

**Üvegek elemtartalmának vizsgálata
ETV-ICP/AES kapcsolt technikával
és alkalmazása a kriminalisztika területén**

DIPLOMAMUNKA

Hovánszki György

Debrecen, 2001.

A dolgozat a Debreceni Egyetem Természettudományi Karának
Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszékén
Dr. Braun Mihály egyetemi adjunktus és
Tóth Péter¹ bűnügyi fizikus
külső konzulens irányításával készült.

¹ Bűnügyi Szakértői- és Kutatóintézet, Budapest

Köszönetnyilvánítás

Köszönetet mondok Dr. Sóvágó Imre egyetemi tanárnak, amiért lehetővé tette, hogy diplomamunkámat a Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszéken készíthessem el.

Szeretném megköszönni témavezetőmnek, Dr. Braun Mihály egyetemi adjunktusnak, a munkámhoz nyújtott szakmai segítséget.

Ugyancsak köszönöm Tóth Péter bűnügyi fizikus úrnak a diplomamunkám témájának kiválasztásában és felügyelésében nyújtott segítségét, külső konzulensi munkáját.

Köszönöm Dr. Posta József egyetemi docens úrnak, hogy a munkámban jelentkező problémák megoldásában segítséget nyújtott.

Köszönöm Hadady Gyula okleveles vegyész széleskörű segítségét az ETV egységek tanulmányozásában.

Köszönettel tartozom Kovács Piroska, Dombóvári János Ph.D, valamint Dr. Gáspár Attila predoktori ösztöndíjasok segítségéért.

Köszönöm Maglóczki László mechanikai műszerész, Donka András üvegtechnikus szíves segítségnyújtását.

TARTALOMJEGYZÉK

Köszönetnyilvánítás	3
TARTALOMJEGYZÉK	4
TÁBLÁZATOK	5
ÁBRÁK	5
BEVEZETÉS	6
1. Irodalmi áttekintés	8
1.1. Az üveg azonosításának módszerei a kriminalisztika területén	8
1.2. Az induktív csatolású plazma (ICP) technikákról	12
1.3. Az ICP atomemissziós spektrométerek felépítése és jellemzői	14
1.4. Az elektrotermikus elpárolgató (ETV) rendszerekről	16
1.5. Az aeroszol képződés és transzport elméletének rövid áttekintése	18
1.6. Célkitűzések	20
2. Kísérleti eszközök és anyagok leírása	21
2.1. Felhasznált anyagok és vegyszerek	21
2.2. A munka során használt készülékek és mérési paraméterek	22
2.2.1. ICP-AES készülék	22
2.2.2. Elektrotermikus párolgató egység (ETV)	23
3. Az üveg elemösszetételére kidolgozott módszer ismertetése	25
3.1. Az üvegminta előkészítése	25
3.2. Az ETV egység felépítése	25
3.3. A tranziens jelek feldolgozása	27
4. Konstruktív fejlesztések	29
4.1. A SCINO típusú grafitkemencés AAS készülék	29
4.2. Közvetlen szilárd mintabevitel az ICP-be (égő átalakítás)	33
4.3. Az ETV készülék	38
4.3.1. A gázsebesség	38
4.3.2. A hőmérséklet	39
4.3.3. A felfűtési idő	41
4.3.4. A módszer reprodukálhatóságának tanulmányozása	42
5. Az üveg feltárásának módszerei és ezek vizsgálata	44
5.1. Bemérés és kalibráció	44
5.2. Az üveg vizsgálata adalék anyagok nélkül	44
5.3. Nagy tisztaságú grafit por, mint vivőanyag alkalmazása	45
5.4. Az alkáli ömlesztés	45
5.5. Szén-tetraklorid (CCl ₄)	46
5.6. Hidrogénfluorid (HF) roncsolás	47
6. A grafit mintatartó és az üveg kapcsolatának tanulmányozása	48
6.1. Szilárd minták okozta változások a mintatartón	48
6.2. Pirolizálás	49
6.3. Oldatminták beszivárgása a mintatartó anyagába	50
6.4. Szilícium-karbid (SiC)	51
7. A kapott eredmények feldolgozása és kiértékelése	52
7.1. Az üvegminták feltárása általános módszerrel	52
7.2. Az oldásból származó, és az ETV-vel mért eredmények összehasonlítása	52
7.3. Az új vizsgálati módszerrel vizsgált üvegek főkomponens analízise	56
7.4. A mért eredmények kiértékelése	58
Összefoglalás	65
IRODALOMJEGYZÉK	66
FÜGGELÉK	

TÁBLÁZATOK

1. Táblázat: A kriminalisztikai mintatípusok, és ezekhez használt analitikai módszerek napjainkban [5].	8
2. Táblázat: Az üveg néhány fizikai állandója.	9
3. Táblázat: Különböző típusú üvegek elemösszetétele.	11
4. Táblázat: A vizsgálatok során használt üvegek azonosítói.	21
5. Táblázat: Az ICP-AES készülék paraméterei.	22
6. Táblázat: A mérések során alkalmazott elemek és azok hullámhosszai.	22
7. Táblázat: Az ETV egységben alkalmazott gásebességek.	26
8. Táblázat: Az ETV-ben alkalmazott gázsebességek.	39
9. Táblázat: Az összehasonlítás során alkalmazott elemek rotált főkomponens mátrixa.	52
10. Táblázat: Az elemek távolságmátrixa négyzetes euklideszi távolsággal számolva.	53
11. Táblázat: A főkomponensúlyok mátrixa és a sajátértékek.	56
12. Táblázat: Az egyes üvegek %-os előfordulása a csoportokban.	64

ÁBRÁK

1. Ábra: Egy SPLINTEX gyártmányú gépkocsi üveg azonosítója.	21
2. Ábra: Grafitkemence felépítése: Főbb alkatrészek.	23
3. Ábra: A grafitkemence és az ICP-t összekötő gázrendszer.	24
4. Ábra: A tranziens jelek feldolgozására írt integráló szoftver.	27
5. Ábra: A SCINO típusú GFAAS készülék részei.	29
6. Ábra: Az átalakított GF rajza.	30
7. Ábra: A SCINO készülék GF-vel felvett tranziens jel magyarázata.	32
8. Ábra: Az ICP/AES égő átalakítás után. Középen található a grafit szál.	34
9. Ábra: Az üveg párologásakor mért tranziens jelek Ca, Mg, Na, Si elemeknél.	1
10. Ábra: Az üveg párologásakor mért tranziens jelek Fe, K és Mn esetén.	36
11. Ábra: Azonos mennyiségű minta növekvő felfűtéssel.	40
12. Ábra: Egyes elemek ábrázolása az áramerősség függvényében.	41
13. Ábra: Kalibráló görbék ábrázolása csúcsterület alapján.	42
14. Ábra: Kalibráló görbék ábrázolása csúcsmagasság alapján.	1
15. Ábra: Az elemek csúcs alatti területének RSD %-os eredményei azonos körülmények között mérve.	43
16. Ábra: CCl ₄ párologtatása argon atmoszférában, gázmosóval.	46
17. Ábra: A szén elem tranziens jele az üres grafit csónak felfűtése során.	49
18. Ábra: A grafitcsónakból származó C jelének ábrázolása az alkalmazott áramerősség függvényében.	1
19. Ábra: Az elemek távolsága a mért eredmények alapján.	53
20. Ábra: A Fe elem korrelációja. A két módszerrel mért azonos mintákat ábrázolja a Fe függvényében.	54
21. Ábra: Az oldatos mérési adatokból készített dendrogram.	55
22. Ábra: Az ETV-vel mért eredmények ábrázolása dendrogramban.	55
23. Ábra: Az eredmények kiértékelésének lépései.	58
24. Ábra: Az autóüvegek összehasonlítása más típusú üvegekkel (hierarchikus cluster analízis).	60
25. Ábra: A csoportok elkülönítésének finomítása Cluster analízissel.	61
26. Ábra: Kis csoport kiválasztása Cluster analízis segítségével.	61
27. Ábra: A diszkriminancia analízisnek alávetett adatok ábrázolása cluster analízissel.	62
28. Ábra: Diszkriminancia analízissel számolt terület ábra.	63

BEVEZETÉS

A helyszíni elváltozások vizsgálatának, és a belőlük levont következtetések alkalmazásának a bűnüldözésben igen nagy a jelentősége. Keletkezésük a bűncselekmények nagy részénél törvényszerű, hiszen létezésünk, cselekedeteink, a körülöttünk levő világ történései mind-mind különböző objektumok kölcsönhatásának eredményei. Ezek a kölcsönhatások részben a természet alkotó elemei, részben az ember által létrehozott tárgyak között mennek végbe.

A különféle bűncselekmények kapcsán igen gyakran találkozunk üvegtörésekkel. Erőszakos behatolások során a nyílászárók üvegei, betöréses lopások, dulakodások következtében berendezési tárgyak üvegezett részei, használati tárgyak, közlekedési balesetek kapcsán pedig gépjárművek ablak- és reflektorüvegei is gyakran sérülnek. A törés következtében keletkező üvegszilánkok szinte láthatatlan módon tapadnak a ruházatra, a lábbelire, egyéb tárgyakra, és kimutatásuk akár több mosás után, hosszú idő elteltével is eredményes lehet. A mindennapi életben használt különböző üvegek kémiai összetétele igen változatos: függenek a felhasználási céloktól és alkalmazásuktól, de még a közönséges ablaküvegezésre használt síküvegek sem egyformák. A betört üvegek és a lehullott üvegcserepek anyagmaradványként is felfoghatók, aminek jellemző szerkezeti tulajdonságai révén további lényeges adatokhoz juthatunk.

Az üveg nem más, mint megolvasztás útján előállított, kristályosodás nélkül megdermedő, áttetsző, rideg kovasavat (SiO_2) és fémoxidokat tartalmazó szervesetlen anyag. Az üvegekben akár 30 féle elem oxidja is előfordulhat.

A szilárd minták közvetlen elemzésére alkalmas elemanalitikai módszerek gyakorlati jelentősége nehezen kérdőjelezhető meg. Egy ténylegesen működő, vagyis megfelelő pontosságot, precizitást és kimutatási képességet biztosító szilárd mintás eljárással elkerülhető lenne az oldatos technikák alkalmazása által megkívánt oldási és feltárási eljárások idő- és költségigényes kidolgozása és kivitelezése. Ezért a szilárd mintás módszerek kifejlesztése mindig is az atomspektrometria egyik fontos témája volt.

Az induktív csatolású plazma atomemissziós spektrométerek (ICP-AES) megjelenésével az atomspektrometria területe egy nagy teljesítőképességű eszközhöz jutott. Ezek a spektrométerek számos előnyös analitikai tulajdonsággal rendelkeznek ($\mu\text{g/l}$ kimutatási határok, több koncentráció nagyságrenden keresztül lineáris analitikai görbék, több elem

párhuzamos mérésének lehetősége, stb.), amelyek megfelelő mintabeviteli rendszer használatával nemcsak az oldatok, hanem a szilárd minták analízisében is jól kihasználhatók. Az elektrotermikus elpárologtató (ETV) kemence a hevítési program szabályozásán keresztül különleges lehetőséget biztosít a minták termikus kezelésére (szárítás, pirolizálás, stb.). Mivel ez hatékonyan működik és ugyanakkor a milligramm törtörészet kitevő tömegű minta kezelésére is alkalmas, az egyik legelőnyösebben alkalmazható szilárd mintabeviteli eszköznek bizonyult.

Kutatásaimat a Bűnügyi Szakértői- és Kutatóintézet megbízásából a Debreceni Egyetem Szervetlen és Analitikai Tanszékén végeztem. A feladatom olyan új, eddig még nem alkalmazott módszer kidolgozása és optimalizálása, amely a rendőrség munkáját is segítve megkönnyíti és biztonságossá teszi az üvegek azonosítását elemösszetétel alapján. A megoldáshoz az ETV-ICP/AES kapcsolt technikát alkalmaztuk, mellyel szilárd üvegmintát közvetlenül tudtunk gyorsan meghatározni és azonosítani. Az ICP/AES készülékhez egy általam készített szoftvert használtunk, mert az eredeti készülék a tranziens jeleket regisztrálta ugyan, de azokat kiértékelni már nem tudta.

1. Irodalmi áttekintés

1.1. Az üveg azonosításának módszerei a kriminalisztika területén

A bűnügyi kutatóintézetek mindig igyekeztek a legújabb kutatási eredményeket alkalmazni a kriminalisztika területén. A legfontosabb feladat mindig az olcsó, gyors, megbízható eljárások kidolgozása volt. A kriminalisztikai anyagmaradványok legnagyobb részét korszerű analitikai módszerekkel vizsgálják, az üvegmintákat viszont csak a fizikai tulajdonságok alapján optikai mikroszkóppal (1. táblázat).

Sok esetben nincs is szükség költséges vizsgálatokra: egyszerű fizikai tulajdonságok mérésével, vagy előre elkészített és bejártatott gyorsteszttekkel is eredményre lehet jutni. Esetenként azonban fontos lehet kizárólagos vizsgálat is, melyet komoly modern műszerek segítségével végeznek. A nagy pontosságú és gyors műszerek önmagukban még nem alkalmasak a speciális vizsgálatokra. Ezekhez megfelelő módszert kell kidolgozni, figyelembe véve a kriminalisztikában fontos elvárásokat [7-8]. A kidolgozott módszerek pontossága és reprodukálhatósága szigorúan szabályozva van.

1. Táblázat: A kriminalisztikai mintatípusok, és ezekhez használt analitikai módszerek napjainkban [5].

Minta Típus	Analitikai módszer
üveg és talaj	optikai mikroszkóp
gyújtó és robbanószer	GC, VRK, IR spektroszkópia
drogok	GC, HPLC
lőfegyver maradványok	AAS
haj és szőrzet	emissziós módszerek
festék	GC, HPLC
ujjlenyomatok	összehasonlító mikroszkópia
hangnyomok	hang spektrográfia
okmányok, tintamaradványok, papír	IR mikroszkópia, folyadék kromatográfia

A kriminalisztikában már régen felismerték, hogy a különböző üveg anyagmaradványok vizsgálata, azonosítása fontos feladat. A törés következtében keletkező üvegszilánkok rátapadnak a ruházatra, a lábbelire és egyéb tárgyakra, amelyeket a bűnöző rendszerint magával viszi a tett színhelyéről; így az üvegek azonosításuk esetén, akár bizonyítékok is lehetnének.

Manapság az üvegszilánk sajnos még csak másodlagos bizonyíték erejű, hiszen a vizsgálati módszerek csupán a fizikai tulajdonságok összehasonlításából állnak.

2. Táblázat: Az üveg néhány fizikai állandója.²

Tulajdonság	Határérték	
Sűrűség	2,2-6,3	g/cm ³
Húzási szilárdság	3,3-8,1	kg/mm ²
Nyomási szilárdság	60,6-126,4	kg/mm ²
Rugalmassági együttható	4800-7970	kg/mm ²
Fajhő	0,334-0,962	J/g °C
Hővezető képesség	0,00451-0,00948	J/g °C cm
Törésmutató	1,465-1,963	levegő=1
Közepes színszórás	0,00708-0,04882	levegő=1
Dielektromos állandó	5,5-9,1	

Az üveg fizikai tulajdonságai közül (2. táblázat) azokat használják ki, amelyek viszonylag széles skálán változnak.

Ezek általában:

- szín
- alak (morfológia)
- törések illesztése
- sűrűség
- **törésmutató**

Ez utóbbi különösen fontos, mivel ezt alkalmazzák a leggyakrabban [6]. Az eljárás lényege, hogy olyan speciális oldatokat készítenek, melyek törésmutatója a hőmérséklet függvényében változik. Több különböző oldattal átfedik az üveg 1.465-1.963 közötti törésmutató értékeit; ezekbe az oldatokba helyezik az üvegszemcsét, és mikroszkóppal

figyelik. Ha a minta és az őt körülvevő oldat törésmutatója megegyezik, akkor az üvegminta szemmel nem látható. Addig változtatják az oldat hőmérsékletét, míg a törésmutató meghatározhatóvá válik. A módszer nagy hátránya, hogy a törésmutató érték az üvegekben szűk tartományban változik, ezért inkább csak kizárni lehet az üvegek azonosságát, mintsem azonosítani. Az üvegyárakban monitoring rendszerű törésmutató vizsgálatot alkalmaznak; ezzel szűrik ki a hibás, megrepedt, selejtes darabokat.

Az üveg kovasav és fénoxidok olvadéka. A fénoxidok, mennyiségüktől függően nagyban befolyásolják az üvegek fizikai és kémiai tulajdonságait, ezért a különböző összetételű üvegek más-más nevet kapnak. Ezek a megnevezések vagy az üveg felhasználását (tükörüveg, palacküveg) vagy a tulajdonságát (tűzálló üveg) jelölik. A köznapi életben is szükség van speciális üvegre, ezért az elemösszetételben itt is nagy differenciálódás figyelhető meg (3. táblázat).

Egy olyan eljárás, amely az üveg összetételének különbözőségén alapul, sokat segítene az azonosításnál. Elemösszetétel vizsgálatot üvegeknél csak kivételes esetekben végeznek. Például, amikor a közlekedési balesetek során azt vizsgálják, hogy a baleset előtt világított-e a jármű reflektor izzója. Ilyenkor az izzó wolframszálát pásztázó elektronmikroszkópba teszik és megvizsgálják a felületét. Ha a wolfram felületén ráolvadt üvegyöngyöt találnak, akkor szinte biztos, hogy a baleset pillanatában a gépjármű ki volt világítva. A pásztázó elektronmikroszkóp ilyen irányú használata nagyon biztató, ám egy vizsgálat több napot is igénybe vehet, és a mérés igen költséges.

Az elemösszetétel vizsgálatára kis mennyiségű és a vizsgálat közben elbomló minta esetén a szimultán mérőműszer a legalkalmasabb. Ebben kitüntetett szerepe van az indukció csatolású plazma atom emissziós spektrográfiának (ICP/AES). Az újabb készülékek már ppm-ppb koncentráció tartományban is megbízhatóan alkalmazhatók, s ez az üveg esetén a nyomelemek vizsgálatára is lehetőséget ad. Ha a szilárd mintabevitel is megoldható lenne, akkor egy olyan nagy hatásfokú mérőműszert kapnánk, amely kisebb költségű és gyorsabb mint a pásztázó elektronmikroszkópia.

² [http://www.kfki.hu/\(hu\)/~cheminfo/hun/eloado/kemia/uveg.html](http://www.kfki.hu/(hu)/~cheminfo/hun/eloado/kemia/uveg.html)

Az adatok %-ban vannak megadva	Fluor	foszfor-pent-oxid	kovasav	timföld	mész	nátron	káli	ólom-oxid	bórsav	cink-oxid	vas-oxid	bárium-oxid
	F	P ₂ O ₅	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	PbO	B ₂ O ₃	ZnO	Fe ₂ O ₃	BaO
táblaüveg			71	1	16	11						
tükörüveg			72	1	13	14						
öblösüveg			75	1	8	10	6					
sajtolt üveg			73		7	9	8					3
csehkristályüveg			77		6	2	15					
ólomkristályüveg			53	1			10	36				
thüringiai csőüveg			70	3	7	14	6					
palacküveg, színes			64	7	14	12	1				2	
laboratóriumi üveg			75	6	1	6	1		7			4
tűzálló üveg (Durán)			76	2		5	1		16			
sütőüveg (Pyrex)			81	2	1	4			12			
hőmérőüveg			72	5		11			12			
ampullaüveg			68	9	5	7	2		8			
flintaüveg			46			2	8	44				
koronaüveg			73	2	3	5	17					
baritkoronaüveg			48	1		1	7		4	9		30
baritflint üveg			44				8	38		3		7
bórkorona üveg			71	5		10			14			
foszfátüveg		71		10	4		12		3			
fluórkoronaüveg	6		53	9			16		16			

3. Táblázat: Különböző típusú üvegek elemösszetétele.

1.2. Az induktív csatolású plazma (ICP) technikákról

Az induktív csatolású plazma (ICP) technika előzményét *Hittorf* elektród nélküli kísérletekkel kapcsolatos kísérletei jelentették 1884-ben. A századfordulóra *Thomson*, *Tesla* az atmoszférikus nyomáson létrehozható, elektromos táplálású elektród nélküli kísérleteket hoztak létre. A számottevő ionizáltsági fokú, elektromosan vezető gázok elnevezésére 1928-ban *Langmuir* használta először a „plazma” kifejezést, utalva az ilyen nevű testnedv és a fentebbi gázok szerinte fennálló viselkedésbeli hasonlatosságaira. A plazma spektroszkópiai alkalmazásával kapcsolatos első kísérletek *Babat* nevéhez (1941) fűződnek, aki több alapvető megfigyelést is tett az atmoszférikus plazmákra vonatkozólag [1]. Az 1965 után a függetlenül dolgozó *Greenfield és társai* [2] valamint *Fassel és Wendt* [3] alkotta csoportok argon ICP-vel kapcsolatos eredményei nyomán vette kezdetét az induktív csatolású plazma technikák gyors, máig tartó fejlődése és elterjedése [19].

A mai fizika természetesen lényegesen szigorúbb a plazma kifejezés használatával kapcsolatban. Ezek szerint a plazma olyan nagy ionizáltsági fokú gáz, amelyre a következő feltételek mindegyike teljesül:

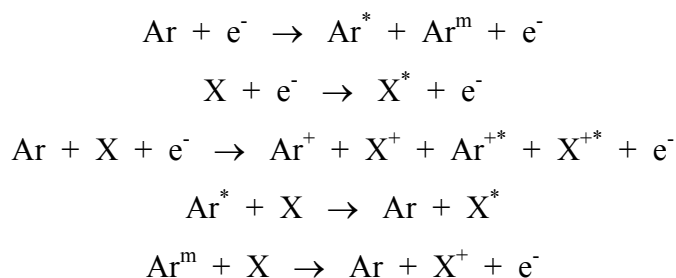
- kiterjedése sokkal nagyobb, mint a *Debye*-féle karakterisztikus hossz
- részecskesűrűsége nagy
- egészére nézve kvázi-elektroneutralitás érvényes
- benne a részecske kölcsönhatások alapvetően töltött részecskék között vagy neutrális és töltött részecskék között zajlanak le

Az induktív csatolású plazma létrehozására szolgáló plazmaégő lényegében három koncentrikus kvarccsőből (*külső*, *belső* és *injektorcső*) áll, amelyekben argon gáz áramlik (argon és molekuláris gázok pl. hidrogén, nitrogén keverékében is fenntarthatók induktív csatolású plazmák, az ilyen berendezések elterjedtsége azonban egyelőre csekély). A külső kvarccső pereméhez közel egy két- vagy hárommenetű indukciós tekercs (vízhűtéses rézcső) helyezkedik el, amely egy néhány kW teljesítményű rádiófrekvenciás (tipikusan 27.12 vagy 40 MHz) generátorhoz csatlakozik. A plazma „begyújtása” elektromos szikra segítségével történik, amely kis mértékben ionizálja az argon gázt. A keletkező argon ionok és elektronok azután a tekercs által közvetített váltakozó elektromágneses mező hatására oszcilláló mozgásba kezdenek, örvényáramot indukálnak, és ütközések révén a gáz további, lavinaszerű ionizációját okozzák. Mindez azt eredményezi, hogy a külső csőben az indukciós tekercs

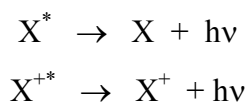
magasságában fényes, 7000-10000 K hőmérsékletű, lényegében átlátszatlan plazma alakul ki, amelynek fennmaradását a radiációs energiaveszteségek pótlása révén az elektromágneses tér biztosítja.

A magas hőmérséklet következtében a külső kvarcső könnyen megolvadhatna. Ennek megelőzésére a külső és belső cső között áramlik a *külső gázáram*, amely bizonyos égőtípusoknál némileg távol tartja a plazmát a külső cső falától. Ezen gázáramlás tangenciális beléptetése miatt hozzájárul a plazma stabilitásának növeléséhez, szimmetrikusságának kialakításához is. A minta aeroszol plazmába juttatására szolgáló, kis átmérőjű, többnyire boroszilikát injektorcsövön keresztül áramló *aeroszol vivőgáz* (másképpen *belső gázáramlás*) mintegy átfúrja hosszanti tengelye mentén a plazmát. A minta aeroszol egy kb. 5000 K hőmérsékletű csatornán (*központi vagy mintacsatorna*) halad át, ami kedvező körülményeket biztosít a minta aeroszol atomizálódásához illetve ionizálódásához.

A plazmában lejátszódó ionizációs és gerjesztési folyamatok még nem tisztázottak teljes egészükben, legvalószínűbb azonban [9], hogy az alábbi egyenletek szerinti folyamatok a meghatározó fontosságúak:



ahol a mintarészecskék (X) gerjesztettségére *, metastabilis állapotára pedig *m* utal. A legjelentősebb folyamatok elektronokkal való ütközések révén játszódnak le; a gerjesztett állapot megszűnése általában fénysugárzás kibocsátásával történik:



Az induktív csatolású plazma a tapasztalatok szerint kiváló atomizáló/gerjesztő/ionizáló forrás, amely tulajdonságot az ICP atomemissziós spektrometria (ICP-AES), az ICP tömegspektrometria (ICP-MS) és az ICP atomfluoreszcencia spektrometria (ICP-AFS) használja ki.

1.3. Az ICP atomemissziós spektrométerek felépítése és jellemzői

A mintából származó atomok és ionok gerjesztett állapotának megszűnése során kibocsátott fénysugárzás megfigyelésére az ICP atomemissziós berendezések általában a plazmának az indukciós tekercs felett 10-20 milliméterrel elhelyezkedő zónáját használják. Ebben a zónában a legnagyobb ugyanis az atomok és ionok koncentrációja, ugyanakkor ez optikailag vékony és könnyen megfigyelhető. A függőlegesen beépített plazmaégőt legtöbbször oldalról, ritkábban felülről figyelik az optika.

Az ICP spektrométerek diszperziós eleme holografikus, jellemzően 600-4200 milliméterenkénti vonalsűrűségű optikai rács, detektora pedig legtöbbször fotoelektronsokszorozó. A spektrométer optikai felépítése elsősorban attól függ, hogy szekvens vagy szimultán készülékről van-e szó. A szekvens készülékek monokromátora egy időben egyszerre csak egyetlen vonalon tud mérni. Az optikai rács gyors elforgatásával vagy a detektor elmozdításával azonban a spektrum más részlete is letapogatható, így kvázi szimultán analízis valósítható meg. Mindez amellet, hogy flexibilitást kölcsönöz a készüléknek, lehetővé teszi a háttérpektrum részleteinek felvételét is. A szimultán készülékek legelterjedtebb, *Paschen-Runge* elrendezésű polikromátora több, akár 20-30 adott hullámhosszúságú spektroszkópiai vonalra beállított detektort tartalmaz. Ebből adódóan ennyi elem párhuzamos mérésére vagy vonal-intenzitás arányok mérésére is alkalmas, azonban csak a gyárilag beállított vonalak mérhetők. A vonalprofilok mérése a belépő rés mozgatásával vagy a belépő rés mögött elhelyezett rezgő kvarclemez alkalmazásával lehetséges.

A legmodernebb ICP atomemissziós spektrométerek echelle ráccsal és félvezető típusú (pl. CCD: *Charge Coupled Device* vagy CID: *Charge Injection Device*) detektorral rendelkeznek. Ezeknek a bonyolultabb, több diszperziós optikai elemet is tartalmazó berendezéseknek az a különlegessége, hogy az elkülönülő színekprendekek kétdimenziós spektrumot eredményeznek, amely a detektor felületén egyszerre rögzítődik. Ez a szimultán jellegű működés számos fejlett kiértékelési eljárás használatát vagy új alkalmazási területek felderítését teszi lehetővé (spektrális interferenciák keresztkorrekción alapuló kiküszöbölése, gyors tranziens jelek feldolgozása, félkvantitatív analízis, stb.).

A spektrométerek mérőképes hullámhossz tartományát leginkább a kvarc anyagú optika abszorpciója és a PMT csövek működőképessége korlátozza a kb. 170-800 nm tartományra. A 200 nm alatti vákuum ultraibolya sugárzás mérésekor (pl. S, P főbb vonalai) az optika

vákuum alá helyezéséről vagy nitrogén esetleg argon gázzal való öblítéséről is gondoskodni kell tekintettel arra, hogy ebben a tartományban az oxigén jelentős abszorpcióval rendelkezik.

