



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΓΕΩΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

**Ανάπτυξη διάταξης φασματοσκοπίας πλάσματος με λέιζερ  
ισχύος (Laser Induced Plasma/Breakdown Spectroscopy –  
LIPS/LIBS)**

Διπλωματική Εργασία  
**Σάββας Καζάζης**

Επιβλέπων Καθηγητής  
Ηλίας Χατζηθεοδορίδης

Αθήνα, Μάρτιος 2015





ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΓΕΩΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

**Ανάπτυξη διάταξης φασματοσκοπίας πλάσματος με λέιζερ  
ισχύος (Laser Induced Plasma/Breakdown Spectroscopy –  
LIPS/LIBS)**

Διπλωματική Εργασία  
**Σάββας Καζάζης**

Επιβλέπων Καθηγητής  
Ηλίας Χατζηθεοδωρίδης

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις /03/2015

Ηλίας Χατζηθεοδωρίδης, Επίκουρος Καθηγητής ΕΜΠ .....

Δημήτριος Πάνιας, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΜΠ .....

Αλέξανδρος Σεραφετινίδης, Καθηγητής ΕΜΠ .....

Αθήνα, Μάρτιος 2015









## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει ως αντικείμενο την μελέτη και την ανάπτυξη της μεθόδου φασματοσκοπίας πλάσματος, που δημιουργείται κατά την επίδραση ισχυρής ακτινοβολίας προερχόμενης από παλμικό λέιζερ.

Στα πρώτα δύο κεφάλαια, γίνεται μια προσπάθεια εισαγωγής στις αρχές και στις διάφορες παραμέτρους που διέπουν τη μέθοδο, αναφορικά με την ακτινοβολία λέιζερ, τη δημιουργία πλάσματος και την εκπομπή χρήσιμων φασμάτων.

Στο τρίτο κεφάλαιο της εργασίας, δίνεται μια εκτενής περιγραφή των οργάνων που χρησιμοποιούνται, κατά τη μέθοδο και στο ακριβώς επόμενο θεωρείται σκόπιμη μια ανασκόπηση των εφαρμογών της μεθόδου σε διάφορους τομείς όπως η ανάλυση μετάλλων, εδαφών και η εξερεύνηση του διαστήματος.

Τα τελευταία κεφάλαια αφορούν το πειραματικό μέρος της εργασίας όπου και γίνεται περιγραφή της διάταξης του εργαστηρίου μας και της ανάπτυξης της μεθόδου με σκοπό την χημική ανάλυση φυσικών και τεχνολογικών υλικών. Πιο συγκεκριμένα για την επίτευξη του στόχου μας, χρησιμοποιήθηκε παλμικό λέιζερ Nd: YAG, γεννήτρια παλμών μεγάλης διακριτικής ικανότητας χρόνου παλμών και φασματόμετρο μεγάλης επίσης διακριτικής ικανότητας, το οποίο εν τέλει έδωσε τα πρώτα φάσματα από διάφορα υλικά δείγματα, τα οποία και παρουσιάζονται στο τελικό μέρος της εργασίας αυτής.



# ABSTRACT

The present thesis aims to study and develop an application of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), or else, Laser-induced Plasma Spectroscopy (LIPS).

The first Chapters provide an introduction to the principles and the various parameters of the LIBS/LIPS technique, which guide us through the method and laser radiation, plasma emission, spectrum data are described in detail.

In the third chapter of this study, an extensive description of the setup of the instrument is given, while in the fourth chapter it is considered appropriate to give a review of the many applications of LIBS/LIPS ranging from analysis of metallic alloys and soils, to space exploration.

The last chapters are the experimental part of the study, in which a description of the instrumental setup is presented. It is also described how this is used for chemical analysis of materials. In particular, the most important parts of the setup were a Nd: YAG laser, a high-resolution pulse generator, and a spectrometer, which helped to deliver some initial spectra of various materials and which are presented in the final part of the study.



## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρακάτω διπλωματική εργασία δεν θα μπορούσε να διεκπεραιωθεί χωρίς την πολύτιμη καθοδήγηση και τις συστάσεις του επιβλέποντα καθηγητή μου Ηλία Χατζηθεοδωρίδη, επίκουρο καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών, τον οποίο και ευχαριστώ εκ βαθέων για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με ένα τόσο ενδιαφέρον και καινοτόμο γνωστικό αντικείμενο.

Ακόμα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Δημήτριο Πάνια, Αναπληρωτή Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών, και τον κ. Αλέξανδρο Σεραφετινίδη, Καθηγητή της Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών, για τη συμμετοχή τους στην τριμελή εξεταστική επιτροπή.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω οποιονδήποτε ενεπλάκη ηθελημένα ή άθελα στην επιτυχή εκπόνηση αυτής της εργασίας.





# Πίνακας Περιεχομένων

<b>1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b> .....	<b>1</b>
1.1 Η σημασία της μεθόδου LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy).....	1
1.2 Εισαγωγή στην μέθοδο LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy) .....	2
<b>2 ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥ LIBS (LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY)</b> .....	<b>5</b>
2.1 Χαρακτηριστικά φωτός Laser και η χρήση του στην μέθοδο LIBS.....	5
2.2 Αλληλεπίδραση φωτός λέιζερ και στερεού δείγματος .....	8
2.3 Φυσική και χημεία του επαγόμενου από λέιζερ πλάσματος .....	9
2.3.1 Θερμοκρασία πλάσματος.....	12
2.3.2 Εξέλιξη πλάσματος στον χρόνο.....	13
2.4 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της μεθόδου .....	18
<b>3 ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ ΜΕΘΟΔΟΥ LIBS</b> .....	<b>21</b>
3.1 Εισαγωγή στην οργανολογία της μεθόδου .....	21
3.2 Πηγή φωτός laser .....	22
3.3 Φασματομέτρα.....	24
3.4 Κατευθυντήριοι φακοί δέσμης φωτός.....	27
3.5 Συστήματα ανίχνευσης και συλλογής των φασμάτων εκπομπής (Detectors).....	30
3.6 Βάση και θάλαμος δείγματος.....	32
<b>4 ΕΠΙΠΛΕΓΜΕΝΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ LIBS</b> .....	<b>33</b>
4.1 Εισαγωγή στις εφαρμογές LIBS .....	33
4.2 Εφαρμογές της μεθόδου LIBS στην ανάλυση μετάλλων.....	33
4.2.1 Ανάλυση κραμάτων αλουμινίου.....	33
4.2.2 Ανάλυση κραμάτων σιδήρου .....	35
4.3 Στοιχειακή ανάλυση εδαφών .....	37
4.3.1 Μέτρηση θρεπτικών συστατικών σε εδάφη θερμοκηπίων .....	37
4.3.2 On-Line καταγραφή της διαδικασίας αποκατάστασης ρυπασμένων από χρώμιο εδαφών .....	39
4.3.3 Ανίχνευση τοξικών μετάλλων σε μολυσμένο από πετρελαιοκηλίδα έδαφος .....	40
4.4 Εφαρμογές της μεθόδου LIBS στην Βιοϊατρική.....	41
4.4.1 Ανάλυση ανθρωπίνων ιστών .....	41
4.5 Εφαρμογές μεθόδου LIBS στην πολιτισμική κληρονομιά και στην τέχνη	42
4.5.1 Ανάλυση χρωστικών (pigments) .....	42
4.5.2 Ανάλυση έργων κεραμικής .....	44
4.5.3 Ανάλυση δειγμάτων μαρμάρου, πέτρας, υέλου και λοιπών γεωλογικών δειγμάτων .....	44
4.6 Εφαρμογές της μεθόδου LIBS στην εξερεύνηση του διαστήματος.....	45

4.6.1 Η εφαρμογή της μεθόδου στην ChemCam του “Curiosity” .....	46
<b>5 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ LIBS.....</b>	<b>53</b>
<b>5.1 Laser Nd: YAG, Q-switched, 1064nm .....</b>	<b>53</b>
<b>5.2 Φασματόμετρο .....</b>	<b>54</b>
<b>5.3 Γεννήτρια παλμών (Delay Generator).....</b>	<b>57</b>
<b>6 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΕΓΦΑΡΜΟΓΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ LIBS (LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY).....</b>	<b>59</b>
<b>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....</b>	<b>67</b>
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....</b>	<b>70</b>

# Λίστα Σχημάτων

Σχήμα 1.1: Ετήσιος ρυθμός δημοσιεύσεων και άρθρων σχετικά με την μέθοδο LIBS (Πηγή: Google Scholar) .....	1
Σχήμα 1.2: Τυπική Διάταξη μεθόδου LIBS (Πηγή: How Laser Analysis Works by William Harris <a href="http://science.howstuffworks.com">http://science.howstuffworks.com</a> ) .....	4
Σχήμα 2.2: Σχηματική απεικόνιση των βασικών αλληλεπιδράσεων laser-δειγματος στην μέθοδο LIBS (Πηγή Jose M. Vadillo, J. Javier Laserna 2003) .....	8
Σχήμα 2.3: Σύγκριση παραμέτρων πλάσματος με αυτά άλλου είδους. (Πηγή: Fujimoto, Plasma Spectroscopy 2004) .....	10
Σχήμα 2.4: Ο κύκλος ζωής του πλάσματος επαγόμενου από laser (Πηγή D. A. Cremers and L. J. Radziemski, <i>Laser Spectroscopy and its Applications</i> 1989) .....	11
Σχήμα 2.5: Θερμοκρασία πλάσματος ως συνάρτηση του χρόνου από την δημιουργία του και μετά. (D. A. Cremers and L. J. Radziemski, <i>Laser Spectroscopy and its Applications</i> , 1989) .....	12
Σχήμα 2.6: Πυκνότητα ηλεκτρονίων στο πλάσμα ως συνάρτηση του χρόνου. (Πηγή: David A. Cremers and Leon J. Radziemski 1989) .....	13
Σχήμα 2.7: Σχηματική απεικόνιση των χρονικών περιόδων μετά τον σχηματισμό του πλάσματος για RSS (Πηγή: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy LIBS Fundamentals and Applications 2006) .....	14
Σχήμα 2.8: Σχηματική απεικόνιση των χρονικών περιόδων μετά τον σχηματισμό του πλάσματος για RPS (Πηγή: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy LIBS Fundamentals and Applications 2006) .....	16
Πιο συγκεκριμένα η εξέλιξη ενός φάσματος LIBS μπορεί να αναλυθεί με παράδειγμα ένα στερεό δείγμα και την βοήθεια του παρακάτω σχήματος 2.9: .....	16
Σχήμα 2.9: Εξέλιξη του φάσματος LIBS κατά τη διάρκεια ψύξης του πλάσματος. Δεξιά μεγεθύνσεις περιοχών των σχημάτων της αριστερής στήλης (Πηγή: Miziozek, 2007) .....	17
Σχήμα 3.1: Σχηματική απεικόνιση μερών της μεθόδου LIBS. (Πηγή: Musazzi, 2014) .....	21
Σχήμα 3.2: Κύρια εγκατάσταση flashlamp-pumped laser στερεάς κατάστασης. (Πηγή: Noll, 2012) .....	23
Σχήμα 3.3: Σχηματική απεικόνιση τυπικής διάταξης φασματομέτρου Czerny-Turner, όπου MCP: microchannel plate. (Πηγή: Noll, 2012) .....	25
Σχήμα 3.4: Σχηματική απεικόνιση τυπικής διάταξης φασματομέτρου echelle. (Πηγή: Noll, 2012) .....	26
Σχήμα 3.5: Σχηματική απεικόνιση τυπικής διάταξης φασματομέτρου Paschen-Runge, όπου PMT: photomultiplier tube. (Πηγή: Noll, 2012) .....	27
Σχήμα 3.5: Παραλλαγές των κετευθυντήριων οπτικών μέσων στη μέθοδο LIBS, όπου LB: laser beam, FL: focusing lens, P: plasma, S: sample, W: window, FO: fiber optics, L: Lens, ES:	

entrance slit, DM: dichroic mirror, M: mirror, CO: Cassegrain optics, GT : Galilean telescope, SM: spherical mirror. (Πηγή: Noll, 2012) .....	27
Σχήμα 3.6: Διάγραμμα διαπερατότητας μιας οπτικής ίνας σε συνάρτηση με το μήκος κύματος. (Πηγή: Noll, 2012). .....	30
Σχήμα 3.7: Σχηματική απεικόνιση μιας βάσης δείγματος και του θαλάμου της. (Πηγή: Noll, 2012).....	32
Σχήμα 4.1: Τυπικό διάγραμμα φάσματος μονού παλμού LIBS από ανάλυση κράματος αλουμινίου. (Πηγή: Musazzi after Legnaioli, 2014).....	34
Σχήμα 4.2: Τυπικό διάγραμμα φάσματος διπλού παλμού LIBS από ανάλυση κράματος αλουμινίου. (Πηγή: Musazzi after Legnaioli, 2014).....	35
Σχήμα 4.3: Τυπικό διάγραμμα φάσματος διπλού παλμού LIBS από ανάλυση κράματος χάλυβα. (Πηγή: Musazzi after Legnaioli, 2014) .....	36
Σχήμα 4.4: Διάγραμμα Φάσματος LIBS σε σωλήνες ανοξειδωτου χάλυβα (Πηγή: Whitehouse, 2001).....	37
Σχήμα 4.5: Τυπικό φάσμα εφαρμογής μεθόδου LIBS σε συλλεγμένο από θερμοκήπιο εδαφικό δείγμα. (Πηγή: Hussain, 2007). .....	39
Σχήμα 4.6: Φάσματα εφαρμογής μεθόδου LIBS σε ρυπασμένα από χρώμιο εδάφη. (Πηγή: Gandal, 2007).....	40
Σχήμα 4.7: Τυπικό φάσμα εφαρμογής μεθόδου LIBS σε μολυσμένο από πετρελαιοκηλίδα δείγμα εδάφους. (Πηγή: Hussain, 2008).....	41
Σχήμα 4.8: Διάγραμμα φάσματος LIBS από εφαρμογή της μεθόδου στην οδοντιατρική. (Πηγή: Samek 2001).....	42
Σχήμα 4.9: Διάγραμμα φάσματος (α) κόκκινο καδμίου (β) lithopole (c) πράσινο χρώμα (d) λευκό. (Πηγή: Miziolek 2006).....	43
Σχήμα 4.10: Διάγραμμα φάσματος (a) λευκών και (b) σκούρων εγκλεισμάτων (c) μαρμάρινη κρούστα (d) γυαλί από ανασκαφή. (Πηγή: Miziolek 2006).....	45
Σχήμα 4.11: Σχηματική απεικόνιση των μελών της ChemCam. (Πηγή: NASA/ JPL-Caltech/LANL/CNES/IRAP).....	48
Σχήμα 4.12: Το διάγραμμα ροής για μια τυπική ανάλυση ChemCam συμπεριλαμβανομένων των βημάτων των εντός και εκτός μέσων.(Πηγή: Wiens, 2012) .	50
Σχήμα 4.13: Φάσμα LIBS του βράχου N165 στον Άρη. (Πηγή: NASA/JPL-Caltech/LANL/CNES/IRAP) .....	51
Σχήμα 5.1: Σχηματική απεικόνιση της αρχής λειτουργίας ενός φασματομέτρου USB4000.....	56
Σχήμα 6.1: Πειραματική Διάταξη μεθόδου LIBS .....	59
Σχήμα 6.2: Διάγραμμα φάσματος αέρα .....	61
Σχήμα 6.3: Διάγραμμα φάσματος πρώτου δείγματος.....	61
Σχήμα 6.4: Σύγκριση διαγραμμάτων φάσματος πρώτου δείγματος και αέρα .....	62

Σχήμα 6.5: Διάγραμμα φάσματος πρώτου δείγματος.....	63
Σχήμα 6.6: Σύγκριση διαγραμμάτων φάσματος δεύτερου δείγματος και αέρα.....	63
Σχήμα 6.7: Διάγραμμα φάσματος τρίτου δείγματος .....	64
Σχήμα 6.8: Σύγκριση διαγραμμάτων φάσματος τρίτου δείγματος και αέρα.....	65



## Λίστα Εικόνων

Εικόνα 4.1: Curiosity Rover Spacecraft Assembly Facility-California (Πηγή: <a href="http://www.wikimedia.org">www.wikimedia.org</a> ).....	47
Εικόνα 4.2: Λήψη Spacecraft Curiosity πάνω στην επιφάνεια του Άρη. (Πηγή: <a href="http://www.solarsystem.nasa.gov">www.solarsystem.nasa.gov</a> ) .....	47
Εικόνα 5.1: Nano & LPY Laser Nd: YAG.....	53
Εικόνα 5.2: Μονάδα ελέγχου Nano & LPY Laser.....	54
Εικόνα 5.3: Φασματόμετρο USB4000 από την Ocean Optics .....	55
Εικόνα 5.4: Γεννήτρια παλμών (Pulse Generator) BNC .....	57
Εικόνα 6.1: Εντολές ελέγχου Laser-Φασματόμετρου από τη Visual Basic .....	60





