

Geológiai mintákon mért lézer-indukált plazma atom emissziós spektrumok időbeli és térbeli vizsgálata

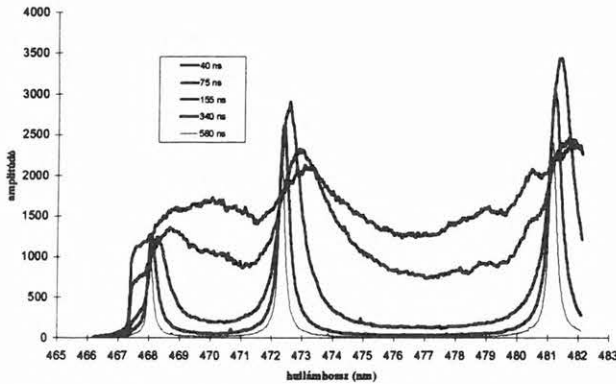
ANDRÁSSY LÁSZLÓ¹ (témavezető), NÉMET BÉLA², VIHAR LEVENTE³

L. ANDRÁSSY, B. NÉMET, L. VIHAR: The time resolved and spatial examination of the laser-induced plasma emission spectra measured on the geological core samples

OTKA nyilvántartási szám: T 14863

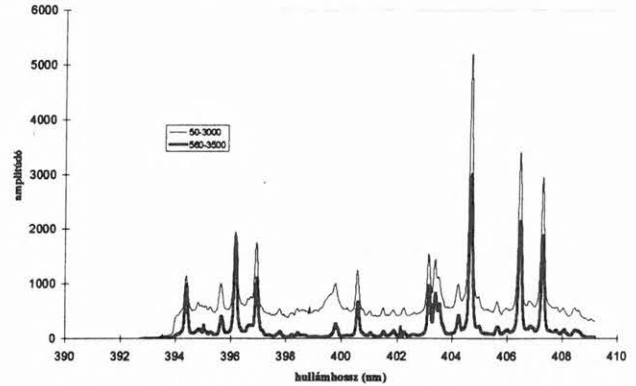
A lézer-indukált plazma atom emissziós spektrumok időbeli eloszlás vizsgálata

Az OTKA Pécsi Regionális Műszerközpont Lézerspektroszkópiai Laboratóriumában (Janus Pannonius Tudományegyetem TTK, Kísérleti Fizika Tanszék) alapkutatói célokból kísérleti méréseket végeztünk a TRELIBS (OSMA) laboratóriumi spektrométerrel nagytisztaságú fém- és ismert összetételű kőzetmintákon a mért indukált plazma emissziós spektrumok időbeli változásainak vizsgálatára, a minták elemi összetételének meghatározására. Az időben bontott mérések eredményei alapján lehetővé vált néhány elemre és a kiválasztott kőzetmintákra egy megválasztott τ_g időkapuhossz mellett a szinképi eloszlások időbeli változásainak vizsgálata és az optimális időkésleltetések értékeinek meghatározása.



1. ábra. Nagytisztaságú Zn fémáltalón mért emissziós spektrum időbeli alakulása

Fig. 1. Changing in time of emission spectra of heavy metal Zn



2. ábra. Recski fűrómagmintán mért emissziós spektrum változásai két időkapuhossz mellett

Fig 2. Changing in two time gates of emission spectra on core samples of Recsk

A lézer-indukált plazma atom emissziós spektrumok térbeli eloszlás vizsgálata

Az alapkutatásaink során vizsgáltuk félbevágott fűrómagmintákon és porított homogenizált etalon mintákon egy véletlenszerűen megválasztott mérési pontsűrűség mellett a minták mikro- és makroszerkezetéből adódó elem eloszlásokat. A vizsgálatokat a Magyar Állami Eötvös Loránd Geofizikai Intézetben kifejlesztett LIPS hordozható lézer-indukált plazma spektrométerrel végeztük. Az egyes mérési pontokban felvett lézer-indukált plazma atom emissziós spektrumok *Wskrom 2000* programmal történő feldolgozásának eredményei alapján, szelvény menti eloszlásdiagramok segítségével tanulmányoztuk a mintákat alkotó elemek előfordulási gyakoriságát. Kutatásaink során kidolgoztunk egy kalibrációs technológiát, amely segítségével adott célfüggvények alkalmazásával az elemkoncentráció értékek kiszámíthatók.