Analitikai jellemzőit tekintve az ICP-AES technika sokoldalúan és hatékonyan használható az elemanalitika sok területén. Az oldatok pneumatikus porlasztásos bevitele esetén az ICP-AES technikában elérhető kimutatási határok tipikusan a 0.1-50 ppb koncentrációtartományba esnek, a kalibrációs görbék pedig 4-6 nagyságrenden keresztül lineárisak. Néhány nemfém elem kivételével a periódusos rendszer legtöbb eleme mérhető, megfelelő detektorrendszerrel akár szimultán módon is. A plazma nagy terhelhetősége miatt viszonylag kevés atomforrás eredetű nem spektroszkópiai zavaró hatással kell számolni. A zavaró hatások közül a könnyen ionizálható elemek és a szerves oldószerek okozta jelelnyomó hatás a legjelentősebb. A készülék üzemeltetése viszonylag költséges, azonban sokoldalúsága, gyorsasága és alapvetően robusztus működése miatt ma már a nagyobb elemanalitikai laboratóriumok szinte elengedhetetlen tartozékának számít [19].

1.4. Az elektrotermikus elpárolgató (ETV) rendszerekről

Az atomspektrometriában a folyadék halmazállapotú minták leggyakrabban alkalmazott mintabeviteli módszere a pneumatikus porlasztás. A pneumatikus porlasztók népszerűsége egyszerűségében, nagy mintaváltási sebességében, viszonylag jó stabilitásában és olcsóságában rejlik. A pneumatikus porlasztók ugyanakkor számos előnytelen tulajdonsággal is rendelkeznek:

- igen alacsony (1-5%) mintabeviteli hatékonyság
- szuszpenziók vagy tömény oldatok bevitele esetén tapasztalható eltömődési hajlam
- viszonylag nagy (több cm^3) mintaoldat igény

Bár a legtöbb rutin alkalmazás során ezek a sajátságok nem okoznak problémát, egyes alkalmazásoknál (pl. biokémiai, klinikai, félvezetőipari, környezeti kémiai, ipari minőségellenőrzési) mikromennyiségű minták gyors, akár szilárd halmazállapotban történő hatékony mikro- és makroanalízis igényének nem, vagy csak nehezen tudnak megfelelni. Az ilyenfajta analízisigények miatt az alternatív mintabeviteli eljárások területét egyre intenzívebben kutatják.

Az elektrotermikus elpárolgató (ETV) a leggyakrabban alkalmazott alternatív mintabeviteli eljárás a plazma spektrometriában. Az ETV kemencék működése általában egy alkalmas anyagból készült mintatartónak kis feszültségű és nagy áramerősségű (300-2000 A) áram átadásával történő gyors, erőteljes felhevítésén alapul. A mintatartóban ennek hatására kialakuló maximálisan 2000-3000 K hőmérséklet alkalmas arra, hogy az abban elhelyezett kis tömegű (0.1-10 mg) mintát elpárolgattassa, a keletkező aeroszol pedig egy inert gázáramlás segítségével jut a plazmába vagy más alkalmas spektrométer atomforrásába.

Az ICP-nek mint az egyik leghatékonyabb atomizáló/gerjesztő forrásnak ETV-vel való összekapcsolása számos analitikai szempontból előnyös tulajdonság megvalósulását ígéri. Az ETV igen kis mennyiségű (μl vagy mg) folyadék vagy szilárd halmazállapotú minta hatékony elpárolgatására és bevitelére képes, és a kemence hevítési programjának szabályzásával a minták termikus előkezelése (szárítás, pirolizálás, stb.) is előnyösen megvalósítható. Ugyanakkor az ICP technikáknak az előbbi fejezetben is kifejtett érzékenységére, széles

linearitási tartományára és multieleemes jellegére támaszkodva az ETV-ICP kombináció mikromennyiségű minták nyomelem és makrokomponens analízisére egyaránt alkalmazható.

A mintabevitel céljára kidolgozott, irodalomból ismert ETV eszközök felépítése és szerkezeti anyagai nagy változatosságot mutatnak. A mintatartó illetve a fűtött kemence elem magas olvadáspontú, kis elektromos ellenállású, kémiaiilag és mechanikailag ellenálló anyagok, így a grafit, platinafémek és más átmenetifémek (leginkább Pt, W, Pd, Ta, Rh), esetleg fémbevonatú grafit jöhetnek számításba. A felépítés szempontjából az irodalomban leírt kemencék két nagy csoportba sorolhatók: az egyik csoportba a kereskedelmi forgalomban kapható GFAAS csőkemencékből vagy azok mintájára kialakított eszközök, míg a másikba az egyedi konstrukciójú eszközök tartoznak.

1.5. Az aeroszol képződés és transzport elméletének rövid áttekintése

Az ETV rendszerek működéséhez kapcsolódó aeroszol képződés és transzport elméletével *Kántor Tibor* foglalkozott részletesen [4]. Az alábbi rövid elméleti áttekintés ezért elsősorban az ő munkásságára támaszkodva készült.

Az ETV eszközökben a hevítés hatására elpárolgó egykomponensű minta parciális gőznyomása (p_{vap}) elfogadható pontossággal közelíthető a

$$p_{vap} = \frac{N_s T_g R}{V_g t_v}$$

képlettel, ahol N_s a mintából származó gőz anyagmennyisége molban, T_g a vivőgáz hőmérséklete hevítés nélkül, R az egyetemes gázállandó, V_g a vivőgáz áramlási sebessége hevítés nélkül, t_v pedig az átlagos elpárolgási idő. A gőz telítettségi hányadosa (S) a $p_{vap}/p_e(T)$ hányadossal definiálható, ahol $p_e(T)$ az egyensúlyi gőznyomás az adott hőmérsékleten.

A gőz túltelítettsége *fizikai kondenzáció* útján szűnhet meg. A fizikai kondenzáció a magas hőmérsékletű gőznek a kemencén átáramló hideg vivőgázzal való keveredése során valósulhat meg. Más forrásból származó kondenzációs gócek hiányában (pl. egykomponensű minták esetében) *homogén* gócképződés indul meg a gőzállapotú alkotók ütközésével, amely addig folytatódik, amíg a góc mérete el nem éri a *Kelvin*-effektus által meghatározott kritikus részecske átmérőt, amely a

$$d_p^* = \frac{4\sigma V_m}{kT \ln S}$$

képlettel számítható, ahol σ a folyadéksepp felületi feszültsége, V_m a gőz állapotú alkotó molekuláris térfogata, k a Boltzmann állandó, T a hőmérséklet, S pedig a fentebb definiált telítettségi hányados. A fenti képletekből következően a kevésbé illékony vegyületekre mindig nagyobb gőztelítettségi hányados (S) és így hatékonyabb nukleáció adódik, mint az illékonyabb vegyületekre.

A kritikus átmérőt meghaladó méretű *stabilis gócek* növekedése a gőz ezen részecskékre való *heterogén kondenzációjával* illetve a létrejött részecskék egymással való ütközése révén

(*Brown-féle koaguláció*) történhet a továbbiakban. Mintegy $1-10 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ kezdeti gőzkoncentráció felett a koaguláció a részecskék hidrodinamikai méretének számottevő növekedésével jár, ami a transzport rendszerben a szemcsék jelentős lerakódását okozhatja.

Többkomponensű minta esetén a gőz kondenzációja idegen részecskéken is megvalósulhat. Alkalmas gócként az előbbiek alapján legtöbbször, legalábbis részben, a mérendővel együtt párolgó mátrix főkomponenseiből vagy a mérendőnél kevésbé illékony komponenseiből képződött stabilis góccok szolgálhatnak. Hasonlóképpen, szerves mátrixú minták pirolízise során képződött szénhamu vagy a fémből készült ETV mintatartók párolgása is elősegítheti a kondenzációt. Ilyen módon tehát ezen idegen eredetű részecskék elősegíthetik a mérendőnek az ETV-ből a detektorba irányuló transzportját, vagyis *aeroszol vivőhatás* jöhet létre. Az idegen eredetű szemcséken való kondenzáció azonban a mérendő veszteségéhez is vezethet. Amennyiben ugyanis ezen aeroszol szemcsék mérete túl nagy, akkor azok a transzport rendszerben gravitációs és tehetetlenségi folyamatok eredményeképpen lerakódnak.

Összetett minták esetében az aeroszol képződés szempontjából a fenti fizikai kondenzációs folyamatoknál a legtöbb esetben fontosabb szerepet tölt be a kémiai kondenzáció. A kemencében gőzfázisú kémiai reakciók útján könnyen képződhet az eredetileg elpárologtatott vegyületnél kisebb illékonyságú vegyület, ami kémiai úton segíti a kondenzációt. A kémiai kondenzációra az illékony fémhalogenideknek oxigénnel való fémoxidok képződésével járó reakciója szolgálhat egyszerű példaként.

Kántor Tibor nevéhez fűződik még, hogy összefüggést sikerült találnia a mérendő mennyisége és a mérendő által produkált integrált jel nagysága között. Megfigyelései szerint egy bizonyos koncentráció tartományban és egykomponensű mintákra vonatkozóan az

$$I = km^b$$

képlet áll fent, ahol I az integrált jel, m a minta tömege, a k és b pedig empirikus állandók. A b állandó értéke az adott ETV rendszer működési körülményeire (a gócképződés hatékonyságára) jellemző.

1.6. Célkitűzések

Az ETV-ICP/AES kapcsolt rendszerben mind a mintabeviteli eszköz, mind pedig a detektor számos ígéretes analitikai jellemzővel rendelkezik, amely a technikát különösen alkalmassá teszi szilárd minták közvetlen elem-analízisére.

Ezek alapján legfontosabb célul azt tűztük ki, hogy olyan új módszert dolgozzunk ki, amely megfelel a kriminalisztika során felmerülő igen szigorú feltételeknek.

A munka főbb fázisai:

- az üvegminták feltárása a már ismert módszerekkel és elemzése a későbbi eredmények összehasonlításához
- konstrukciós fejlesztések a jó hatásfok érdekében
- az ETV egység optimalálása
- a grafitkemencés ETV eszköz, mint plazma mintabeviteli rendszer jellemzése, a mintatartó és minta közötti kölcsönhatás tanulmányozása
- az üvegminták elemzése, és a módszer kiértékelése
- a kriminalisztikában használható eljárás kidolgozása és ismertetése
- tranziens jeleket automatikusan integráló szoftver készítése

2. Kísérleti eszközök és anyagok leírása

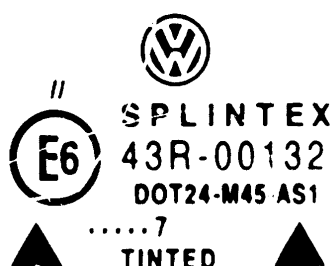
2.1. Felhasznált anyagok és vegyszerek

A mérések során a MERCK cég által gyártott 36%-os HF-et használtuk.

Különböző típusú gépkocsik szélvédőjéből vett üvegmintákat azonosítottunk.

A gépkocsi szélvédőknek, mint üvegmintáknak két nagy előnye van:

- A gépkocsi üvegei jól vannak azonosítva (1. ábra, 4. táblázat).
- Gyakoriak a gépkocsi üvegekkel kapcsolatos bűncselekmények.



1. Ábra: Egy SPLINTEX gyártmányú gépkocsi üveg azonosítója.

4. Táblázat: A vizsgálatok során használt üvegek azonosítói.

kód	gyártó			színezett	auto típus	
4	ASAHI	E6	43 R-00001	Igen	TOYOTA	DOT20 AS1 M314
13	Thorax	E8	43 R-000627	Nem		DOT222 AS1 M12
2	NORDLAMEX	E2	43 R-000833	Igen	DAF	DOT47 AS-1 M130
1	NORDLAMEX	E2	43 R-001067	Nem		DOT47 AS-1 M10
9	SIGLA	E1	43 R-001033	Nem	W, AUDI	DOT25 AS1 M90
3	DUPLATE	E2	43 R-001045	Nem		DOT18 AS1 M52
19	HSG	E11	43 R-00106	Nem	KIA	DOT312 AS1 M315
14	HANGLAS	E11	43 R-00247	Nem	KIA	DOT312 AS1 M315
12	SEKURIT	E2	43 R-001126	Igen	W	DOT27 AS1 M75
20	SEKURIT	E2	43 R-001126	Nem	W	DOT27 AS1 M71
7	SEKURIT	E6	43 R-006732	Nem		DOT37 AS1 M132
11	SEKURIT	E6	43 R-006732	Nem		DOT37 AS1 M32
10	SEKURIT	E6	43 R-00115	Igen		DOT32 AS1 M91
8	TGL	E2	43 R-001132	Nem		
5	FEUILLETE	E2	43 R-001218	Igen		DOT43 AS1
21	SPLINTEX	E6	43 R-00132	Igen	W	DOT24 AS1 M45
16	SPLINTEX	E6	43 R-00152	Igen	W, AUDI	DOT24 AS1 M55
18	NordGlass	E20	43 R-00340	Nem		
15	SafetyGlass	E2	43 R-00359	Nem		
6	SALGOGLAS	E7	43 R-4312	Nem		D2104 1991.10
17	SALGOGLAS	E7	43 R-4340	Nem		1996,07

2.2. A munka során használt készülékek és mérési paraméterek

2.2.1. ICP-AES készülék

Méréseinket a SPECTRO GmbH által gyártott Spektroflame márkájú induktív csatolású plazmaemissziós spektrométeren végeztük, aminek az adatai a 5. táblázatban vannak összefoglalva.

5. Táblázat: Az ICP-AES készülék paraméterei.

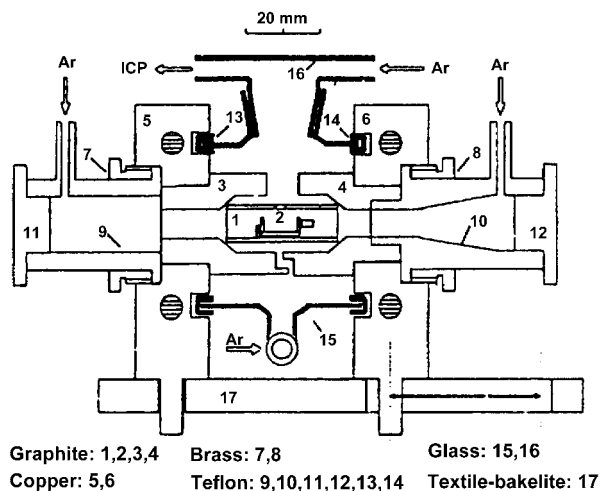
Mintabevivő egység:	Perisztaltikus pumpával ellátott pneumatikus porlasztó
Atomizáló/gerjesztő tér:	Ar plazma
Fényfelbontó egység:	1 db monokromátor, 4 db polikromátor
Detektor:	Fotoelektronsokszorozó
Rádiófrekvencia:	27,01 MHz
Kimenő teljesítmény:	1,56 kW
Plazmagáz áramlási sebesség:	1,6 l/min
Hűtőgáz áramlási sebesség:	15 l/min
Mintagáz áramlási sebesség:	0,6 l/min
Észlelési plazmamágnasság:	7 mm

Az ICP-AES készülék mérésekor használt elemek és ezek mért hullámhosszaik a 5. táblázatban vannak feltüntetve.

6. Táblázat: A mérések során alkalmazott elemek és azok hullámhosszai.

elem	λ [nm]	elem	λ [nm]
Ar	430,010	Li	670,784
Al	396,152	Mg	279,806
Ca	317,933	Mn	257,610
Cd	226,502	Na	589,592
Co	228,616	Pb	220,535
Cr	267,716	Rb	780,020
Cu	324,754	Sc	361,384
Fe	259,940	Si	250,690
K	766,490	V	311,071

2.2.2. Elektrotermikus párologtató egység (ETV)



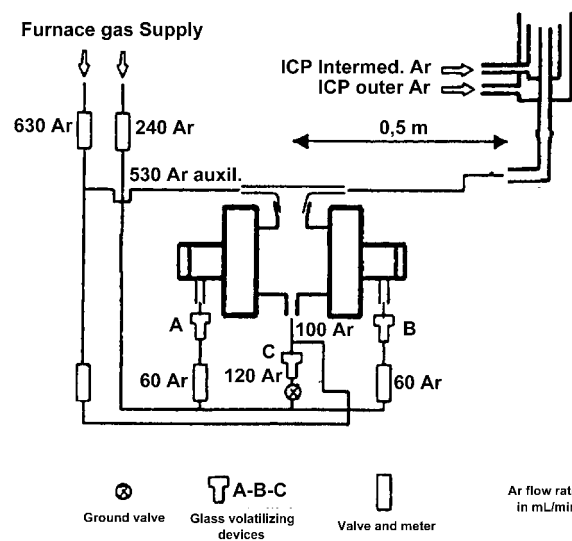
2. Ábra: Grafitkemence felépítése: Főbb alkatrészek: (1) grafitcső, (2) grafitcsónak, (3-4) grafitkónuszok, (5-6) vízhűtéses réztestek, (15) üveghenger, (16) becsiszolt üvegdugó

Az általunk használt ETV egységet Kántor Tibor tervezte és építette [16] (2. ábra). A kemence grafitelemekből (jobb- és baloldali kónuszok, grafitcső és grafitcsónak), vízhűtéses réz-testekből, üveghengerből (becsiszolt T-dugóval) és két szimmetrikus PTFE hengerből épül fel, mely utóbbiakat sárgaréz anyák szorítják a réztestekbe. Az üveghenger rugalmas PTFE gyűrűkkel csatlakozik a réztestek kör alakú vájzatába. A grafitcsónak a jobboldali PTFE dugó (O-gyűrűs rögzítés) eltávolítása után tolható be a grafitcsőbe speciálisan formált csipesz segítségével, a grafitcső belső pereme által határolt pontig. Az üveghenger T-dugójába jobbról belépő „segéd vivőargon” a legnagyobb sebességű (hideg) gázkomponens, mely a felfelé áramló „forró” mintagőzzel elegyedik.

A kemence felfűtése egy nagyteljesítményű, vezérelhető tápforrásról történt, amelyet ilyen kemencék felfűtéséhez készítettek a tanszéken. A vezérlő egységgel szabályozni lehetett 3 lépcsőben a felfűtési időt és hőmérsékletet. A pontos hőmérsékletek érdekében a vezérlő egység egy visszacsatoló résszel volt ellátva, ami a mi esetünkben nem működött, ezért minden mérés során az alkalmazott áram erősségét szabályoztuk és rögzítettük, ami egyenesen arányos a felmelegedés hőmérsékletével.

A kemence gázrendszere három különböző gázbevezetéssel van megoldva; a negyedik ugynevezett *segédgáz* pedig a T csiszolt dugón halad át. A gázáramoknak meghatározott szerepük van. A 3. ábrán látható a kemencét, és az ICP-AES-t összekötő gázrendszer rajza.

Az **A,B** gázáramok a *belső kemencegázok*, melyek a felfűtött grafit csövön keresztül haladnak, és közvetlenül érintkeznek a mintával. Ez a gázáram öblíti ki az elpárolgott mintát a kemencéből. A **C** jelű gáz a *köpenygáz*, amely a készülék külső részeiben lévő levegő kizárása miatt van. A távozó kemencegázok egy T csapnál hideg vivőgázzal találkoznak, ami az aeroszol stabilitása miatt szükséges. Valamennyi bevezetett gáz argon volt. A gázáramokat minden esetben túszelepekkel szabályoztuk és rotaméterekkel ellenőriztük.



3. Ábra: A grafitkemence és az ICP-t összekötő gázrendszer. Az egyes ágakban áramló argon sebessége cm^3/min egységben szerepel.

3. Az üveg elemösszetételére kidolgozott módszer ismertetése

3.1. Az üveg minta előkészítése:

Az üveg felületi szennyeződésének eltávolítása érdekében többszöri mosást alkalmaztunk. Először 10%-os etilalkoholban mostuk meg a mintát, majd kétszeresen ioncserélt vízben; mindkét mosás során 10 percen ultrahangos rázatással is gyorsítottuk az oldási folyamatokat. A mosás után szárítószekrényben 100°C-on megszáritottuk, majd a könnyű adagolás és az azonos szemcseméret érdekében dörzsmozsárban porítottuk. Az így nyert üveg szemcsemérete 65 μ alatti volt. Az előkészített üvegmintákat azonosító címkével ellátott műanyag edényekben tároltuk.

3.2. Az ETV egység felépítése

Az elpárolgatás, a *Kántor Tibor* által tervezett és készített ETV-sal történt [16] (1-2 ábra). Az elektromos árammal felfűtött grafit csőbe egy kisebb grafit csónakot helyeztünk, ami tartalmazta azt az üvegmintát, amelyből ~1mg-ot mértünk be. Hogy az üveg mátrixát megbontsuk és a párolgást elősegítsük, 10 μ l 36%-os HF-ot adagoltunk hozzá automata pipettával. Belehelyztük az ETV készülékbe a csónakot és elindítottuk az előre beállított fűtési programot (6. táblázat).

6. Táblázat: Az ETV egység felfűtési programja.

program megnevezése	I [A]	T [°C]	t [s]
szárítás:	1.5	100-110	30
hamvasztás:	6	400-450	1
párolgatás:	26	2000-2100	100

A szárítás során a kis feleslegben adott HF elpárolgott, amit egy ETV és ICP közötti T csap beiktatásával külön elvezettünk, az elpárolgó felesleges HF-et pedig tömény NaOH oldatban elnyeltük.

A hamvasztási periódusra nincs szükségünk, mivel ezen a hőmérsékleten az üveg még nem bomlik el. A fűtést vezérlő egység konstrukciója azonban nem engedi meg, hogy a

hamvasztást kikapcsoljuk, ezért a készülék által megengedett legrövidebb felfűtési időt állítottuk be.

A párologtatási részt a lehető leghosszabbra állítottuk. A legtöbb elem már a párologtatás első harmadban eltávozik, de némelyik ezen a hőmérsékleten reakcióba lép a csónak anyagával, és csak késleltetve távozik (*memória hatás*). A hosszú felfűtési idő más szempontból is hasznos; így ugyanis nincs „tisztító felfűtésre” szükség, s ezzel időt takarítunk meg. Minden mintával több párhuzamos mérést végeztünk a statisztikai számítások, illetve a módszer pontossága érdekében. A párhuzamos mérések előtt mindig megmértük a vakot is, amivel korrigáltuk a kapott értékeinket.

Erre azért volt szükség, mert az ETV készülék külső borítása üvegből van. A feleslegben adott HF a beszárítás és elpárolgás során érintkezhet vele, és megmarva azt, nem a mintából származó elemek is bekerülnek az ICP-be. Ez hibát eredményezhetne, de mivel a készülék geometriája és az adagolt HF is állandó, az ebből eredő hiba konstans érték, amit a minta által kapott jelekből levontunk.

A 8. táblázatban található az alkalmazott gázsebességek, melyeket mérésekkel optimalizáltunk.

7. Táblázat: Az ETV egységben alkalmazott gázsebességek.

gázáramok megnevezése	gázsebesség [l/min]
belső kemencegáz	0,3
külső kemencegáz	0,2
vivő segédgáz	0,3

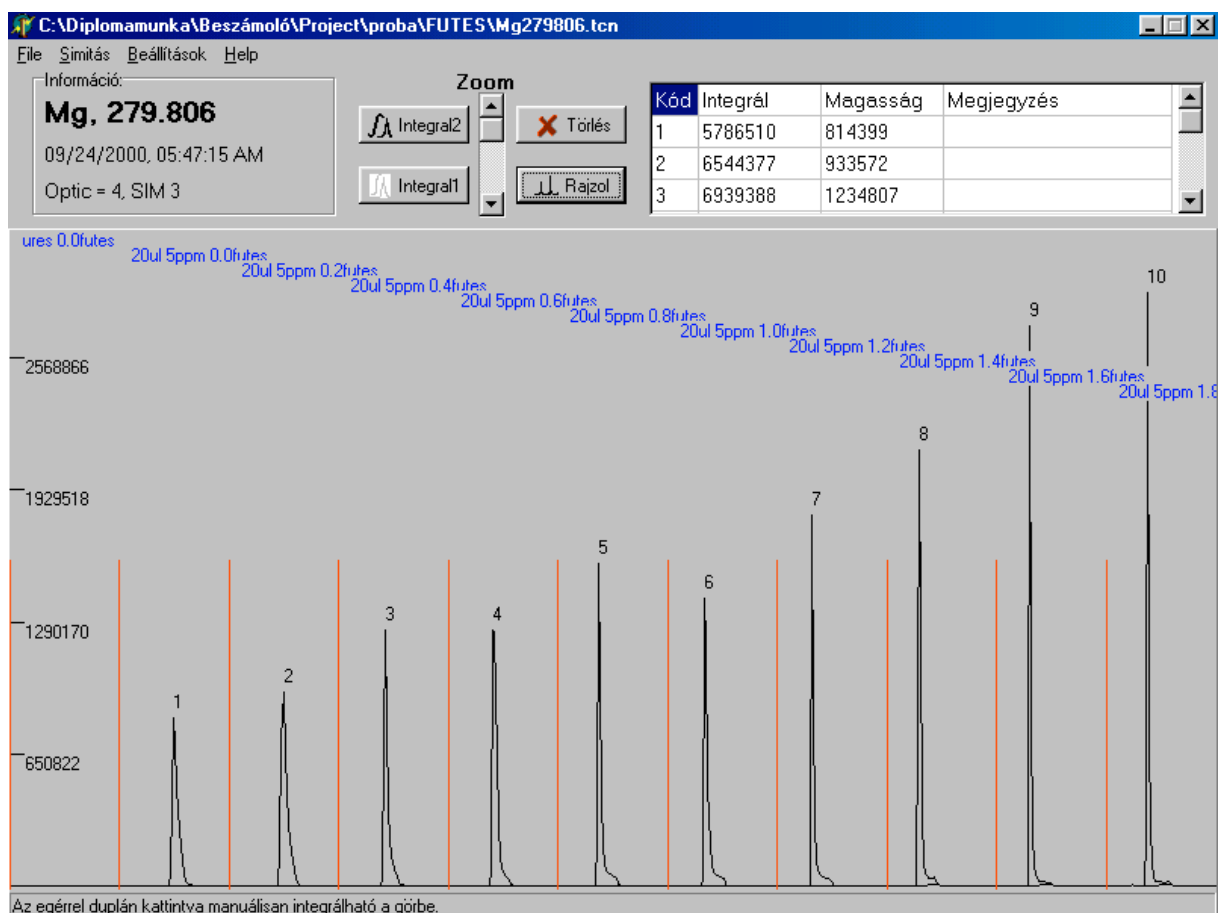
Az ICP-AES használata

Az ICP/AES készülékbe, az elpárolgott mintát tartalmazó mintagáz az ETV egységből érkezik, ezért egy T csapot szereltünk be a porlasztókamra és az égő közzé, amin keresztül közvetlenül a plazmába jut a minta. Az ICP készülék paramétereit nem változtattuk meg, ugyanazok mint az oldatok mintabevitelénél. Mivel a mérés során az üvegminta megsemmisül (elpárolog), ezért a készülék által egyszerre mérhető valamennyi elemet mértük mindig. Azokat az elemeket, amelyek nem adtak jelet, később kihagytuk a számolásból, és kiértékelésből. Az ICP készülék a kimeneti mérési eredményeit PC-n jeleníti meg.

Mivel a mérés során az elemek koncentrációja az időben változik, minden elemnél egy úgynevezett időbeni szkennelést (*tranziens*) végeztünk, aminek az eredményeként pontokból álló görbét kaptunk. A készülék 0,5 másodpercenként vett egy mérési pontot. Az így kialakuló görbék az adott elem jelenél csúcsot adnak, amelyek igen gyakran ellaposodó, elnyúló formájúak voltak, néhol pedig több csúcs is megjelent. Az adott elem koncentrációja arányos a kapott jel alatti területtel; az ellaposodó csúcsok miatt a csúcsmagasságból való számolás nem alkalmazható.

3.3. A tranziens jelek feldolgozása

A készülékhez adott gyári szoftver a tranziens jeleket képes rögzíteni, de ezek kiértékelésére már nem alkalmas. Az általam kifejlesztett új szoftver megkönnyítette a kiértékelést, és a pontosságon is javított (4. ábra).



4. Ábra: A tranziens jelek feldolgozására írt integráló szoftver.

A szoftver 32 bites Windows operációs rendszer alatt fut. Az ICP/AES által elmentett jeleket olvassa be és jeleníti meg egy speciális adatfájlból. A program kétféle automatikus integrálást tud elvégezni.