## Λίστα Πινάκων

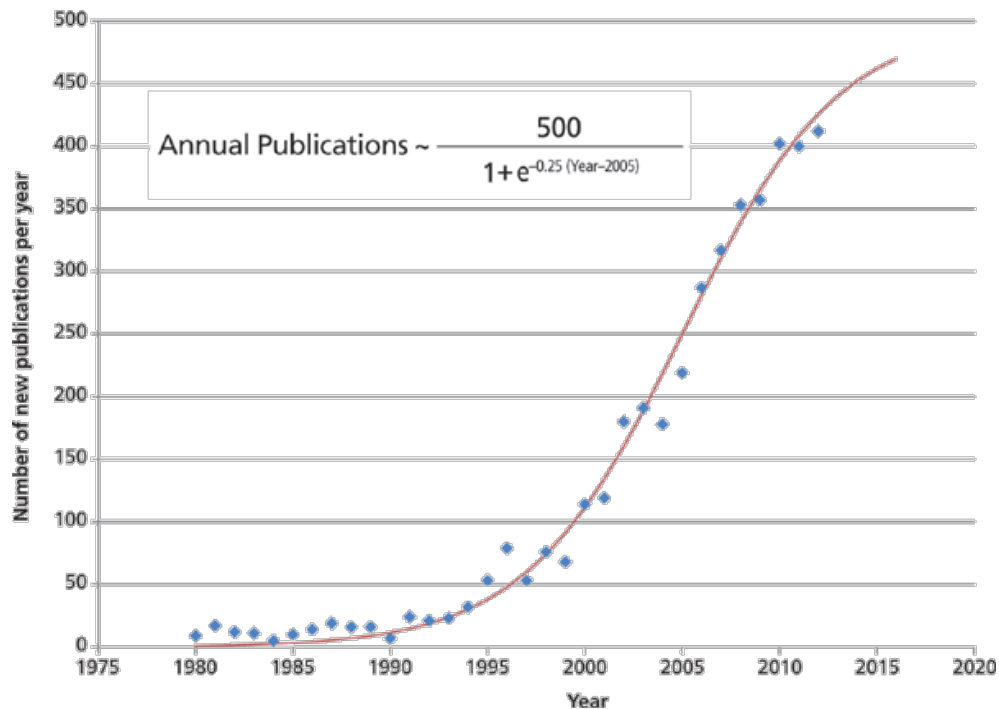
Πίνακας 2.1: Βασικά χαρακτηριστικά Laser μεθόδου LIBS (Πηγή: Beck, W. Englisch, and K Gürs "Table of Laser Lines in Gases and Vapors") .....	7
Πίνακας 3.1: Τύποι ανιχνευτών που χρησιμοποιούνται στην μέθοδο LIBS και τα τυπικά στοιχεία και χαρακτηριστικά τους. (Πηγή: Noll, 2012).....	31
Πίνακας 4.1: Ορισμένες προδιαγραφές ChemCam και RMI. (Πηγή: Cremers 2013).....	49



# 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

## 1.1 Η σημασία της μεθόδου LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy)

Αναμφισβήτητα η μέθοδος LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy) ή αλλιώς LIPS (Laser-Induced Plasma Spectroscopy) αποτελεί μια ταχέως αναπτυσσόμενη αναλυτική μέθοδο, που έχει γνωρίσει ιδιαίτερη άνθηση τις τελευταίες δύο δεκαετίες, γεγονός που δικαιολογείται πλήρως από τα πλεονεκτήματα της μεθόδου να μην προαπαιτεί προετοιμασία δείγματος και να παρέχει άμεσα αποτελέσματα ακόμα και από απόσταση. Ως εκ τούτου η εφαρμογή της μεθόδου δεν περιορίζεται μόνο στο εργαστήριο αλλά έχει βρει μεγάλη εφαρμογή στους τομείς της μεταλλουργίας, της βιοϊατρικής, της εξόρυξης πετρωμάτων, της αρχαιολογίας, ακόμα και της εξερεύνησης του διαστήματος. Για αυτόν ακριβώς το λόγο η μέθοδος LIBS έχει γίνει και συνεχίζει να γίνεται βασικό αντικείμενο αρκετών βιβλίων και εκατοντάδων άρθρων και δημοσιεύσεων, όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 1.1:



Σχήμα 1.1: Ετήσιος ρυθμός δημοσιεύσεων και άρθρων σχετικά με την μέθοδο LIBS (Πηγή: Google Scholar)

## 1.2 Εισαγωγή στην μέθοδο LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy)

Η μέθοδος LIBS αποτελεί μια μέθοδο AES (Atomic Emission Spectroscopy). Ο σκοπός τέτοιων μεθόδων είναι η στοιχειακή ανάλυση στερεών, υγρών ή αερίων δειγμάτων, η οποία μπορεί να είναι μια απλή ταυτοποίηση των ατομικών στοιχείων του εκάστοτε δείγματος ή ακόμα ένας πιο λεπτομερής προσδιορισμός των σχετικών συγκεντρώσεων των στοιχείων στο δείγμα. Τα βασικά βήματα που ακολουθούνται σε τέτοιες μεθόδους είναι:

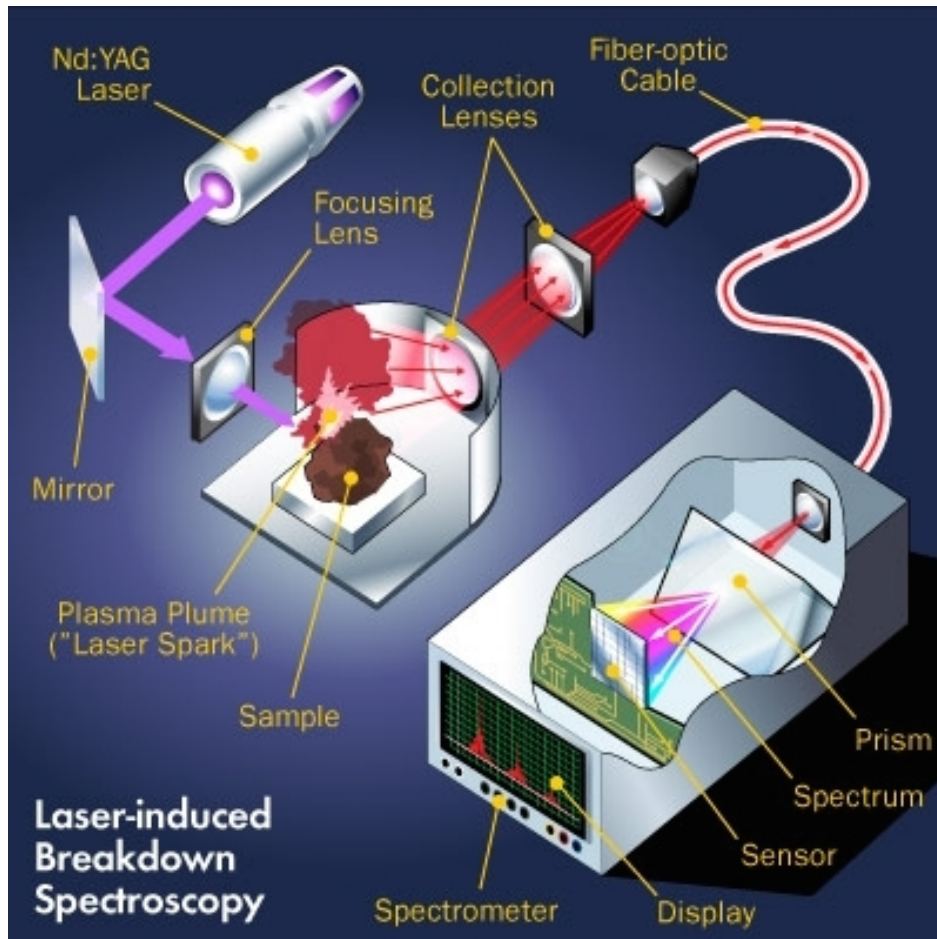
- Εξαέρωση/εξάτμιση του δείγματος με σκοπό την παραγωγή ελεύθερων ατόμων (ουδετέρων και ιόντων).
- Διέγερση των ατόμων με σκοπό την εκπομπή φωτός.
- Ανίχνευση και συλλογή του εκπεμπόμενου φωτός.
- Βαθμονόμηση της έντασης του φωτός σε σχέση με τις στοιχειακές συγκεντρώσεις και μάζες.
- Προσδιορισμός των συγκεντρώσεων αυτών και συλλογή διαφόρων άλλων πληροφοριών.

Η ανάλυση τελικά προκύπτει με την εξέταση του εκπεμπόμενου φωτός, καθώς κάθε στοιχείο έχει μοναδικό φάσμα εκπομπής, το οποίο λειτουργεί ως το “δακτυλικό του αποτύπωμα” και συμβάλλει στην αναγνώριση του. Αυτό γίνεται με την συλλογή των γραμμών εκπομπής, με βάση τη θέση των οποίων ταυτοποιείται το στοιχείο στο δείγμα και με βάση την ένταση ή την ποσότητα αυτού. Αξίζει να αναφερθεί ότι στις AES μεθόδους, το πρώτο βήμα της εξαέρωσης του δείγματος, δεν επιτρέπει την ταυτοποίηση των χημικών ενώσεων στο δείγμα αλλά παρά μόνο σε μερικές περιπτώσεις μπορούν να αντληθούν πληροφορίες για την μοριακή του προέλευση (Miliozek et al., 2007).

Συγκεκριμένα η μέθοδος LIBS αποτελεί μια διαγνωστική τεχνική ανάλυσης υλικών στοιχείων στερεάς, αέριας και υγρής μορφής που ως πηγή διέγερσης χρησιμοποιεί υψηλής πυκνότητας ισχύος λέιζερ και ως μέσο ανάλυσης το επαγόμενο από λέιζερ πλάσμα. Εν συντομία η ακτινοβολία λέιζερ, διεγείρει σε πολύ υψηλή θερμοκρασία μια απειροελάχιστη περιοχή του προς ανάλυση δείγματος και εστιάζεται στην δημιουργία πλάσματος, του οποίου το εκπεμπόμενο φως γίνεται αντικείμενο φασματοσκοπικής ανάλυσης. Η βασική αρχή στην οποία στηρίζεται η μέθοδος LIBS είναι το γεγονός πως όλα τα στοιχεία της φύσης, διεγερμένα υπό υψηλές θερμοκρασίες, εκπέμπουν φως συγκεκριμένης συχνότητας το καθένα, με αποτέλεσμα το εκπεμπόμενο φάσμα του δημιουργηθέντος πλάσματος να αποκαλύπτει την στοιχειακή σύνθεση του προς ανάλυση δείγματος.

Αρχικά η μέθοδος LIBS επικεντρώθηκε στην ανάλυση μόνο στερεών δειγμάτων αλλά μετά τη συνειδητοποίηση των απειριορίστων δυνατοτήτων της χρήσης λέιζερ, επεκτάθηκε και στην ανάλυση υγρών ακόμα και αερίων δειγμάτων, σωματιδίων εγκλωβισμένων μέσα σε υγρά και αέρια δείγματα ή σωματιδίων σε επιστρώσεις στερεών δειγμάτων. Οι ποιοτικές και οι ποσοτικές αναλύσεις του δείγματος προκύπτουν από το φασματόμετρο και τις μετρήσεις των θέσεων και των εντάσεων των γραμμών εκπομπής στο εκπεμπόμενο από το πλάσμα φως και όλες οι πληροφορίες συλλέγονται με την βοήθεια οπτικών ινών. (Miziozek et al., 2007)

Η διέγερση των ατόμων στην μέθοδο LIBS επιτυγχάνεται με την εκπομπή υψηλής πυκνότητας ισχύος λέιζερ. Η μέθοδος βασίζεται στην εστίαση μιας παλμικής ακτίνας λέιζερ στο προς ανάλυση δείγμα, με σκοπό την δημιουργία πλάσματος, του οποίου το φως συλλέγεται με τη χρήση φακού και οπτικών ινών. Κάθε πυροδότηση του laser δίνει μια ενιαία μέτρηση LIBS, οπότε εξάγεται ένας μέσος όρος από πολλές μετρήσεις για μεγαλύτερη ακρίβεια. Μια τυπική διάταξη LIBS δίνεται παρακάτω:



Σχήμα 1.2: Τυπική Διάταξη μεθόδου LIBS (Πηγή: How Laser Analysis Works by William Harris <http://science.howstuffworks.com> )

## 2 ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥ LIBS (LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY)

### 2.1 Χαρακτηριστικά φωτός Laser και η χρήση του στην μέθοδο LIBS

Η λέξη LASER προέρχεται από τα αρχικά των λέξεων Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation, που στα ελληνικά αποδίδεται ως ενίσχυση φωτός με εξαναγκασμένη εκπομπή ακτινοβολίας.

Η σπουδαιότητα των laser αποδείχτηκε αμέσως μετά την εφεύρεσή τους όταν μια εστιασμένη ακτίνα laser, παρήγαγε μια φωτεινή λάμψη φωτός παρόμοια με αυτή μιας αστραπής και αφού προκάλεσε εντύπωση η δυνατότητα τους να εξαχνώνουν ακόμα και μεταλλικές επιφάνειες (Maker et al., 1964).

Για αυτόν ακριβώς τον λόγο έχουν βρει πολλές τεχνολογικές εφαρμογές στους τομείς της μεταλλουργίας, ημιαγωγών και την παραγωγή πλάσματος. Παρατηρήθηκε δηλαδή ότι όταν μια δέσμη υψηλής έντασης παλμικού λέιζερ εστιάζεται σε ένα υλικό, αυτό παράγει πλάσμα, το οποίο φαινόμενο έχει βρει ευρεία εφαρμογή στην στοιχειακή ανάλυση υλικών δειγμάτων.

Οι βασικές ιδιότητες που διαχωρίζουν το εκπεμπόμενο από λέιζερ φως από το συμβατικό φως είναι η μεγάλη ένταση, η διάδοσή του σε συγκεκριμένη κατεύθυνση, η συμφασική και η μονοχρωματική του φύση και η μεγάλη πυκνότητα φωτονίων ή αλλιώς συνοχή.

Αναφορικά με την ένταση, οι ακτίνες λέιζερ έχουν τη δυνατότητα να εκπέμπουν φως συνεχούς ακτινοβολίας αλλά και ακτινοβολίας σε παλμούς, σε ένα ευρύ φάσμα μηκών κύματος. Στην περίπτωση της μεθόδου LIBS το laser εκπέμπει ακτινοβολία σε σύντομης διάρκειας παλμούς, τα μήκη κύματος των οποίων κυμαίνονται από το υπέρυθρο στο υπεριώδες και η ισχύ τους φτάνει τα εκατομμύρια Watt.

Αξίζει να σημειωθεί πως στην μέθοδο LIBS είναι σημαντική η ικανότητα της ακτινοβολίας λέιζερ να επικεντρώνεται και να χτυπάει συγκεκριμένο σημείο στην επιφάνεια του δείγματος, οπότε και η ισχύς ανά μονάδα επιφάνειας είναι σημαντικότερη από την απόλυτη τιμή ισχύος της ακτίνας λέιζερ. Σε αυτό βοηθάει και η ιδιότητα της ακτινοβολίας λέιζερ να περιορίζεται σε μια μικρή στενή δέσμη φωτός, η οποία μπορεί να συγκεντρωθεί με την χρήση ενός απλού φακού και πολύ εύκολα να επικεντρωθεί στον επιθυμητό στόχο. Το ίδιο ισχύει και για την συνοχή της ακτίνας, η οποία ιδιότητα όπως και η μονοχρωματικότητα, ενδιαφέρουν λιγότερο στην περίπτωση της παραγωγής πλάσματος (Thakur and Singth, 2007).

Υπάρχουν διάφορων ειδών laser αναλόγως το υλικό από το οποίο παράγονται. Οι βασικοί τύποι είναι:

- Στερεάς κατάστασης, τα οποία διακρίνονται σε κρυστάλλου (YAG, Ruby, YVO) σε μορφή δίσκου, ράβδου ή πλάκας και σε υάλου (BK7, πυριτίου) σε μορφή ίνας ή ράβδου.
- Υγρών χρωστικών όπως για παράδειγμα ροδαμίνης 6G, σκιαδοφερόνης κλπ.
- Αερίων χρωστικών, τα οποία διακρίνονται σε ηλεκτρικά CO<sub>2</sub>, N, Cu, Au και σε χημικά O<sub>2</sub>, I, H<sub>2</sub>F και
- Ημιαγωγών.

Διάφορα είδη laser που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην μέθοδο LIBS και τα χαρακτηριστικά τους, παρουσιάζονται στον πίνακα 2.1.