A mért emissziós spektrumok feldolgozása

A Magyar Állami Földtani Intézetben elvégzett ICP AES laboratóriumi vizsgálatok eredményeinek ismeretében a mért emissziós spektrumok *Wskrom 2000* programmal történő feldolgozásához összeállítottuk a szükséges szakértői elemkönyvtárat. Az elemazonosításhoz felhasznált legerősebb mért és (irodalmi) spektrumvonal hullámhossz értékek a következők:

¹ Magyar Állami Eötvös Loránd Geofizikai Intézet, H-1145 Budapest, Kolumbusz u. 17-23.

² Janus Pannonius Tudományegyetem TTK, Kísérleti Fizika Tanszék, H-7604 Pécs, Ifjúság útja 6.

³ OPLAB Optikai Elektronikai Fejlesztő és Gyártó Mérnöki Kft., H-1221 Budapest, Arany János u. 115.

Al: 309,3 nm (309,271), Ba: 455,2 nm (455,404),
 Ca: 393,6 nm (393,367), Cu: 328,0 nm (327,396),
 Fe: 260,0 nm (259,940), Mg: 279,4 nm (279,553),
 Si: 288,2 nm (288,158), Sr: 407,7 nm (407,771),
 Ti: 335,0 nm (334,903).

A kalibrációs technológia és az elemkoncentráció kiszámítása

A feltételezett összefüggés egy csúcs intenzitása és az elem koncentrációja között (célfüggvény):

$$I_n = p_1 * c_n^{p_2} * \exp(c_n * p_3),$$

ahol

I_n — az n . spektrumvonal intenzitása, c_n — az n . spektrum koncentrációja, $p_1, p_2, p_3 \dots$ — paraméterek, és $n = 1, \dots$, de legalább 3.

Az exponenciális tag az önabszorpció modellezését szolgálja (módosított Malpica-egyenlet).

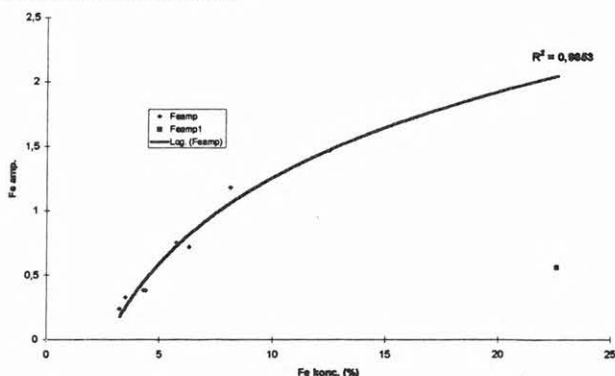
A kalibrálás

(p_1, p_2, p_3 meghatározása ismert c és I értékekből)

A kalibrációs görbe háromparaméteres nemlineáris függvény. A paraméterek kiszámításához legalább három különböző — de a pontosság növelése céljából célszerűbb több — ismert, eltérő koncentrációjú minta spektruma szükséges. A mennyiségi analízis elvégzéséhez minden egyes kiértékelendő elemhez külön kalibrációs függvényt kell létrehozni. A csúcshoz tartozó kalibrációs görbe három paraméterét három spektrum esetén egy háromismeretlenes egyenletrendszer megoldásával, háromnál több spektrum esetén regressziós eljárással határozzuk meg. Több csúcs-hely is megadható, ekkor mindegyik csúcs helyhez külön paraméter-hármas tartozik. A kalibráció eredményeként létrejövő paramétermátrix tehát $3 \times m$ -es, ahol m a csúcs-helyek száma. ($1 \leq m \leq 20$).

A koncentráció meghatározása (c meghatározása)

Egyetlen csúcs esetén az egyváltozós nemlineáris függvény megoldása, több csúcs esetén regresszió szolgáltatja a koncentráció értékeket.

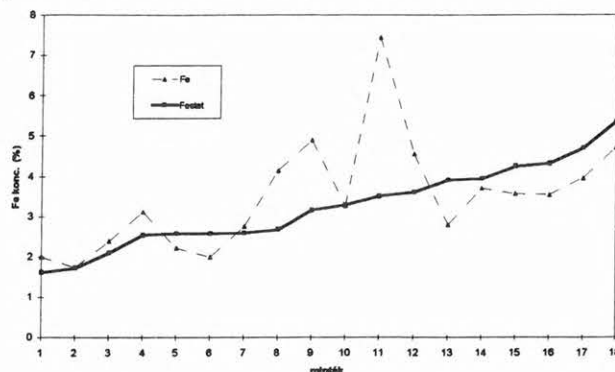


3. ábra. Összefüggés a koncentráció és a LIPS mérésekből számított amplitúdó értékek között vasra

Fig 3. Relation between the concentration and the amplitude values calculated from LIPS on Fe

A reecski Lahóca UF13 fúrás őrlött és porított mintáin végzett mérések eredményei

A 4. ábrán a reecski Lahóca UF13 fúrás 20 db őrlött porított mintáján véletlenszerűen kiválasztott pontokban egyedi, illetve 10 mérés statisztikai átlagát reprezentáló emissziós spektrumokból az *Ferecsk* kalibrációs célfüggvény segítségével kiszámított koncentráció értékek láthatók.