Az egyik esetben minden mérésben megkeresi a legnagyobb csúcspot, és az ehhez tartozó alapvonalat, majd kiintegrálja azt. A másik esetben nem veszi figyelembe a méréshatárokat, csak csúcspotokat keres és ezeket integrálja ki; azokat a csúcspotokat integrálja ki, amelyek magassága meghaladja az alapvonal szórásának az ötszörösét. Lehetőség van manuális integrálásra is, ha a programmal számolt értékek nem megfelelőek. Ekkor nekünk kell kijelölni a csúcs két szélső értékét.

A program minden csúcs integrálásánál kiszámolja a csúcsterületet és a csúcsmagasságot, amikhez egy azonosító számot rendel. Ezeket az adatokat egy táblázatba helyezi át, melynek van egy megjegyzés rovata is, amit mi is szerkeszthetünk. Lehetőség van az így elkészített táblázat elmentésére a fájlba, és a későbbiekben ezeket táblázatkezelővel (EXCEL) is könnyedén be lehet olvasni és feldolgozni, ábrázolni az adatokat.

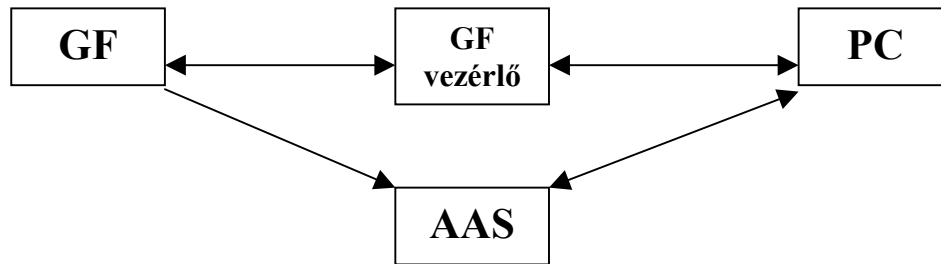
A tranziens görbén egy külön kapcsolóval 5 pontos mozgóátlagos simítást lehet elvégezni, majd kiértékelni. Kinyomtathatjuk a tranziens jeleket az elkészített táblázattal együtt, így a jegyzőkönyvekbe az eredményeket közvetlenül is beragaszthatjuk.

A tranziens jeleket a programmal kép formátumba is el lehet menteni, így bármely dokumentumba könnyedén beilleszthetők.

4. Konstruktív fejlesztések

4.1. A SCINO típusú grafitkemencés AAS készülék

A tanszéken egy Scino típusú grafitkemencés AAS készülék található, amely fő 4 részből áll (4. ábra).



5. Ábra: A SCINO típusú GFAAS készülék részei:

Az eredeti készülékben különálló egységként szereplő grafitkemencéből egy ETV egységet szerettünk volna építeni, ezért azt nekünk megfelelően alakítottuk át (6. ábra).

Az átalakítás során több feladat is adódott:

- **Tömítés**

Az összes elpárolgó mintát veszteség nélkül be kell juttatni az ICP-be, ezért azt gázzáróvá alakítva szilikon-kaucsukkal a réseket eltömítettük.

- **Üvegphár**

Mivel a kemence felső része nyitott volt, egy üvegphár tervezésével gázzáróvá tettük a készüléket. A kialakítása kúpos, és a kúp végén egy elvezető nyílás van. Az üvegphár és a kemence közötti gázzárást szilikon csapzsírral oldottuk meg, és a poharat kétoldali rugókkal szorítottuk a kemencére. A próbák során ez a megoldás bizonyult a legmegfelelőbbnek. Az üvegphárnak köszönhetően a felfűtést szemmel is követhetővé vált megfelelő védőszemüveg használatával.

- **Gázsebesség**

A kemence vezérlő egysége a gázsebességet méri folyamatosan, és csak bizonyos értékek között fűti fel a platformot. Kis gázsebesség esetén védi a készüléket és letiltja a felfűtést.

Az ICP-hoz igazítottuk a gázsebességet, ezért kisebb szerkezeti átalakítást végeztünk rajta.

A készülék előnyei számunkra:

- **Egyszerű gázáram**

Csak egy vezérelt bemenő argon gázáramot alkalmazunk, ami alulról a platformot megkerüli, és felül távozik.

- **Programozott idő**

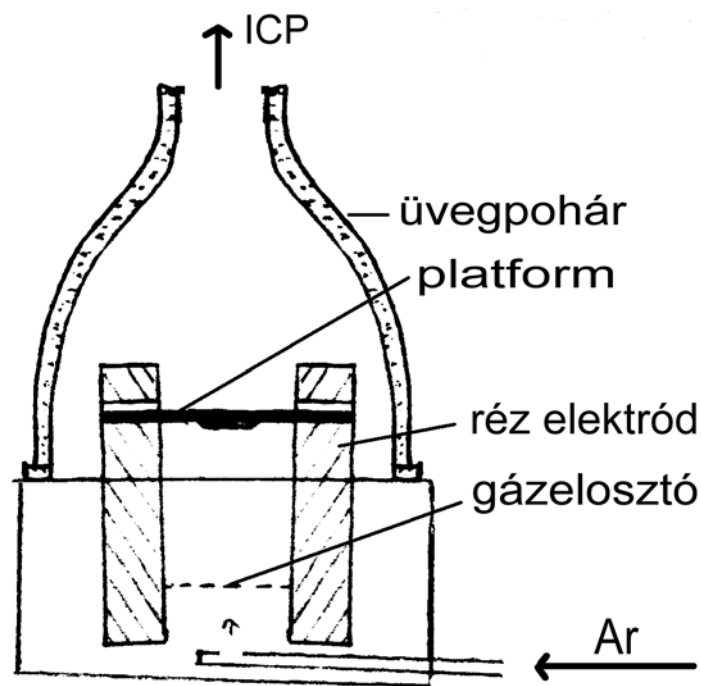
A PC vezérlésnek köszönhetően a felfűtési idők és rampok szoftveresen könnyen állíthatók és ellenőrizhetőek.

- **Programozott hőmérséklet**

A PC méri a gyári speciális platform ellenállását felfűtés közben, és visszacsatolva szabályozza a hőmérsékletét.

- **Pillanatszerű felfűtés**

A felfűtéshez szükséges áramot kondenzátorok tárolják, így lehetőség nyílik arra, hogy hirtelen, pillanatszerűen akár 0,1s alatt 2500°C-ra felfűtsük a kemencét. Ez igen jelentős hőszökkenést ad a mintának.

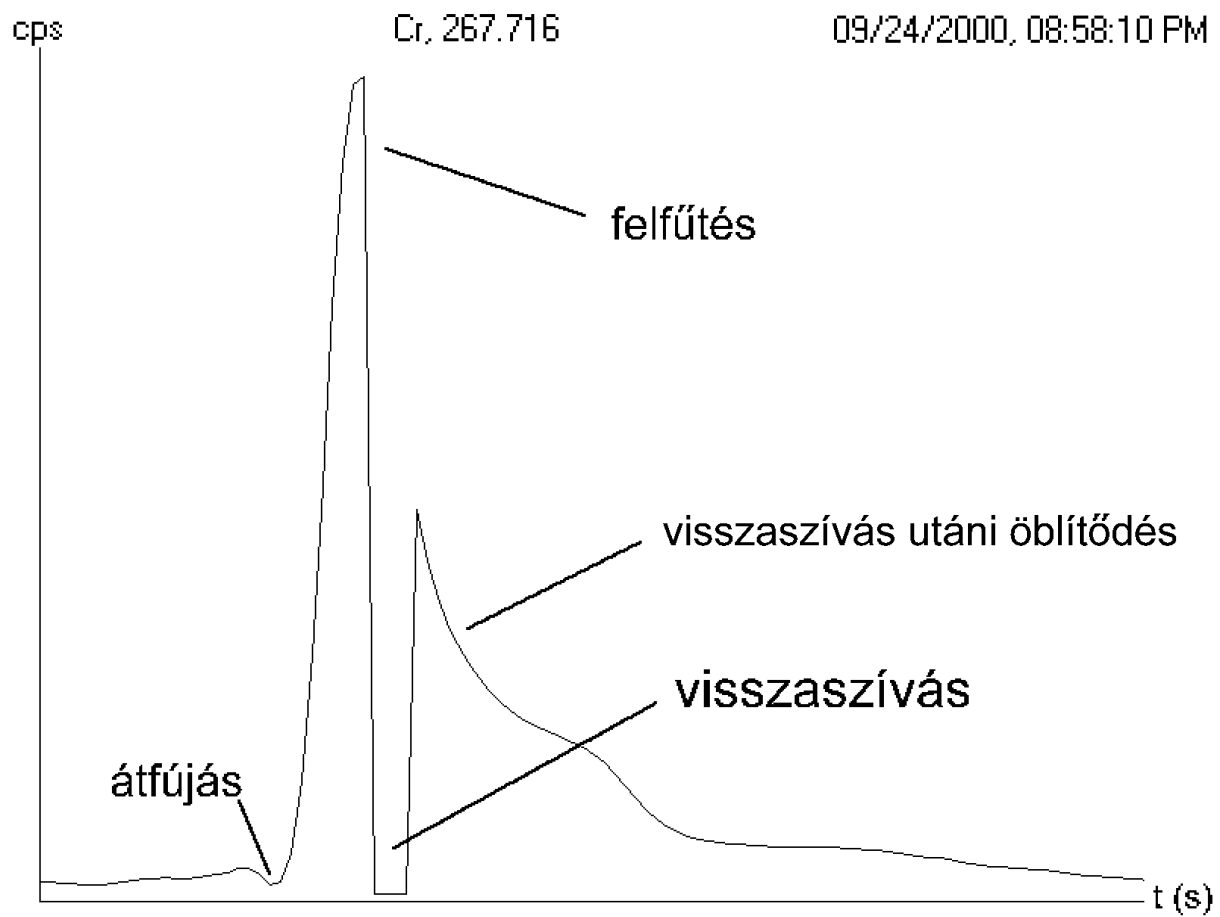


6. Ábra: Az átalakított GF rajza.

Az így átalakított GF-AAS készüléket próbáknak vetettük alá; megvizsgáltuk, hogy mennyire alkalmas üvegek elpárologtatására. A felfűtésre szolgáló platform egy speciális kiképzésű grafit csónak.

A pillanatszerű felfűtés nem hozta meg a várt eredményt. Az üveg mivel rossz hővezető, csak késleltetve melegedett fel. Ráadásul a készülék a kondenzátoros áramellátás miatt csak 2-3 másodpercig képes tartani a 2500°C-ot, s ez kevésnek bizonyult. Az üveg minden esetben visszamaradt a platformban egy üvegyöngy formában, s csak egy kisebb része párolgott el. A másik gondot a 3 dl-es holtterefogat jelentette. A záró üvegpohár méretét nem készíthettük kisebbre, mert a kiálló elektródák ezt nem tették lehetővé. A hirtelen felfűtés miatt és a kis gázvezető nyílás miatt akár 1 bárról 10 bárra is felmehet ideiglenesen a nyomás a felmelegedett és kiterjedt argon gáz miatt. Ekkor a gázsebesség többszörösére nő és a vizsgálandó elemeket nem tudjuk megmérni, mert azok gerjedés nélkül jutnak át a plazmán. A felfűtés végén a lehülő gáz összehúzódva visszaszívást eredményez. A 7. ábrán egy felfűtés tranziens jelét láthatjuk. A felfűtés során a jel először lecsökken az átfújás miatt, majd megjelenik csúcs formájában. A fűtési program végén az analitikai jel a lehülő gáz visszaszívó hatása miatt lecsökken. A kiegyenlített hőmérséklet után az ETV-ben felgyülemllett mintaaeroszol beöblítődik a plazmába.

Kísérleteket végeztünk annak érdekében, hogy, az elpárolgott gázokat felfogjuk, majd később bevezessük az ICP-ba. Mindezt hígulás nélkül nem tudtuk megvalósítani. A visszaszívás miatt egy T csapot iktattunk az ETV és ICP közzé, és segéd argont áramoltattunk be rajta. Ez az átfújáson nem segített, de a visszaszívást kompenzálni tudta. Mivel az üveget teljes mennyiségben nem lehetett elpárologtatni a készülékkel, és a nagy holtterefogat miatt is problémák merültek fel, ezt a készüléket a továbbiakban félretettük, és más megoldást kerestünk.



7. Ábra: A SCINO készülék GF-vel felvett tranziens jel magyarázata.

4.2. Közvetlen szilárd mintabevitel az ICP-be (égő átalakítás).

Az üveg elpárolgatáshoz nagy hőmennyiségre van szükség. Az ETV egységekben elérhető legmagasabb hőmérsékletet is felülmúlja a plazma hőmérséklete. Megpróbáltuk a plazmát előállító égőt úgy átalakítani, hogy abba szilárd mintát is be tudjunk juttatni. A tanszéken *Dombóvári János* végzett hasonló kísérleteket (*szóbeli közlemény*), mely során hajmintákat jutattott be a plazmába szilárd formában. Az általa fejlesztett égőt alakítottuk át, mert ez a megoldás több előnyt is jelentett számunkra:

- a nagy hőmennyiség miatt az üveg biztosan elpárolog
- nincs szükség külön ETV készülékre
- nagy $T \sim 8000 \text{ °C}$
- 100 % mintabejuttatási hatások

Az egyik nagy hátránya az ilyen közvetlen minta bejuttatásnak az, hogy a plazma szerves anyagokra nagyon érzékeny, ezért csak kevés anyag vizsgálatára nyílik mód. Szerencsénkre az üveg mentes minden szerves anyagtól, és mivel hevítésre gázok sem távoznak el belőle, nem fűvódik fel.

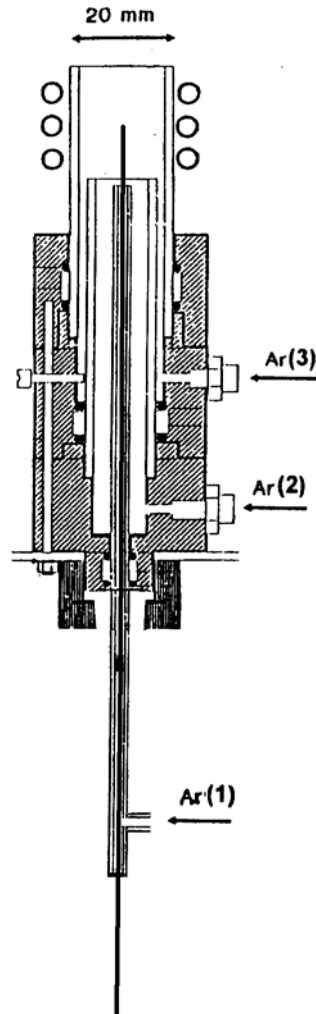
A plazmába történő bejuttatás megoldása volt a legnehezebb feladat. Ehhez egy saját készítésű szétszedhető égőt használtunk (*8. ábra*). Az égő csak abban különbözött a gyáritól, hogy a középső kvarccső állítható magasságú volt, amibe egy 1 mm átmérőjű vékony grafit szálát helyeztünk el. Ebbe a grafit szálba egy hornyot készítettünk és ebbe helyeztük el a mintát. Így az üvegmintát a plazma közepébe szilárdan tudtuk bejuttatni.

A mérés kezdetekor a grafit szálát a plazmába toltuk, s ezt a benne lévő mintával együtt egy dugattyú segítségével mozgattuk, miközben alulról argon gáz áramlott a megfelelő hűtés érdekében.

Azért grafitot választottunk a mintabejuttatás anyagának, mert oxigénmentes közegben még ilyen magas hőmérsékleten is elhanyagolható volt az erodálódása. Többórás mérés során sem változott a grafit szál geometriája. Meg kell jegyezni, hogy a grafit jó vezetőképességéből több hátrány is adódott:

1. Megváltoztatja a plazma ionegyensúlyát és stabilitását, valamint hőmérsékletét. Mindezen változásokat még kompenzálni lehetett a készülékkel; nagyobb energiát adva a tekercsre és nagyobb sebességű hűtőgázt adagolva a plazma stabilis marad.

2. A grafit szál a jó hővezetése miatt nagyon átmelegszik, és még a plazmától távol is több száz °C fokra melegszik. Ezért a szál mentén alulról argon gázt áramoltattunk.
3. A grafit elektromos vezetőképessége miatt az érintésvédelemre külön gondot kellett fordítani.



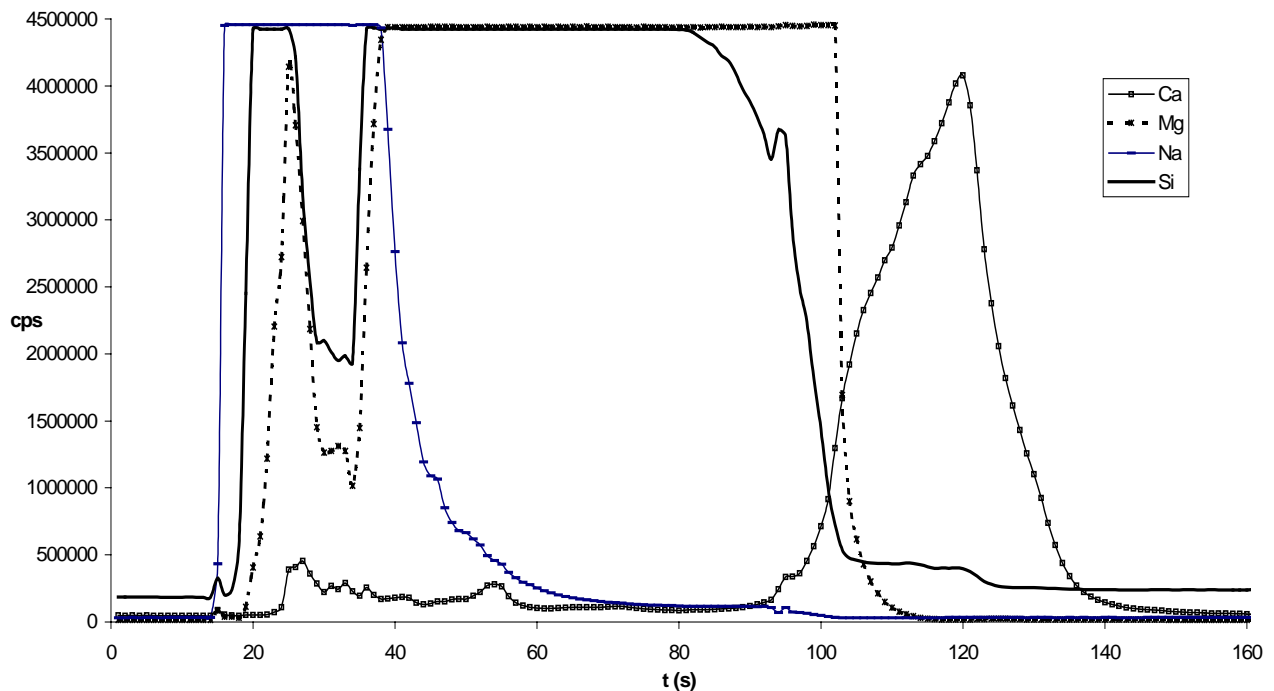
8. Ábra: Az ICP/AES égő átalakítás után. Középen található a grafit szál.

A grafit szál hőmérséklet szabályozása:

A plazma hőmérséklete adott, ám a grafit szál hőmérsékletét két paraméter megváltoztatásával szabályozni tudtuk. Egyrészt a grafit szál magasságát a plazmában fel-le mozgatással a megfelelő helyzetbe állítottuk, másrészt a szál mellett adagolt gáz sebessége ~1 l/min volt. Ha kisebb gázáramot alkalmaztunk, akkor a minta magasabb hőmérsékletűre melegedett fel, ha csökkentettük a gáz sebességét, akkor visszahűlt.

Mivel ilyen elrendezésnél a mérés ideje nincs korlátozva, ezért mindig elpárologtattuk az összes üveget, amelyet úgy vizsgáltunk, hogy a szilícium vonalát is mértük. Az analitikai jelekből következtetni lehetett a minta párolgásának a sebességére és a hőmérsékletre.

A beállított hőmérséklettől függően 10-300 másodperc közötti tartományban tudtuk változtatni az elpárologtatás teljes idejét. Így a párolgás során lejátszódó folyamatokról is fontos információkat nyertünk, amelyeket megpróbáltunk értelmezni, és felhasználni a további fejlesztések alatt.

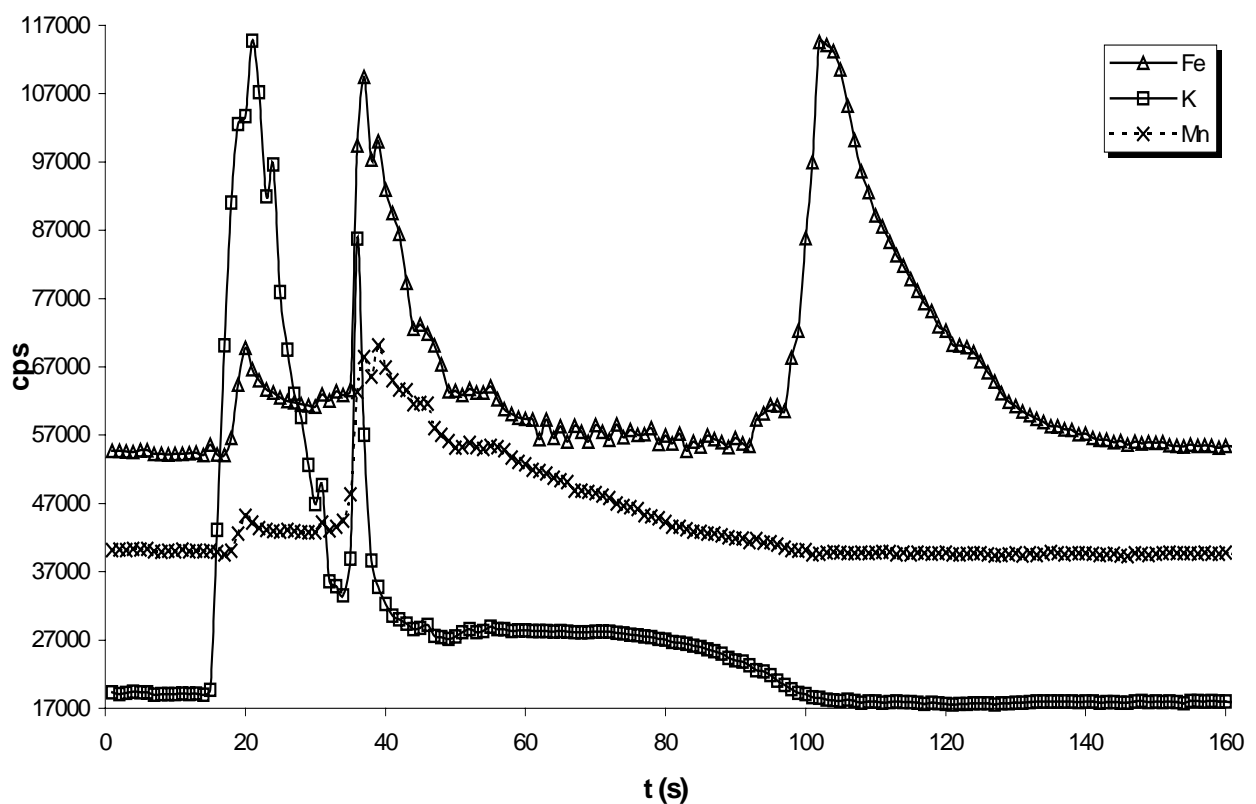


9. Ábra: Az üveg párolgásakor mért tranziens jelek Ca, Mg, Na, Si elemeknél.

A 9-10. ábra tartalmazza egy üveg elpárologtatásakor rögzített tranziens jeleket. A 9. ábra az 1% fölötti elemeket mutatja, míg a 10. ábra az ez alatti elemeket ábrázolja. Az 1% fölötti elemeknek több szerepük is lehet a párolgás során. Először mint mátrix anyagok nagyban befolyásolják az olvadáspontot, másrészt párolgás után vivő anyagként szolgálhatnak, harmadrészt reakcióba léphetnek különböző anyagokkal, és a lejátszódó reakció hőszínezete befolyásolhatja a rendszert.

A melegítés hatására legelőször a Na jelenik meg, melynek nagy része el is távozik a mérés elején. Ha nem teljesen párologtattuk el az üvegeket, akkor a visszamaradó üveg Na-ra

nézve nagyon elszegényedett. Ezután a szilíciummal a legtöbb elem elkezd párologni. A grafikonon fellelhető dupla csúcsokat a szilárd üveg minta különböző szemcsemérete magyarázza. A kisebb méretű szemcséket a plazmába bekerüléskor az ott lévő nagy gázáram magával ragadja, így azok bejutnak a plazmába, még mielőtt elpárologtak volna. Ezek a szemcsék a plazmában olvadnak meg és gerjesztődnek, ha van rá idejük. Ezek okozzák a mérés elején a jelet, ami legtöbbször hamar meg is szűnik. Majd a még visszamaradt üveg párolgása miatt a következő csúcs is megjelenik. A párolgásból származó jelek a legtöbb elemnél egyszerre jelennek meg.



10. Ábra: Az üveg párolgásakor mért tranziens jelek Fe, K és Mn esetén.

Érdekes a Ca elem viselkedése. Ez az elem a felfűtés elején alig ad jelet, mintha az üveg nem is tartalmazná. Ám akkor távozik el a rendszerből, amikor a Si mennyisége majdnem teljesen elpárologott. A Ca elem vegyületei általában illékonyabbak, mint a Si vegyületei, de mi nem ezt tapasztaltuk. Valószínűleg olyan reakció játszódik le ezen a nagy hőmérsékleten,

amely során a Si gátolja a Ca párolgását. A Ca késleltetett megjelenése nagyon jól reprezentálja a rendszer bonyolultságát. A Ca-hoz hasonlóan viselkedik a Fe is.

Számunkra levonható az a következtetés, hogy a kovasav mátrix igen erős és összetett, ezért a további vizsgálataink során teljesen el kell párologtatnunk az üveg mennyiségét, vagy meg kell bontani a szerkezetüket a könnyebb párolgás érdekében, különben egyes elemeket nem tudunk megmérni, és elvi hibát követnénk el.

A mintabevittel járó problémák:

A módszer egyik hátránya abból adódik, hogy minden minta bejuttatása előtt le kell állítani a plazmát, mert levegőt szívhat be. Csak úgy lehet a grafit szál végére rátenni a mintát, ha kihúzzuk az égőből. Ekkor azonban levegőt szív be, a plazma instabillá válik, és magától kialszik.

Ennél is nagyobb probléma, hogy a grafit szál mentén 1 l/min sebességű gáz áramlik, míg a plazmában kb. 15 l/min a hűtőgáz sebessége. Ezért ha bedugtuk a plazmába a grafit szálra rajta a mintával, a legtöbb esetben a hirtelen megnövekvő gáz sebessége lefújta a mintát. A plazma gázsebessége és a grafit szál hűtőgáz sebessége is adott. Mélyebb horony készítésével próbáltuk a lefújást megakadályozni, de nem jártunk sikerrel.

Másik megoldásként megfelelő ragasztóanyagot kerestünk, amivel az üvegszemcsét a grafit szálra lehetne rögzíteni, de a plazma miatt szerves anyagú ragasztó nem jöhetett számításba. Olyan ragasztóanyagot, ami szerves vegyületektől mentes, és nagy tisztaságú, mindemellett a melegítés hatására nincs jelentős gázképződés, nem találtunk.

A módszer értékelése:

A módszernek nagyon sok előnye van. A legnagyobb az, hogy nincs szükség más készülékre, és az alkalmazott hőmérséklet is igen magas lehet, mindemellett a párologtatás ideje nincs korlátozva.

Amiért mégis alkalmatlannak találtuk az üveg mérésére ezt a készüléket az az, hogy a minta bejuttatását a plazmába technikailag nem tudtuk megoldani. Minden mérés előtt ki kellett kapcsolni a plazmát, és a mintát nem tudtuk kellően rögzíteni a mintatartón. A szilárd minta bejuttatása során a könnyebb részek nem elpárologtak, hanem azokat a gázáram magával ragadta, és átfújta a plazmán.

4.3. Az ETV készülék

A tanszéken található egy *Kántor Tibor* által tervezett ETV. Ezt az ICP/AES készülékhez kapcsoltuk és megvizsgáltuk, hogy alkalmas-e üveg meghatározására [16].