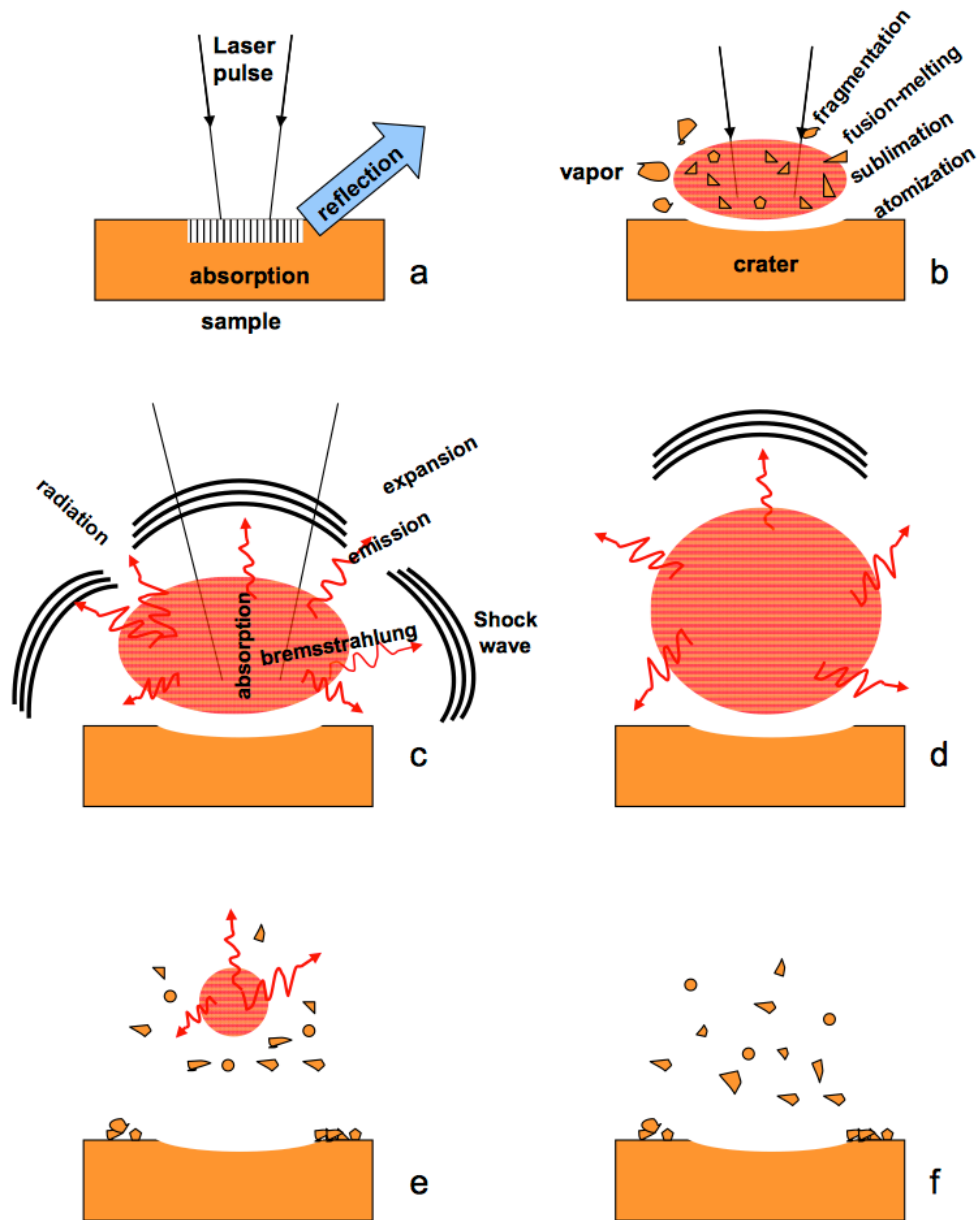
Laser Type	Wavelength	Pulse Duration	Energy Pulse
CO <sub>2</sub> Repetitive	10.6 μm	10-100 μs	0.1-5 J
CO <sub>2</sub> Q-switched	10.6 μm	200 ns	0.1 J
Er:YAG Q-switched	2.94 μm	170 ns	25 mJ
Nd:YAG	1.06 μm	5-10 ns	1-2 J
Ruby Normal Pulse	694.3 nm	0.2-10 ns	1-500 J
Ruby Q-Switched	694.3 nm	5-30 ns	1-50 J
Ruby Picosecond Pulse	694.3 nm	10 ps	0.01-0.5 J
Nd:YAG Second Harmonic	532.0 nm	4-8 ns	0.5-2 J
Nd:YAG Third Harmonic	354.7 nm	4-8 ns	0.2-0.7 J
N <sub>2</sub> Laser	337.1 nm	3-6 ns	0.1-0.6 mJ
XeCl Excimer	308 nm	20-30 ns	0.5-1 J
Nd:YAG Fourth Harmonic	266nm	3-5 ns	0.1-0.3 J
KrF Excimer	248 nm	25-35 ns	0.5-1 J
ArF Excimer	193 nm	8-15 ns	8-15 mJ

Πίνακας 2.1: Βασικά χαρακτηριστικά Laser μεθόδου LIBS (Πηγή: Beck, W. Englisch, and K Gürs “Table of Laser Lines in Gases and Vapors”)

Ευρέως όμως χρησιμοποιείται λέιζερ στερεάς μορφής Nd: YAG, μήκους κύματος (wavelength) 1.064 μm με διάρκεια δέσμης (pulse duration) 5-10 ns, έντασης (Energy/Pulse) 1-3 J. Εάν το λέιζερ παράγεται από flashlamp, το τυπικό εύρος των παλμικών πλατών είναι από 100 έως 1000 μs και σε πολλές περιπτώσεις η εκπομπή λέιζερ είναι ανομοιόμορφη καθώς αποτελείται από πολλές διαδοχικές εκπομπές διάρκειας μs. Αυτού του είδους το λέιζερ δεν είναι κατάλληλο για την δημιουργία πλάσματος, ακριβώς επειδή εξαιτίας αυτών των εκπομπών, η επιφάνεια του δείγματος θερμαίνεται και αποψύχεται γρήγορα και διαδοχικά. Παλμοί λέιζερ διάρκειας νανοδευτερολέπτων, μπορούν παραχθούν με Q-switching τεχνικές, πικοδευτερολέπτων με την χρήση mode locking, ενώ femtosecond παράγονται με colliding pulse mode locking (CPM) που χρησιμοποιεί την αλληλεπίδραση δύο παλμών με αντίθετες διαδρομές διάδοσης μέσα σε ένα λεπτό κορεσμένο dye jet (Thakur and Singth, 2007).

## 2.2 Αλληλεπίδραση φωτός λέιζερ και στερεού δείγματος

Κατά την αλληλεπίδραση της δέσμης λέιζερ και της στερεάς επιφάνειας του προς ανάλυση δείγματος, συμβαίνουν διάφορα φαινόμενα, με το πιο ενδιαφέρον αυτό της δημιουργίας πλάσματος. Στο σχήμα 2.2 γίνεται μια προσπάθεια περιγραφής των φαινομένων αυτών.



Σχημα 2.2: Σχηματική απεικόνιση των βασικών αλληλεπιδράσεων laser-δείγματος στην μέθοδο LIBS

(Πηγή Jose M. Vardillo, J. Javier Laserna 2003)

Η διαδικασία ξεκινά με την αντανάκλαση ενός μέρους του φωτός λέιζερ (a) και την απορρόφηση του υπολοίπου (b). Σε μέτριες εντάσεις φωτός η απορροφούμενη ενέργεια μετατρέπεται σε θερμότητα και στο σημείο όπου η θερμοκρασία ξεπερνά το σημείο ζέσης του υλικού, εκείνο εξαερώνεται με αποτέλεσμα τον σχηματισμό ατμού (Laserna and Vandillo, 2003).

Το στάδιο αυτό που χαρακτηρίζεται και ως «εξάτμιση» δεν είναι τίποτε άλλο εκτός από μια απλουστευμένη περιγραφή που αναφέρεται στα στερεά ανόργανα συστατικά του δείγματος, καθώς δεν υπάρχει σαφής διαχωριστική γραμμή από την στερεά στην αέρια φάση και αναλόγως τις διάφορες χαρακτηριστικές ιδιότητες του λέιζερ, την διάρκεια του παλμού του και τις ιδιότητες του ίδιου του υλικού, μπορεί να υφίσταται μια παροδική υγρή φάση (Noll, 2013).

Με την αύξηση της ακτινοβολίας, ο ατμός αυτός σχηματίζει σταγονίδια απειροελάχιστου μεγέθους, φαινόμενο το οποίο καταλήγει στην απορρόφηση και την σκέδαση της ακτινοβολίας λέιζερ (c) και προκαλεί υπερθέρμανση, ιονισμό και σχηματισμό πλάσματος (d), όσο και έναν κύκλο σύνθετων διεργασιών τόσο στο δείγμα όσο και στο αποκολλημένο από αυτό υλικό. (Boriso and Russo, 2000).

Το φαινόμενο ακολουθείται από ταχεία επέκταση του αποκολλημένου υλικού (e) και από σχηματισμό πολυατομικών συσσωματωμάτων και συστάδων και την εναπόθεση του αποκολλημένου αυτού υλικού στην περιφέρεια του κρατήρα (f) (Laserna and Vandillo, 2003).

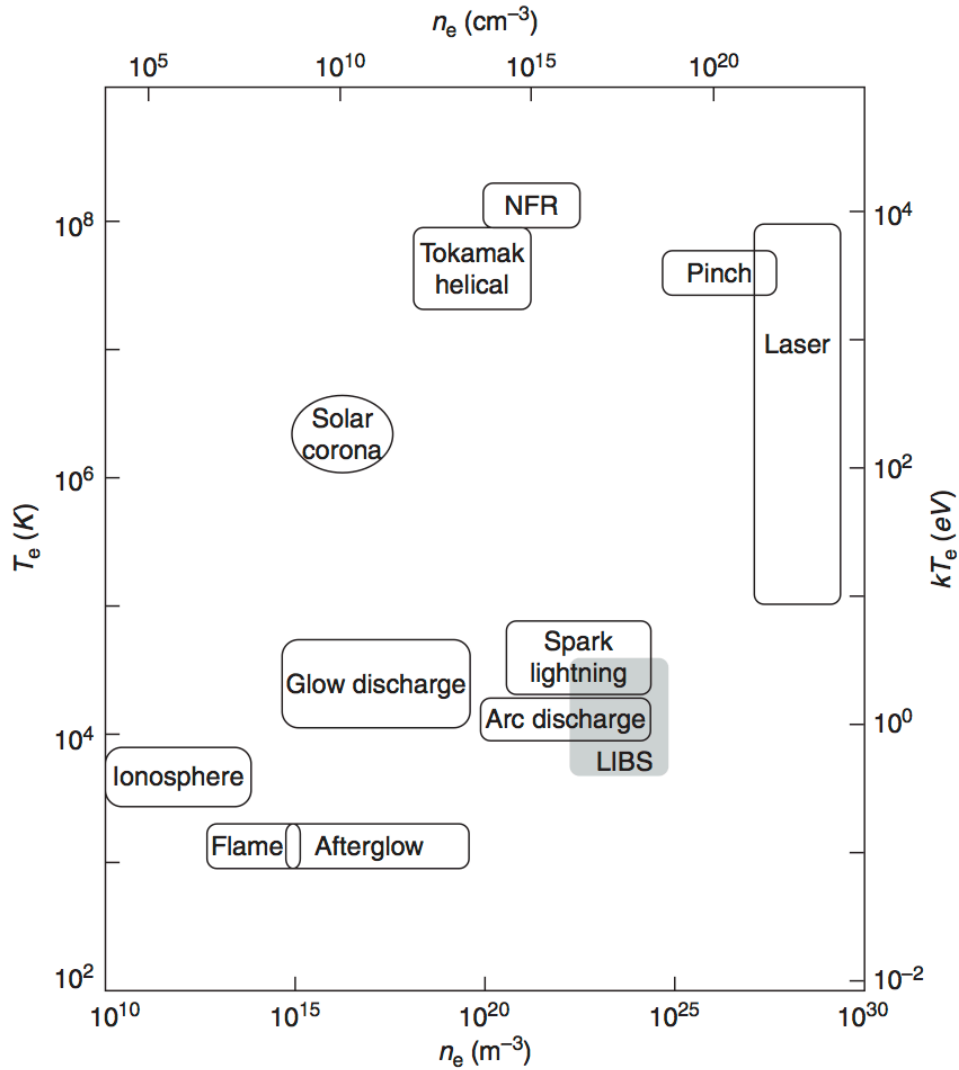
### **2.3 Φυσική και χημεία του επαγόμενου από λέιζερ πλάσματος**

Το πλάσμα δημιουργείται από την αλληλεπίδραση ακτινοβολίας και ύλης και αποτελείται από άτομα που έχουν αποκολληθεί από την επιφάνεια του δείγματος, δηλαδή αποτελεί ένα μείγμα θετικών και αρνητικών ιόντων, ηλεκτρονίων, ουδέτερων ή και ιονισμένων ατόμων.

Τρεις είναι οι σπουδαίες παράμετροι που καθορίζουν τη φύση του πλάσματος: ο βαθμός ιονισμού, η θερμοκρασία και η πυκνότητα των ηλεκτρονίων. Το σχηματιζόμενο πλάσμα της μεθόδου LIBS ανήκει στην κατηγορία των ασθενώς ιονισμένων πλάσμάτων, όπου η

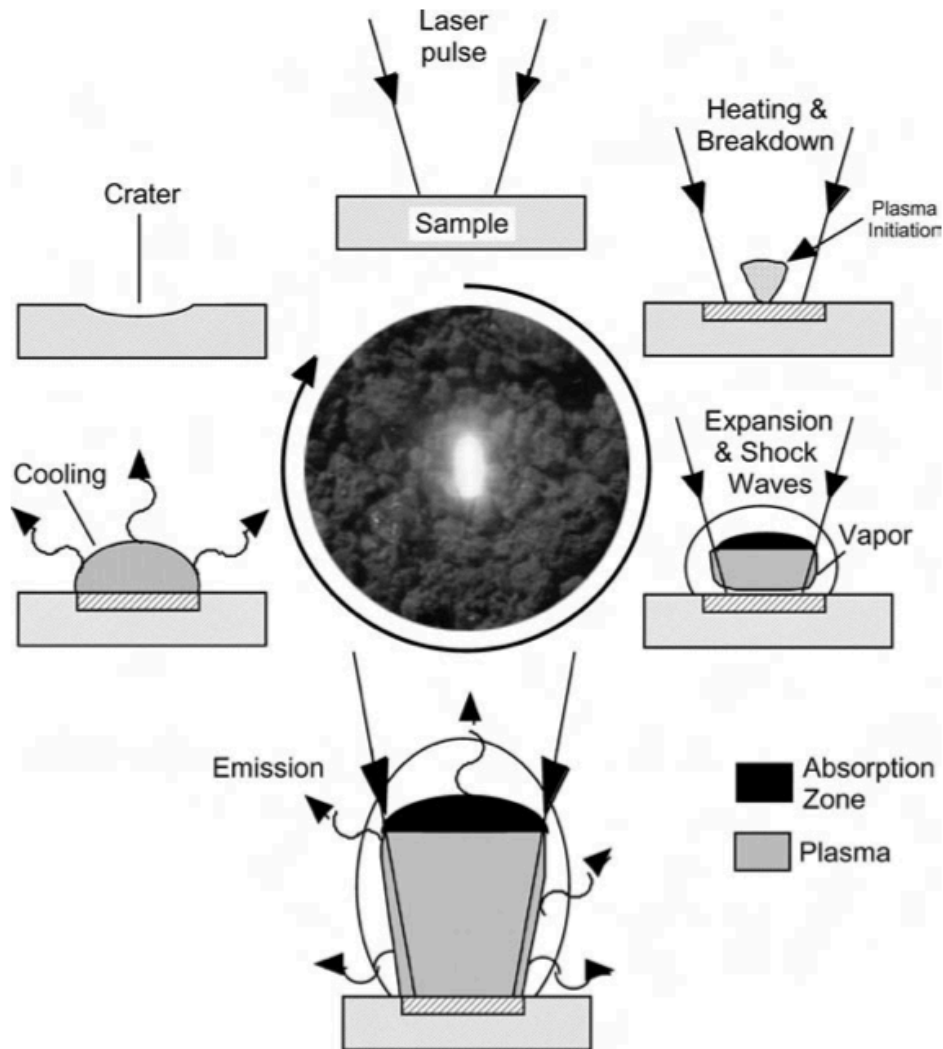
αναλογία των ηλεκτρονίων προς τα υπόλοιπα στοιχεία του πλάσματος, δεν ξεπερνά το 10% (Cremers and Radziemski, 2013).

