SZÉNMINTÁK ÉS AZ EZEKBŐL LÉZERES ABLÁCIÓVAL KELTETT AEROSZOLOK VIZSGÁLATA LÉZER INDUKÁLT SPEKTROSZKÓPIÁVAL

Palásti Dávid [1], Metzinger Anikó [1], Rajkó Róbert [2], Ajtai Tibor [3], Kovács-Széles Éva [4], Galbács Gábor [1]

[1] Szegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, 6720 Szeged, Dóm tér 7., E-mail: galbx@chem.u-szeged.hu

[2] Szegedi Tudományegyetem, Gépészeti és Folymatmérnöki Intézet, 6725 Szeged, Moszkvai krt. 5-7.

[3] Szegedi Tudományegyetem, Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék, 6720 Szeged, Dóm tér 9.

[4] MTA Energiatudományi Kutatóközpont, Sugárbiztonsági laboratórium, 1121 Budapest, Konkoly Thege Miklós út 29-33.

Bevezetés

A lézer indukált plazma spektroszkópia (LIBS) egy korszerű és sokoldalú atomspektrometriai módszer, amelyet napjainkban egyre több ipari alkalmazásban is sikeresen használnak kvalitatív és kvantitatív vizsgálatok céljára. A LIBS módszer nagy előnye, hogy gyors, mintaelőkészítés nélküli elemzést kínál, tetszőleges alakú és fázisú mintákról lehetséges analitikai információkat gyűjteni vele, virtuálisan nem destruktív módon, akár távolról vagy terepen is (az egyre inkább terjedő hordozható, kompakt LIBS rendszereknek köszönhetően). A szenek tüzelőanyagként és ipari alapanyagként fontos szerepet töltenek be és aeroszoljaik légköri szennyezőként is jelentős szerepet töltenek be, ezért ezen minták vizsgálata újabb és újabb kémiai és fizikai eljárásokat igényel.

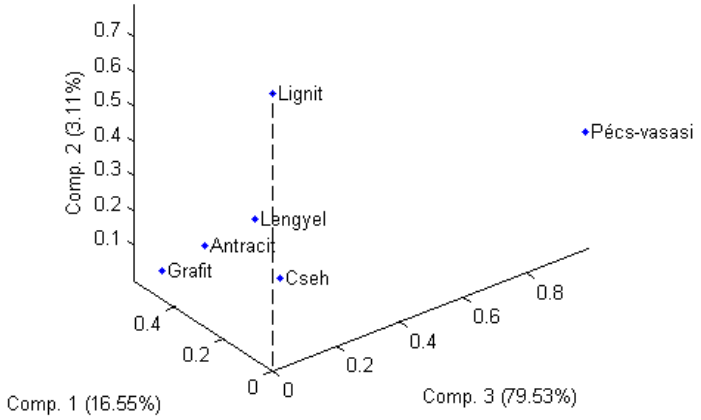
A jelen kutatás célja annak vizsgálata volt, hogy milyen fizikai és kémiai információkat lehet széntartamú minták (grafit, antracit, kőszenek, stb.) és a belőlük keletkező aeroszolok (korom) közvetlen LIBS vizsgálata révén kinyerni. A szénminták tömbi vizsgálatától elsősorban az összetételükre, az égési folyamatokra és minőségük megkülönböztetésére vonatkozó információkat reméltünk, míg az aeroszol esetében főként azok összetételét és forrástípusának azonosítását terveztük elvégezni. Szénmintaként valós, tüzéptelepekről beszerzett, háztartási tüzeléshez használt szeneket használtunk. A szénminták eltérő bányászati lelőhelyekről, egymástól eltérő fűtőértékkel rendelkező minták voltak, amelyek fantázianeveit a lelőhely és a fűtőérték határozta meg. Hatféle szénmintával kísérleteztünk: antracit, grafit, cseh barnakőszén, lengyel barnakőszén, lignit, pécs-vasasi barnakőszén. Részletes eredményeinket előadásunkban mutatjuk be.