A kemence az *2. ábrán* látható részletesen. A gázellátása több független segédgázzal van megoldva. Ezek kapcsolódása az ICP/AES készülékhez a *3. ábrán* található.

Mérések:

Az ETV készülék számunkra előnyös tulajdonsága az volt, hogy 100 s idejű felfűtést is el tudunk vele érni 2000°C-on. A három különböző gázbevezetésnek köszönhetően a készülék nagyfokú gázszabályozhatóságot engedett meg.

Az ETV egységet egy erre a célra készített nagy kapacitású áramellátó egység táplálta. A készülék tartalmazta a gázvezérlő részt, a fűtési idő- és a hőmérséklet szabályozást is. Sajnálatos módon a hőmérsékletszabályozó részt ki kellett kapcsolnunk, mert a grafitcső hőmérsékletét mérő visszacsatoló rész nem állt rendelkezésünkre, ezért a grafit felfűtését egy kapcsolón és ellenőrző mutatón keresztül a ráadott áramerősséggel szabályoztuk, így a cső hőmérséklete állandóan ingadozott. Minden felfűtés után a grafit cső valamelyest vékonyodott, korrodeált. Elviekben az inert argon gázáram miatt a grafitnak nem kéne vékonyodnia, de a benne lévő üvegmintából származó oxigénnel a felfűtés során érintkezik. Mivel a mi esetünkben a grafit mindig azonos áramerősséget kap, és az átmérővel fordítottan arányos az ellenállás, ezért egyre magasabb hőmérsékletre melegedett fel a felfűtések során. Ennek nincs negatív hatása a mérésekre; csak a kapott jel alakja változik, az integrálja nem.

A készülék optimalizálása:

4.3.1. A gázsebesség

A párologtatás során argon gázt alkalmazunk több okból is. Az egyik az, hogy a plazma argon gáztípusú. A másik ok az, hogy a felhevített grafit csak akkor nem párolog és ég el, ha olyan öblítőgáz veszi körül, amely még ezen a hőmérsékleten (~2000°C) nem reagál vele. A felfűtés során elpárolgó anyagok pedig ha hideg gázzal találkoznak, akkor ez elősegíti az aeroszol képződést. A keletkező aeroszol közvetlenül az ICP-ba jut, ezért fontos a gázsebesség optimális beállítása.

Nagy gázsebességnél a plazmacsatorna nagyon kinyílik, és nagyon gyorsan áthalad a plazmán, nem marad ideje gerjesztődni. Mindemellett a felfűtés alatt a grafit csónakot is visszahúti kis mértékben.

Kis gázsebesség esetén az elpárolgó minta nem jut el a plazmáig, lecsapódik a hidegebb felületekre, mint összekötő vezeték vagy hűtött réztest az ETV-ben. Előfordulhat az is, hogy a kis gázáram miatt a keletkező aeroszol megreked, és csak lassú öblítéssel kerül be az ICP-be, széles, elnyúlt jeleket képezve.

A gázsebességek hatását az analitikai jelekre már többen vizsgálták előttünk, ismertük az irodalom által ajánlott értéket, ami 0,8 l/min volt, ezt mi is ellenőriztük. Készítettünk egy ismert koncentrációjú oldatot több elemre nézve és különböző gázáramokkal méréseket végeztünk azonos körülmények között. A legtöbb elemre maximum görbét kaptunk, és az optimális gázsebesség korrelált az irodalmi adattal.

Mivel a készülékben három független gázáram is van, ezért ezek arányát is vizsgáltuk (8. táblázat).

8. Táblázat: Az ETV-ben alkalmazott gázsebességek.

gázáramok	v [l/min]
belső kemencegáz	0,3
külső kemencegáz	0,2
vivőgáz	0,3

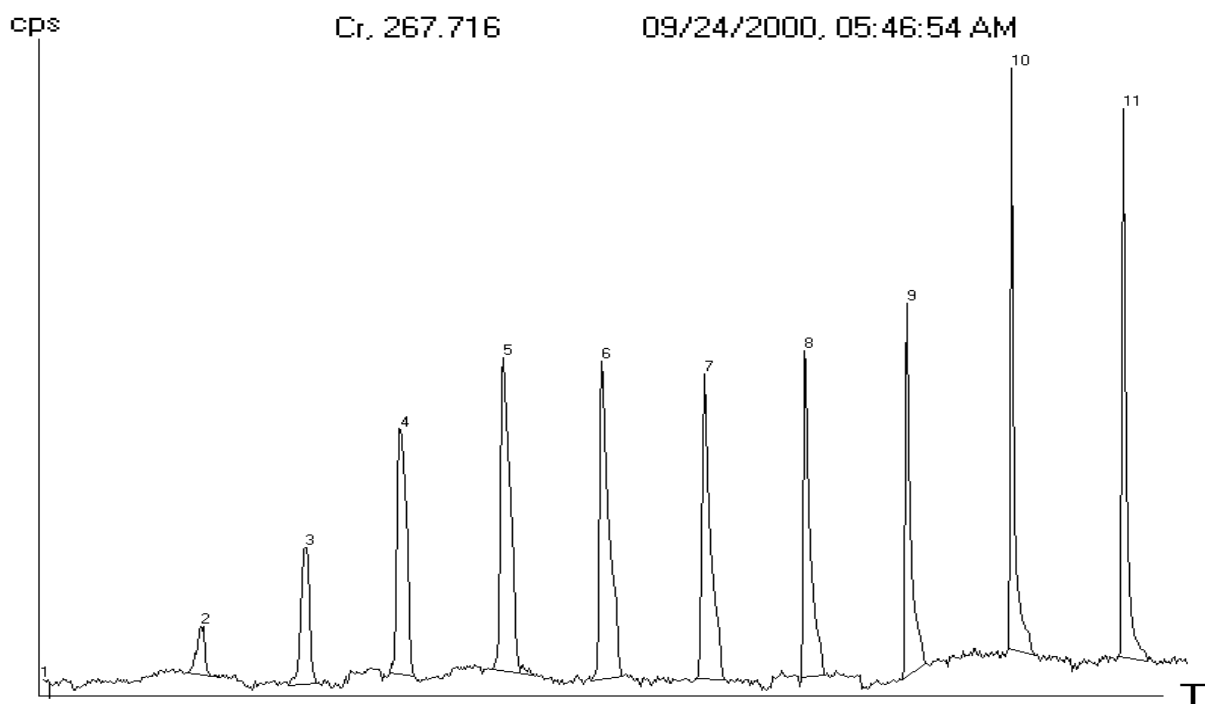
4.3.2. A hőmérséklet

Az ETV egység hőmérséklet szabályozása a felfűtő áram áramerősségén alapult. Ezt az áramerősséget tudtuk szabályozni. Mivel minden felfűtés során a grafit cső vékonyodott a lassú kopás miatt és a grafit ellenállása fordítottan arányos az átmérővel, a cső hőmérséklete egyre nagyobb lett.

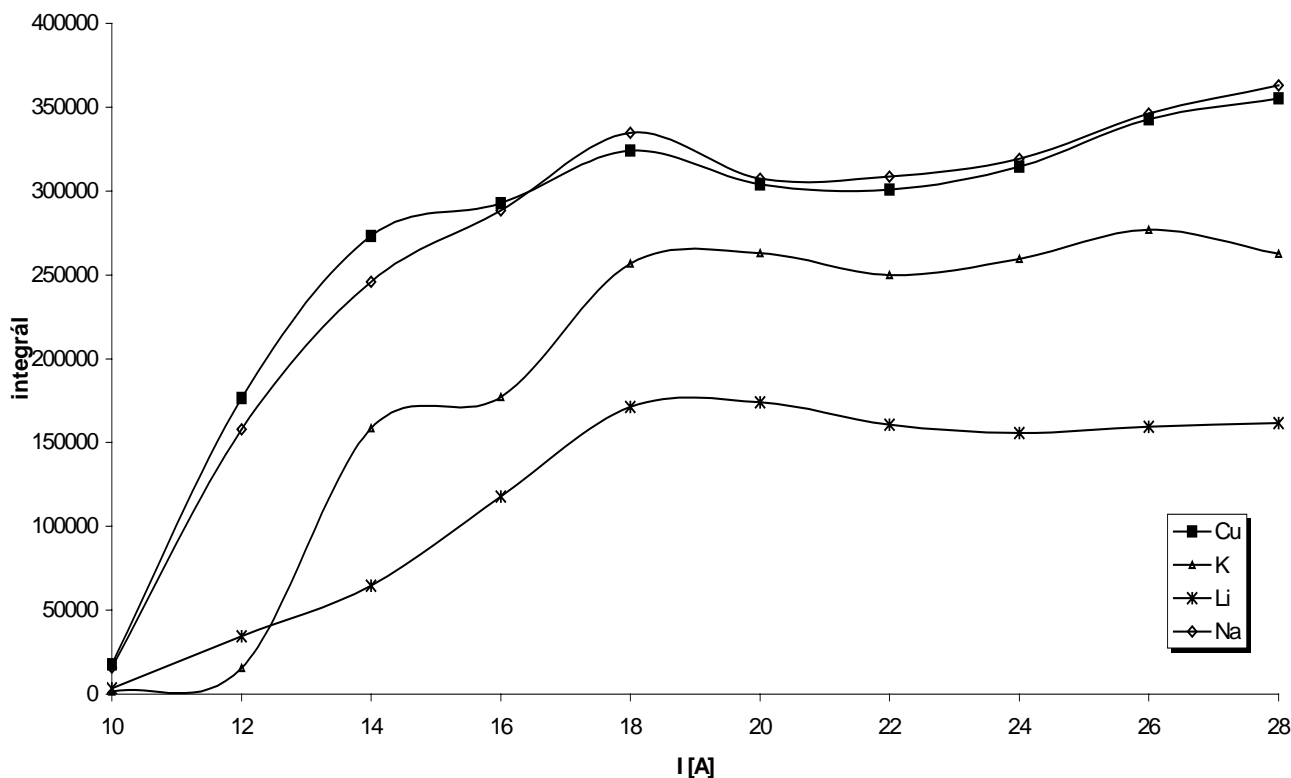
A kísérletek során készítettünk egy olyan mérőoldatot, mely több ismert koncentrációjú elemet is tartalmazott. Az ETV-t egy kisebb hőmérsékletről egyre magasabbra fűtöttük fel, s mértük az elemek jelét. Minden felfűtés azonos paraméterek között zajlott, csak a hőmérséklet változott. Az így kapott jeleket (11. ábra) kiintegráltuk, és ábrázoltuk az alkalmazott áramerősség függvényében. A kapott görbék telítési jellegűek (12. ábra). Megállapítottunk

egy küszöbértéket, ami felett nincs a jel integráljában számottevő különbség. Ennek az a magyarázata, hogy egy hőmérséklet felett az összes belemért mennyiség elpárolog, és semmi sem marad vissza a csónakban. A méréseink során felhasználva ezt a megállapítást, mindig e küszöbérték felett mértünk, és ha közben a mérések között nőtt is a hőmérséklet, az nem okozott hibát. Egyes elemeknél a hőmérséklet emelésével a kapott jelek élesebbek, túszerűbbek lettek, ami a könnyebb alapvonal meghatározás miatt csak könnyítette a csúcsok integrálását. Célszerű lenne minél magasabb hőmérsékletet elérni az ETV-vel, hogy gyorsabb legyen a párologás, de akkor a grafit cső nagyon rövid életű lenne, ezért kompromisszumot kell kötni. Egy új pirolizált grafit cső közel 150 felfűtést visel el.

A felfűtési hőmérsékletet három lépcsőben lehetett szabályozni (6. táblázat). Minden esetben az adott áramerősséggel szabályoztuk a felfűtést.



11. Ábra: Azonos mennyiségű minta növekvő felfűtéssel. (A mérésekhez multielemes oldatot használtunk: 20 μ l, 10ppm)



12. Ábra: Egyes elemek ábrázolása az áramerősség függvényében.

4.3.3. A felfűtési idő

Az ETV egység felfűtő rendszerét eredetileg AAS készülékekhez gyártották, ezért a felfűtés idejét és hőmérsékletét 3 lépcsőben lehetett változtatni.

A mérés során alkalmazott fűtési idők a 7. táblázatban találhatóak.

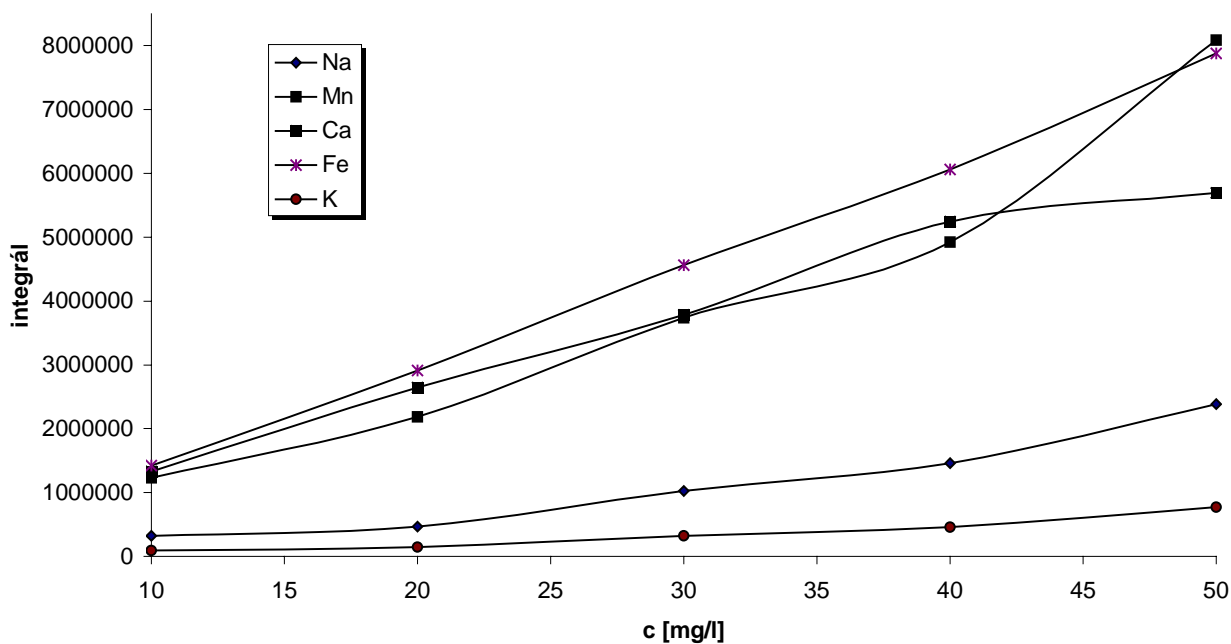
A *szárítás* során az oldószert pároljuk be, ekkor még vizsgálandó elem nem távozik. Ezt külön mérésekkel is igazoltuk. A *hamvasztás*nak az üvegminták esetén nincs jelentősége a viszonylagosan kis hőmérséklete miatt, ám mivel kihagyni nem lehetett a készülék konstrukciója miatt, a megengedett legkisebb értékre, 1 másodpercre állítottuk.

A *párologtatás* idejére a választható maximum értéket állítottuk (100 s). Valójában a minta kb. 50 másodperc alatt elpárolog, de a további felfűtést a tisztítás miatt alkalmaztuk. Bebizonyosodott, hogy ilyen felfűtési program esetén nincs szükség külön tisztítási felfűtésre, így lerövidíthetjük a mérések idejét lehetett, ezzel csökkentve a költségeket.

Vannak olyan elemek pl. Ca, Mg melyek nagyobb mennyiségben találhatóak az üvegben, s párolgásuk sem gyors, ezért lassan ürülnek ki az ETV-ből (*memória*hatás), s hosszú, elnyúlt jelet adnak. Ha nem megfelelően hosszú a mérési idő, akkor előfordulhat, hogy a jel végét nem mérjük meg, lemarad a tranziens görbéről, ezért nem lesz pontos a mérésünk.

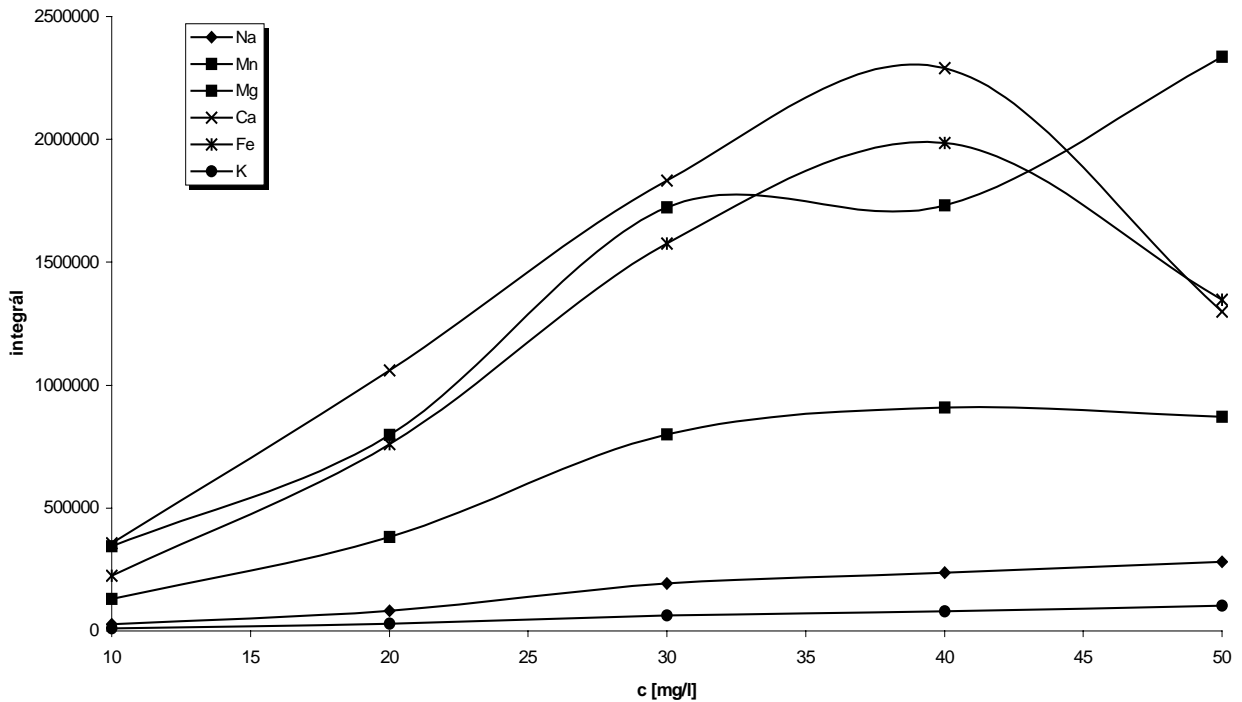
4.3.4. A módszer reprodukálhatóságának tanulmányozása.

Az ETV-ICP/AES kapcsolt rendszer reprodukálhatóságának ellenőrzése céljából kalibráló oldatokat készítettünk. A kalibráló oldatok több elemre nézve is azonos koncentrációjúak voltak. A felfűtések azonos körülmények között vizsgáltuk, csak az oldatok koncentrációja változott. A kapott elemek csúcsainak területét és magasságát is ábrázoltuk.



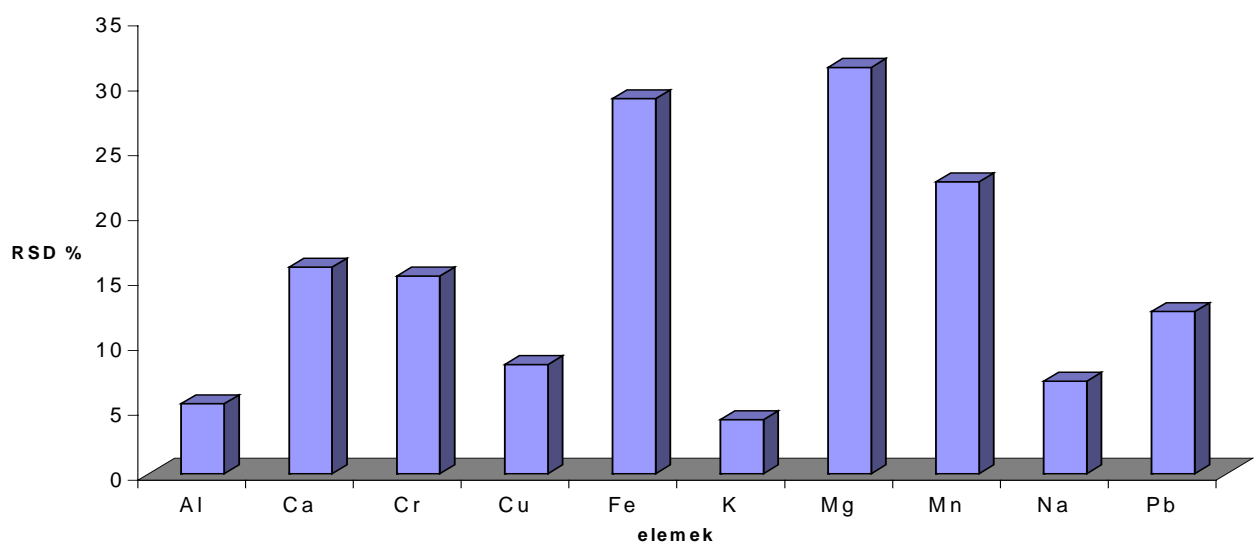
13. Ábra: Kalibráló görbék ábrázolása csúcsterület alapján.

A 13. és 14. ábráról leolvasható, hogy a csúcsterület alapján számolt kalibrációs görbe jobban közelíti az egyenest. A magasság alapján számolt görbe a nagyobb koncentrációknál elhajlik, ezért nagyobb koncentrációk esetén a tranziens csúcsok ellaposodnak, s a magasság kisebb lesz.



14. Ábra: Kalibráló görbék ábrázolása csúcsmagasság alapján.

Tíz párhuzamos mérést is végeztünk azonos körülmények között. A cél az volt, hogy megnézzük, mennyire szórnak az eredmények. A 15. ábrából kiderül, hogy mindegyik RSD% értéke 30 alatt van. Ha a kalibráló görbéből leolvassuk a hibát mg/l-ben, akkor a legnagyobb szórás esetén is csak 0,3 mg/l-nek adódott. Elmondható, hogy a készülékkel történő mérések reprodukálhatósága megfelelő.



15. Ábra: Az elemek csúcs alatti területének RSD %-os eredményei azonos körülmények között mérve.

5. Az üveg feltárásának módszerei és ezek vizsgálata

5.1. Bemérés és kalibráció

A vizsgálatok során a bemért minta mennyiségét optimalizáltuk. Megállapítottuk, hogy néhány elemet 1% fölött (Si, Na, Ca, Mg) tartalmaz az üveg, ám vannak olyan elemek, melyek bár nyomnyi mennyiségben fordulnak elő (Fe, Mn, Ti, Cu, Pb), informatív jellegűek lehetnek. Mivel a minta elpárologtatáskor megsemmisül, minden olyan elemet vizsgáltunk, amelyeket az ICP/AES készülék szimultán tud mérni.

Az ideális mennyiség ~ 1mg-nak adódott. E fölött a nagyobb mennyiségű elemek olyan nagy számú jelet adnak, hogy a fotóelektron sokszorozó nem képes azt feldolgozni. A kisebb mennyiségű elemeknél azonban nem mind ad jelet, vagy a kimutatási határ közelében van, ami nagy hibához vezethet, ezért ezeknek az elemeknek az adatait nagy óvatossággal kell kezelni.

Mivel a rendelkezésünkre álló analitikai mérleg csak tized milligramm pontosságú, a tömegmérést nem alkalmazhattunk (legalább 10% hibához vezetett volna), ezért megfelelő standardot kerestünk.

A Cd elem megfelelőnek bizonyult, mert az üvegben nem találtunk, s mindemellett jó érzékenységgel mérhető az ICP/AES-rel. A homogenitást nem sikerült ilyen kis mennyiségek esetén biztosan reprodukálhatóvá tenni, emiatt áttértünk belső standardra.

A belső standard egyik előnye, hogy mivel nem viszünk be idegen anyagot, nem szennyezzük el a mintát. Az elvárás az, hogy jól mérhető, és homogén legyen az eloszlása az adott mintán belül. Ezeknek a feltételeknek az üvegek eleget tesznek [13].

Több elemet is megvizsgáltunk, mint lehetséges belső standardot. Választásunk a mérések és számolások alapján a Na-ra esett: ez bizonyult a legjobb belső standardnak, itt volt a legkisebb szórása az eredményeknek egy sorozaton belül. A számolások során az adott mérésre kapott elemek jeleit osztottuk a Na elem jelével, így ehhez viszonyítottunk minden elemet.

5.2. Az üveg vizsgálata adalék anyagok nélkül

Vizsgálataink során kiderült, hogy az üvegmintát teljes egészében el kell párologtatni a pontos mérésekhez. A rendelkezésünkre álló ETV készülék nem képes ezt megvalósítani még 1mg mennyiségű üveg esetén sem. A felfűtési időnek a maximális 100 másodpercet

választottunk, de még ekkor is mindig maradt vissza üveg a csónakban. Ezek általában egy kis gömbbé olvadtak össze, melyeket könnyen el lehetett távolítani a csónakból.

Az üveg elpárolgatása érdekében valamilyen adalék anyagot kell adni a mintához, hogy elősegítsük a párolgást, vagy feloldjuk az üveget.

5.3. Nagy tisztaságú grafit por, mint vivóanyag alkalmazása

A szilárd üvegmintákat nagy tisztaságú grafitporral homogenizáltuk. A felfűtés során a finom grafit bekerült a gázáramba, ami nagy adszorpciós felülete miatt az elpárolgó mintákat képes megkötni, és így bejuttatja a plazmába. Másik előnye számunkra a jó hővezető képessége. Az üveg rossz hővezetése miatt a csónakban lévő minta késleltetve melegedett fel, s ennek javítására használtuk a grafitport. Hátránya viszont, hogy a plazma érzékeny a nagyobb mennyiségű szénporra.

A vizsgálatainkhoz több különböző arányú keveréket is készítettünk. A legjobbnak az 1/10 (üveg/grafit) arány bizonyult, de még így is csak ~10% hatásfok növekedést tudtunk elérni.

A legnagyobb gondot a homogenitás okozta. Szilárd anyagok homogenizálását nem tudtuk kvantitatíve megoldani. Együtt porítottuk, rázattuk géppel, a méréseink során mégis bebizonyosodott, hogy ~ 1mg mintavétel esetén nagy volt a szórása az összekeverés arányának, s ez befolyásolta a jel nagyságát.

5.4. Az alkáli ömlesztés

Nátrium-hidroxid (NaOH)

Az üvegipari eljárásokban gyakran alkáli ömlesztést alkalmaznak, hogy a lágyulási hőmérsékletét lecsökkentsék [11]. A gondolat az volt, hogy az ETV egységben megömlesztjük az üveget, megbontjuk a mátrixot, így az jobban el fog távozni.

A megvalósítás nagyon sok akadályba ütközött:

A szilárd NaOH nagyon higroszkópos, nem lehetett az üveggel elporítani, mert elfolyósodott, és kezelhetetlenné vált, ezért 30%-os oldat formájában adagoltuk automata pipettával a csónakba. A másik probléma a szennyezettség. Még az analitikai tiszta NaOH is tartalmazott alkáli fémeket olyan mennyiségben, ami összemérhető volt az üvegben lévővel.

Az egyik legjobban mérhető elemet, amelyet belső standardként választottunk, ezen okok miatt ki kellett zárunk. A külső Na bevitel miatt ezek után már nem lehet felhasználni a

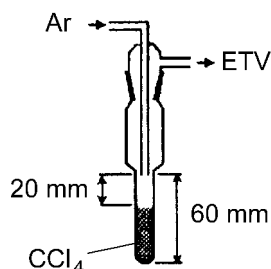
kiértékelésnél. A kísérleteink azt mutatták, hogy az ömlesztés valóban megtörtént a grafit csónakban. A kapott jelek megnövekedtek, de a mérési módszert sajnos nem tudtuk reprodukálni.

Nátrium-karbonát (Na_2CO_3)

A problémák hasonlóak voltak mint a NaOH esetében, csak itt még egy újabb is felmerült. Nevezetesen az, hogy felfűtés során CO_2 keletkezik bomlástermékként, ami a plazmára rossz hatással van.