Δίνεται το σχήμα 2.3 όπου το δημιουργηθέν από την μέθοδο LIBS πλάσμα συγκρίνεται με αυτά άλλου είδους, ως προς την θερμοκρασία και την πυκνότητα των ηλεκτρονίων:



Σχήμα 2.3: Σύγκριση παραμέτρων πλάσματος με αυτά άλλου είδους. (Πηγή: Fujimoto, Plasma Spectroscopy 2004)

Ο κύκλος ζωής του πλάσματος δίνεται στο παρακάτω σχήμα 2.4:



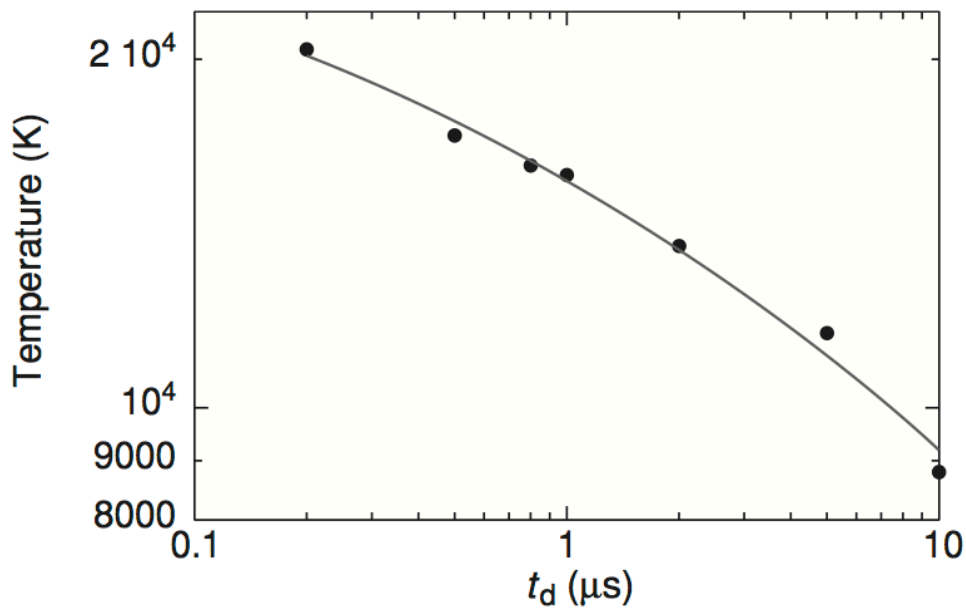
Σχήμα 2.4: Ο κύκλος ζωής του πλάσματος επαγόμενου από laser (Πηγή D. A. Cremers and L. J. Radziemski, *Laser Spectroscopy and its Applications* 1989)

Το πλάσμα μετά την δημιουργία του, επεκτείνεται ανισότροπα σε όλες τις κατευθύνσεις πέρα από την περιοχή εστίασης της δέσμης λέιζερ, γεγονός στο οποίο οφείλεται και το ελλειπτικό του σχήμα. Ο αρχικός ρυθμός επέκτασης του πλάσματος είναι της τάξης  $10^5$  m/s και η διόγκωσή του συνοδεύεται από δυνατό κρότο. Συνοπτικά ο κύκλος ζωής του πλάσματος θα μπορούσε να διαχωριστεί για λόγους απλούστευσης σε τρία στάδια α) τη δημιουργία του β) την εκπομπή φωτός και γ) την αποδιέγερσή του.

Η δέσμη φωτός Laser δημιουργεί ελεύθερα ηλεκτρόνια στην επιφάνεια του δείγματος, τα οποία επιταχύνονται από τα ηλεκτρικά πεδία που συσχετίζονται με τον οπτικό παλμό και παράγουν ενέργεια. Αυτά εν συνεχεία συγκρούονται, εκπέμποντας περισσότερη ενέργεια από πριν και απορροφώνται από τα ιόντα με σκοπό τη δημιουργία ουδέτερων ατόμων. Ακολουθεί η αποδιέγερση ατόμων και ιόντων, κατά την οποία εκπέμπεται ακτινοβολία συγκεκριμένου μήκους κύματος υπό την μορφή φάσματος, οι οποίες φασματικές γραμμές μας αποκαλύπτουν την στοιχειακή σύνθεση του υλικού.

### 2.3.1 Θερμοκρασία πλάσματος

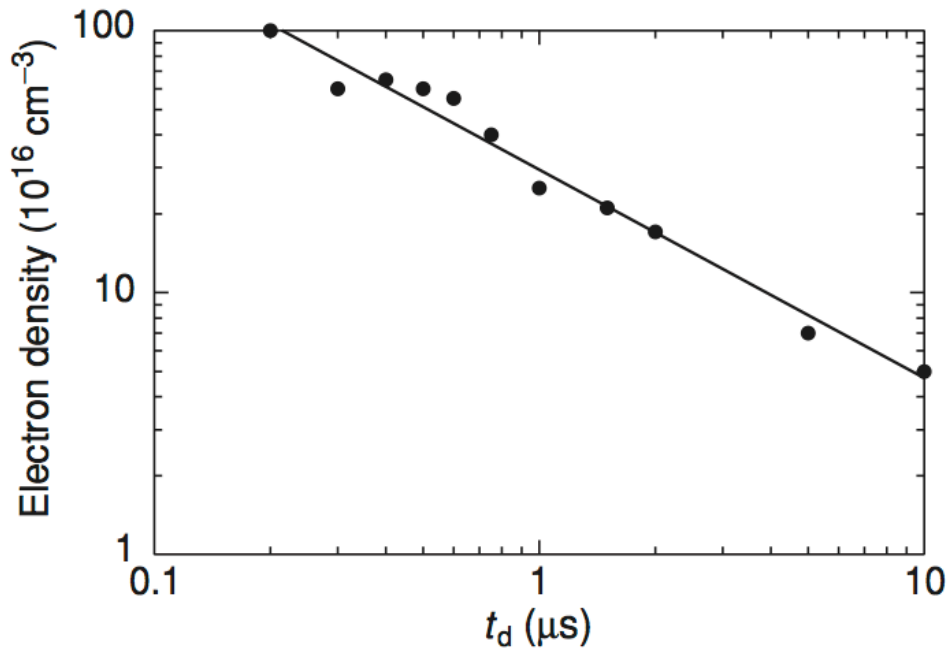
Οι τυπικές θερμοκρασίες πλάσματος φτάνουν τους δεκάδες χιλιάδες βαθμούς Kelvin, ακριβώς μετά την δημιουργία του. Το παρακάτω διάγραμμα αποτελεί μια καμπύλη που αφορά την πτώση της θερμοκρασίας του πλάσματος ως συνάρτηση του χρόνου.



Σχήμα 2.5: Θερμοκρασία πλάσματος ως συνάρτηση του χρόνου από την δημιουργία του και μετά. (D.

A. Cremers and L. J. Radziemski, *Laser Spectroscopy and its Applications*, 1989)

Αναφορικά με τις φασματικές γραμμές, αρχικά κυριαρχεί το φαινόμενο Stark εξαιτίας της υψηλής πυκνότητας ελεύθερων ηλεκτρονίων και ιόντων. Όσο το πλάσμα εξελίσσεται στον χρόνο, τα στοιχεία που το αποτελούν ανασυνδυάζονται και η πυκνότητα των ηλεκτρονίων όλο και μειώνεται όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα. Σημαντικό παράγοντα αποδιέγερσης αποτελεί και η πίεση και το είδος του περιβάλλοντος αερίου.



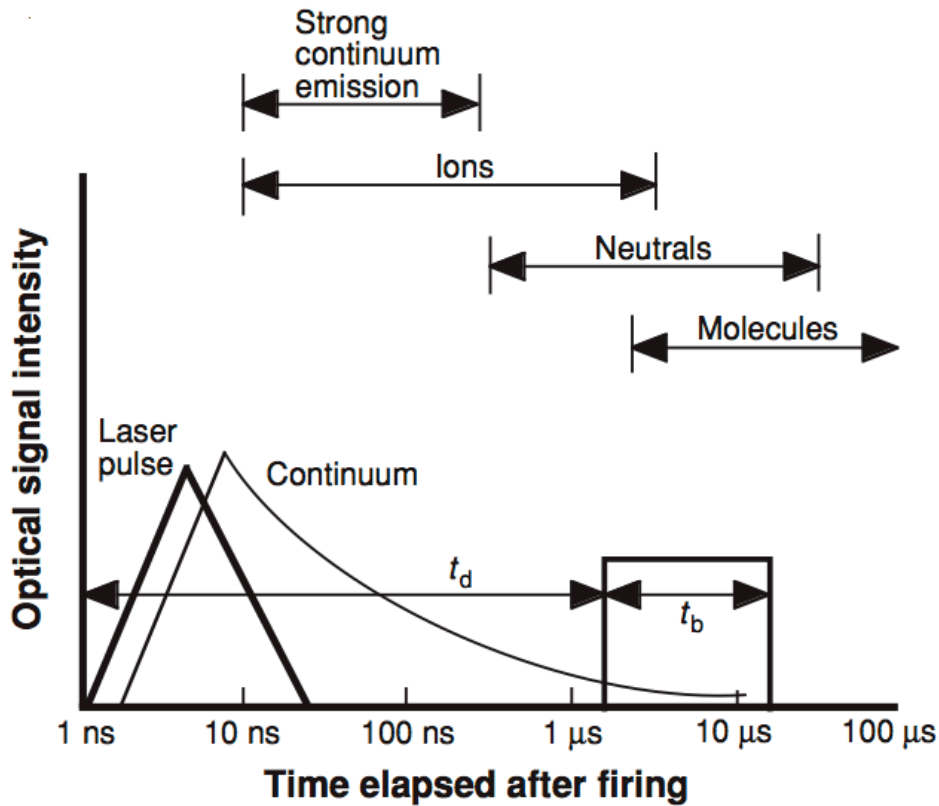
Σχήμα 2.6: Πυκνότητα ηλεκτρονίων στο πλάσμα ως συνάρτηση του χρόνου. (Πηγή: David A. Cremers and Leon J. Radziemski 1989)

### 2.3.2 Εξέλιξη πλάσματος στον χρόνο

Ο χρόνος ζωής του πλάσματος εξαρτάται από τις παραμέτρους της δέσμης λέιζερ που επιλέγεται, τις συνθήκες που επικρατούν στην περιβάλλουσα ατμόσφαιρα και φυσικά από το υλικό δείγμα που πρόκειται να αναλυθεί (Reinhard, 2012).

Ο χρόνος ζωής έγκειται συνήθως στο εύρος από 0.5-10  $\mu\text{s}$ . Το πλάσμα εμφανίζεται συνήθως ως μια λάμψη λευκού φωτός, σε σχήμα έλλειψης ή και τριγωνικού σχήματος, εάν χρησιμοποιείται σφαιρικός φακός. Το φως συνοδεύει ένας δυνατός κρότος εξαιτίας του ωστικού κύματος που προκαλείται από την παραγωγή της λάμψης.

Επειδή το πλάσμα αποτελεί ουσιαστικά μια παλμική πηγή, το παραγόμενο φάσμα εξελίσσεται ραγδαία στον χρόνο. Η σύντομη ζωή του επαγόμενου από λέιζερ πλάσματος δίνεται σχηματικά παρακάτω:



Σχήμα 2.7: Σχηματική απεικόνιση των χρονικών περιόδων μετά τον σχηματισμό του πλάσματος για RSS (Πηγή: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy LIBS Fundamentals and Applications 2006)

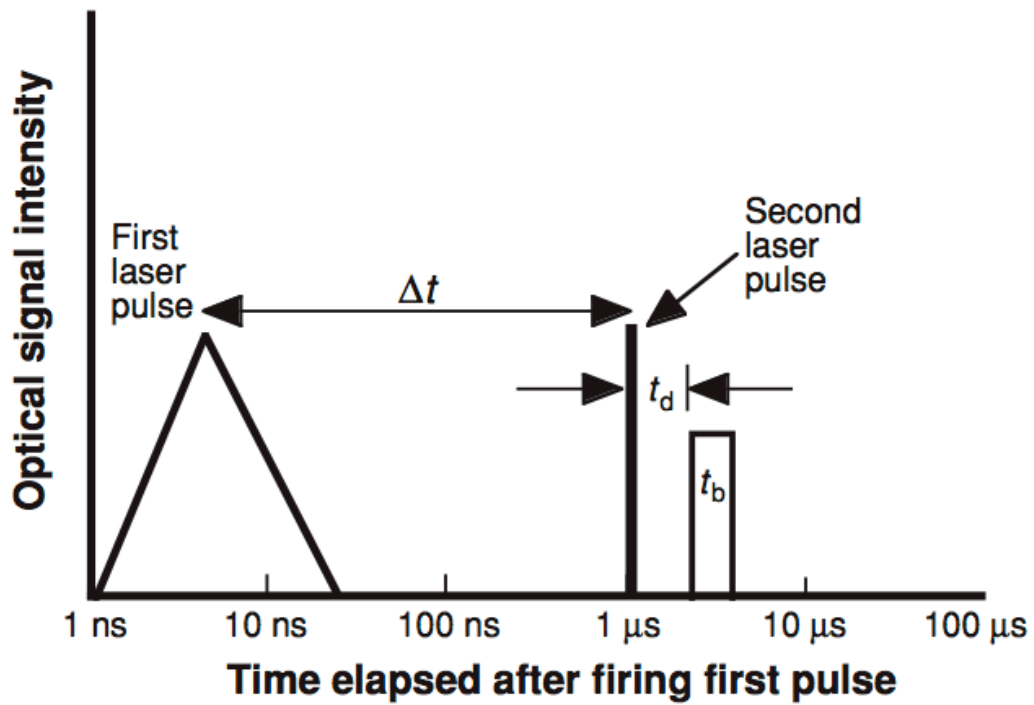
Αρχικά το πλάσμα εμφανίζεται απλά ως ένα συνεχές λευκό φως με μικρή διακύμανση έντασης, ως συνάρτηση του μήκους κύματος. Το φως αυτό προκαλείται από bremsstrahlung (από το γερμανικό bremsen που σημαίνει επιβραδύνομαι και strahlung που σημαίνει ακτινοβολία) και την ανασυγκρότηση της ακτινοβολίας πλάσματος, αφού ελεύθερα ηλεκτρόνια και ιόντα ανασυγκροτούνται στο ψυχόμενο πλάσμα. Εάν αυτό το φως εκπέμπεται κατά την διάρκεια ολόκληρου του χρόνου εκπομπής του πλάσματος, τότε αυτό το “συνεχές φως” μπορεί να προκαλέσει προβλήματα στην αναγνώριση των μικρότερων ιχνοστοιχείων στο πλάσμα.



Αυτό αποφεύγεται με την αφαίρεση του πρώτου δυνατού λευκού φωτός από τις μετρήσεις και ξεκινώντας τις αναλύσεις αφού το φως αυτό υποχωρήσει αλλά παραμένουν οι ατομικές εκπομπές.

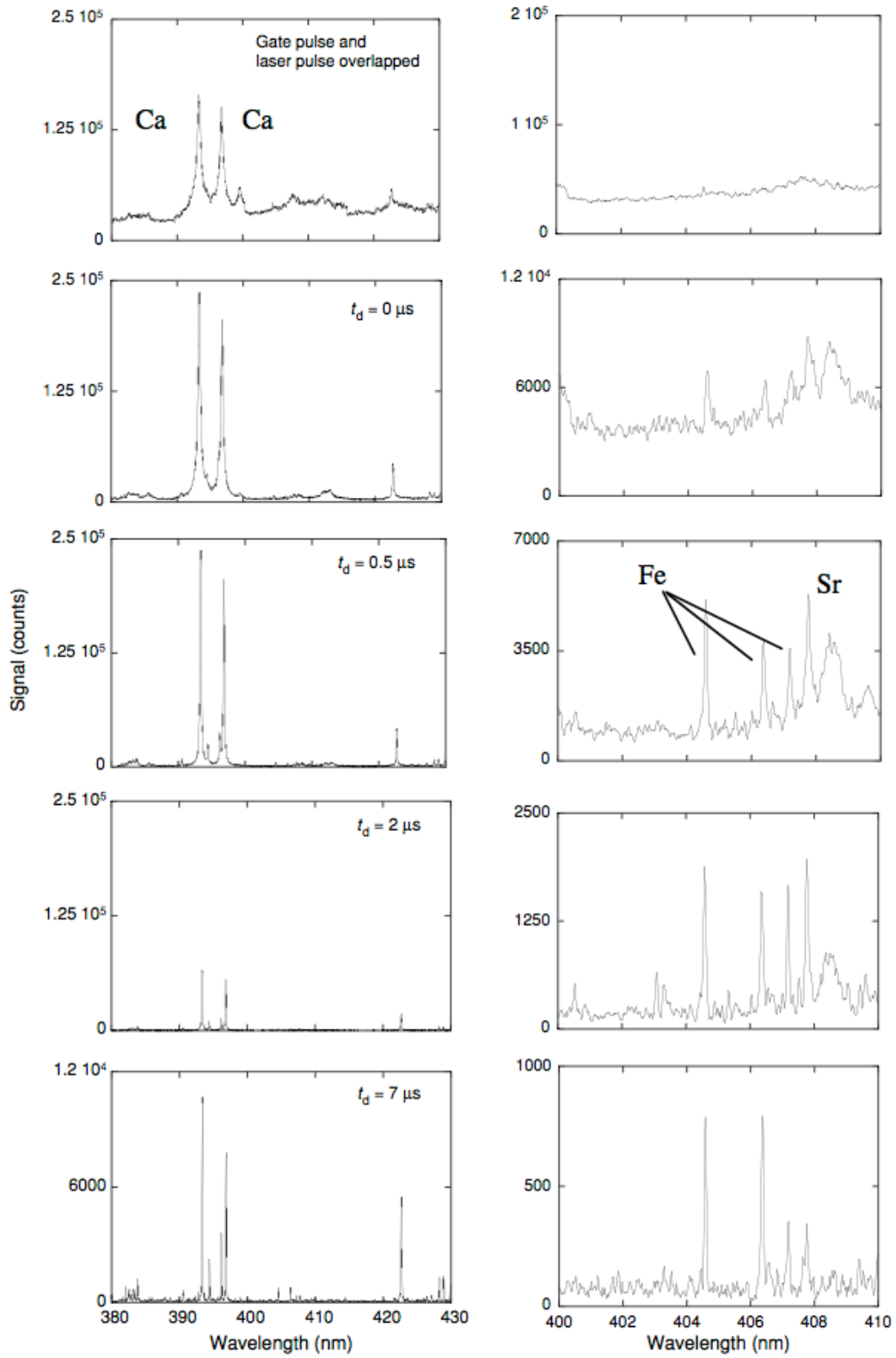
Σημαντικές χρονικοί παράμετροι είναι ο χρόνος ανάμεσα στην δημιουργία του πλάσματος και την αρχή παρατήρησης του εκπεμπόμενου φωτός πλάσματος ( $t_a$ ) και ο χρόνος κατά τον οποίον καταγράφεται το εκπεμπόμενο φως ( $t_b$ ).