Szénminták közvetlen LIBS vizsgálata

A közvetlen LIBS mérések céljára egy olyan mérőcellát készítettünk, amelyben levegő vagy inert gáz atmoszféra is kialakítható. A mintákból kb. 20 mm átmérőjű lapos korongokat vágtunk és helyeztünk el a cellában. A plazmakeltést egy Applied Photonics LIBScan 25+ Nd:YAG lézerrel, a spektrális adatgyűjtést pedig a lézerrel szinkronizált működésű Avantes AvaSpec FT2048 száloptikás CCD spektrométerrel végeztük.

A szénminták LIBS spektrumai intenzív, jellegzetes vonalcsoportokat tartalmazó spektumoknak bizonyultak. A spektrumokon az elemi alkotók (pl. szén, alkálifémek és alkáli földfémek, oxigén, hidrogén, stb.) mellett szén molekulasávok is megjelennek. A

legösszetettebb spektrumot a pécs-vasasi kőszénminta produkálta. A spektrumok egymástól szabad szemmel is jól elkülöníthetőek akár az UV, akár a Vis tartományban, azonban kemometriai adatkiértékelés révén a diszkrimináció automatizálható is. Az alábbi ábrán az MCR-ALS (multivariate curve resolution – alternative least squares) módszerrel az UV+Vis teljes spektrumon sikeresen végrehajtott diszkrimináció eredménye látható.



1. ábra. Szénminták megkülönböztetése UV+Vis LIBS spektrumaik alapján, MCR-ALS módszerrel (három háttérváltozó, 99,18%-os reprezentáció)

Széntartalmú aeroszol minták közvetlen LIBS vizsgálata

Az aeroszol minták generálását egy korábbi közleményünkben már részletesen leírt, KrF excimer alapú lézer ablációs rendszerrel állítottuk elő (Ajtai 2011), 0.5 L/min sebességű nitrogén gázáramban. A keletkező aeroszolok koncentrációja 10^7-10^8 m^{-3} volt, a méreteloszlási görbe móduszával 150 nm körül. Az áramló aeroszol közvetlen LIBS mérése számára egy mintakamrát készítettünk, amelyben mind UV, mind Vis tartományú spektrumokat rögzíthettünk.

Az aeroszolok vizsgálatakor jelentős, egyes esetekben 30-szoros különbséget tapasztaltunk a különböző szén aeroszolok plazmaképződési gyakoriságában (500 lézer lövésből hány alkalommal lépződött mikroplazma). Ennek valószínű oka az egyes szénminták eltérő szervesanyag és nedvesség-tartalmában keresendő, ami az aeroszol részecskék jelentősen eltérő plazmaképződési küszöbét eredményezik. Mindazonáltal jó jel-zaj viszonyú LIBS spektrumokat lehet rögzíteni mindössze 10-20 perc mérési idő alatt. Az aeroszol spektrumok a tömbi spektrumokhoz képest jelentősen vonalszegényebbek és kisebb intenzitásúak, ugyanakkor olyan jellegzetességeket mutatnak (főként a Vis tartományban), amelyek alapján megkülönböztetésük lehetséges. A kemometriai kiértékelést főként az MCR-ALS/CT (CT= classification tree) módszerre alapoztuk, amellyel kapcsolatban korábbi, LIBS alapú diszkriminációs analízis munkáink során jó eredményeket értünk el (Metzinger 2014). Eredményeinket előadásunkban részleteseen be fogjuk bemutatni.

Irodalom

Ajtai, T., Filep, Á., Kecskeméti, G., Hopp, B., Bozóki Z., Szabó, G. 2011. Wavelength dependent mass-specific optical absorption coefficients of laser generated coal aerosols determined from multi-wavelength photoacoustic measurements. Appl Phys A 103, 1165–1172.

Metzinger, A., Rajkó, R., Galbács, G., 2014. Discrimination of paper and print types based on their laser induced breakdown spectra. Spectrochim. Acta B 94-95, 48-57.