5.5. Szén-tetraklorid (CCl_4)

Az irodalom megemlíti, hogy CCl_4 alkalmazása sok esetben előnyös lehet ETV-ben. Mivel a plazma érzékeny rá, ezért csak kis mennyiségben alkalmaztuk. *Belső kemence gázba* kellett adagolni, hogy a felfűtött mintával közvetlenül érintkezzen, ezért egy gáz buborékolatába öntöttünk CCl_4 -et (16 ábra), de csak annyit, hogy a keresztül áramló argon gáz nem buborékol át rajta. Így csak a magától elpárolgó anyag jutott be a kemencébe. Az argon közelítőleg 0,5(V/V)% CCl_4 tartalmazott.



16. Ábra: CCl_4 párologtatása argon atmoszférában, gázmosóval.

A felhevített kemencében a CCl_4 biztosan elemeire bomlik, ekkor C és Cl gyökök keletkeznek, amelyek igen reakcióképesek ezen a hőmérsékleten. Elképzeléseink szerint a Cl gyök megtámadja a megolvadt üveget, és SiCl_4 -ként eltávozik, valamint a benne található fém-oxidok is kloridként eltávoznak. Ez azért is valószínűbb, mert a fém-kloridok általában illékonyabbak mint az oxidok. A C gyök eközben pirolizálja a grafit csónakot, megnövelve annak élettartalmát, esetleg kiöblítődik a vivő gázokkal, ebben az esetben a nagy felületével vivő hatást fejtene ki.

Sajnos a kísérleteink nem ezt mutatták teljes mértékben. Az üveg mintának egy része továbbra is a kemencében maradt, nem párologott el. Megvizsgáltuk, hogy a SiO_2 reagál-e a kemencében a Cl -al. Mivel a SiCl_4 forrás pontja -14°C ezért egy deszolvatólő készüléket szereltünk az ETV és ICP közzé. A deszolvatólő készüléket -20°C -ra állítottuk, amivel azt értük el, hogy az Si oxid formában akadálytalanul áthalad rajta, de ha klorid formában megy, akkor lekondenzál, és nem jut be a plazmába. A méréseink azt mutatták, hogy CCl_4 mellett nem kaptunk Si jelet az üveg felfűtésekor, ellenben ha nem volt jelen, akkor mindig ki tudtuk mérni a Si -t. Ez azzal magyarázható, hogy amely SiO_2 már elpárologott, és bekerült a gázáramba, az biztosan reagál a CCl_4 -el és SiCl_4 -ként távozik, de az el nem párologóval nem reagál.

Mivel az üveg itt is visszamaradt a csónakba, nem alkalmas az üveg meghatározására.

5.6. Hidrogénfluoridos (HF) roncsolás

Az üveget oldatba vitelhez általában HF-dal szokták oldani. Az oldás elősegítése céljából H_2SO_4 -et és H_2O_2 -is adnak hozzá, majd zárt bombában nyomás alatt feltárlják az üveget.

Ez az eljárás időigényes, ezért megpróbáltuk az üveget közvetlenül az ETV-ben feltárni HF-dal. A csónakba belemért üveg mintára kis feleslegben adagoltuk a HF-ot. A HF a grafitcsónakot nem támadja meg. Hogy elkerüljük a HF plazmába való bejutását, egy kíméletes párologtatást is beprogramoztunk, ami 30 másodpercre $\sim 110^\circ\text{C}$ -on tartotta a grafit csónakot. Ezen a hőmérsékleten még gyorsabban lejátszódott az oldás, és a felesleges HF elpárologott. Egy T csapot építettünk be az ICP és ETV közzé. Amikor a beszárítás történt, akkor a HF nem a plazmába, hanem egy 30%-os NaOH tartalmú oldaton buborékolt át, hogy megkössük azt. A méréseink azt mutatták, hogy a felfűtés alatt valamennyi bemért üveg minta elpárologott. A kapott jelek több nagyságrenddel nagyobbak lettek, mint az eddigi méréseinknél, ami igen ígéretesnek tűnik.

Mivel az ETV egységünk külső burkolata üveg, számolnunk kellett az innen származó HF által okozott hibával. A bemért HF mennyisége mindig azonos volt: kis feleslegben volt csak adagolva, és a készülék geometriája is állandó, ezért az innen származó jelek közel állandóak voltak. Minden mérés sorozat előtt megmértük a vakot is, és ezzel korrigáltuk a kapott értékeinket. Egy adott üveg mintával mindig több párhuzamos mérést végeztünk.

A HF-os üveg előkészítés bizonyult a legmegfelelőbb módszernek. Minden bemért üveg elpárologott, és éles kiértékelhető jeleket kaptunk, ezért az előkészített különböző üveg mintákat a HF segítségével elemeztük ki.

6. A grafit mintatartó és az üveg kapcsolatának tanulmányozása

Az ETV grafitkemencék időszakosan 2000-2500°C hőmérsékletre és a minta közvetlen érintkezése a mintatartóval számos lehetőséget kínál a minta és a grafit mintatartó közötti reakció lejátszódására: karbidképződés, a grafit oxidációja, gázzárványok kialakulása, katalitikus folyamatok, interkaláció, az oldat migrációja a grafit belsejében stb. játszódhatnak le. Ezen folyamatok, amelyekkel különösen a grafitkemencés atomabszorpciós (GFAAS) irodalom foglalkozik, a vizsgálatok szerint mind az analitikai jel alakját és nagyságát, mind pedig a kemenceanyagok élettartalmát közvetlenül befolyásolják. A grafitkemencés technikák gyakorlatában leginkább alkalmazott pirolitikus bevonattal ellátott grafit (PCG: Pirolitically Coated Graphite) mintatartók illetve csövek ráadásul már új állapotukban is viszonylag gazdagon strukturált felülettel rendelkeznek, a használat során pedig a felületi érdesség tovább növekedik.

6.1. Szilárd minták okozta változások a mintatartón

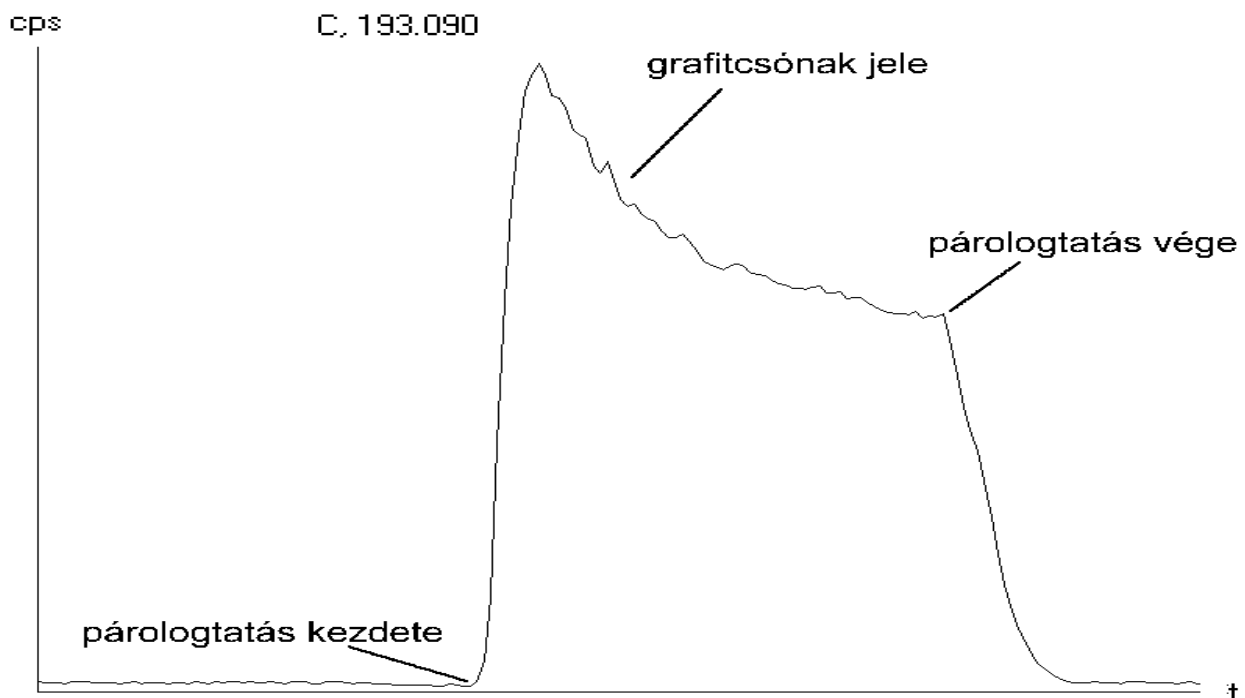
Az irodalomban közölt ilyen vizsgálatok nagyon szegényesek, igazán csak az oldatminták estével foglalkoztak. Várható ugyanakkor, hogy a szilárd minták több és kiterjedtebb reakcióra adnak lehetőséget, hiszen mennyiségük nagyságrendekkel nagyobb és mátrixuk lényegesen összetettebb. Egy másik lényeges különbség, hogy míg az oldatminták jó kontaktusban vannak a mintatartóval és nagyon apró szemcséket hagynak hátra az oldószer elpárolgása után, addig a szilárd minták nagyon eltérő méretű és alakú szemcséket tartalmaznak, és így a mintatartóval is csak néhány ponton érintkeznek.

A tapasztalatok szerint üvegminták esetén néhány tíz felfűtés után az eredeti pirolitikus bevonat megszűnik, ezek után az erózió a továbbiakban még inkább felgyorsul, hiszen az elektrografit hordozó kevésbé inaktív mint a pirolitikus bevonat. A grafit mintatartók pirolitikus bevonatának megújítására ismeretesek ugyan módszerek, mivel ezek alkalmazása azonban számos újabb problémát vet fel (pl. a szénhidrogének kemencébe való bevezetése az ICP detektorban zavaró hatást okozhat, a bevonat minősége nehezen reprodukálható, stb.), ezért nem tekinthető általános megoldásnak csak a mintatartó cseréje. Mindezek ellenére kísérleteket folytattunk ezzel kapcsolatban.

6.2. Pirolizálás

A pirolizáláshoz toluolt használtunk, mert nem tartalmaz oxigén atomot és az aromás szerkezet is előnyös. Toluolt töltöttünk egy gázmosóba és az ETV egység vivőgázait buborékolattuk át rajta. A toluol csak a felfűtés hőmérsékletén lépett reakcióba a grafittal. A pirolizálás előtt a grafit felszíne fekete színű és puha, porhanyós volt, könnyen lehetett papírra rajzolni vele. A pirolízis után csillogó fémes, világosszürke színt kapott a cső. Az irodalom szerint a felszínre lerakódó és beépülő szén atomok gyémánt szerkezetet hoznak létre, amit nekünk is sikerült megtapasztalnunk.

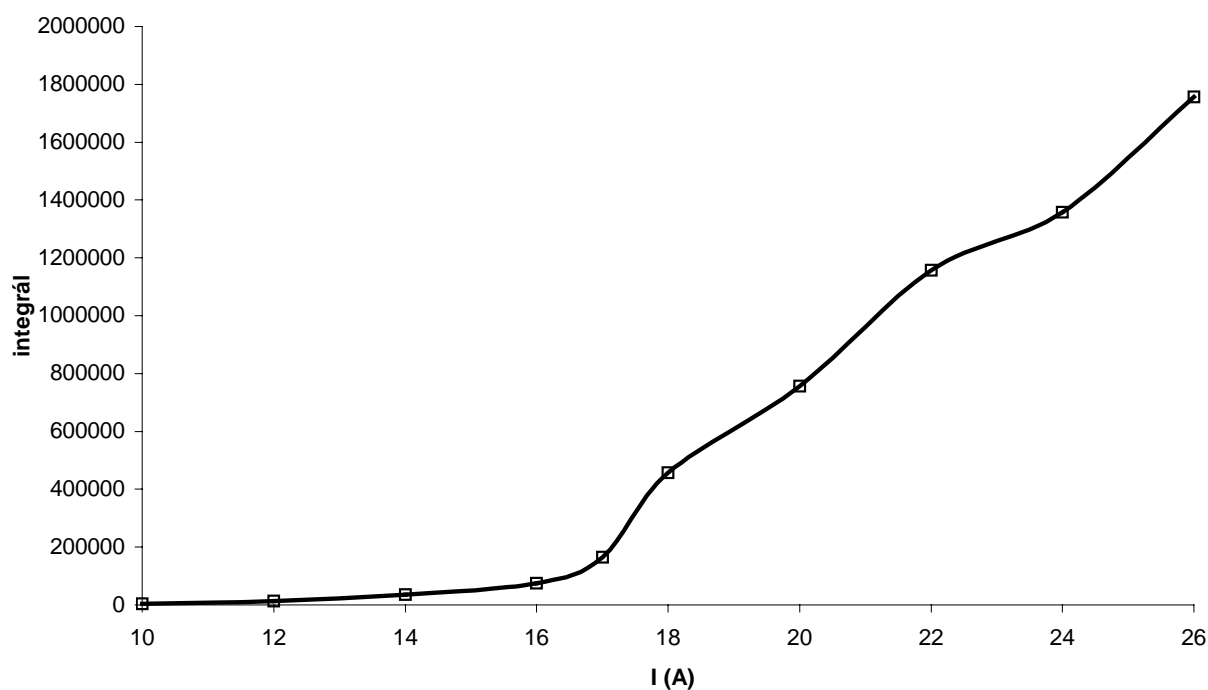
Mivel a pirolizálás során a toluol beépül a csőbe, nő annak a mérete, ezért egy idő után nem tudtuk a mintatartó csónakot behelyezni, megszorult benne. Ezért megpróbáltuk a közepét megfűzni, felszabályozni, de a megnövekedett keménysége miatt inkább eltört. Igaz ugyan, hogy az ilyen csövek élettartalma többszöröse lehet a nem pirolizáltéval szemben, de a fizikai megmunkálása utólagosan nem megoldható. Ez pedig szükséges az azonos geometria és reprodukálhatósághoz.



17. Ábra: A szén elem tranziens jele az üres grafit csónak felfűtése során.

Mivel a grafit csövek gyárilag pirolizálva vannak, élettartalmuk elég hosszúnak mondható; általánosan ~150 felfűtést viseltek el, ám ez nagyban függvénye a felfűtés során alkalmazott minták anyagának és a hőmérsékletnek.

Egy új mintatartó felhasználásával megvizsgáltuk az erózió által okozott elpárolgást. A kísérlet során csak a felfűtés hőmérsékletét változtattuk, és közben mértük a C elem analitikus jelét (17. ábra). A tapasztalat az, hogy a grafit cső egy adott áramerősség fölött erősen korodeált. A 18. ábra szemlélteti ez a küszöbértéket. A korodeálásból származó C jele az alkalmazott áramerősség függvényében van ábrázolva.



18. Ábra: A grafitcsőből származó C jelének ábrázolása az alkalmazott áramerősség függvényében.

6.3. Oldatminták beszivárgása a mintatartó anyagába

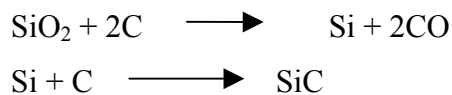
A minták és a grafit mintatartó közötti interakció egyik lehetséges módja az oldatminták beszivárgása a grafit belsejébe. Rutherford visszaszórásos spektroszkópia (RBS) alkalmazásával kimutatták, hogy a PCG grafitfelületre nitrát sók oldata formájában juttatott Pb, Cd és Ag legalább 3 μm mélységbe is eljut. Ezeket a megfigyeléseket többen is megerősítették, és a beszivárgás legnagyobb mélységét egyszerű eszközökkel több tíz μm -ben állapították meg. Az oldatminták grafitba való beszivárgása a GFAAS irodalom szerint az analitikai jel kiszélesedését és az érzékenység csökkenését okozza, egyes esetekben pedig memória hatás megjelenésével is járhat.

A grafitsíkbeli C-C kötéstávolság mindössze 246 pm értékének figyelembevételével bizonyosan állítható, hogy a vizsgált molekulák migrációja ép grafitsíkokon keresztül nem

valósulhat meg. Bár a migrációs folyamat mechanizmusára és hajtóerejére vonatkozóan nem rendelkezünk még elegendő információval, feltehető, hogy a vándorlás az oldatminta beszáradása előtt, még folyadék halmazállapotban indul meg a felület két vagy háromdimenziós hibahelyei mentén, majd a grafitrétegek között folytatódik. Az irodalom megemlíti, hogy a grafitfelület hidrogénezése révén a migráció jelensége gyakorlatilag teljesen megszüntethető, ez pedig szintén a kapillárison alapuló hajtóerő működését valószínűsíti. Mindez azt is jelenti, hogy a vándorlás mélysége várhatóan annál nagyobb, minél tovább van az oldatminta közvetlen kontaktusban a grafittal. Ebből következően oldatminták ETV mintabevitele során mindig célszerű a bemérést követően mihamarabb rászárítani az oldatot a mintatartóra.

6.4. Szilícium-karbid (SiC)

Az üvegminták elpárolgatása során a legvalószínűbb reakció a SiC képződése.



Az SiC keménysége 9,5 a Mohs-féle keménységi skálán, tehát csiszoló alapanyag és emiatt ipari méretek között nagyobb mennyiségben is gyártják. A SiC termikus stabilitása nagyobb, mint bármely más biner szilíciumvegyületé, a szilícium leadással járó bomlása csak ~2700°C-on kezdődik [10]. Vizes savoldatok hatásának is ellenáll, beleértve a HF-ot is. A SiO₂ védőrétege miatt csak 1000°C felett oxidálódik.

Az ETV-ben ~2000°C-on a szilícium egy része karbidot képez, ami vagy eltávozik az öblítő gázzal, vagy lerakódik a csónak felületére. Ha eltávozik, akkor bejutva a plazmába termikusan bomlást szenved, majd gerjesztődik és analitikai jelet eredményez. Ha azonban visszamarad, szennyezheti a következő mérést. Mivel a SiC termikus bomlásához nem elég az ETV hőmérséklete, és a HF sem támadja meg, valószínűsíthetően feldúsul a csónakban. Erre enged következtetni az a megfigyelés is, miszerint ha egy új mintatartóban többször üvegmintát párolgatunk el, akkor a szilíciumot a következőkben az üres csónakból is ki lehet mérni.

A szilícium-karbid képződése miatt a szilícium koncentrációját nem mértük az üvegmintákból. Valószínű a nagy tartalom miatt nem is lett volna szignifikáns.

7. A kapott eredmények feldolgozása és kiértékelése

7.1. Az üvegminták feltárása általános módszerrel

Az üvegek vizsgálatára sok alternatív meghatározás született [12,14], amelyek közül leggyakrabban a hidrogén-fluoridos feltárást alkalmazzák. Mi is elvégeztük az ilyen módon feltárt üvegek elemzését:

0,5g porított üvegre 4ml cc HF és 2ml cc H₂SO₄ mértünk, majd nyomás alatt feltártuk. Az oldatokat megfelelő koncentrációkra hígítottuk, majd az ICP/AES készüléken megmértük. A mérésekre azért volt szükség, hogy tájékozódó eredményeink legyenek, és hogy összevethessük a mi általunk kidolgozott módszer eredményeivel.

7.2. Az oldásból származó, és az ETV-vel mért eredmények összehasonlítása

A mérések során kapott adatok a függelékben szerepelnek.

Minden üvegmintát mindkét módszerrel elemeztük: oldatos feltárással (**old.**) és ETV-vel történő elpárologtatással (**ETV**). A két módszer esetén teljesen eltérő az adatok dimenziója. Míg oldatos feltárással [mg/kg] egységben kaptuk meg az eredményeket az elemekre, addig az ETV-os módszerrel csúcsterületeket kaptunk. Az összehasonlíthatóság érdekében a belső standard értékével (Na) végigosztottuk a többi elemet, így egy olyan viszonyszámot kaptunk, amely megmondja, hogy az adott elem a belső standardhoz képest milyen arányban található az üvegben. Végül az adatok jobb elkülöníthetősége érdekében logaritmizáljuk.

Az összehasonlítást végül a következő 4 elem segítségével végeztük: Al, Ca, Fe, K. Főkomponens analízissel az elemek közötti hasonlóságot vizsgáltuk [17,18].

A rotált főkomponens mátrix 4 csoportba sorolta a vizsgált elemeket (9. táblázat).

9. Táblázat: Az összehasonlítás során alkalmazott elemek rotált főkomponens mátrixa.

	1	2	3	4
FE_OLD	0,956	-0,140	-0,102	0,051
FE_ETV	0,864	-0,009	0,242	-0,219
AL_OLD	0,596	0,547	-0,140	0,437
AL_ETV	0,059	0,922	0,057	-0,192
K_OLD	-0,191	0,915	-0,182	0,048
K_ETV	-0,175	-0,266	0,861	-0,058
CA_ETV	0,396	0,176	0,758	0,247
CA_OLD	-0,083	-0,113	0,099	0,937

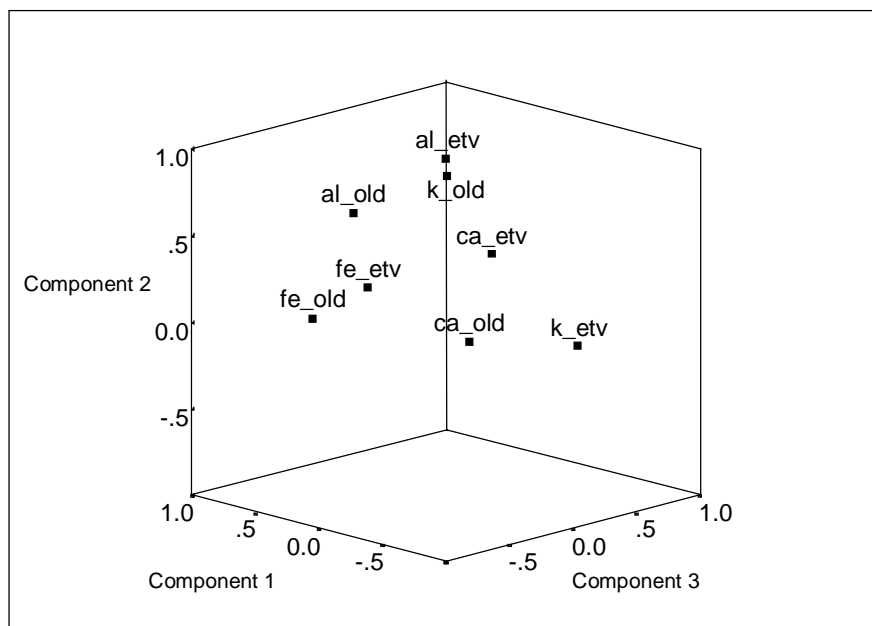
Ez a felépített mátrix 4 dimenziós a főkomponensek száma miatt. Ha a pontoknak minden ponttól való távolságát kiszámoljuk, akkor megkapjuk a távolságmátrixot (10. táblázat).

10. Táblázat: Az elemek távolságmátrixa négyzetes euklideszi távolsággal számolva.

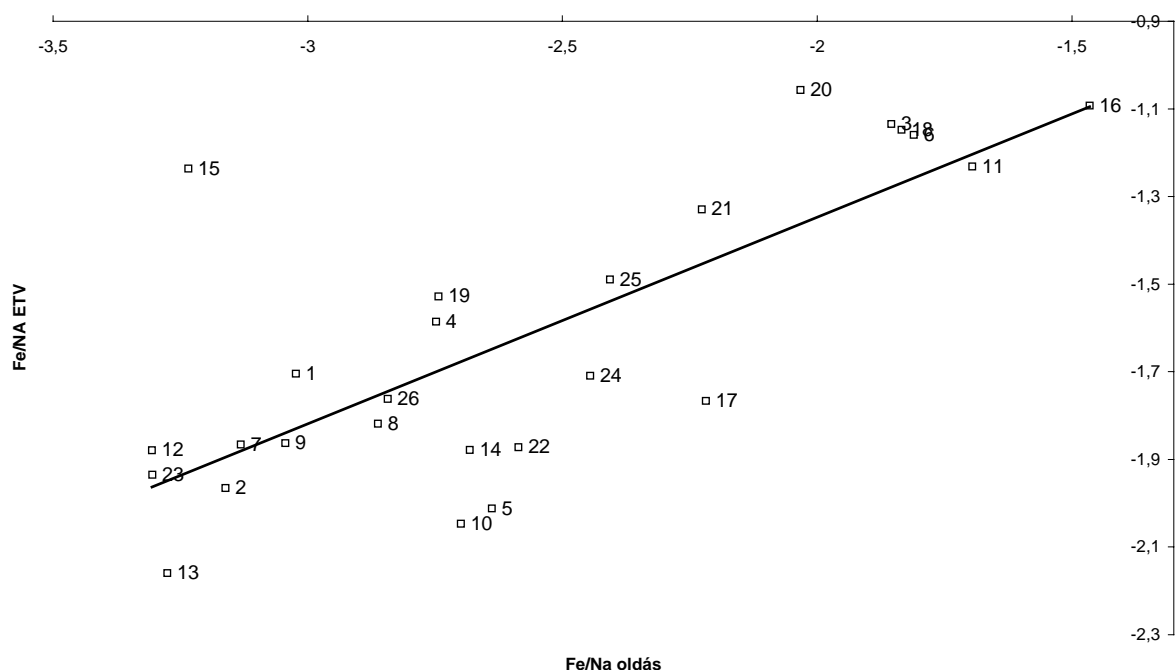
Squared Euclidean Distance								
Case	FE_OLD	FE_ETV	AL_OLD	AL_ETV	K_OLD	K_ETV	CA_ETV	CA_OLD
FE_OLD		0,217	0,751	2,017	2,433	2,233	1,191	1,906
FE_ETV	0,217		0,958	1,551	2,218	1,553	0,737	2,267
AL_OLD	0,751	0,958		0,863	0,907	2,502	1,019	1,205
AL_ETV	2,017	1,551	0,863		0,177	2,129	1,353	2,369
K_OLD	2,433	2,218	0,907	0,177		2,492	1,811	1,937
K_ETV	2,233	1,553	2,502	2,129	2,492		0,626	1,604
CA_ETV	1,191	0,737	1,019	1,353	1,811	0,626		1,223
CA_OLD	1,906	2,267	1,205	2,369	1,937	1,604	1,223	

Ha az elemeket a távolságok függvényében is ábrázoljuk (19. ábra), a pontok elhelyezkedése könnyebben áttekinthető. Látható, hogy a Fe elem korrelál legjobban a két módszerben, tehát közel azonos eredmények születtek a minták elemzésekor. Az Al és Ca elemek is közel helyezkednek el egymáshoz, míg a K alkalmatlan az összehasonlításra.

Component Plot in Rotated Space



A Fe elem korrelál a legjobban; erre szemléletes példa az, amikor a két módszernek a vas eredményeit ábrázoljuk egymás függvényében (20. ábra). A különböző üvegek egy egyenest határoznak meg. A 15. számú minta eltér ettől, de ez mérési hibából is eredhet.



20. Ábra: A Fe elem korrelációja. A két módszerrel mért azonos mintákat ábrázolja a Fe függvényében.

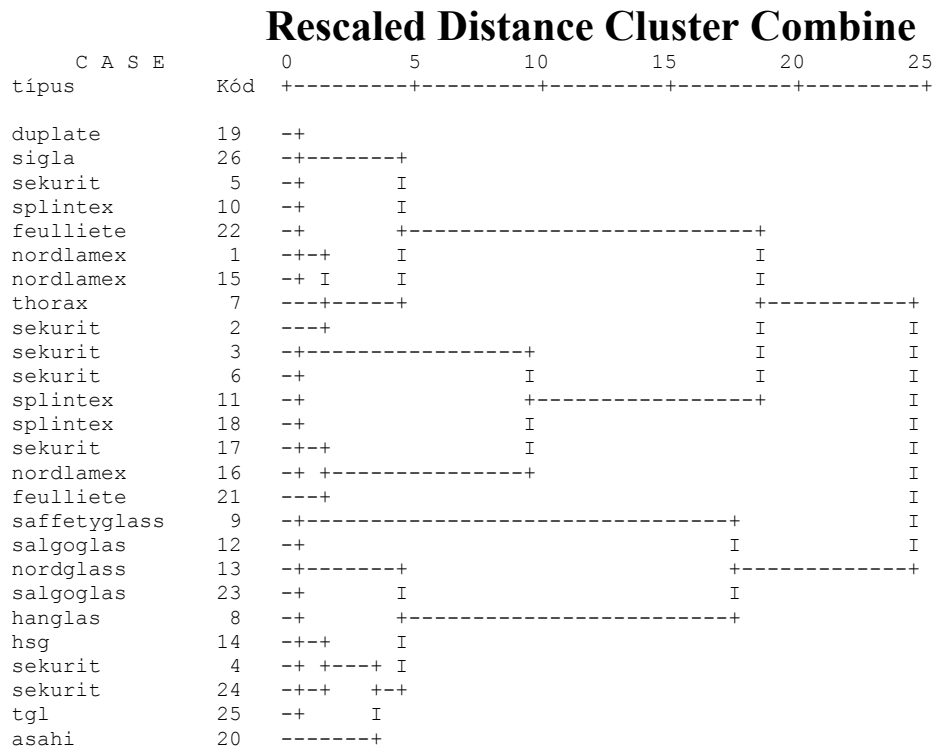
A Cluster analízis a mért üvegek közötti hasonlóságot szemlélteti. A megvizsgált üvegminták között volt több olyan is, amely azonos típusú volt. Ezek feltehetően hasonló összetételűek, de nem lehet kizárni azt sem, hogy különböző gyárban, különböző időben gyártották, és ezért teljesen eltérő az elemösszetételük is.