Οι περισσότερες μετρήσεις LIBS γίνονται με RSS (repetitive single spark), δηλαδή το λέιζερ χτυπάει το δείγμα με επαναλαμβανόμενες δέσμες με τον εκάστοτε ρυθμό που έχει η πηγή εκπομπής (πχ. 10 Hz). Σε μερικές περιπτώσεις για μεγαλύτερη ακρίβεια, οι μετρήσεις γίνονται με RSP (repetitive spark pair), όπου οι επαναλαμβανόμενες δέσμες λέιζερ εκπέμπονται ανά ζευγάρια με διαφορά χρόνου εκπομπής μικρότερη από 10μs, όπου ο χρόνος  $t_a$  καταγράφεται από την εκπομπή της δεύτερης δέσμης λέιζερ, όπως αυτό φαίνεται στο παρακάτω σχήμα 2.8:



Σχήμα 2.8: Σχηματική απεικόνιση των χρονικών περιόδων μετά τον σχηματισμό του πλάσματος για RPS (Πηγή: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy LIBS Fundamentals and Applications 2006)

Πιο συγκεκριμένα η εξέλιξη ενός φάσματος LIBS μπορεί να αναλυθεί με παράδειγμα ένα στερεό δείγμα και την βοήθεια του παρακάτω σχήματος 2.9:



Σχήμα 2.9: Εξέλιξη του φάσματος LIBS κατά τη διάρκεια ψύξης του πλάσματος. Δεξιά μεγεθύνσεις περιοχών των σχημάτων της αριστερής στήλης (Πηγή: Miziozek, 2007)

Όπως είναι εμφανές, το πλάτος των γραμμών μειώνεται όσο αυξάνεται ο χρόνος, που σημαίνει ότι το πλάσμα εκτονώνεται και διασπάται. Καθώς μειώνεται το πλάτος και για χρόνο  $t_b = 0.5 \mu s$  αποκαλύπτονται δυο ακόμη γραμμές, αυτές του ουδέτερου Al, που είχαν καλυφθεί πριν από την έντονη παρουσία των γραμμών Ca. Τέλος γίνεται εμφανές πως η ένταση των γραμμών Ca και Al, αλλάζει όσο το πλάσμα ψύχεται με τις γραμμές του Ca να μειώνονται εντονότερα συγκριτικά με αυτές του Al, σε συνάρτηση πάντα με τον χρόνο. Οι ίδιες διαπιστώσεις προκύπτουν και από την αριστερή ομάδα διαγραμμάτων, όπου απεικονίζονται γραμμές φάσματος Fe και Sr.

## 2.4 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της μεθόδου

Όπως και οι υπόλοιπες AES μέθοδοι, έτσι και η μέθοδος LIBS διακρίνεται για την ικανότητα της να ανιχνεύει όλα τα στοιχεία στο δείγμα. Τα πλεονεκτήματα όμως που την κάνουν να ξεχωρίζει είναι η μεγάλη ταχύτητα, η σχεδόν μηδενική αναγκαιότητα προετοιμασίας τους δείγματος, η ανάλυση του δείγματος σε πραγματικό χρόνο, η ικανότητα να αναλύει δείγματα κάθε μορφής (αέρια, υγρά, στερεά) και το γεγονός ότι επιτρέπει την “επι-τόπου” ανάλυση του δείγματος με αναγκαία μόνο την οπτική επαφή με αυτό, δηλαδή με τον κατάλληλο εξοπλισμό το δείγμα δεν χρειάζεται να μεταφερθεί στο εργαστήριο. Η τεχνική LIBS, μπορεί ακόμα να πραγματοποιηθεί εξ’αποστάσεως από το δείγμα εντελώς τηλεσκοπικά και το πιο σημαντικό η μέθοδος LIBS είναι σχεδόν μη καταστρεπτική μέθοδος, καθώς εξαερώνεται μόνο ένα απειροελάχιστο μέρος του δείγματος (~0.1  $\mu g$  – 0.1 mg).

Υπάρχουν όμως και κάποια μειονεκτήματα στην μέθοδο LIBS αναφορικά με την ακρίβεια και τις παρεμβολές στο φάσμα και γι’ αυτό θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψιν παράμετροι αναφορικά με την ομοιογένεια του δείγματος, οι επιδράσεις του φαινομένου του χημισμού (matrix) του δείγματος, η γεωμετρία του δείγματος και η ασφάλεια.

Επειδή ακριβώς στην μέθοδο LIBS η περιοχή του δείγματος από την οποία προκύπτουν οι αναλύσεις είναι απειροελάχιστη (διαμέτρου 0.1-1 mm), δεν είναι δυνατόν να επιτευχθεί μεγάλη ακρίβεια σε ανομοιογενή δείγματα. Αυτό θα μπορούσε να ξεπεραστεί με την εφαρμογή της μεθόδου σε πολλαπλά διαφορετικά σημεία του δείγματος και στην συνέχεια την εξαγωγή μιας μέσης μέτρησης.

Πρόβλημα στις ποσοτικές αναλύσεις μπορεί να προκαλέσει το φαινόμενο του χημισμού (matrix effect), όταν οι φυσικές ιδιότητες και η πολυσύνθετη φύση του δείγματος μπορεί να επηρεάσει την ένταση και το πλάτος των φασματικών γραμμών εκπομπής των στοιχείων. Όσον αφορά την γεωμετρία του δείγματος, αυτή θα πρέπει να παραμένει σταθερή καθότι η απόσταση φακού και δείγματος επηρεάζει την ένταση με την οποία σχηματίζεται το πλάσμα αλλά και το μέγεθος της μάζας που αποκολλάται από το δείγμα.

Όσον αφορά την ασφάλεια θα πρέπει να ληφθούν υπόψη αρκετές παράμετροι για την ασφαλή χρήση της μεθόδου LIBS. Όπως για παράδειγμα η προστασία των οφθαλμών από το φως λέιζερ, τα κυκλώματα υψηλής τάσης που χρησιμοποιούνται, την πιθανότητα έκρηξης εξαιτίας της αλληλεπίδρασης του φωτός λέιζερ με μερικά υλικά και η πιθανότητα απελευθέρωσης τοξικών σωματιδίων.

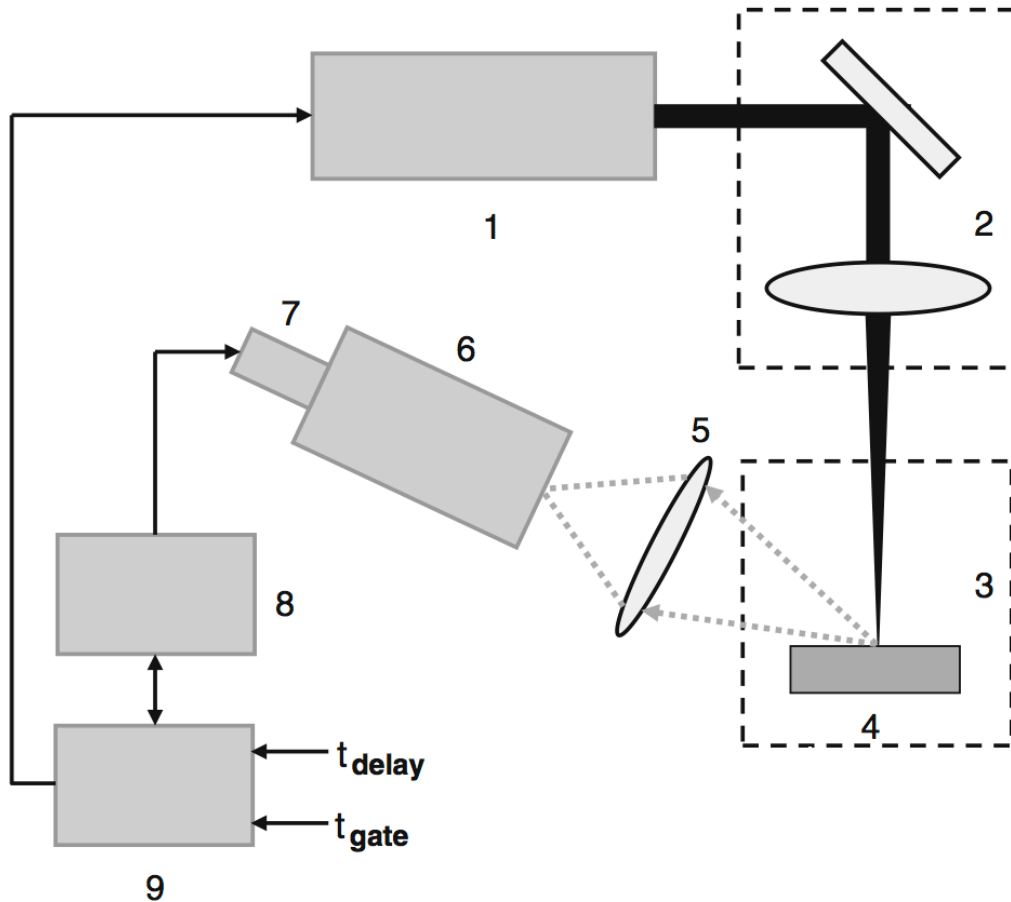


### 3 ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ ΜΕΘΟΔΟΥ LIBS

#### 3.1 Εισαγωγή στην οργανολογία της μεθόδου

Ο σκοπός αυτού του κεφαλαίου είναι να δώσει στον αναγνώστη μια γενική επισκόπηση των πιο σημαντικών οργάνων και μερών της τεχνικής LIBS περιγράφοντας τα οπτικά και ηλεκτρονικά εξαρτήματα που χρησιμοποιούνται σε ένα σύστημα LIBS και πως τα τεχνικά χαρακτηριστικά και οι ειδικές διαμορφώσεις τους μπορούν να επηρεάσουν τις μετρήσεις.

Δίνεται μια γενικευμένη σχηματική απεικόνιση κάποιων βασικών μερών στο παρακάτω σχήμα 3.1 και κάποια από αυτά περιγράφονται παρακάτω.



Σχήμα 3.1: Σχηματική απεικόνιση μερών της μεθόδου LIBS. (Πηγή: Musazzi, 2014)

Τα βασικά μέρη είναι:

- Η πηγή φωτός λέιζερ του οποίου οι παλμοί δημιουργούν το πλάσμα (1).
- Το οπτικό σύστημα που χρησιμοποιείται για να κατευθύνει και να εστιάσει τον παλμό λέιζερ στον στόχο/δείγμα (2).
- Ο θάλαμος δείγματος, όταν αυτός απαιτείται (3,4).
- Το σύστημα που συλλέγει το εκπεμπόμενο από το πλάσμα φως (5).
- Η μονάδα φασματικής ανίχνευσης (φασματόμετρο), η οποία παρέχει την φασματική ανάλυση του εκπεμπόμενου φωτός (6).
- Ο ανιχνευτής που συλλέγει και καταγράφει το πλάσμα που προκύπτει (7).
- Ο υπολογιστής και γενικότερα οι ηλεκτρικές συσκευές που ελέγχουν και συγχρονίζουν την πειραματική διάταξη (8,9).

Τα σημαντικότερα μέρη που αποτελούν τη διάταξη περιγράφονται στα επόμενα επιμέρους κεφάλαια.

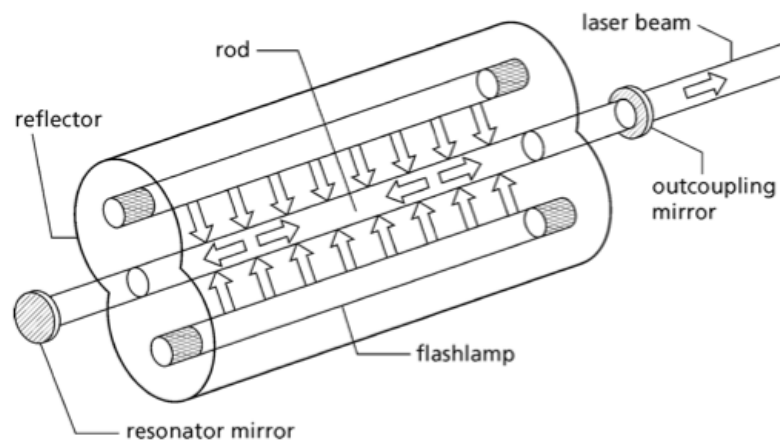
### 3.2 Πηγή φωτός laser

Πρώτα πρέπει να τονιστεί ότι στην μέθοδο LIBS, χρησιμοποιούνται μόνο υψηλής ενέργειας παλμικά laser λόγω της ικανότητας τους να δημιουργούν πλάσμα σε σχεδόν κάθε είδος υλικού. Δεδομένου ότι η αλληλεπίδραση ακτινοβολίας και ύλης εξαρτάται κυρίως από τις φυσικές παραμέτρους των παλμών λέιζερ (μήκος κύματος, διάρκεια παλμού, ενέργεια παλμού, ποιότητα δέσμης κλπ.), τα τεχνικά χαρακτηριστικά έχουν ισχυρή επιρροή στο σχηματισμένο πλάσμα και στην ποιότητα των μετρήσεων (Musazzi, 2014).

Στην μέθοδο LIBS, όπως και προαναφέρθηκε, χρησιμοποιείται πληθώρα τύπων λέιζερ στερεάς μορφής με μέσο Nd: YAG το οποίο έχει την δυνατότητα να παράγει υψηλής ποιότητας παλμικές δέσμες λέιζερ διάρκειας της τάξης nanosecond. Μέσο λέιζερ καλείται ένας ενισχυμένος μονωτήρας που αποτελείται από προομίξεις σπάνιων γαιών ή μετάλλων μετάπτωσης, το οποίο διεγείρεται οπτικά με λαμπτήρα αλογόνου (εύρος εκπομπής 200 - 1.000 nm) ή ευρυζωνικό λαμπτήρα ευγενούς αερίου ή λέιζερ ημιαγωγών.



Στο παρακάτω σχήμα 3.2 απεικονίζεται η κύρια εγκατάσταση ενός στερεάς μορφής λέιζερ flashlamp. Εδώ το μέσο του λέιζερ αποτελείται από μια ράβδο, η οποία ψύχεται με νερό και τα flashlamps είναι τοποθετημένα παράλληλα με την ράβδο. Το pump φως αντανακλάται και συγκεντρώνεται από την pump κοιλότητα. Η επιφάνεια της εσωτερικής αυτής pump κοιλότητας είναι μια επιφάνεια ιδιαίτερα αντανακλαστική ή μια επιφάνεια σκέδασης, που συμβάλλει στην ομογενοποίηση του φωτισμού της ράβδου. Για παλμικά laser τύπου Nd: YAG, όπως αυτά βρίσκουν εφαρμογή στην μέθοδο LIBS, χρησιμοποιούνται flashlamps Xe με χρόνο ζωής 20-50 εκατομμυρίων αναλαμπών ανάλογα με την συνολική ενέργεια που εκπέμπεται κατά την διάρκεια της απόδιέγερσης της flashlamp. Το φάσμα εκπομπής της flashlamp Xe συμπίπτει μόνο εν μέρει με το φάσμα διέγερσης Nd: YAG και ως εκ τούτου μόνο ένα μικρό κλάσμα της απορροφούμενης ισχύος της αντλίας μεταφέρεται στο ανώτερο επίπεδο της διάταξης laser που έχει ως αποτέλεσμα λιγότερο από το 3% της αρχικής ηλεκτρικής ενέργειας να μετατρέπεται σε ακτινοβολία laser. Συστήματα diode-pumped παρέχοντας μεγαλύτερη αντιστοιχία ως προς την ζώνη απόρροφησης, φτάνουν μια συνολική απόδοση της τάξης του 10-20%, με αποτέλεσμα να μειώνουν το κόστος ενέργειας. Οπότε το μειωμένο φορτίο θερμότητας του laser κρυστάλλου συμβάλλει σε μικρότερες εσωτερικές τάσεις, μεταλλάσει τις οπτικές ιδιότητες και βελτιώνει έτσι την ποιότητα λειτουργίας της δέσμης λέιζερ.



Σχήμα 3.2: Κύρια εγκατάσταση flashlamp-pumped laser στερεάς κατάστασης. (Πηγή: Noll, 2012)

### 3.3 Φασματοόμετρα

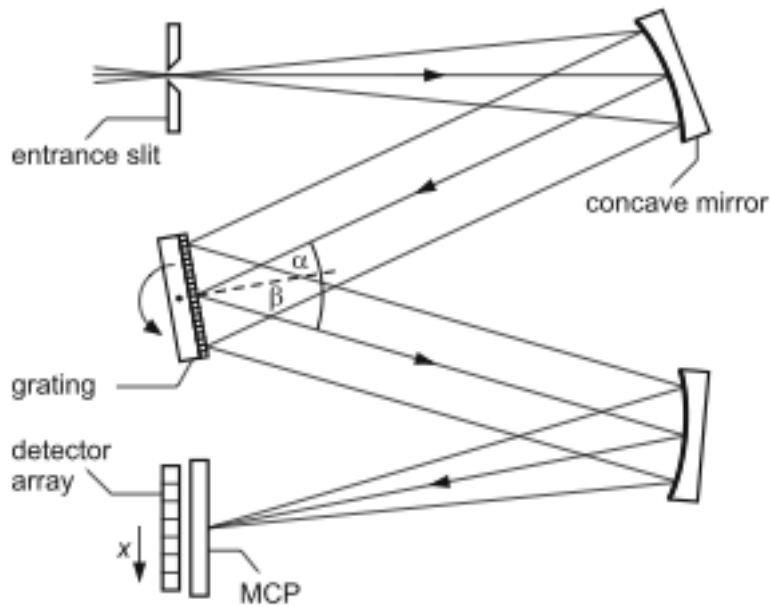
Καθήκον του φασματοόμετρου είναι να παρέχει την φασματική σύνθεση της ακτινοβολίας που εκπέμπεται από το πλάσμα, του οποίου και η ανάλυση οδηγεί στην ταυτοποίηση του φασματικού απότυπώματος των ατομικών ειδών που είναι παρόντα στο δείγμα (Musazzi, 2014).

