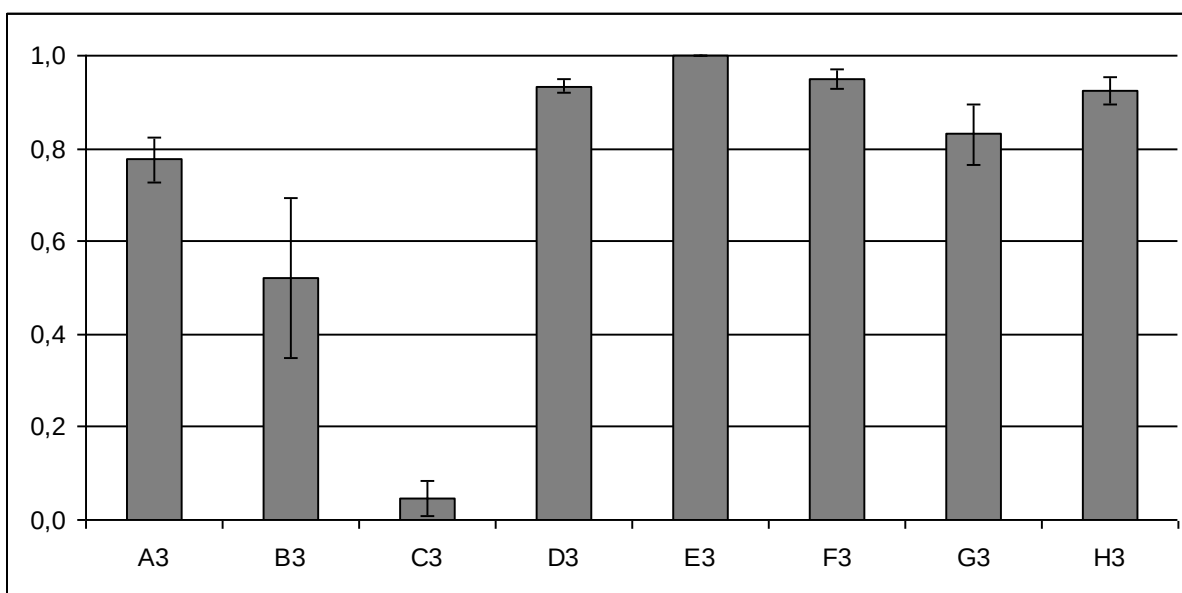
26. diagram: Nyomatminták LIBS UV spektrumának összehasonlítása U-SSD módszerrel



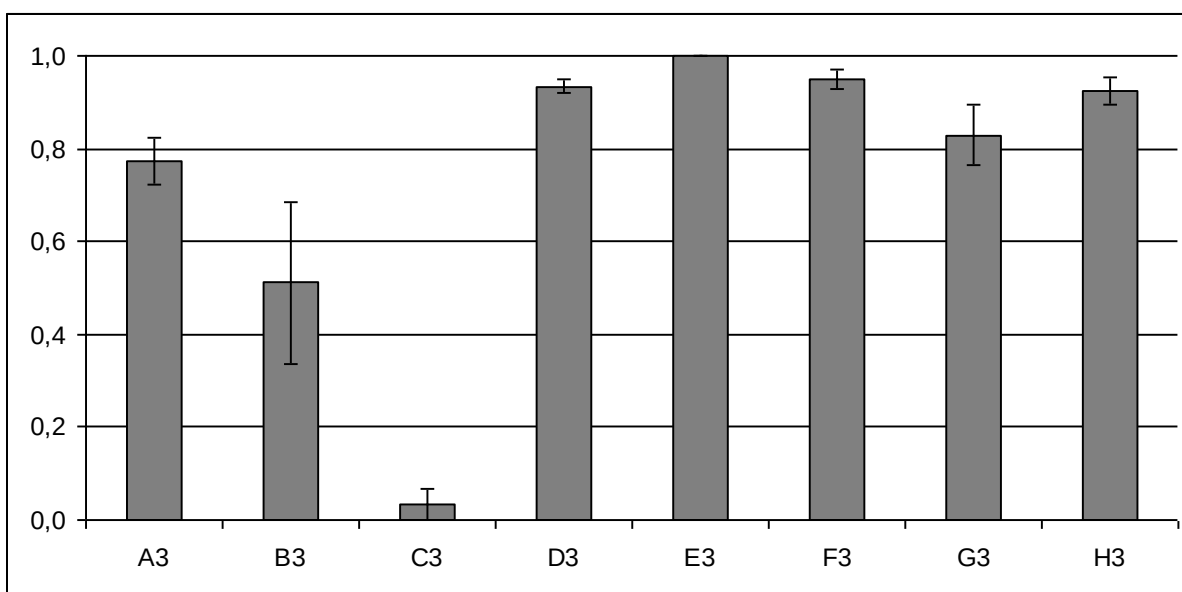
27. diagram: Nyomatminták LIBS UV spektrumának összehasonlítása M-SSD módszerrel