Az oldat és ETV esetén is megszerkesztettük a hierarchikus clustert, és dendogramokkal ábráztuk (21-22. ábra), ami a Ward féle eljárással készült. A dendogramok strukturája közel azonos a két esetben. Megfigyelhető, hogy némely azonos típusú üveg azonos csoportba kerül, a hasonlóság tehát igen nagy közöttük.

Összegzés a két meghatározási módszerről.

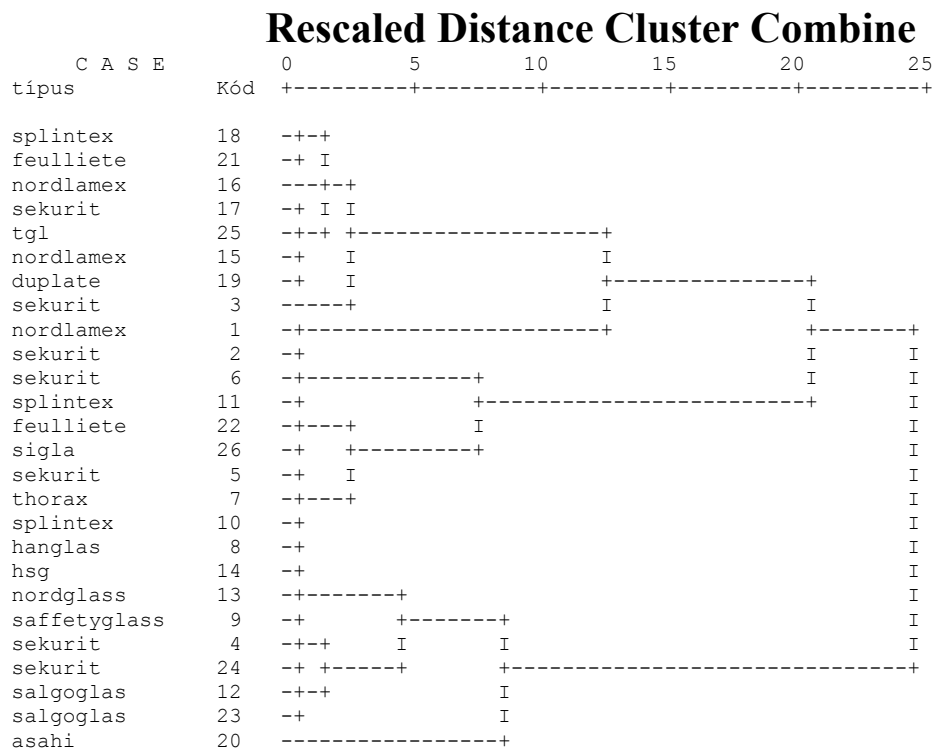
Méréseink során arra következtettünk, hogy vannak olyan elemek, melyek mind a két módszerrel azonos eredményt adnak. Ezekkel az elemekkel a két különböző meghatározás között párhuzamot vonhatunk, és ez szélesebb körű alkalmazást tesz lehetővé.

***** HIERARCHICAL CLUSTER ANALYSIS *****



21. Ábra: Az oldatos mérési adatokból készített dendrogram.

***** HIERARCHICAL CLUSTER ANALYSIS *****



22. Ábra: Az ETV-vel mért eredmények ábrázolása dendrogramban.

7.3. Az új vizsgálati módszerrel vizsgált üvegek főkomponens analízise.

A főkomponens analízis [15,17,18] segít a vizsgált (nagy számú) változók közötti összefüggések felderítésében, a változókat csoportosítja az egymás közötti korrelációk alapján. Gyakran előfordul, hogy valamely változó csoport mögött felismerhető egy szakmailag jól értelmezhető közös komponens, háttérváltozó. Az eredetileg megfigyelt változókat kevesebb főkomponens változóba vonjuk össze, s ezekkel végezzük a további analíziseket. A főkomponens analízis előnye, hogy a főkomponens változókból visszszámíthatók az eredeti standardizált változók.

A főkomponenssúlyok és főkomponens koefficiensek meghatározása (11. táblázat).

11. Táblázat: A főkomponenssúlyok mátrixa és a sajátértékek.

	I (a1)	II (a2)	q	F saját érték (α)
lg(Al)	0.62492	0.63217	1	2.17647
lg(Fe)	0.71855	-0.49389	2	1.36690
lg(Mg)	0.70532	0.59020	3	0.91745
lg(Mn)	0.70985	-0.61078	4	0.30516
lg(K)	0.51795	-0.04418	5	0.23401

Csak az 1-nél nagyobb sajátértékű főkomponenseket vettük figyelembe, így csak az első két főkomponens kiemelésére került sor.

A főkomponens változók kiszámításához ismernünk kell a főkomponens koefficienseket (u_{ij}), amiket az alábbi képlettel számolunk:

$$u_{ij} = \frac{a_{ij}}{\sqrt{a_j}}$$

Sajátvektor értékek:

	<i>főkomponens koefficiensek</i>	
	U_{II}	U_{III}
lg(Al)	0,42359	0,428506
lg(Fe)	0.61459	-0.42243
lg(Mg)	0.73636	0.616180
lg(Mn)	1,28499	-1.10565
lg(K)	1,07070	-0,09132

A főkomponens változók kiszámítása:

A koefficiensek (u_{ij}) ismeretében kiszámíthatjuk a standardizált adatainkból a főkomponensváltozókat (c_j):

$$c_j = u_{1j}x_1 + u_{2j}x_2 + u_{3j}x_3 + \dots + u_{ij}x_i + \dots + u_{pj}x_p$$

Ahol x_i standardizált változó, $j=I, II, \dots, q$ (q a kiemelt főkomponensek száma), és $i=1, 2, \dots, p$ (p a megfigyelt változók száma). A főkomponens változókra jellemző, hogy C_j 0 középvértékű és varianciája megegyezik az α_j sajátértékkel.

A főkomponenssúlyok interpretálása

A következő lépés a változók közötti viszony vizsgálata. Meg kell keresnünk, hogy a változók milyen csoportosulásokat alkotnak, s e mögött található-e valamilyen látens ok.

A változók főkomponens súlyai gyakran megoszlanak két vagy több főkomponens között. Ekkor még csoportosulás esetén sem lehet a változókat egyetlen tengellyel (főkomponens változóval) ábrázolni. Ha a változócsoport két tengely által közrefogott szektorban helyezkedik el, a tengelyek elforgatásával olyan helyzetet lehet teremteni, hogy a tengelyek egyike áthalad a csoportosuláson. A tengelyek az elforgatás után is merőlegesek maradnak egymásra (a főkomponensek függetlenek egymástól).

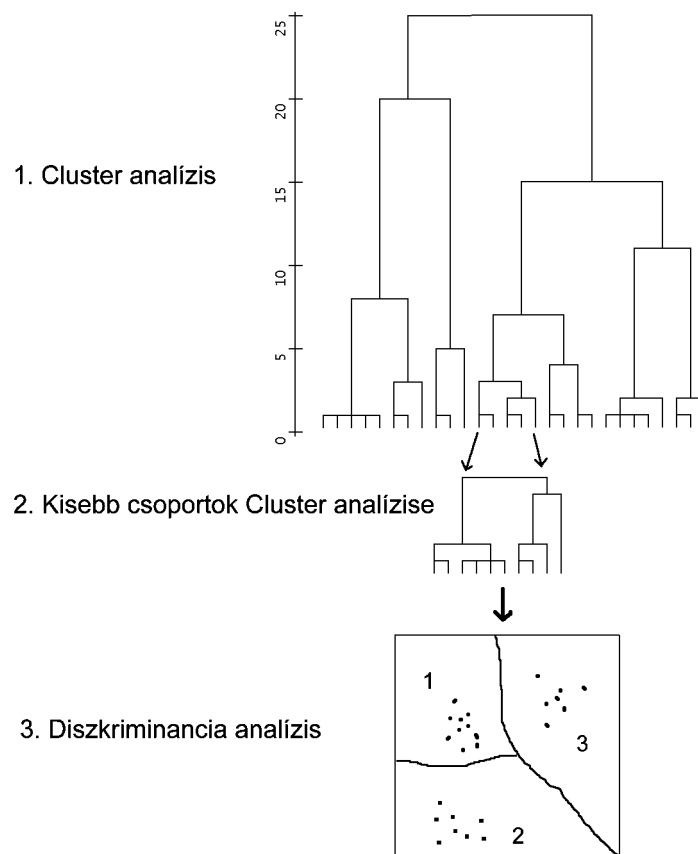
Rotált főkomponenssúlyok:

	<i>főkomponenssúlyok</i>	
	I	II
	(a1)	(a2)
lg(Mn)	0.93643	0.00654
lg(Fe)	0.86613	0.10033
lg(K)	0.41930	0.30727
lg(Mg)	0.14337	0.90844
lg(Al)	0.05519	0.88719

7.4. A mért eredmények kiértékelése

A kiértékelés lépései (23. ábra):

- A mért autó üvegminták eredményeit összehasonlítjuk az általános üvegek elemösszetételével. Hierarchikus Cluster analízissel csoportokat képzünk. Az adott csoporton belüli üvegek elemösszetétele hasonlóságot mutat.
- Ezek után egy kiválasztott csoport elemein végzünk cluster analízist. Ezt addig végezzük, míg az autó üvegminták is jól elkülönülnek, csoportosulnak.
- Egy kis számú csoportot kiválasztunk, amelyen diszkriminancia analízist végzünk. Az üvegminták párhuzamos mérési adatai egy csoportba tartoznak, és ezen csoportok egymáshoz viszonyított helyzetét vizsgáljuk.



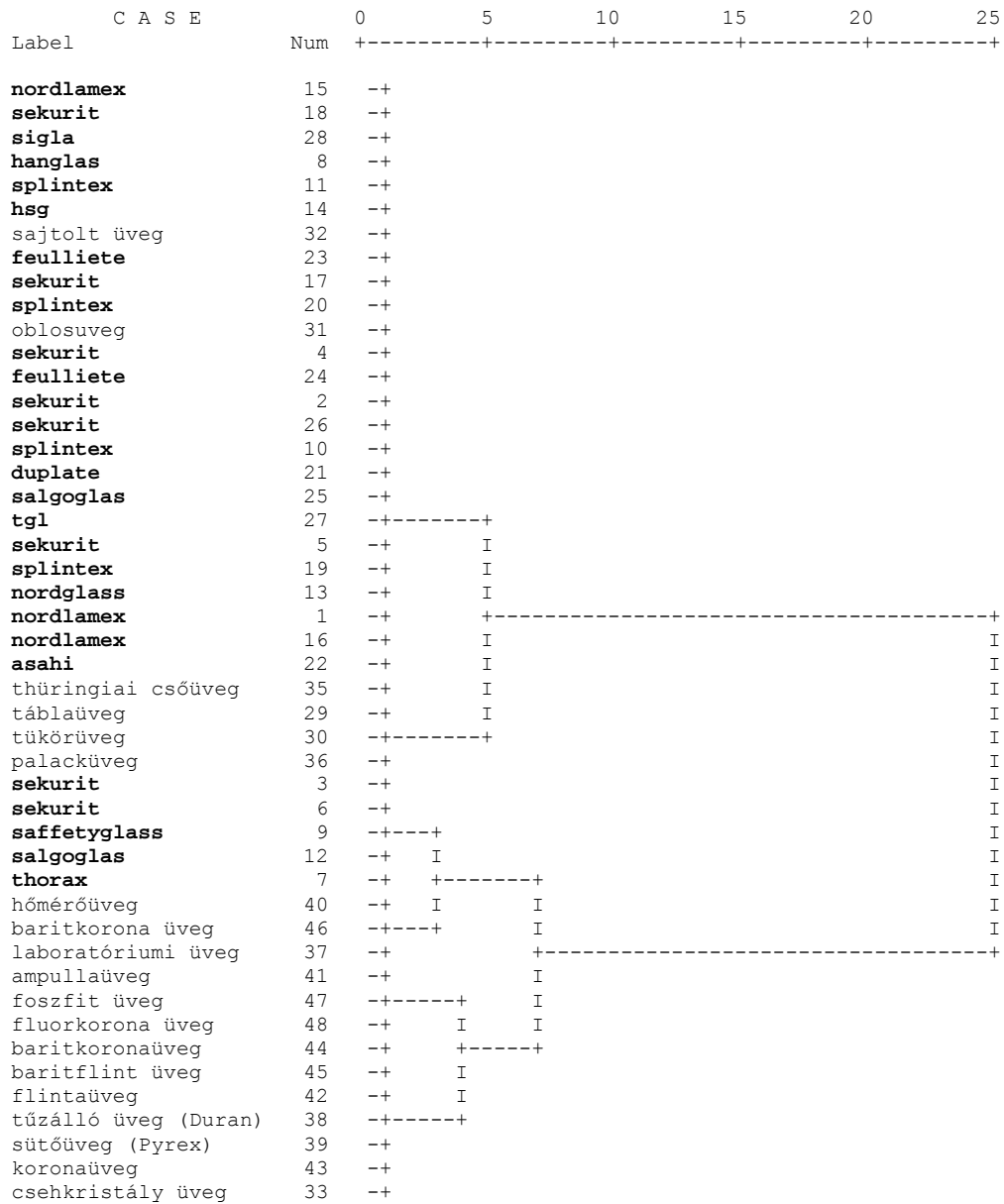
23. Ábra: Az eredmények kiértékelésének lépései.

Vizsgálataink során 26 autó üvegmintát elemeztünk, melyek között voltak azonos típusúak is. A bűncselekmények során sokszor elegendő az üvegminták típusának azonosítása, ezért különböző üvegek adataival összehasonlítva cluster analízissel csoportosítottuk azokat. Az alkalmazott analízis hierarchikus rendszerű volt, ezért a hasonló elemösszetételű üvegek kis csoportokat képeztek, melyeket azután nagyobb csoportokba sorolva építettük fel a hierarchiát.

A 24. ábrán látható a cluster, amelyen az autóüvegek nevei vastaggal van jelölve, és a következőket lehet leolvasni róla. Az üvegminták három fő csoportot képeztek. Az első csoport szinte kizárólag az általunk vizsgált autóüvegeket tartalmazza. A második csoport vegyes összetételű, míg a harmadik csoport nem tartalmaz autóüveget, ez tehát egy kizáró csoport. Az ide kerülő üvegminták nagy valószínűséggel nem gépkocsi üvegből származnak. Az első csoporttal külön is elvégeztük a cluster analízist (25. ábra), hogy a finomabb összefüggések is láthatóak legyenek. A finomabb felbontásnál jól kivehető az autóüvegek elkülönülése a többi üvegtől. Hogy diszkriminancia analízist tudjunk végezni, ki kellett választanunk egy kis tagszámú csoportot. A finomítás érdekében azonban először még újból elvégeztük a cluster analízist.

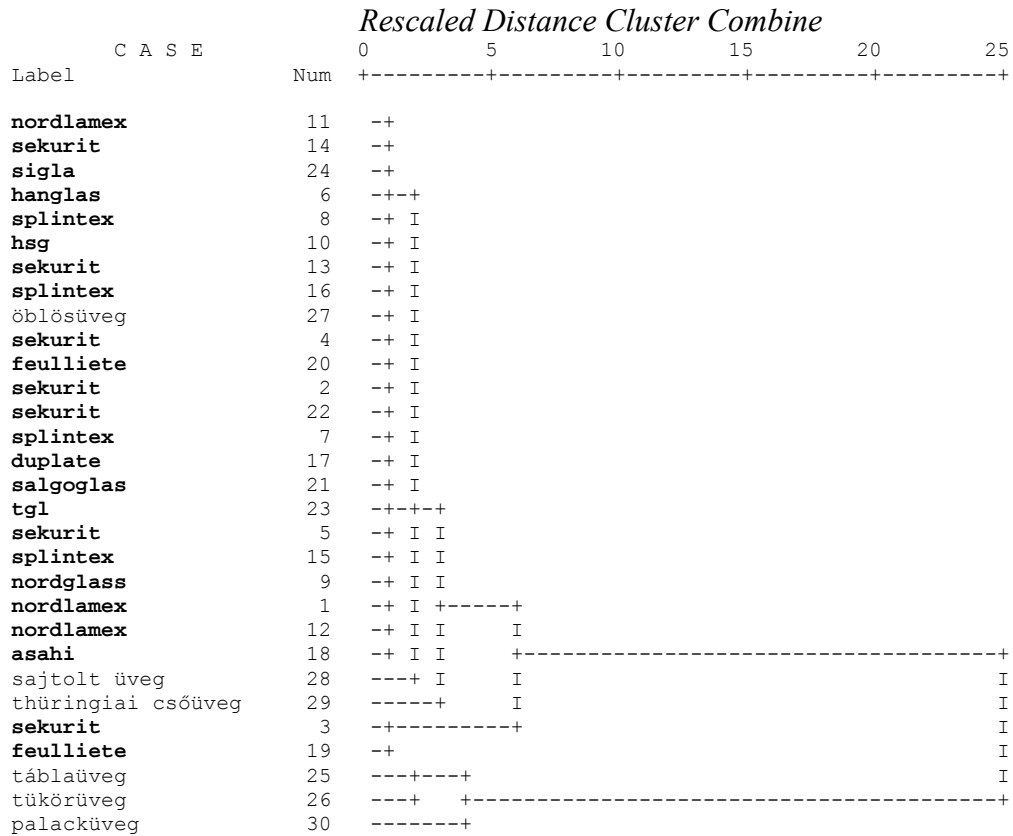
***** HIERARCHICAL CLUSTER ANALYSIS *****

Dendrogram using Ward Method
Rescaled Distance Cluster Combine



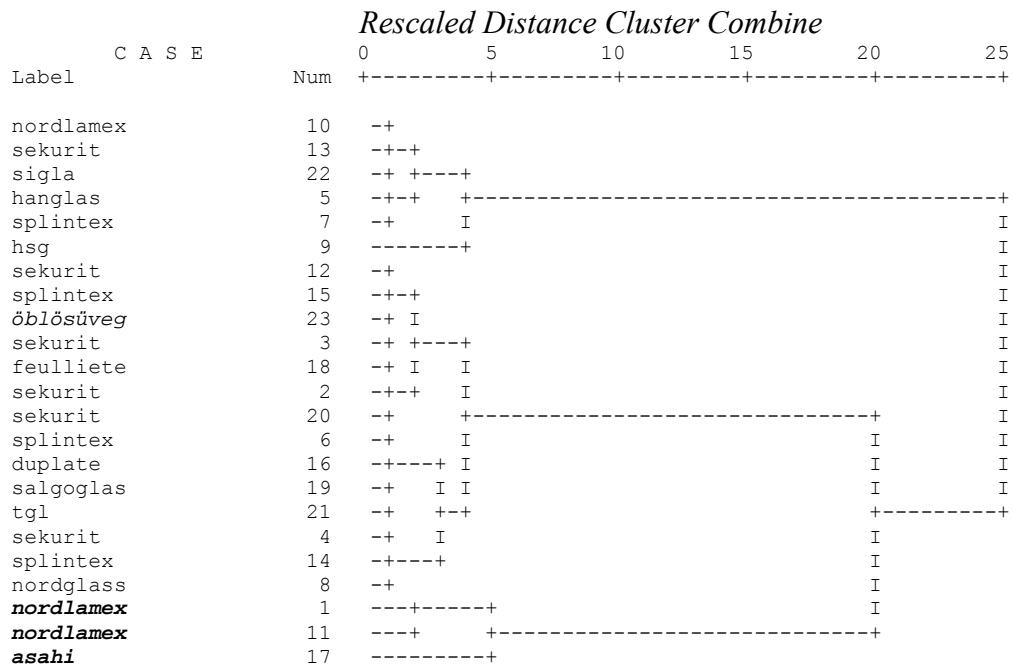
24. Ábra: Az autóüvegek összehasonlítása más típusú üvegekkel (hierarchikus cluster analízis)

***** H I E R A R C H I C A L C L U S T E R A N A L Y S I S *****



25. Ábra: A csoportok elkülönítésének finomítása Cluster analízissel.

***** H I E R A R C H I C A L C L U S T E R A N A L Y S I S *****

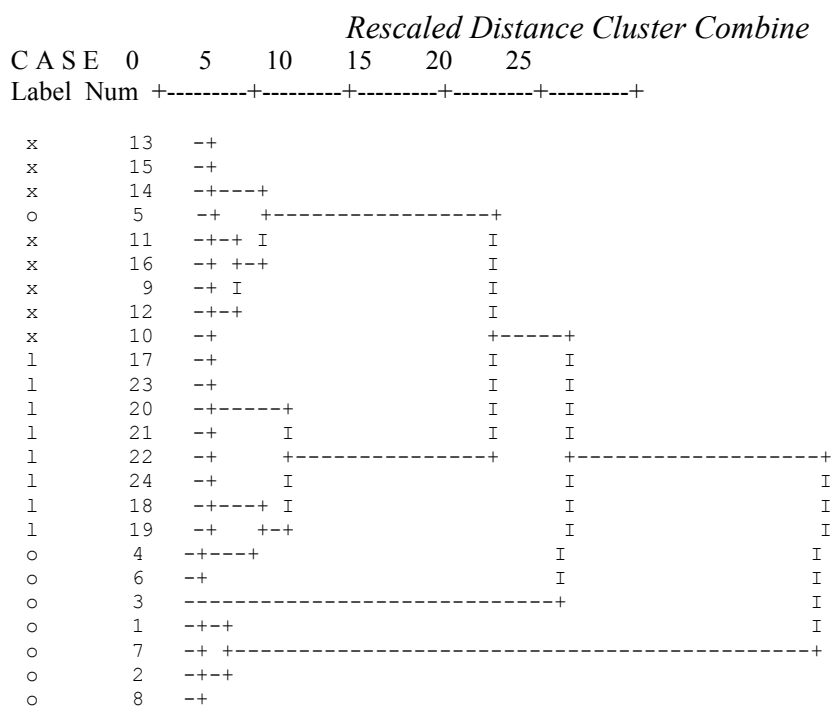


26. Ábra: Kis csoport kiválasztása Cluster analízis segítségével.

A 26. ábrán látható cluster három nagyobb csoportból áll. Az alsó csoporton, amely két nordlamex és asahi típusú üveget tartalmaz diszkriminancia analízist végeztünk. Fontos megjegyezni, hogy a két nordlamex üveg egy gépkocsi szélvédőből származik; a szélvédők dupla üvegesek, közöttük egy műanyag ragasztott fóliával. Azért volt szükség külön mérésre, mert az egyik üveg színezett volt, míg a másik nem, hiszen a gépkocsik üvegeiknél általában csak az egyik üveget színezik.

A három üveg párhuzamos adatait is megclustereztük. A 27. ábrán jól látható, hogy az azonos típusú üvegek jól elkülönülnek, határozott csoportokat képeznek.

***** HIERARCHICAL CLUSTER ANALYSIS *****



27. Ábra: A diszkriminancia analízisnek alávetett adatok ábrázolása cluster analízissel. (az azonos típusú üveg azonos jelölésű, x: nordlamexA, l: nordlamexB, o: asahi)

A diszkriminancia analízis az egyedek csoportokra való szétválogatására alkalmas statisztikai módszer. A csoportok megfigyelési egységek, vagy valamilyen szakmai szempont szerint mesterségesen létrehozott halmazok.

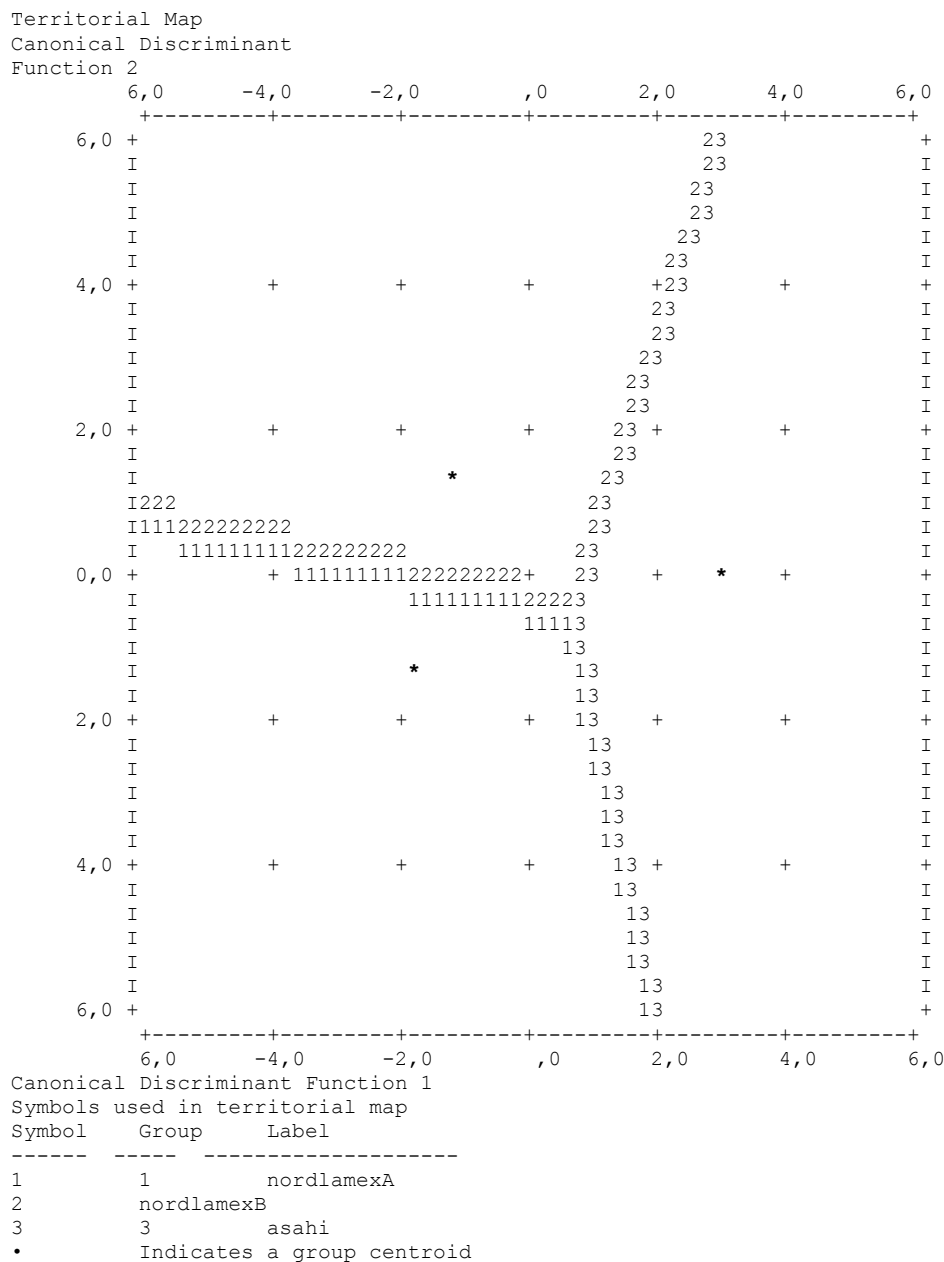
Sokszor megesik, hogy a változóként és csoportonként elvégzett statisztikai próbák (pl. t-próba, F-próba) nem mutatnak ki szignifikáns különbséget a csoportok között. Elképzelhető azonban, hogy a változók közötti korrelációs viszonyok figyelembevételével más eredményt kapunk.