Ένα φάσμα LIBS χαρακτηρίζεται από πολλαπλές γραμμές εκπομπής που εξαπλώνονται σε μια ευρεία φασματική περιοχή από το υπεριώδες έως σχεδόν το υπέρυθρο. Για τον λόγο αυτό ένα φασματοόμετρο θα πρέπει να καλύπτει ένα ευρύ φάσμα μηκών κύματος ώστε να καταγράφει ταυτόχρονα τις φασματικές γραμμές των διαφόρων στοιχείων και επίσης θα πρέπει να παρέχει μια υψηλή φασματική ανάλυση ώστε να φαίνονται καθαρά τα όρια των φασματικών γραμμών (Musazzi, 2014).

Παρακάτω περιγράφονται οι πιο συνηθισμένοι τύποι φασματοόμετρου: Czerny-Turner και echelle.

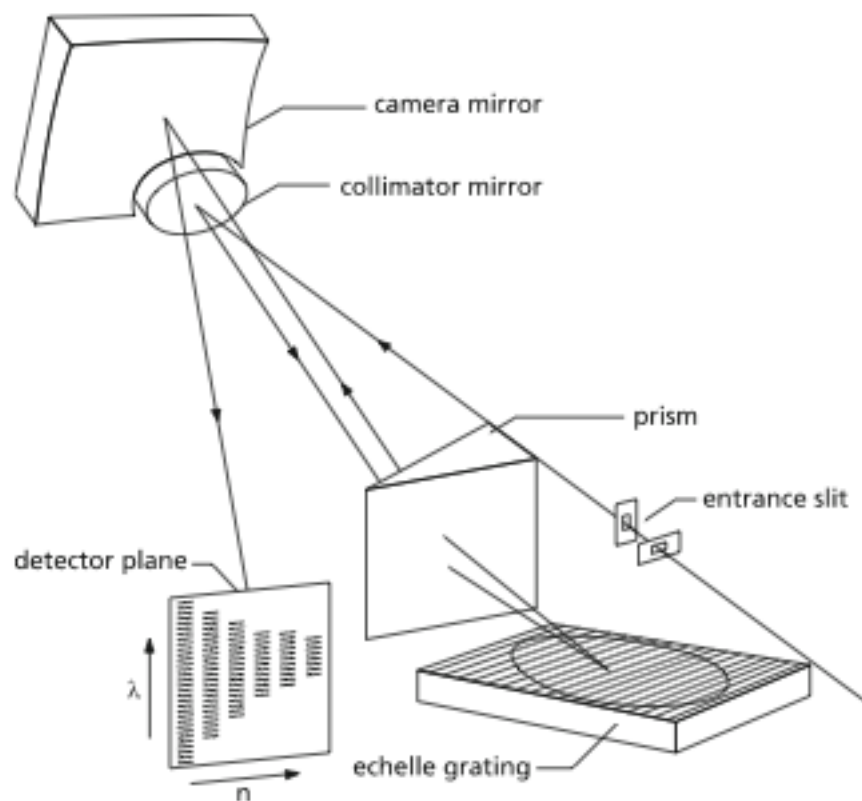
Το φασματοόμετρο Czerny-Turner είναι το πιο διαδεδομένο είδος φασματοόμετρου που χρησιμοποιείται στην μέθοδο LIBS, καθώς παρέχει υψηλή ανάλυση σε πυκνές διαστάσεις. Στις περισσότερες περιπτώσεις, ένας συνδυασμός μιας πλάκας μικροδιαύλου (MCP) και μία συστοιχία φωτοδιόδων (PDA) είναι αυτός που χρησιμοποιείται για να ανιχνεύσει το φάσμα. Ωστόσο, η φασματική περιοχή, η οποία μπορεί να ανιχνευθεί συγχρόνως, περιορίζεται συνήθως σε 10-30 nm (Noll, 2012).

Το παρακάτω σχήμα 3.3 απεικονίζει μια τυπική διάταξη φασματοόμετρου Czerny-Turner. Το εισερχόμενο φως περνώντας την σχισμή εισόδου, ευθυγραμμίζεται με την βοήθεια κοίλου κάτοπτρου και κατευθύνεται στο επίπεδο του κυκλιδώματος. Η διεσπαρμένη ακτινοβολία ανασυνθέτεται με την βοήθεια δεύτερου κοίλου κάτοπτρου κατευθυνόμενο στο επίπεδο ανίχνευσης.



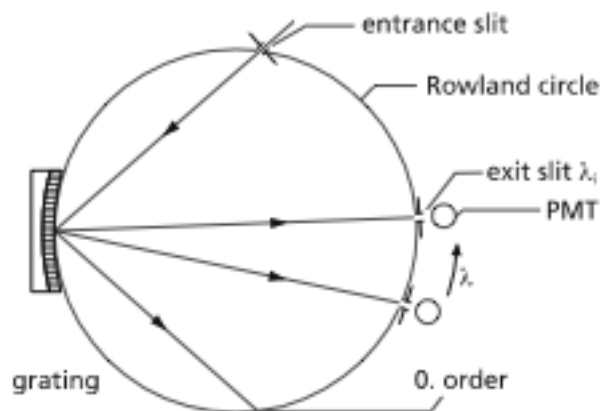
Σχήμα 3.3: Σχηματική απεικόνιση τυπικής διάταξης φασματομέτρου Czerny-Turner, όπου MCP: microchannel plate. (Πηγή: Noll, 2012)

Μια πολύ ευρύτερη περιοχή φάσματος μπορεί να διαχέεται με ένα φασματομέτρο echelle, μια τυπική διάταξη του οποίου απεικονίζεται στο σχήμα 3.4. Πίσω από την σχισμή εισόδου, το εισερχόμενο φως ευθυγραμμίζεται με την βοήθεια κάτοπτρου και οδηγείται σε ένα πρίσμα. Το διαθλώμενο φως αντανακλάται από το οπτικό φράγμα echelle, το οποίο οπτικό φράγμα (grating) έχει μικρή πυκνότητα γραμμών χάραξης, συνήθως 80 γραμμές/mm. Το διαθλώμενο φως περνά και πάλι από το πρίσμα και ανασυνθέτεται από καμπύλο καθρέπτη (camera mirror) στο επίπεδο του ανιχνευτή τυπικών διαστάσεων 25X25 mm. Η κατεύθυνση διασποράς του πρίσματος είναι κάθετη στην κατεύθυνση διασποράς του οπτικό φράγμα echelle με αποτέλεσμα οι διαφορετικές τάξεις περίθλασης να διαχωρίζονται στο επίπεδο ανίχνευσης. Ένα σύνολο φασμάτων λαμβάνεται για διαφορετικά εύρη από  $n = 30-120$  και η φασματική περιοχή που ανιχνεύεται συγχρόνως είναι τα 200 έως 780 nm.



Σχήμα 3.4: Σχηματική απεικόνιση τυπικής διάταξης φασματόμετρου echelle. (Πηγή: Noll, 2012)

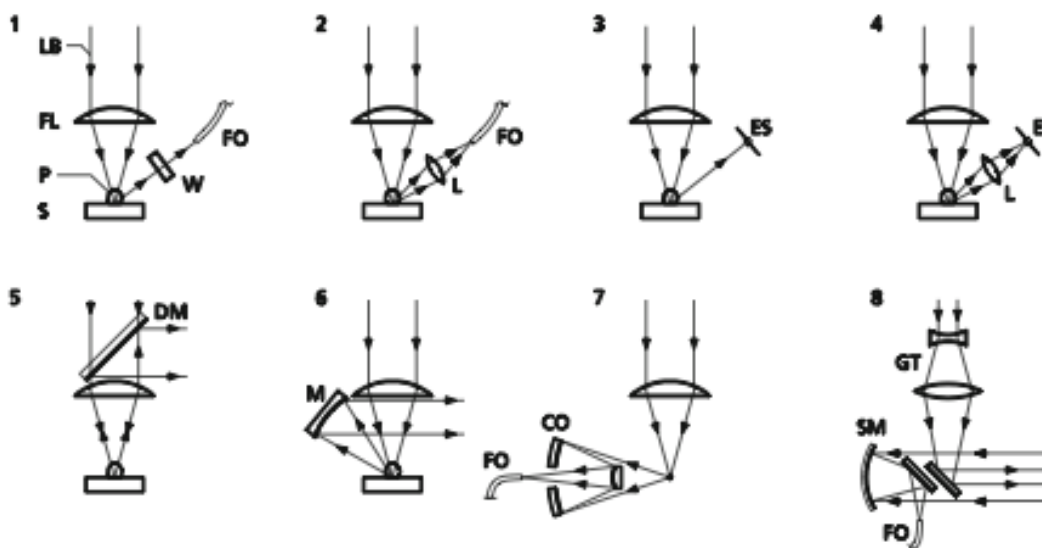
Μια τυπική διάταξη φασματόμετρου Paschen-Runge απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα 3.5. Το φασματόμετρο Paschen-Runge προσφέρει μια ευρεία περιοχή φάσματος, υψηλή ανάλυση φάσματος, καθώς και τη δυνατότητα για μια μεμονωμένη προσαρμογή της ευαισθησίας του ανιχνευτή και των παραμέτρων φράγματος για κάθε φασματική γραμμή. Η σχισμή εισόδου, το φράγμα και μια σειρά από σχισμές εξόδου είναι τοποθετημένες κατά μήκος ενός κύκλου Rowland. Το φράγμα έχει σφαιρική καμπυλότητα ακτίνας ίσης με τη διάμετρο του κύκλου Rowland. Τυπικές διαμέτροι του κύκλου Rowland είναι 500, 750, και 1.000 mm. Η πυκνότητα χάραξης των φραγμάτων είναι π.χ. 1080, 1200, 2400, και 3,600 αυλακώσεις/mm. Ανάλογα με τις φασματικές γραμμές, επιλέγονται διαφορετικά PMTs με βελτιστοποιημένη ευαισθησία καθόδου ειδικά στην κάτω υπεριώδη και την κοντινή υπέρυθη περιοχή. Αυτό φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα όπου απεικονίζονται διάφορα στοιχεία για τα συνήθη φασματόμετρα στην τεχνική LIBS.



Σχήμα 3.5: Σχηματική απεικόνιση τυπικής διάταξης φασματομέτρου Paschen-Runge, όπου PMT: photomultiplier tube. (Πηγή: Noll, 2012)

### 3.4 Κατευθυντήριοι φακοί δέσμης φωτός

Οι κατευθυντήριοι φακοί της δέσμης φωτός laser περιλαμβάνουν όλα εκείνα τα οπτικά εργαλεία που κατευθύνουν την ακτινοβολία λέιζερ στους επιθυμητούς στόχους. Το παρακάτω σχήμα απεικονίζει μια επισκόπηση των διαφόρων παραλλαγών των οπτικών διατάξεων που εφαρμόζονται στην τεχνική LIBS.

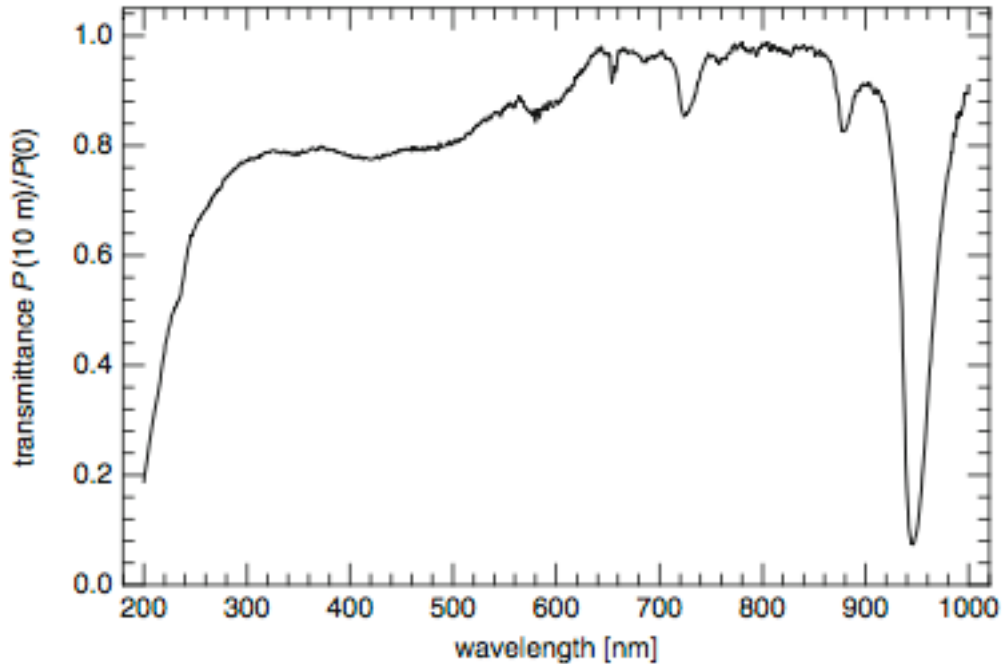


Σχήμα 3.5: Παραλλαγές των κατευθυντήριων οπτικών μέσων στη μέθοδο LIBS, όπου LB: laser beam, FL: focusing lens, P: plasma, S: sample, W: window, FO: fiber optics, L: Lens, ES: entrance slit, DM: dichroic mirror, M: mirror, CO: Cassegrain optics, GT : Galilean telescope, SM: spherical mirror. (Πηγή: Noll, 2012)

Στην πρώτη διάταξη του σχήματος η δέσμη φωτός λέιζερ εστιάζεται με την βοήθεια φακού στην επιφάνεια του προς μέτρηση δείγματος και το εκπεμπόμενο από το πλάσμα φως, διαπερνώντας ένα οπτικό παράθυρο συλλέγεται από οπτικές ίνες και κατευθύνεται στο φασματόμετρο. Το οπτικό παράθυρο εδώ, προστατεύει το άκρο της μπροστινής οπτικής ίνας από μολύνσεις με εναπόθεση ή ανασυμπύκνωση σωματιδίων ή ατμών που προέρχονται από το υλικό που προσβάλλεται από ακτινοβολία λέιζερ και το δημιουργηθέν πλάσμα. Η πρώτη διάταξη είναι απλή και σχετικά σταθερή ως προς τις διακυμάνσεις εξαιτίας της αλλαγής θέσης του πλάσματος και του άκρου της οπτικής ίνας σχετικά με το αριθμητικό της άνοιγμα. Για μία τυπική οπτική ίνα, το αριθμητικό άνοιγμα ανέρχεται σε 0,22, πράγμα που αντιστοιχεί σε μία πλήρη γωνία του κώνου αποδοχής της 25 μοιρών. Στην δεύτερη διάταξη χρησιμοποιείται ένας φακός για να συλλέξει το φως, ο οποίος με την σειρά του το κατευθύνει στις οπτικές ίνες. Ωστόσο η σταθερή γωνία μπορεί να αυξηθεί. Επιπλέον ο φακός παρουσιάζει χρωματική απόκλιση, οπότε τα χαρακτηριστικά εστίασης είναι διαφορετικά για κάθε μήκος κύματος που εκπέμπει το πλάσμα και απαιτεί προσοχή η επιλογή των συνθηκών απεικόνισης με σκοπό να μην λείπουν κομμάτια από τον όγκο του πλάσματος. Για την συγκεκριμένη εγκατάσταση, ο φακός και το μπροστινό μέρος της οπτικής ίνας, πρέπει να ευθυγραμμίζονται τέλεια για να επιτευχθεί υψηλή απόδοση σύζευξης. Στις δύο αυτές πρώτες διατάξεις, το φασματόμετρο μπορεί να βρίσκεται αρκετά μέτρα μακριά από το προς ανάλυση δείγμα, το οποίο είναι και μεγάλο πλεονέκτημα της τεχνικής LIBS αφού επιτρέπει την εργασία σε ακραία περιβάλλοντα. Στην τρίτη διάταξη, το εκπεμπόμενο φως είναι ήδη συγκεντρωμένο στην σχισμή εισόδου του φασματόμετρου και εδώ η σταθερή γωνία είναι μικρή και μπορούν να παρατηρηθούν γραμμές UV, εάν το περιβάλλον εργασίας είναι από αδρανές αέριο. Στην διάταξη αυτή είναι δυνατή η ανίχνευση γραμμών εκπομπής κάτω από 120 nm, που έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον για ανάλυση δειγμάτων από χάλυβα. Η τέταρτη διάταξη είναι παρόμοια με αυτή της δεύτερης. Στην πέμπτη διάταξη η προς μέτρηση ακτινοβολία μεταδίδεται αντιπαράλληλα με την εισερχόμενη ακτινοβολία, συλλέγεται από τον φακό εστίασης και αντανακλάται από διχρωματικό κάτοπτρο, που στη συνέχεια την οδηγεί στο φασματόμετρο. Επιπλέον, η πέμπτη διάταξη μπορεί να συνδυαστεί με ένα σαρωτή για να εκτρέψει την ακτίνα λέιζερ σε διαφορετικές κατευθύνσεις. Εδώ λόγω της χρωματικής απόκλισης του φακού, η απόδοση σύζευξης της προς μέτρηση ακτινοβολίας, εξαρτάται από το εκάστοτε μήκος κύματος. Η έκτη κατά σειρά διάταξη χρησιμοποιεί σφαιρικό κάτοπτρο συλλογής της προς μέτρηση

ακτινοβολίας με σκοπό την αποφυγή της χρωματικής απόκλισης, ωστόσο υπόκειται σε σφαιρικές αποκλίσεις. Το πλεονέκτημα του σφαιρικού σχήματος του κάτοπτρου είναι η υψηλή απόδοση συλλογής φωτός, που επιτρέπει εφαρμογές μικροανάλυσης, π.χ., χρησιμοποιείται στην εντόπιση προσμίξεων σε χαλύβδινα δείγματα. Η έβδομη διάταξη, επιτρέπει μια ανάλυση χωρίς σφαιρική απόκλιση και τέλος η όγδοη διάταξη χρησιμοποιείται για απομακρυσμένες εφαρμογές της τεχνικής LIBS όπου η ακτίνα λέιζερ εστιάζεται σε αποστάσεις αρκετών μέτρων από ένα τηλεσκόπιο του Γαλιλαίου και η ακτινοβολία του πλάσματος συλλέγεται από ένα Νευτώνειο τηλεσκόπιο που αποτελείται από ένα σφαιρικό πρωτεύον κάτοπτρο και ένα επίπεδο δευτερεύον κάτοπτρο που κατευθύνουν την ακτινοβολία στις οπτικές ίνες.