28. diagram: Nyomatminták LIBS UV spektrumának összehasonlítása U-LC módszerrel



29. diagram: Nyomatminták LIBS UV spektrumának összehasonlítása M-LC módszerrel



30. diagram: Nyomatminták LIBS UV spektrumának összehasonlítása MR-LC módszerrel

Amint az várható volt, jól látható különbségeket tapasztaltam a tintasugaras és a lézer nyomtatók nyomatai között, illetve a fekete és színes nyomatok esetében is. Az oszlopdiagramok **(17-30.diagram)** alapján elmondható, hogy a Q értékben legnagyobb különbséget, a legjobb megkülönböztethetőséget az eltérés-négyzetösszeggel végzett kiértékelés adta. A maszkolással végzett kiértékelés esetében itt sem jelentkezett nagymértékű változás a maszkolás nélküli eredményekhez képest. A legnagyobb eltérést a C típusú nyomat (HP LaserJet 3055) adja, ennek oka a speciális (vasoxid tartalmú) festékpornak használata. Ezen nyomat esetében meg is jelentek a tipikus vas spektrumvonalak. Itt jegyzem

meg, hogy ezek a jellegzetes spektrumvonalak természetesen elvben lehetőséget adnának a nyomtató közvetlen azonosítására, azonban a jelen munka során ennél általánosabb megoldást kerestünk. A lineáris korreláció és az eltérés-négyzetösszeg esetében viszonylag jól azonosíthatók a különböző típusú, csoportosítású nyomtatok. Az A3, B3, C3 nyomtatok (fekete lézernyomtatók) nagyon jól megkülönböztethetők egymástól, sőt a fekete tintasugaras nyomtatoktól is. A nagyon eredményes diszkrimináció valószínűleg a különböző festékpórák összetételéből adódik, hiszen csak a HP lézernyomtató (C3) esetében volt a festékpórá fő komponense a vas-oxid. A fekete tintasugaras nyomtatók nyomatai (D3, E3, F3) között igen nehéz különbséget tenni, bármilyen kiértékelési módszert is használunk. Ennek valószínű oka az, hogy a tinta beívódott a papírokba, így a LIPS spektrumok legalább részben a papírtól származnak – a papírokat pedig egymástól rosszul tudtuk elkülöníteni (lásd előző fejezet). A színes nyomtatók nyomatai (G3, H3) is még viszonylag jól elkülöníthetők (egymástól), ebben az esetben leginkább az átfedési integrál módszere volt sikeres. A legtöbb esetben a színes és fekete nyomtatok között is különbséget lehet tenni. A szórás értékek a lineáris korreláció esetében a legjobbak.

IV. ÖSSZEFOGLALÁS

Összefoglalásképpen megállapítható, hogy a tapasztalatok szerint a LIBS spektroszkópia egy ígéretes módszer a papírok, nyomatok (nyomtatók) és fémötvözetek azonosítására, diszkriminációjára. Nagy előnyt jelent, hogy a LIBS technika csak mikroszkópikus méretben károsítja a mintát, és gyors. Általában elmondható, hogy a LIBS spektrumok részletei könnyen detektálható eltéréseket mutatnak az összes mintatípus esetében. A felvett spektrumok numerikus kiértékelésre jól használhatók voltak, jel-zaj viszonyuk megfelelő volt.