Az egyedek besorolásának helyességét a kvantitatív változók alapján ellenőrizzük. Ha a változókat külön-külön vizsgáljuk, többnyire nagy átfedést találunk az egyes csoportok

között. A diszkriminancia analízissel a vizsgált változók alapján keresünk egy függvényt, amellyel eldönthetjük az egyes egyedekről, hogy melyik csoportba tartoznak.

Minden egyedet jellemezni lehet a változók alapján kiszámított diszkriminancia értékkel. A megfigyelt változók helyett egyetlen tengelyre vetítve ábrázolhatjuk a két csoportot, és meghatározhatjuk a közöttük lévő átlagos távolságot, valamint a távolság szignifikációját.

Esetünkben a különböző típusú gépkocsi üvegek tartoztak külön csoportokba. Minden üvegmintából 8 párhuzamost mértünk. A diszkriminancia analízissel eldönthetjük, hogy az egyes minták melyik csoportba sorolhatók, és az adott minta a csoportba milyen valószínűséggel található.



28. Ábra: Diszkriminancia analízissel számolt terület ábra.

A 28 ábrán látható az üvegek terület ábrája a centroidokkal, melyek távol helyezkednek el egymástól.

12. Táblázat: Az egyes üvegek %-os előfordulása a csoportokban

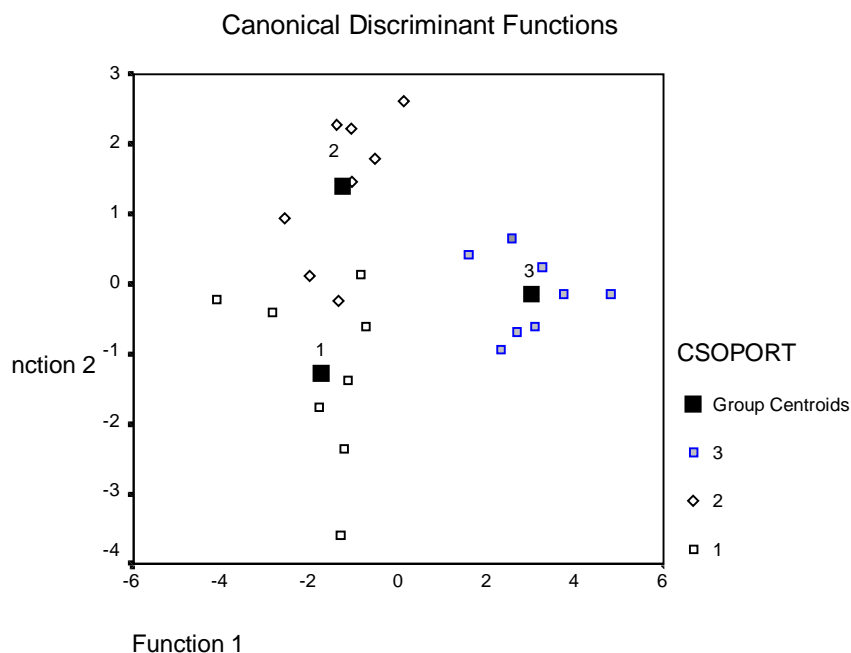
CSOPORT		Predicted Group Membership			Total	
		1	2	3		
Original	Count	1	7	1	0	8
		2	2	6	0	8
		3	0	0	8	8
	%	1	87,5	12,5	,0	100,0
		2	25,0	75,0	,0	100,0
		3	,0	,0	100,0	100,0
Cross-validated(a)	Count	1	6	2	0	8
		2	3	5	0	8
		3	0	0	8	8
	%	1	75,0	25,0	,0	100,0
		2	37,5	62,5	,0	100,0
		3	,0	,0	100,0	100,0

a Cross validation is done only for those cases in the analysis. In cross validation, each case is classified by the functions derived from all cases other than that case.

b 87,5% of original grouped cases correctly classified.

c 79,2% of cross-validated grouped cases correctly classified.

A különböző csoportok egymáshoz viszonyított helyzetét és átfedését megvizsgálva, valószínűsíteni tudjuk a csoportokba tartozó elemek előfordulását. A mi esetünkben 3 csoport (asahi) teljesen elkülönült a másik kettőtől. Az egyes és kettes csoportok között kis átfedés van, ám ezek az üvegek azonos típusúak, és egyazon gépkocsiból származnak. Még így is 87,5 és 75,0% valószínűséggel el lehet dönteni, hogy melyik csoportba tartozik.



Összefoglalás

Az előre eltervezett célokat sikerült megvalósítani. Sikerült kidolgoznunk egy olyan új módszert, aminek a segítségével meghatározhatjuk az üvegek elemösszetételét. A korábbi üvegvizsgálatokhoz képest az ETV-ICP/AES módszer több szempontból is előnyös tulajdonságokkal bír. Erre az egyik példa a minta közvetlen vizsgálata (nincs szükség a minta oldatba vitelére), amivel időt takarítunk meg, és elkerülhetjük a minta esetleges beszennyezését. A korábbi fizikai vizsgálatok során csak kizárni tudták az egyes üvegek azonosságát, ezért az üveg nem volt megbízható bizonyíték. Az általunk kidolgozott módszer az üvegek elemtartalmát vizsgálja, ennek alapján történik az azonosítás.

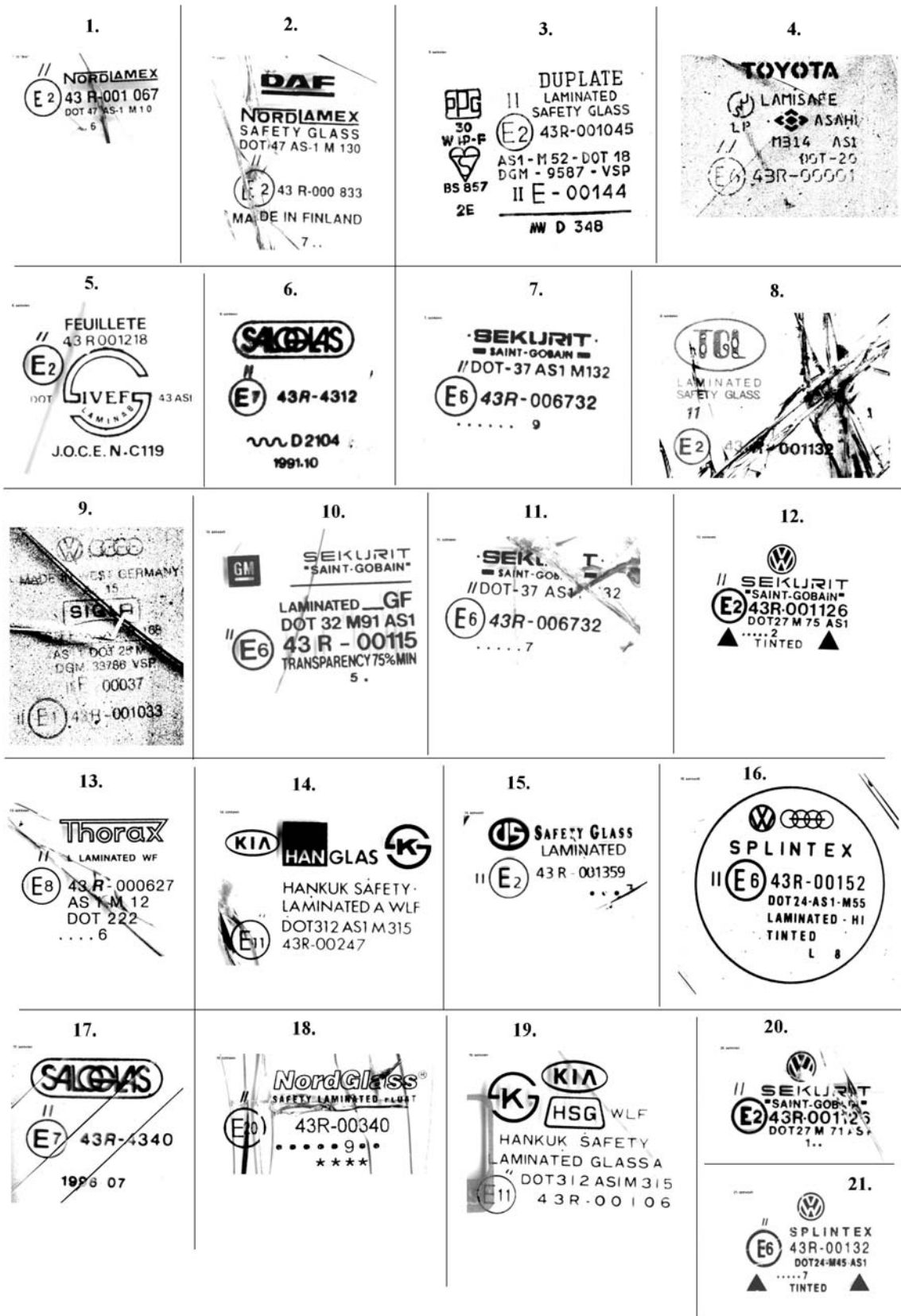
Módszerünk segítségével az üveg típusa (gépkocsi, palack, tábla, laboratóriumi) akár 99% valószínűséggel is megállapítható. Az adott típuson belül (például gépkocsi üveg) kémiai összetétel alapján az azonosítás valószínűsége 70-100% között változik.

A ma meglévő üvegvizsgálati módszerek között az ETV-ICP/AES technika az egyik leggyorsabb és legpontosabb, ezért a kriminalisztikában való alkalmazása célszerű lenne.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] G.L. Moore: Principles and History of Atomic Emission Spectroscopy, *Introduction to Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, Elsevier Science Publishers, Chapter 1.* (1989) 1-16.
- [2] S. Greenfield, I.L. Jones, C.T. Berry, *Analyst*, 713 (1964) 89.
- [3] R.H. Wedt, V.A. Fassel, *Anal Chem.*, 37 (1965) 920.
- [4] T. Kántor, *Spectrochim. Acta*, 43B (1988) 1299.
- [5] Geoffrey Davis, *Forensic Science, (Secound Edition)*, (1986) 70, 360-361.
- [6] Dr. Balláné Dr. Fűzster Erzsébet, *Anyagmaradványok Kriminálisztikai Vizsgálati Lehetőségei* 40-44.
- [7] Sanuel M. Geber, *Chemistry And Chrime*, (1983) 57-59.
- [8] Samuel M. Gerber, Richard Saferstein, *More Chemistry And Crime*, (1997) 69-71.
- [9] G.L. Moore: Inductively Coupled Plasmas, *Introduction to Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, Elsevier Science Publishers, Chapter 4.* (1989) 65-90.
- [10] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Az elemek kémiája I.*, (1997) 395-400, 448-471.
- [11] Gyula Zárai, *Spectrochim. Acta*, 40B (1985) 999-1003.
- [12] Flórián Károly, Zimmer Károly, *Magyar Kémiai Folyóirat*, 86 (1980) 24-40.
- [13] Árpád Karmacsi, Károly Zimmer, *Spectrochim. Acta*, 39B (1984) 1487-1492.
- [14] K. Flórián, K. Zimmer, *Spectrochim. Acta*, 37B (1982) 29-36.
- [15] K. Danzer, R. Singer, *Fresenius Z Anal Chem*, (1984) 318:517-521.
- [16] T.Kántor, Gy. Záray, *Fresenius J Anal Chem*, (1992) 342:927-935.
- [17] A. T. H. Swan, M. Sandilands, *Introduction to Geological Data Analysis*, (1995) 370-395.
- [18] Móri F. Tamás, Székely J. Gábor, *Többváltozós statisztikai analízis*, (1986) 95-116, 129-141, 209-271.
- [19] Galbács Gábor, *Szilárd minták közvetlen analízise elektrotermikus elpárologtatóval kapcsolt induktív csatolású plazma atomemissziós és tömegspektrometriás módszerekkel* (1997)

FÜGGELÉK



1. Ábra: A vizsgált gépkocsi üvegek azonosítói.

KOD	Tipus	LI	NA	MG	AL	K	CA	CR	MN	FE	CU	SR	BA	PB
		mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
1.	nordlamex	2,03	83829	5202	1160,28	1896	52319	2,24	0,00	79	0,49	78,38	41,03	1,46
2/1	nordlamex	0,52	72543	3001	821,91	1792	50215	0,00	0,00	42	0,00	66,99	29,31	0,00
2/2	nordlamex	0,66	88926	6300	2681,42	1865	53414	0,00	49,70	3049	0,00	77,19	63,50	7,31
3.	duplate	3,99	77286	5310	1212,34	2389	54867	9,70	30,76	140	5,89	23,49	62,94	60,28
4.	asahi	5,68	81407	6056	3398,49	5819	45070	0,00	86,45	755	0,00	32,02	92,77	2,63
5/1.	feulliete	0,00	78838	4303	1907,92	2065	31466	0,00	32,19	468	0,00	27,17	31,28	0,00
5/2.	feulliete	1,61	77514	5964	1747,50	1774	56955	4,70	2,09	201	0,69	15,02	15,33	0,00
6.	salgoglas	3,87	79956	3516	1459,32	4779	54901	7,46	0,00	40	1,54	35,95	72,97	0,43
7.	sekurit	0,00	77209	6310	2636,64	3916	59181	0,00	0,00	277	0,00	26,07	56,05	0,00
8.	tgl	3,00	77909	6449	2018,78	2675	54576	3,51	28,68	305	4,14	22,78	68,40	49,37
9.	sigla	2,50	72870	3459	1183,10	2317	51420	3,10	25,54	105	3,81	32,56	45,07	33,15
10/1.	sekurit	1,39	76003	3460	903,29	752	58510	0,00	95,08	52	0,00	44,88	18,76	2,06
10/2.	sekurit	3,43	73702	3478	1177,59	933	13129	7,47	126,02	1030	2,55	32,28	26,08	0,00
11.	sekurit	3,36	77489	6070	1755,36	3979	58414	6,78	0,00	138	1,92	26,87	47,41	0,00
12/1.	sekurit	2,48	74120	6191	1494,86	1477	54220	4,44	29,73	170	1,27	62,30	38,33	0,01
12/2.	sekurit	3,05	73013	3478	1275,71	1653	14740	6,36	49,07	1131	2,00	52,80	43,63	1,71
13.	thorax	1,71	62444	2365	890,72	950	19804	0,25	10,74	46	0,64	13,96	11,22	5,58
14.	hanglas	0,00	74920	4112	1721,70	3749	47456	0,00	0,00	103	0,00	36,21	50,99	0,00
15.	saffetyglass	1,28	65999	2219	1117,76	3762	7232	0,31	0,00	60	0,00	18,78	34,75	0,00
16/1.	splintex	0,24	76286	6372	1325,24	1575	55844	0,00	37,69	152	0,00	64,62	42,00	8,95
16/2.	splintex	1,97	72002	5473	1471,13	1638	46957	1,04	42,86	1452	0,97	62,26	50,42	0,00
17.	salgoglas	0,55	66647	2638	1183,45	4361	11317	0,00	0,00	33	0,00	17,10	55,59	5,03
18.	nordglass	2,20	71593	2892	1220,40	4545	54103	2,65	0,00	38	1,26	27,42	84,96	75,54
19.	hsg	2,11	68882	3871	1469,12	4171	42495	3,07	0,00	143	0,88	33,48	60,60	3,57
20.	sekurit	4,53	73461	5512	2153,22	1514	59318	6,70	38,79	444	2,01	72,86	56,84	5,71
21.	splintex	1,83	75119	6027	1534,00	1812	52751	12,10	47,27	1101	6,09	68,69	47,60	86,60
20/a	sekurit	3,78	72161	1862	677,07	1489	49042	5,68	33,45	61	2,98	62,58	35,78	10,77
21/a.	splintex	0,13	74137	4877	1640,22	1930	57672	3,24	55,09	838	1,07	72,98	51,09	93,01

2. Ábra: Feltárással oldatba vitt gépkocsi üvegek elemtartalma

A mérési adatok ETV-ICP/AES készülékkel mért adatok. A háttér levonása után a csúcsterület szerepel a táblázatban. A különböző üvegmintákból nyolc párhuzamost mértünk.

KOD	SZAM	Na	Al	Ca	Fe	Mg	Mn	Cu	K	Li
1	1	18045217	3806637	12805751	265432	66051867	60032	12929	275774	119429
1	1	9113669	3215980	12167708	167691	37879514	42419	12410	226242	368147
1	1	23591846	9320592	28392714	336013	77917392	52098	10655	359621	113235
1	1	10240489	2226245	8938373	247456	29848723	33801	10403	215202	158809
1	1	6790481	3289859	11103552	287088	38774643	32144	4716	191653	216681
1	1	24937470	2468278	5000844	235982	24882026	42524	12352	353837	146365
1	1	30288127	7539917	22133455	340127	57126014	59589	7481	429821	143353
1	1	7316851	3741280	7948441	404720	55533178	48619	7574	184411	94808
10_1	2	11675125	2162857	5265748	37928	24573435	106837	14906	136834	24240
10_1	2	20206151	2598191	6902834	169342	61612017	253247	9160	102571	8337
10_1	2	10065628	5684319	17625054	131996	37378031	188463	15296	123043	18872
10_1	2	19352648	2492046	7037863	185910	32351858	148232	6490	134653	25266
10_1	2	12650799	2445231	7626614	135899	53953284	185518	12298	121728	13646
10_1	2	9832111	3813809	14872878	136908	35565489	156407	16210	105167	25893
10_1	2	14668973	4311362	14171509	284594	46825529	281546	19310	118939	20069
10_1	2	5262823	1771508	7140333	100182	23260079	99578	12942	88783	13601
10_2	3	20148764	2960339	8593806	1739315	37451672	246621	10380	132811	15126
10_2	3	10984514	3316032	13223387	193409	39196937	133380	21127	107433	14966
10_2	3	3863598	2245077	8334163	358478	20940936	77695	16954	76018	18259
10_2	3	8623677	2543274	8880704	804675	27932016	162991	22472	98218	14088
10_2	3	8139478	2706504	8133663	742667	24416018	164453	16252	111143	18501
10_2	3	5808357	1701014	5453868	567988	26292169	114987	15283	102520	20395
10_2	3	8669695	1720086	5327940	751509	26153066	146061	15525	102949	13981
10_2	3	6733284	1467838	4415495	553732	29250192	126734	23147	107312	16287
11	4	6629497	3260004	6502510	124547	26174051	17414	139249	8813	16534
11	4	2418901	2058404	3726802	63887	13386067	15017	75699	8182	12724
11	4	6102537	1497643	1586404	66746	8982642	22189	140429	13378	14709
11	4	4212597	2001586	5000876	81712	16219201	31211	104492	9585	23240
11	4	10210065	5273360	10878937	199160	40650317	37841	200632	10259	20595
11	4	4911759	1718980	3083223	142010	17206124	17924	106676	10866	15779
11	4	5150482	2169401	4968181	105150	24338066	23318	125805	9711	13959
11	4	14024163	2250798	3164269	2373832	15939337	213952	250237	16208	11391
12_1	5	6888389	1363625	1605028	54515	12523334	28931	73164	3817	14958
12_1	5	3980023	1403693	1564175	51637	10787792	33049	42503	4004	7748
12_1	5	7749710	1387291	3751104	73120	23174097	46211	76020	5687	12859
12_1	5	4982351	1319643	4148938	64765	24570664	35160	58442	4769	7178
12_1	5	4700710	1103718	3848477	40685	13823001	16295	63817	2481	8030
12_1	5	6741211	1425903	2964351	79171	18816236	42152	67427	5946	9634
12_1	5	4663391	1140120	2706141	29844	10769962	13488	66110	3657	9840
12_1	5	7063926	1792460	2567963	69642	17443122	37883	73932	4978	13899
12_2	6	11601630	2390564	4804811	910428	26247993	81074	96493	3266	8486
12_2	6	1759286	857112	2635759	201599	14878508	18102	25882	3622	1857
12_2	6	3496652	1416251	1678189	305794	10513008	28563	38553	3128	6034
12_2	6	6284456	1423598	2559941	341012	12524738	29698	35051	1512	7287
12_2	6	7177746	2491268	4687548	559620	28269076	50434	51962	1446	5927
12_2	6	5607172	1357537	1657345	283037	11321357	24905	39276	1354	4293
12_2	6	9135908	2781781	3336380	592976	18345783	46861	62807	3007	21490
12_2	6	12314050	2440591	2317992	596051	16816540	52384	72148	1089	10418
13	7	4617891	734339	824803	73956	6239432	28186	62359	7329	11709
13	7	18209345	2454423	7328197	115653	41634439	35538	102014	5085	10219
13	7	10563877	3130977	8994825	144471	58793521	60960	77298	7932	14085
13	7	3910052	1880520	3619848	82884	9569839	34874	55915	10853	15124
13	7	3731991	1016989	1889154	48484	9906479	21295	49644	6757	9932
13	7	6617879	4679035	12441470	155748	29990424	46403	104431	13642	21094
13	7	13871718	5236344	10878804	147533	41089081	54239	110472	8589	10897
13	7	17908725	1494099	3331893	222182	15349711	43237	153835	13875	21100
14	8	3103575	1573051	2052199	50751	10424126	14994	61562	5732	9358
14	8	11472710	2466658	4205427	120765	26409084	22992	195832	6967	6409
14	8	10714501	3771607	6023198	205836	33208994	39681	209726	13227	15587
14	8	4148724	1737096	3193669	74977	15556358	13127	93543	2904	4034
14	8	11013163	4074664	6209410	178696	31829361	33235	184188	5296	11181
14	8	5150401	1555925	1755259	60709	10112112	12246	106030	3021	6101
14	8	1646584	1181350	2022161	25572	7817751	10536	45502	5566	5805
14	8	12373050	4336293	6377191	198381	32804090	25467	201947	3720	8953
15	9	15790350	5647451	6935553	156137	41287968	22982	219037	2831	8946
15	9	7958097	2306877	3117628	104874	21501603	10189	117518	2596	4881

15	9	21564305	5269180	6681507	169871	38477844	26018	302922	3693	4933
15	9	3960156	2566329	4750927	103702	23065395	17368	84746	3916	4722
15	9	11210797	5995121	7188097	181670	41837638	29371	182347	5510	8787
15	9	15462696	10448541	13795586	143566	61487830	29868	254293	5017	6194
15	9	4668977	2262993	3769884	79836	15903919	15335	97587	8807	9541
15	9	4284204	2426733	3788044	77561	22682339	10197	80271	4684	6431
16_1	10	9830644	4101117	6732468	94726	33943657	64019	73284	3476	13088
16_1	10	8680894	2386413	5202487	100168	30200625	61284	73750	3923	10688
16_1	10	18978041	4193552	8837392	175428	43761669	108059	136583	4401	7058
16_1	10	10021146	2103644	3215533	63784	17608580	44978	96953	5625	6301
16_1	10	7204216	2683724	7039368	83826	27711116	52661	55678	4526	9432
16_1	10	13801157	2891390	6308811	136279	35285892	87249	125464	6289	-1641
16_1	10	13119049	3202072	6365134	91549	33004700	68180	88717	4227	3967
16_1	10	5575295	1856661	2480285	44671	16422335	27670	85122	4841	8959
16_2	11	16859062	5226788	8214982	865451	36336326	93689	126408	1580	6131
16_2	11	8075842	3484054	5314460	602565	29248850	73689	72539	6912	8225
16_2	11	9818905	4931254	8681642	787213	34927265	78666	79919	3150	6051
16_2	11	9421193	2210537	2366565	369314	17543745	48395	81505	3404	12722
16_2	11	8751548	2966015	3401564	465069	24591123	65155	76878	3717	5321
16_2	11	3754036	1889481	6847841	305331	27432778	40584	54537	3489	4633
16_2	11	8224454	3564077	6190641	569887	29750360	61539	72985	3739	3900
16_2	11	4963869	1120747	1830946	193016	9386858	32878	55533	6429	4511
17	12	4613807	3055165	3378845	56013	21718501	7927	91323	3529	14017
17	12	4038246	2546210	4150776	74076	22530269	5010	76509	2957	12766
17	12	2102380	1655084	1073317	28642	5376731	5590	63683	6719	12552
17	12	5844276	5800174	6850505	51762	30093342	8075	111579	3799	4632
17	12	5489276	1270254	1865196	26806	6874398	5928	118980	4015	17462
17	12	5187703	3009525	4941510	117264	26520766	23038	125136	6038	5893
17	12	8599021	4389502	9193180	94367	38468121	22162	190815	6923	11388
17	12	5930631	3108921	4976321	169071	35414807	23127	143038	8225	13503
18	13	9290132	3461298	6371182	60722	30932001	9970	176088	8755	11773
18	13	5430187	1320437	2036931	34690	16453087	6885	124552	3377	11167
18	13	12874716	3462924	5254426	90524	34950927	20130	274659	9338	8138
18	13	5223218	3291654	5912980	33700	23569781	8977	111782	5812	6825
18	13	2924544	1842255	3124785	40533	19876112	8962	75200	6393	7068
18	13	5843222	1999735	3358662	43993	20108130	12099	126263	7510	6417
18	13	6725744	1872889	2679735	41474	15454442	11678	139823	4411	7507
18	13	15968209	3254603	5983195	69115	29804924	19647	291128	4054	11029
19	14	1278346	627291	845702	30216	6132613	6290	36109	5191	10498
19	14	4238805	632515	486870	21043	4675042	9155	80624	3208	10003
19	14	4954811	2435012	2971422	52691	19721434	10132	109535	5452	9529
19	14	8729236	2927770	4472311	89749	25386998	13268	175834	7124	16057
19	14	10347306	3699506	4629882	148589	40488872	32147	185627	6046	9862
19	14	4747563	2628989	6297243	104342	24890773	18247	92890	6251	6130
19	14	7414769	2692827	4975792	100331	25071373	14815	136229	5267	14106
19	14	4329102	1995736	3166012	73960	20830973	8120	91389	8513	14552
2_1	15	14899369	3520399	11725071	396276	46257680	55270	238678	14680	235421
2_1	15	11373625	4040851	10568683	193245	47565305	32690	247793	12800	87097
2_1	15	4659718	2140643	5314571	2700264	21189795	241433	178076	13863	171454
2_1	15	4724697	2076772	4748086	621492	20901250	62868	187080	10801	64445
2_1	15	7617665	2581628	7048117	326142	32239251	52246	210223	16596	149814
2_1	15	4481736	1823368	4102005	380037	22283326	51944	191312	18356	122534
2_1	15	10079546	2408418	7016953	381727	27517099	38395	182844	9333	49496
2_1	15	12266348	4312206	12179398	331658	51627097	55890	249547	16694	54585
2_2	16	14614916	4903653	14242820	1000044	45198789	116525	235802	7111	83443
2_2	16	21978097	5050187	20408288	1672972	51960915	205707	334129	17737	86914
2_2	16	15153773	6535038	23131697	1505906	52927293	191252	279555	20619	89208
2_2	16	13530414	4424032	17640575	986671	38914213	121709	236129	21905	98009
2_2	16	6986143	2685737	9567005	491525	27552860	59897	177248	14854	90035
2_2	16	8471481	3650905	10223892	589242	32321585	71183	172320	35103	58918
2_2	16	7032921	2708615	8668032	534017	27066412	54968	179983	20813	43821
2_2	16	13576939	5174022	15871395	1767019	33862348	187146	267264	12984	69056
20	17	27787385	11093448	44714428	701135	65862993	329598	568565	30070	305216
20	17	24174866	7357576	31148425	421257	54877575	192742	392399	36981	283870
20	17	14887120	3902407	14028403	214313	33695369	97123	263484	42982	243143
20	17	11362328	3149938	9584722	174091	34258299	80856	233543	23302	261169
20	17	29722448	9426195	42520082	622716	56017500	289269	562024	15078	60846
20	17	17044361	4561752	17099680	251918	36198431	104725	290861	16741	217886
20	17	19399313	4831694	18301433	332392	38779633	137484	329272	21679	321797
20	17	24166246	6030807	24163148	347860	49314078	160630	385924	28830	295131
21	18	45646235	6835840	17096081	2651442	59337467	317176	793643	46748	109224
21	18	30125626	13768538	37004179	2617453	101904269	338006	535677	54286	174224