Βασικό χαρακτηριστικό των διαθλαστικών οπτικών μέσων που χρησιμοποιούνται στις διατάξεις που περιγράφηκαν πριν είναι η διαπερατότητά τους συναρτήσει του μήκους κύματος. Το παρακάτω σχήμα 3.6 απεικονίζει την καμπύλη διαπερατότητας οπτικών ινών οξειδίου του πυριτίου μήκους δέκα μέτρων. Για μήκη κύματος κάτω των 300 nm, η διαπερατότητα μειώνεται σημαντικά και παίρνει τιμές περίπου στο 0.2 για τα 200 nm. Για μήκη κύματος μεγαλύτερα από 900 nm, είναι έντονες οι ζώνες απορρόφησης του OH. Ενώ για μήκη κύματος κάτω των 190 nm, το φθόριο είναι από τα μόνα υλικά που προσφέρουν μεγάλες τιμές διαπερατότητας (Noll, 2012).



Σχήμα 3.6: Διάγραμμα διαπερατότητας μιας οπτικής ίνας σε συνάρτηση με το μήκος κύματος. (Πηγή: Noll, 2012).

### 3.5 Συστήματα ανίχνευσης και συλλογής των φασμάτων εκπομπής (Detectors)

Οι ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται στη μέθοδο LIBS είναι ηλεκτρο-οπτικές συσκευές που μετατρέπουν το λαμβάνων οπτικό σήμα σε ηλεκτρικό σήμα, ώστε αυτό να μπορεί να καταγραφεί και να επεξεργασθεί από μονάδα ηλεκτρονικού υπολογιστή (Musazzi, 2014).

Υπάρχουν διάφορα συστήματα ανίχνευσης των φασμάτων εκπομπής και τα πιο σημαντικά από αυτά και τα κύρια χαρακτηριστικά τους, που βρίσκουν και εφαρμογή στην μέθοδο LIBS, απαριθμούνται στον παρακάτω πίνακα:



Detector	PMT	CCD	MCP-CCD
Number of sensitive elements	1	1,024	1,024 × 1,024(CCD)
Size of detector element	4 mm × 13 mm	14 μm × 14 μm, length of sensing area 14.4 mm	Ø25 mm(MCP), 25.4 mm × 25.4 mm(CCD array)
Spatial resolution		14 μm	36 lp/mm
Window materials	U, Q, MgF <sub>2</sub>	Glass, UV-enhanced fused silica	Synthetic silica
Quantum efficiency (%)	<65	<90	<17
Sensitivity	50–60 mA/W at peak wavelength	40 V/μJ/cm <sup>2</sup> at 740 nm	45 mA/W at 400 nm
Gain	Current amplification: 3 × 10 <sup>5</sup>		Radiant emittance gain: 9 × 10 <sup>3</sup>
Rise time	1.5 ns	Integrating	Integrating
Exposure control	Possible	>1 ms, 10 μs	10 ns–10 μs
Dynamic range	>10 <sup>4</sup>	2,500:1	Limited by CCD
Measuring frequency	>1 kHz	<500 Hz	<20 Hz
Size	Ø13.5 mm × 40 mm	38.1 mm × 10.03 mm × 7.62 mm	Ø53 mm × 19 mm(MCP)
Spectrometer	Paschen-Runge	Czerny-Turner, Paschen-Runge	Czerny-Turner, echelle

Πίνακας 3.1: Τύποι ανιχνευτών που χρησιμοποιούνται στην μέθοδο LIBS και τα τυπικά στοιχεία και χαρακτηριστικά τους. (Πηγή: Noll, 2012).

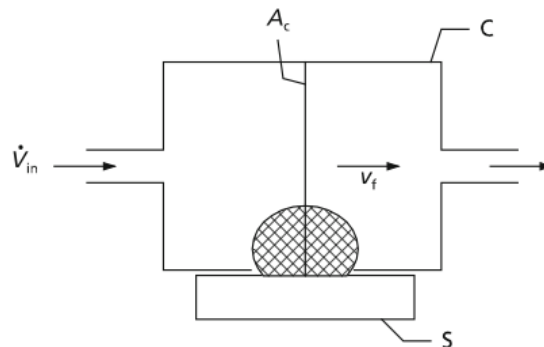
Ο PMT αποτελεί έναν εξαιρετικά ευαίσθητο ανιχνευτή υψηλής ενίσχυσης σήματος, μεγάλου εύρους και δυναμικής συχνότητας μετρήσεων και χρησιμοποιείται κυρίως σε συνδυασμό με φασματόμετρο Paschen-Runge. Η συνήθης χρήση ανιχνευτών αυτού του τύπου είναι σε τεχνικές LIBS που χρησιμοποιούνται σε βιομηχανικές εφαρμογές, όπου τα προς ανάλυση υλικά είναι μέταλλα.

Οι CCD ανιχνευτές από την άλλη, αποτελούνται από μια αλληλουχία μεμονωμένων φωτοευαίσθητων στοιχείων και είναι ικανοί να ανιχνεύσουν ένα μεγάλο φασματικό εύρος αρκετών δεκάδων nanometers, όπως φαίνεται και στο παραπάνω πίνακα. Το δυναμικό τους

εύρος είναι πολύ μικρότερο από εκείνο των PMT ανιχνευτών και για καλύτερες αναλογίες σήματος-θορύβου, ψύχονται για παράδειγμα με θερμοηλεκτρικά στοιχεία Peltier.

### 3.6 Βάση και θάλαμος δείγματος

Έχει προαναφερθεί πως η τεχνική LIBS είναι δυνατόν να εφαρμοστεί ακόμα και σε εξωτερικά και δύσκολα περιβάλλοντα. Εάν όμως οι αναλυτικές απαιτήσεις που αφορούν την ευαισθησία και την ακρίβεια των μετρήσεων είναι πιο αυστηρές, τότε είναι απαραίτητος ο έλεγχος των ατμοσφαιρικών συνθηκών, στις οποίες βρίσκεται το προς ανάλυση δείγμα. Αυτό επιτυγχάνεται με την τοποθέτηση του δείγματος σε αεροστεγές θάλαμο όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα που απεικονίζει σχηματικά έναν θάλαμο μέτρησης σε σχέση με τις παραμέτρους που καθορίζουν την ανταλλαγή αερίων με το εξωτερικό περιβάλλον. Το στέρεο δείγμα, που είναι ανάγκη να έχει μια επίπεδη επιφάνεια, τοποθετείται στον θάλαμο και ακτινοβολείται ύστερα με δέσμες λέιζερ μέσα από την περιοχή με τα ανοίγματα. Εν ολίγοις, με την χρήση θαλάμου μέτρησης για το δείγμα, μπορούν να ελεγχθούν πολλές παράμετροι, όπως το είδος του αερίου στο εσωτερικό του, τη ροή αέρα, τη μεταφορά του αποκολλημένου υλικού από την περιοχή αλληλεπίδρασης και χαρακτηριστικά της αλληλεπίδρασης του πλάσματος με το παράθυρο εισόδου του φασματομέτρου (Noll, 2012).



Σχήμα 3.7: Σχηματική απεικόνιση μιας βάσης δείγματος και του θαλάμου της. (Πηγή: Noll, 2012)

## **4 ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ LIBS**

### **4.1 Εισαγωγή στις εφαρμογές LIBS**

Η μέθοδος LIBS σε καμία περίπτωση δεν ανταγωνίζεται τις καθιερωμένες εργαστηριακές μεθόδους σε ευαισθησία και ακρίβεια αλλά βρίσκει εφαρμογή εκεί όπου όλες οι καθιερωμένες μέθοδοι αποτυγχάνουν. Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται μια προσπάθεια να περιγραφούν κάποιες βασικές, ακόμα και πρωτότυπες, εφαρμογές της μεθόδου όπως για παράδειγμα η εξερεύνηση του διαστήματος και διάφορες εφαρμογές στην βιοχημεία, στην φαρμακευτική και στην μεταλλουργία.

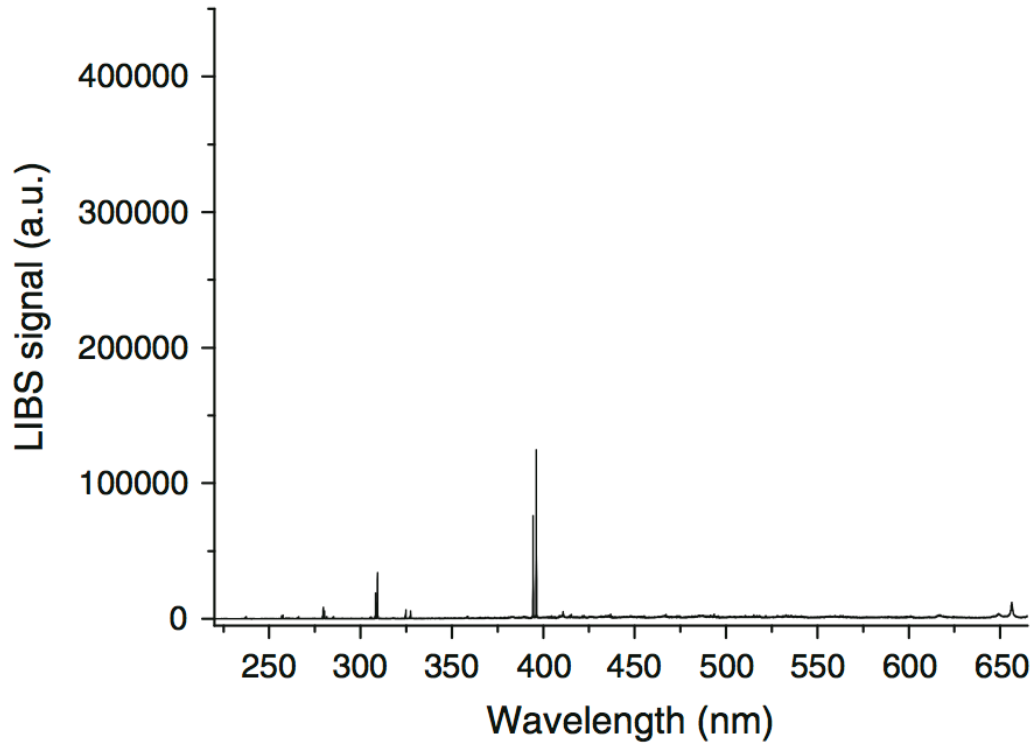
### **4.2 Εφαρμογές της μεθόδου LIBS στην ανάλυση μετάλλων**

Παρά την ύπαρξη ανταγωνιστικών τεχνικών όπως η S-OES (Spark Optical Emission Spectroscopy) και η XRF (X-Ray Fluorescence), που χρησιμοποιούνται πολλά χρόνια για την ανάλυση μεταλλικών κραμάτων, φαίνεται πως και η μέθοδος LIBS κερδίζει δικαίως έδαφος στο πεδίο ανάλυσης των μετάλλων. Παρακάτω δίνονται μερικά παραδείγματα.

#### **4.2.1 Ανάλυση κραμάτων αλουμινίου**

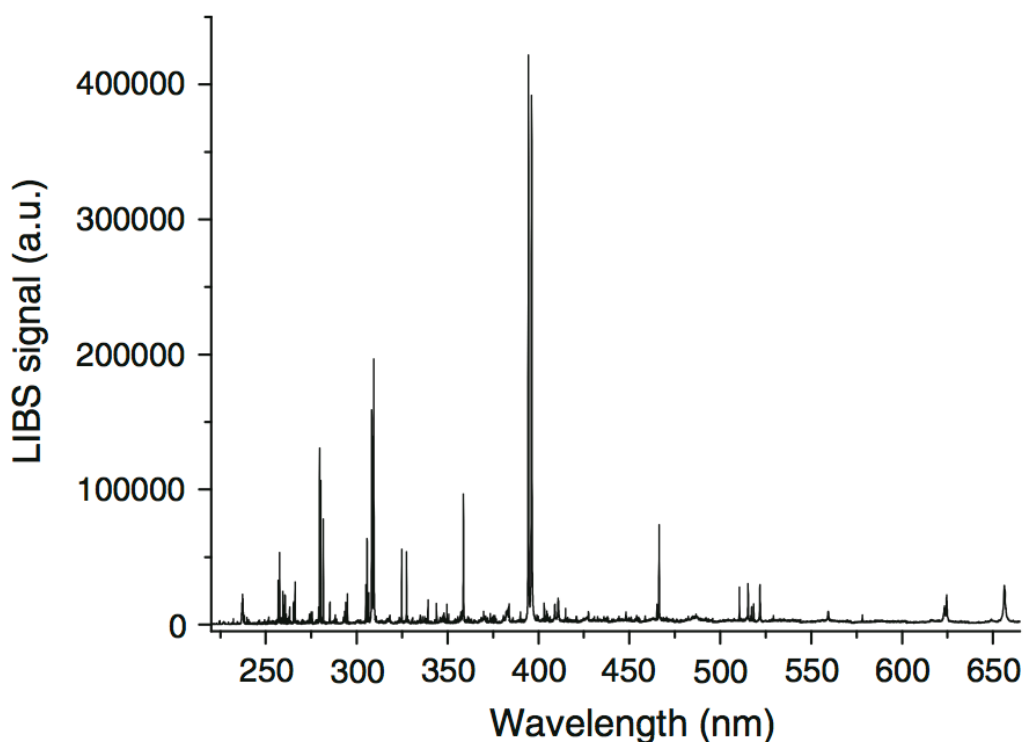
Το αλουμίνιο όντας ένα από τα πιο σημαντικά μη σιδηρούχα υλικά στην βιομηχανία, χρησιμοποιείται σε μια μεγάλη ποικιλία εφαρμογών, όπως η αυτοκινητοβιομηχανία, στην συσκευασία πρώτων υλών και τροφής, στην φαρμακοβιομηχανία και σε συστήματα ηλεκτροδότησης. Τυπικά στοιχεία που βρίσκονται σε κράματα αλουμινίου είναι το πυρίτιο, ο σίδηρος, ο χαλκός, το μαγγάνιο, το μαγνήσιο, το χρώμιο, το τιτάνιο, ο ψευδάργυρος, ενώ σε πιο ειδικά κράματα συναντιούνται στοιχεία όπως το λίθιο, ο μόλυβδος, το γάλλιο, το βανάδιο και πολλά άλλα (Musazzi, 2014).

Το φάσμα που προκύπτει από την εφαρμογή της μεθόδου LIBS σε κράματα αλουμινίου είναι σχετικά απλό. Παρακάτω δίνεται σχήμα (4.1) φάσματος που προέκυψε από single pulse laser και ένα από double pulse laser (4.2).



Σχήμα 4.1: Τυπικό διάγραμμα φάσματος μονού παλμού LIBS από ανάλυση κράματος αλουμινίου.

(Πηγή: Musazzi after Legnaioli, 2014)



Σχήμα 4.2: Τυπικό διάγραμμα φάσματος διπλού παλμού LIBS από ανάλυση κραμάτος αλουμινίου.