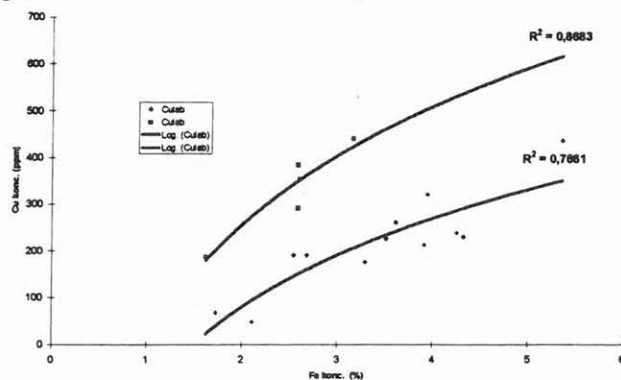


4. ábra. Reecski Lahóca UF13 fúrás mintáin egyedi és statisztikai LIPS mérésekből számított Fe koncentráció értékek diagramja

Fig 4. Diagram of the Fe concentration values, calculated from individual and from statistical LIPS measurements on samples of the bore hole Reecsk Lahóca UF13

A kutatások számára igen fontos feladat a szulfidos rézércekben előforduló Cu-tartalom és az érces zónákban kimutatható Fe-tartalom korrelációs vizsgálata.

Feltételezéseink szerint az 5. ábrán jelzett pontok a közetmátrixnak (az ásványos összetételnek) megfelelően egymástól jól elkülöníthető két trendet követnek, amelyet mindkét ponthalmazra illesztett logaritmusos függvények is alátámasztanak. A kiszámított korrelációs faktorok értékei $R^2_1 = 0,8683$ és $R^2_2 = 0,7661$, amelyek a geológiában elfogadható értékek.



5. ábra. LIPS mérésekből kiszámított Fe- és ICP AES mérésekből meghatározott Cu-koncentráció értékek korrelációs diagramja

Fig 5. Correlation diagram of the Fe concentration from LIPS measurements and of the Cu from ICP AES

IRODALOM

ANDRÁSSY L., KOZMA L., LENDVAY P., LUPKOVICS G., NÉMET B. 1993: Real time in situ application of the Laser Induced Plasma Spectrometry. The field mode laser spectrometer LIPS-1-60. *Optics as a Key to High Technology*, SPIE, 1005, Budapest

ANDRÁSSY L., LENDVAY P., LUPKOVICS G., KOZMA L., NÉMET B.
1995: A lézer-indukált plazma atom emissziós spektroszkópia
alkalmazási lehetőségei a földtani és környezetvédelmi kutatá-
sokban. Magyar Geofizika 36, 1, 68–74

ANDRÁSSY L., MARA J., LUPKOVICS G., MOLNÁR G., VIHAR L.
1995: LIPS2 hordozható lézer-indukált plazma spektrométer.
Magyar Geofizika 36, 3, 222–231

ANDRÁSSY L., FÖLDESSY J., VIHAR L., ZELENKA T. 1997: Recsk-
lahócai fűrómagmintákon a LIPS2 hordozható lézer-indukált

plazma spektrométerrel végzett vizsgálatok eddigi eredményei.
Magyar Geofizika 38, 1, 44–58

CHINNI R. C., CREMERS D. A., FERRIS M. J. 1998: The detection
of contaminants on surface using a portable instrument based
on Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). Winter
Conference on Plasma Spectrochemistry, Scottsdale, Arizona

YAMAMOTO K. Y., CREMERS D. A., FERRIS M. J., FOSTER J. E.
1996: Detection of metals in the environment using a portable
laser induced breakdown spectroscopy instrument. Appl.
Spectr. 50, 2, 222–232

ANDRÁSSY László



KAKAS Kristóf
és
ORMOS Tamás



CSEREPES László
és
MINDSZENTY Andrea