21	18	33660479	11048102	38828691	2553698	86647298	341209	468625	37843	78838
21	18	30885767	11054848	37282569	2915970	73209524	353907	540066	30489	407474
21	18	33455957	8180894	29206892	1845845	66102511	226138	426961	38463	533188
21	18	18502288	4312950	21541846	1009444	38416896	166571	293418	36198	159068
21	18	31084012	7133950	26055192	2130585	78809875	295697	532836	36424	662177
21	18	30739035	6567509	23566453	2128077	63921341	276240	410216	36104	245416
21	18	30095412	11812021	38388587	2738534	86833488	337326	508777	42128	110505
3	19	18842266	2852618	10771824	278635	32081069	85743	315644	15007	60871
3	19	19635382	7065678	23417100	1600275	58087105	251381	333675	8844	33307
3	19	13667112	4504473	13893418	219862	45848980	114184	255071	12505	53659
3	19	9559574	3104135	12891389	355468	34067559	84958	196406	12053	52607
3	19	6779732	3119396	9062704	275570	30909330	60285	154453	7678	40654
3	19	8683910	2549001	10292292	262654	30745013	62240	169369	8697	46312
3	19	27403848	4916962	15363518	510969	47325992	105011	384428	19456	72083
3	19	6218595	2307108	10554393	222928	22802896	46248	162806	9991	58536
4	20	6804568	4823872	6638543	519882	22861633	106540	207440	7893	50090
4	20	16319892	10658082	15860297	2633139	53954686	361845	568181	10217	36777
4	20	17761501	13381669	20086750	2395734	50292416	371155	619614	11598	54534
4	20	13952632	8950600	14473005	1115671	41055387	245360	444880	12226	35064
4	20	9409940	5312217	8394400	704470	26854287	146673	291762	10379	29884
4	20	22815186	15808059	18906358	1859910	53853710	357292	808300	11720	46181
4	20	17081470	14401743	20193388	1278209	66605641	329442	576475	9366	132395
4	20	15204943	10401160	15662857	875623	41199826	214486	439449	9796	32059
5_1	21	21815945	2938000	8260812	693141	38580493	107948	319835	11408	31216
5_1	21	16319916	4273652	14872277	664745	59823170	100168	277182	15725	59088
5_1	21	16174232	4634118	22955375	731310	54988607	100572	292072	12725	46635
5_1	21	17530509	6939162	30368050	1043387	49877958	146022	330857	16445	91026
5_1	21	17341062	4873140	22017230	1024570	48192574	136887	303275	14143	43522
5_1	21	32388481	6957977	23178710	1664527	83968419	210071	648046	17937	24177
5_1	21	25798959	5151612	24900101	795499	40858799	148371	442854	23146	56158
5_1	21	8980312	4265026	17518786	638347	58791296	98538	222146	21181	37980
5_2	22	11650187	3329657	12739063	175751	42763170	37904	170580	5893	38941
5_2	22	9306372	2443875	11073183	193732	39505728	38853	128303	13060	49981
5_2	22	21422525	3245676	10680318	179549	52603181	56451	206964	11276	23981
5_2	22	11796141	3016734	12201830	199830	64007574	54681	155169	15747	32453
5_2	22	12450123	3150747	11549748	128384	46377405	38600	149161	12246	38568
5_2	22	15140528	4562852	28044364	251976	48994125	60801	198396	15196	43204
5_2	22	17949965	2150964	9191746	174960	29780427	46399	208418	14790	42018
5_2	22	12599321	2899116	11892076	176954	34275045	34382	207603	2065	29529
6	23	16299413	4691054	7571204	107060	40698208	20390	331128	12690	19100
6	23	14165598	5836573	12197111	118957	62354597	26215	327341	11891	11091
6	23	2682446	2350161	6598662	32679	26776174	7624	95559	11811	12365
6	23	18072375	5500836	8684294	96925	49877355	27002	393390	10792	17149
6	23	7272432	4407750	8677998	57954	35358993	12391	181219	17741	13842
6	23	5457771	3078682	5305540	69121	22512145	18740	184025	32896	16156
6	23	3182873	2281390	5688905	148961	24429415	21192	120914	18620	28179
6	23	9109335	3166089	4397358	176043	33329112	16799	246143	22057	23647
7	24	10160174	2687875	4780303	154277	30062408	22708	181997	12762	12911
7	24	15611805	6343965	14326206	231459	44021002	48362	279958	12737	8183
7	24	3311621	3096621	8021339	110329	43321392	21935	92396	15675	18766
7	24	4614201	1799894	3977650	74274	12081715	13532	75847	5855	7332
7	24	13230856	22792376	6691429	216675	43410775	25291	1348435	8340	14651
7	24	6389259	2461348	5504683	90345	25517254	13002	121268	6792	10785
7	24	3256498	1702120	5037506	228815	29015069	27494	63608	5627	6049
7	24	11239152	1734261	3545173	121897	19703668	16801	183739	11129	6990
8	25	10728855	1773380	6669141	616817	34369962	98225	152349	17504	15970
8	25	4431720	1330517	4325058	285044	18742186	57056	93677	18017	12367
8	25	3036666	1903401	4709953	136627	24193950	45687	104789	15024	16606
8	25	6186494	1964645	7935243	160555	27585391	70685	106579	10271	10167
8	25	6137405	2062699	5995802	167097	36563007	62920	124401	18773	13085
8	25	6533145	1803781	4659351	139665	25633137	71939	155129	24412	16801
8	25	5478164	2081816	8134620	138426	44860433	54259	75641	5564	4774
8	25	18545172	3284818	11333936	354778	47289198	117407	221814	11823	13004
9	26	15797090	2048723	4935650	123043	24578000	76406	188958	17031	11593
9	26	9379172	2060957	3976313	161628	42309184	90920	533258	12146	16820
9	26	16693947	3245591	13043120	305610	71868408	128910	287633	22872	19689
9	26	12589195	3728474	15719087	268278	66365497	113493	127195	13304	9088
9	26	12256263	2108952	8543977	238801	31991466	95692	151387	12685	12309
9	26	10839462	3002038	14492894	560545	44931581	123713	100239	9817	7648
9	26	11601153	2428018	9591841	256942	54648622	116024	161810	18533	13258
9	26	20226570	2993609	10035348	138389	31407375	78788	201502	11331	21643

Discriminant

Notes

Analysis Case Processing Summary

Unweighted Cases		N	Percent
Valid		24	100,0
Excluded	Missing or out-of-range group codes	0	,0
	At least one missing discriminating variable	0	,0
	Both missing or out-of-range group codes and at least one missing discriminating variable	0	,0
	Total	0	,0
Total		24	100,0

Group Statistics

		Valid N (listwise)	
		Unweighted	Weighted
1,0	LGAL	8	8,000
	LGFE	8	8,000
	LGCU	8	8,000
	LGMN	8	8,000
2,0	LGAL	8	8,000
	LGFE	8	8,000
	LGCU	8	8,000
	LGMN	8	8,000
3,0	LGAL	8	8,000
	LGFE	8	8,000
	LGCU	8	8,000
	LGMN	8	8,000
Total	LGAL	24	24,000
	LGFE	24	24,000
	LGCU	24	24,000
	LGMN	24	24,000

Pooled Within-Groups Matrices(a)

		LGAL	LGFE	LGCU	LGMN
Covariance	LGAL	7,519E-03	1,266E-02	7,084E-03	1,205E-02
	LGFE	1,266E-02	9,214E-02	2,205E-02	7,329E-02
	LGCU	7,084E-03	2,205E-02	1,191E-02	1,867E-02
	LGMN	1,205E-02	7,329E-02	1,867E-02	6,182E-02
Correlation	LGAL	1,000	,481	,749	,559
	LGFE	,481	1,000	,666	,971
	LGCU	,749	,666	1,000	,688
	LGMN	,559	,971	,688	1,000

a The covariance matrix has 21 degrees of freedom.

Covariance Matrices(a)

CSOPORT		LGAL	LGFE	LGCU	LGMN
1,0	LGAL	1,206E-02	3,575E-02	1,614E-02	3,351E-02
	LGFE	3,575E-02	,245	6,296E-02	,202
	LGCU	1,614E-02	6,296E-02	2,773E-02	5,584E-02
	LGMN	3,351E-02	,202	5,584E-02	,172
2,0	LGAL	7,877E-03	1,958E-03	4,564E-03	1,474E-03
	LGFE	1,958E-03	9,626E-03	-2,393E-04	8,529E-03
	LGCU	4,564E-03	-2,393E-04	6,959E-03	-1,469E-03
	LGMN	1,474E-03	8,529E-03	-1,469E-03	8,536E-03
3,0	LGAL	2,622E-03	2,856E-04	5,527E-04	1,165E-03
	LGFE	2,856E-04	2,201E-02	3,437E-03	9,086E-03
	LGCU	5,527E-04	3,437E-03	1,052E-03	1,638E-03
	LGMN	1,165E-03	9,086E-03	1,638E-03	4,886E-03
Total	LGAL	2,684E-02	1,927E-02	1,685E-02	3,267E-02
	LGFE	1,927E-02	9,042E-02	2,079E-02	7,729E-02
	LGCU	1,685E-02	2,079E-02	1,967E-02	2,627E-02
	LGMN	3,267E-02	7,729E-02	2,627E-02	8,117E-02

a The total covariance matrix has 23 degrees of freedom.

Analysis 1

Summary of Canonical Discriminant Functions

Eigenvalues

Function	Eigenvalue	% of Variance	Cumulative %	Canonical Correlation
1	5,247(a)	79,2	79,2	,916
2	1,380(a)	20,8	100,0	,761

a First 2 canonical discriminant functions were used in the analysis.

Wilks' Lambda

Test of Function(s)	Wilks' Lambda	Chi-square	df	Sig.
1 through 2	,067	52,632	8	,000
2	,420	16,906	3	,001

Standardized Canonical Discriminant Function Coefficients

	Function	
	1	2
LGAL	,848	,902
LGFE	-2,440	2,028
LGCU	-,407	-1,698
LGMN	2,460	-1,204

Structure Matrix

	Function	
	1	2
LGAL	,744(*)	-,067
LGMN	,284(*)	,100
LGCU	,296	-,502(*)
LGFE	,086	,162(*)
Pooled within-groups correlations between discriminating variables and standardized canonical discriminant functions Variables ordered by absolute size of correlation within function.		
* Largest absolute correlation between each variable and any discriminant function		

Functions at Group Centroids

	Function	
	1	2
CSOPORT		
1,0	-1,754	-1,267
2,0	-1,263	1,413
3,0	3,017	-,146
Unstandardized canonical discriminant functions evaluated at group means		

Classification Statistics

Classification Processing Summary

	Processed	24
Excluded	Missing or out-of-range group codes	0
	At least one missing discriminating variable	0
	Used in Output	24

Prior Probabilities for Groups

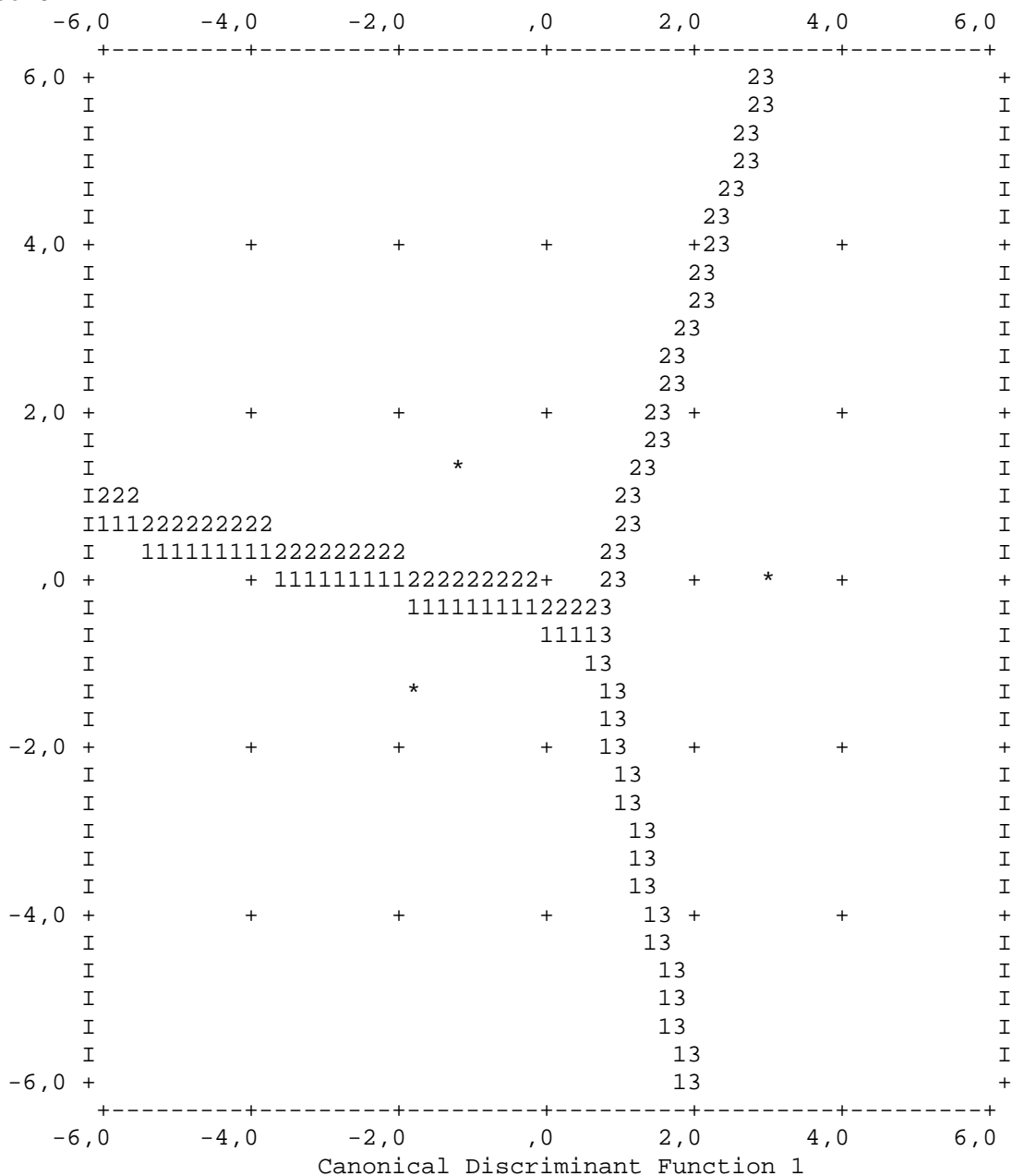
CSOPORT	Prior	Cases Used in Analysis	
		Unweighted	Weighted
1,0	,333	8	8,000
2,0	,333	8	8,000
3,0	,333	8	8,000
Total	1,000	24	24,000

Territorial Map

(Assuming all functions but the first two are zero)

Canonical Discriminant

Function 2



Symbols used in territorial map

Symbol	Group	Label
1	1	
2	2	
3	3	
*		Indicates a group centroid

Casewise Statistics

Case Number	Actual Group	Predicted Group	Highest Group			Second Highest Group			Discriminant Scores		
			P(D>d G=g)	P(G=g D=d)	Squared Mahalanobis Distance to Centroid	Group	P(G=g D=d)	Squared Mahalanobis Distance to Centroid	Function 1	Function 2	
1	1	1	,370	2	,870	1,987	2	,130	5,784	-2,857	-,388
2	1	1	,829	2	,977	,374	2	,023	7,854	-1,155	-1,388
3	1	2(**)	,407	2	,615	1,798	1	,384	2,740	-,868	,131
4	1	1	,890	2	,993	,234	2	,007	10,270	-1,778	-1,750
5	1	1	,486	2	,998	1,444	2	,002	14,136	-1,227	-2,347
6	1	1	,060	2	1,000	5,616	2	,000	25,034	-1,289	-3,591
7	1	1	,034	2	,885	6,765	2	,115	10,852	-4,130	-,209
8	1	1	,472	2	,802	1,502	2	,197	4,310	-,730	-,594
9	2	2	,682	2	,997	,766	1	,003	12,705	-1,389	2,279
10	2	2	,374	2	,858	1,966	1	,142	5,571	-2,584	,943
11	2	2	,182	2	,998	3,405	3	,002	15,997	,130	2,623
12	2	2	,987	2	,983	,027	1	,017	8,186	-1,330	1,563
13	2	1(**)	,538	2	,678	1,239	2	,322	2,729	-1,330	-,238
14	2	2	,716	2	,993	,667	1	,006	10,778	-,533	1,781
15	2	1(**)	,367	2	,524	2,006	2	,476	2,195	-2,001	,128
16	2	2	,706	2	,997	,697	1	,003	12,659	-1,063	2,223
17	3	3	,893	2	1,000	,227	2	,000	21,891	3,271	,257
18	3	3	,308	2	,965	2,354	2	,033	9,128	1,593	,426
19	3	3	,652	2	,999	,855	2	,001	15,231	2,567	,662
20	3	3	,894	2	1,000	,225	2	,000	23,246	3,114	-,610
21	3	3	,578	2	,999	1,098	1	,000	16,778	2,328	-,935
22	3	3	,828	2	1,000	,377	2	,000	20,095	2,705	-,674
23	3	3	,200	2	1,000	3,220	2	,000	39,320	4,811	-,146
24	3	3	,767	2	1,000	,530	2	,000	27,498	3,745	-,144
1	1	1	,153	4	,630	6,693	2	,370	7,761		
2	1	1	,116	4	,925	7,398	2	,074	12,449		
3	1	2(**)	,000	4	,982	22,612	3	,018	30,655		
4	1	1	,264	4	,986	5,237	2	,014	13,764		
5	1	1	,568	4	,997	2,938	2	,003	14,765		
6	1	1	,020	4	1,000	11,677	3	,000	31,763		
7	1	2(**)	,011	4	,683	13,088	1	,317	14,619		
8	1	1	,328	4	,607	4,624	2	,390	5,510		
9	2	2	,890	4	,996	1,127	1	,004	12,141		
10	2	1(**)	,004	4	,884	15,426	2	,116	19,492		
11	2	2	,293	4	,991	4,940	3	,008	14,501		
12	2	2	,972	4	,974	,520	1	,026	7,803		
13	2	1(**)	,823	4	,801	1,519	2	,199	4,301		
14	2	2	,595	4	,987	2,783	1	,011	11,690		
15	2	1(**)	,412	4	,828	3,956	2	,172	7,093		
16	2	2	,872	4	,996	1,238	1	,004	12,272		
17	3	3	,980	4	1,000	,432	2	,000	19,959		
18	3	3	,205	4	,887	5,929	2	,101	10,274		
19	3	3	,465	4	,997	3,582	2	,003	15,381		
20	3	3	,879	4	1,000	1,192	2	,000	21,922		
21	3	3	,576	4	,998	2,891	1	,001	16,366		
22	3	3	,951	4	1,000	,704	2	,000	18,363		
23	3	3	,283	4	1,000	5,038	2	,000	43,322		
24	3	3	,800	4	1,000	1,648	2	,000	26,602		

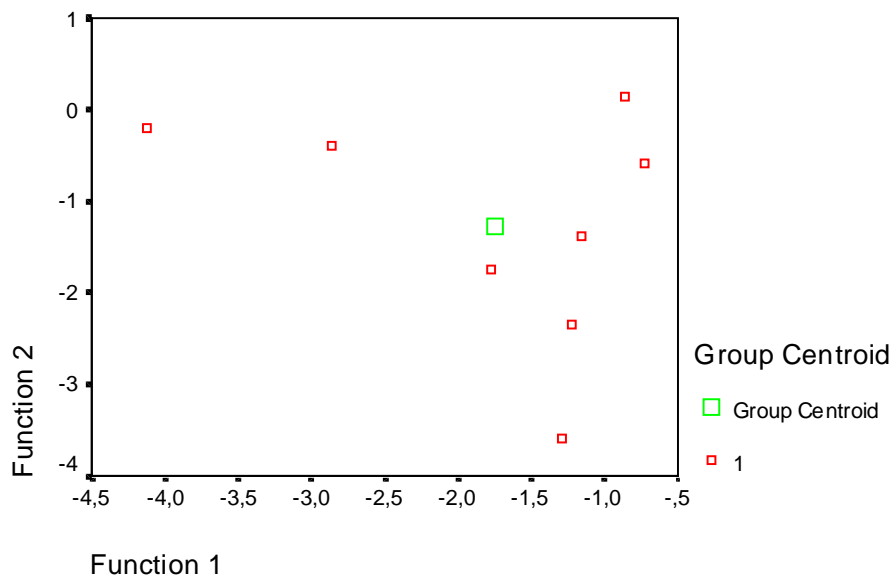
** Misclassified case

a Cross validation is done only for those cases in the analysis. In cross validation, each case is classified by the functions derived from all cases other than that case.

Separate-Groups Graphs

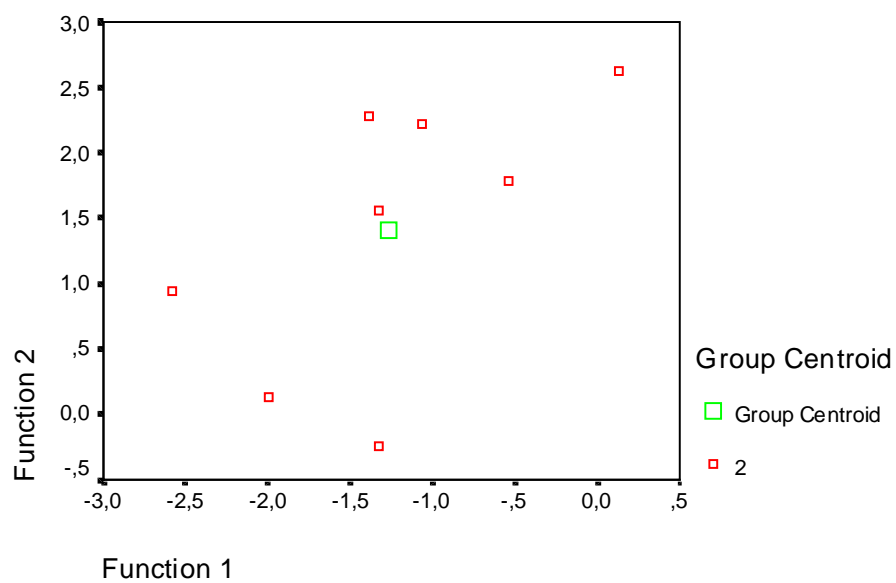
Canonical Discriminant Functions

CSOPORT = 1



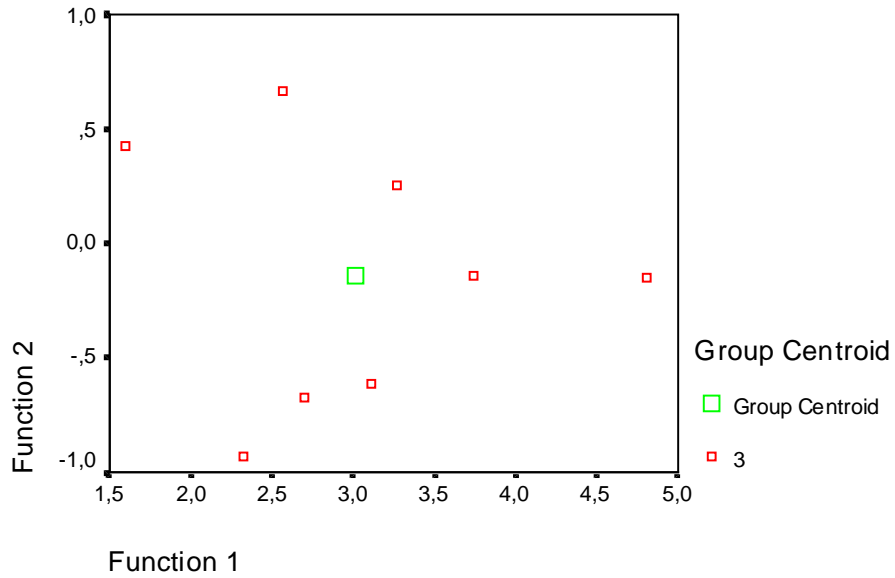
Canonical Discriminant Functions

CSOPORT = 2

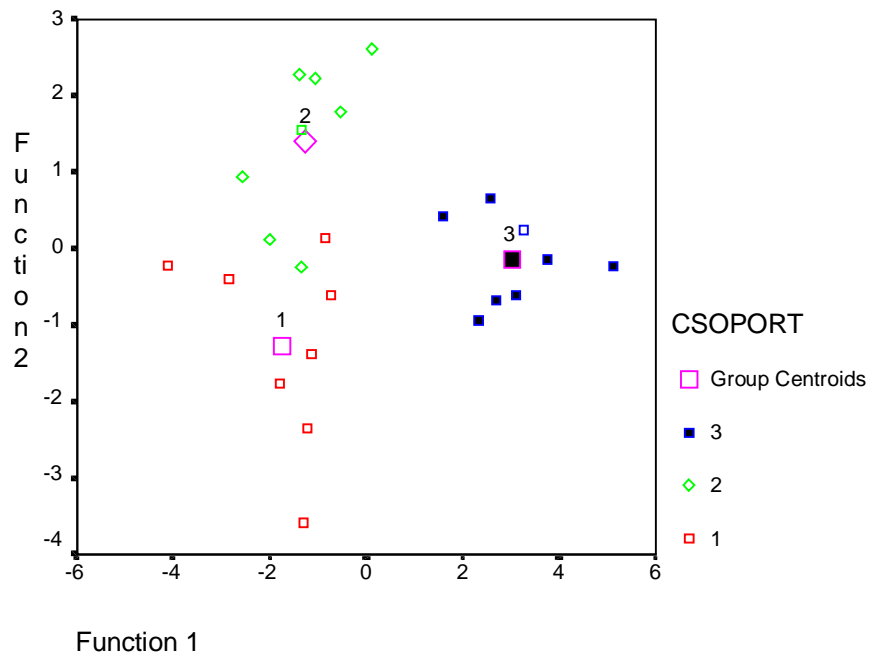


Canonical Discriminant Functions

CSOPORT = 3



Canonical Discriminant



Classification Results(b,c)

		Predicted Group Membership				Total
	CSOPORT	1,0	2,0	3,0		
Original	Count	1,0	7	1	0	8
		2,0	2	6	0	8
		3,0	0	0	8	8
	%	1,0	87,5	12,5	,0	100,0
		2,0	25,0	75,0	,0	100,0
		3,0	,0	,0	100,0	100,0
Cross-validated(a)	Count	1,0	6	2	0	8
		2,0	3	5	0	8
		3,0	0	0	8	8
	%	1,0	75,0	25,0	,0	100,0
		2,0	37,5	62,5	,0	100,0
		3,0	,0	,0	100,0	100,0

a Cross validation is done only for those cases in the analysis. In cross validation, each case is classified by the functions derived from all cases other than that case.

b 87,5% of original grouped cases correctly classified.

c 79,2% of cross-validated grouped cases correctly classified.

Cluster

Notes

Output Created		15 May 97 14:11:17
Comments		
Input	Filter	<none>
	Weight	<none>
	Split File	<none>
	N of Rows in Working Data File	24
Syntax		CLUSTER lgfe lgcu lgmn /METHOD WARD /MEASURE= SEUCLID /ID=betu /PRINT SCHEDULE CLUSTER(3) /PRINT DISTANCE /PLOT DENDROGRAM VICICLE.
Resources	Elapsed Time	0:00:02,63

Case Processing Summary(a)

Cases					
Valid		Missing		Total	
N	Percent	N	Percent	N	Percent
24	100,0	0	,0	24	100,0
a Ward Linkage					

Ward Linkage

Agglomeration Schedule

Stage	Cluster Combined		Coefficients	Stage Cluster First Appears		Next Stage
	Cluster 1	Cluster 2		Cluster 1	Cluster 2	
1	17	21	6,788E-05	0	0	5
2	13	15	1,431E-03	0	0	9
3	20	23	2,954E-03	0	0	8
4	10	12	5,071E-03	0	0	7
5	17	22	8,308E-03	1	0	8
6	18	19	1,167E-02	0	0	19
7	9	10	1,507E-02	0	4	15
8	17	20	2,121E-02	5	3	13
9	13	14	2,799E-02	2	0	15
10	11	16	3,598E-02	0	0	19
11	1	8	4,538E-02	0	0	12
12	1	7	6,110E-02	11	0	16
13	17	24	8,149E-02	8	0	18
14	4	6	,102	0	0	18
15	9	13	,143	7	9	17

16	1	2	,210	12	0	23
17	5	9	,280	0	15	21
18	4	17	,355	14	13	20
19	11	18	,482	10	6	20
20	4	11	,639	18	19	21
21	4	5	1,224	20	17	22
22	3	4	2,288	0	21	23
23	1	3	4,399	16	22	0

Dendrogram

-

* * * H I E R A R C H I C A L C L U S T E R A N A L Y S I S * * *

Dendrogram using Ward Method