A kipróbált három numerikus eljárás teljesítőképessége változó volt, de általában elmondható, hogy az átfedési integrál módszere nyújtotta a legkiegyensúlyozottabb teljesítményt. Az ötvözetek és a nyomatok esetében a diszkrimináció sikeresnek mondható; az ötvözetek esetében kizárólag az átfedési integrál módszerével. Különösen eredményesnek nevezhető a lézernyomtatóval és tintasugaras nyomtatóval készült nyomatok egymástól való elkülönítése, sőt a lézernyomtatók egymástól való megkülönböztetése is – mindhárom numerikus eljárással. A papírok diszkriminációját nem sikerült megnyugtatóan megoldani egyik módszerrel sem. Összefoglalóan elmondható az is, hogy sem a maszkolás, sem a spektrumtartomány változtatása (UV és Vis) nem hozott általában egyértelmű javulást a Q értékekben. Hozzávéve ehhez azt is, hogy minden esetben háttérkorrekció nélküli spektrumokkal dolgoztam, megállapítható, hogy a LIBS spektrumok semmilyen előzetes kezelése nem szükséges a diszkriminációhoz.

Összességében, eredményeink azt mutatják, hogy a LIBS spektrumok alkalmazása valóban ígéretes analitikai módszer a szilárd minták nyomnyi összetevői által hordozott információk diszkriminációra való felhasználására, azonban további kutatások szükségesek a megbízható eljárások kidolgozására.

V. IRODALOMJEGYZÉK

1. J. A. Siegel, G. C. Knupfer, P. J. Saukko: Encyclopedia of Forensic Sciences, Academic Press, 2000
2. R. L. Brunelle, R. W. Reed: Forensic examination of ink and paper, C.C. Thomas, Springfield (Illinois), USA, 1984
3. H. Häkkinen, J. Houni, S. Kaski, J.E.I. Korppi-Tommola: Analysis of paper by laser-induced plasma spectroscopy, Spectrochimica Acta Part B 56 (2001) 737-742
4. K. Vikman K. Sipi: Applicability of FTIR and Raman Spectroscopic Methods to the Study of Paper-ink Interactions in Digital Prints, Journal of Imaging Science and Technology 47 (2003) 139-148
5. Lengyel P., Morvay S.: Cellulózgyártás, Műszaki Könyvkiadó, Budapest 1965
6. Katona K.: Papírgyártás, Műszaki Könyvkiadó, Budapest 1961
7. Vámos Gy.: Papíripari kézikönyv, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1980
8. The Examination of inkjet printed documents, ENFSI, European Document Expert Working Group, 2004
9. Eisensehr Mihály: Nyomtatók című előadás, http://www.inf.u-szeged.hu/~labadi/hu/szamalap_jgytfk_2005osz/gyak11/EisensehrMihaly.pdf
10. J. A. Siegel, G. C. Knupfer, P. J. Saukko: Encyclopedia of Forensic Sciences, Academic press, 2000
11. Directive on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment, 2002/95/EC (in effect since 2006)
12. Directive on waste electrical and electronic equipment, 2002/96/EC (in effect since 2007)
13. S.L. Phillips, Polarographic determination of tin in stannic oxide, Analytical Chemistry 32 (1960) 1062-1064
14. Y. Suzuki, M. Kasamatsu, S. Suzuki, Y. Marumo, Forensic discrimination of solders by analysis of trace impurities with ICP-AES, Analytical Sciences 17 (2001) i845-i846

15. Yamamoto, J. Noro, Determination of tin in copper alloys and solders by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with tin oxide introduction, *Analytical Sciences* 14 (1998) 443-446
16. Záray Gy. (szerk.): Az elemanalitika korszerű módszerei, Akadémiai Kiadó, 2006.
17. Jedlinszki Nikolett: Többimpulzusos lézer indukált plazmák jellemzése és atomspektroszkópiai alkalmazása, SZTE TTIK, doktori (Ph.D.) értekezés, 2011.
18. D.A. Cremers, L.J. Radziemski: History and fundamentals of LIBS, Cambridge University Press, 2006.
19. Balogh Csaba Gergő: Forrasztófém ötvözetek plazmaspektrometriai vizsgálata, SZTE TTIK, kémia BSc. Szakdolgozat, 2011.
20. G. Galbács, I. Gornushkin, B.W. Smith, J.D. Winefordner: Semi-quantitavi analysis of binary alloys using laser induced breakdown spectroscopy and a new calibration approach based on linear correlation, *Spectrochimica Acta B* 56 (2001), 1159-1173