(Πηγή: Musazzi after Legnaioli, 2014)

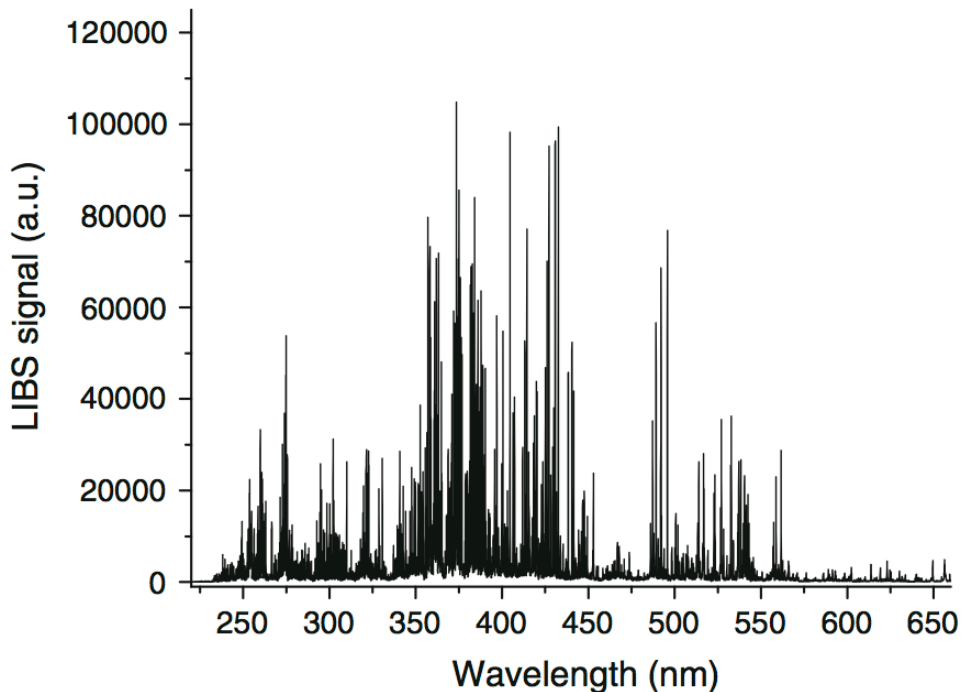
Τα δύο φάσματα βρίσκονται στην ίδια κατακόρυφη κλίμακα ώστε να φανεί η ενίσχυση του ληφθέντος σήματος στην περίπτωση που χρησιμοποιείται double pulse laser και ως εκ τούτου πολλά ιχνοστοιχεία (Mg, Ti, Fe, Cu, κλπ.) τα οποία είναι ελάχιστα έως καθόλου ορατά στο πρώτο παράδειγμα φάσματος, μπορούν να ανιχνευθούν και να ποσοτικοποιηθούν στο δεύτερο.

#### 4.2.2 Ανάλυση κραμάτων σιδήρου

Η ανάλυση κραμάτων σιδήρου και ιδίως κραμάτων χάλυβα είναι μείζονος σημασίας καθότι πολλές φυσικές ιδιότητες τους όπως η σκληρότητα, η αντοχή στην θραύση και στην κόπωση εξαρτώνται από την σύνθεση τους και από την κατανομή των επιμέρους στοιχείων και ακαθαρσιών. Η τεχνική LIBS αποδεικνύεται εξαιρετικά χρήσιμη αλλά η επιφανειακή

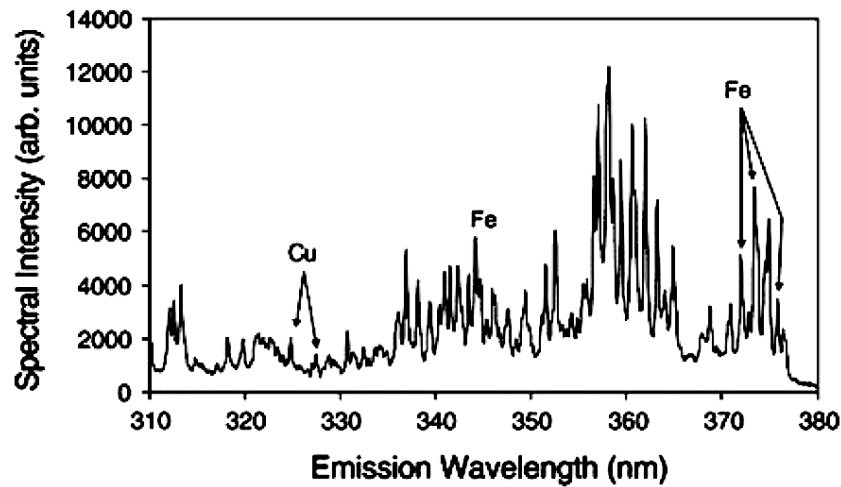
διάβρωση και η ανομοιογένεια του κράματος, μπορεί να απαιτήσει την επανάληψη της μεθόδου σε πολλά διαφορετικά σημεία του δείγματος (Musazzi, 2014).

Παρακάτω δίνεται ένα τυπικό διάγραμμα φάσματος (4.3) που προέκυψε από την εφαρμογή της μεθόδου σε κράμα χάλυβα με double pulse λέιζερ.



Σχήμα 4.3: Τυπικό διάγραμμα φάσματος διπλού παλμού LIBS από ανάλυση κράματος χάλυβα. (Πηγή: Musazzi after Legnaioli, 2014)

Μια ενδιαφέρουσα εφαρμογή της μεθόδου LIBS σε απομακρυσμένο και επικίνδυνο περιβάλλον, προτάθηκε από τον Whitehouse (2001) και αφορούσε τον προσδιορισμό περιεκτικότητας σε χαλκό σε σωλήνες ανοξειδωτού χάλυβα, μέρος του δοχείου πίεσης προηγμένου αερόψυκτου αντιδραστήρα πυρηνικών σταθμών παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Σκοπός της εφαρμογής ήταν να διαγνωστούν έγκαιρα αρθρώσεις σωλήνων με υψηλή περιεκτικότητα σε χαλκό, ώστε να αντικατασταθούν πριν αστοχήσουν. Τελικά η ανάλυση έδωσε μετρήσεις περιεκτικότητας σε χαλκό της τάξης 0.04 με 0.6% με ακρίβεια  $\pm 25\%$ , κάτι που ήταν και επαρκές για τους σκοπούς των μετρήσεων. Παρακάτω δίνεται διάγραμμα φάσματος (4.4) της εφαρμογής της μεθόδου LIBS, που δείχνει τις συγκεντρώσεις Cu και Fe σε μια από τις αρθρώσεις.



Σχήμα 4.4: Διάγραμμα Φάσματος LIBS σε σωλήνες ανοξειδωτου χάλυβα (Πηγή: Whitehouse, 2001)

### 4.3 Στοιχειακή ανάλυση εδαφών

Η πολυπλοκότητα της χημικής και στοιχειακής σύνθεσης του εδάφους (μέταλλα, οργανικές ουσίες, ζωντανοί οργανισμοί, απολιθώματα, αέρας, νερό) κατέστησε αναγκαία την χρήση της μεθόδου LIBS για την ανάλυση του.

#### 4.3.1 Μέτρηση θρεπτικών συστατικών σε εδάφη θερμοκηπίων

Μέσα σε έναν ενιαίο χώρο καλλιέργειας γεωργικών προϊόντων, είναι λογικό πως ο γεωργός θα αντιμετωπίσει μια ποικιλομορφία στους τύπους του εδάφους εξαιτίας της ανομοιόμορφης κατανομής των θρεπτικών συστατικών. Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε μια αναποτελεσματική κατανομή των φυσικών πόρων και γι' αυτόν τον λόγο οι γεωπόνοι και παραγωγοί έχουν επικεντρώσει το ενδιαφέρον τους σε γεωργία ακριβείας ή αλλιώς καλλιέργεια επί συνταγής (Paustian, 1992).

Αυτή του είδους η γεωργία επιτρέπει την σωστή διαχείριση των θρεπτικών συστατικών και επιτρέπει στους γεωργούς την βελτιστοποίηση των εισροών των θρεπτικών συστατικών

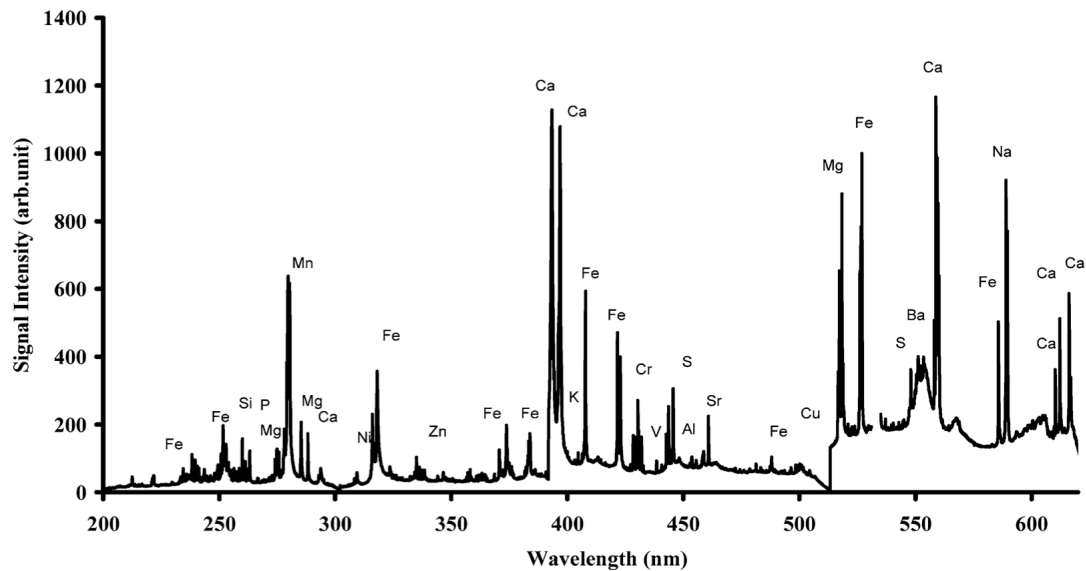
όπως ασβέστιο, φώσφορο, άζωτο, θείο, σίδηρο, κάλιο σε συγκεκριμένα χωρία του θερμοκηπίου. Η υπερβολική λίπανση μπορεί να αποβεί επικίνδυνη και να προκαλέσει περιβαλλοντικές καταστροφές και να επηρεάσει ακόμα και τον υδροφόρο ορίζοντα. Με βάση αυτά φαίνεται πως η φύση των εδαφών είναι ετερογενής (Parton, 1987).

Με τον εντοπισμό των περιοχών όπου εκλείπουν τα θρεπτικά συστατικά, οι αγρότες μπορούν να δημιουργήσουν ζώνες διαχείρισης της έλλειψης ώστε να τροφοδοτήσουν την περιοχή με θρεπτικές ουσίες. Αυτό σημαίνει ότι η ποιότητα του εδάφους και παραγωγικότητα του κλειστού οικοσυστήματος του θερμοκηπίου εξαρτάται από την ομοιόμορφη κατανομή των θρεπτικών συστατικών, παράγοντας ο οποίος καθορίζει τις χημικές και τις φυσικές ιδιότητες του εδάφους, όπως η απορροφητικότητα υδάτων, η αγωγιμότητα, το πορώδες και το pH (Lal, 1999).

Οπότε η ανάλυση εδαφικών δειγμάτων θα μπορούσε να καθοδηγήσει τον αγρότη ως προς την ανάδειξη των αναγκών σε λίπασμα σε διάφορες περιοχές του θερμοκηπίου. Για αυτόν τον λόγο, έχουν αναπτυχθεί πολλές προηγμένες αναλυτικές μέθοδοι για την μελέτη των συστατικών του εδάφους.

Για τον καθορισμό των θρεπτικών συστατικών σε δείγματα εδάφους από θερμοκήπιο έχει εφαρμοστεί και η μέθοδος LIBS όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα 4.5, όπου μετρήθηκαν συγκεντρώσεις των πιο σημαντικών θρεπτικών συστατικών όπως Ca, K, P, Mg, Fe, S, Ni και Ba στο έδαφος. Οι μετρήσεις απέδειξαν ότι η μέθοδος LIBS γρήγορα και αποτελεσματικά μετρά θρεπτικά συστατικά του εδάφους με εξαιρετικά όρια ανίχνευσης των 12, 9, 7, 9, 7, 10, 8 και 12 mg/kg για το Ca, K, P, Mg, Fe, S, Ni και Ba αντίστοιχα με ακρίβεια  $\approx$  2%. Η μελέτη αυτή έκανε σαφές το γεγονός ότι η μέθοδος LIBS μπορεί να προσφέρει ακριβείς μετρήσεις των θρεπτικών συστατικών στο έδαφος σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα (Hussain, 2007).



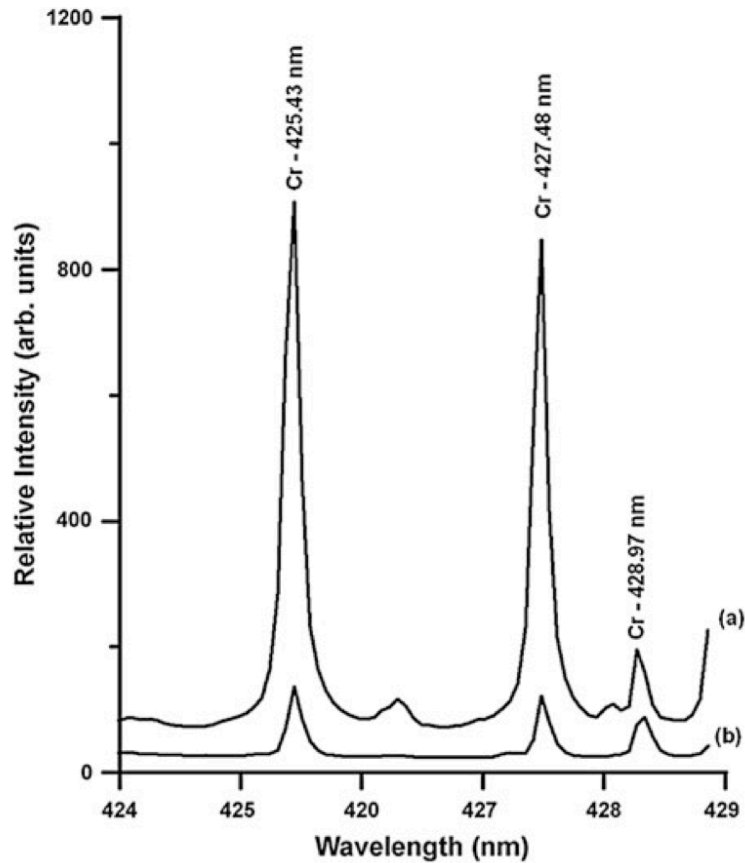


Σχήμα 4.5: Τυπικό φάσμα εφαρμογής μεθόδου LIBS σε συλλεγμένο από θερμοκήπιο εδαφικό δείγμα. (Πηγή: Hussain, 2007).

### 4.3.2 On-Line καταγραφή της διαδικασίας αποκατάστασης ρυπασμένων από χρώμιο εδαφών

Μια από τις μεγαλύτερες απειλές για τον άνθρωπο που επήλθε με την ανάπτυξη των βιομηχανιών, είναι η ρύπανση του εδάφους από χρώμιο.

Η μέθοδος LIBS εφαρμόστηκε εδώ για την παρακολούθηση της αποκατάστασης του μολυσμένου από χρώμιο εδάφους από τον Gandal (2007) και η μελέτη πραγματοποιήθηκε με την βοήθεια δοχείου περιέχοντος ποσότητα χρώματος μολυσμένου από χρώμιο. Στο δοχείο εφαρμόστηκε η διαδικασία αποκατάστασης και απομάκρυνσης τοξικών μετάλλων όπως το χρώμιο και η περιεκτικότητές τους παρακολουθήθηκαν με την βοήθεια της τεχνικής LIBS. Στο σχήμα 4.6 δίνεται σχηματική απεικόνιση των φασμάτων που προέκυψαν κατά την διαδικασία: α) μετά από πλύση με προσθήκη  $\text{FeCl}_2$  και 0.07M θεικού οξέος και β) μετά από πλύση επιπρόσθετου  $\text{FeCl}_2$  και 0.1M θεικού οξέος.



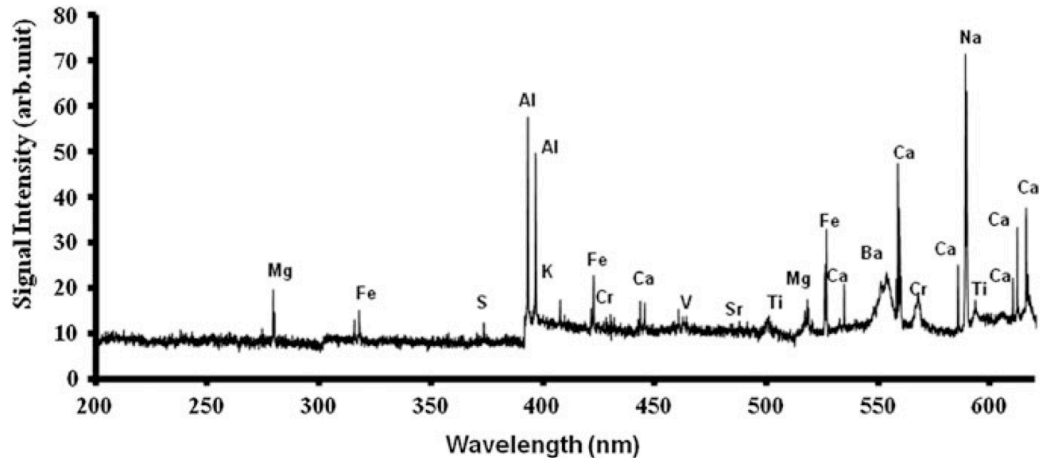
Σχήμα 4.6: Φάσματα εφαρμογής μεθόδου LIBS σε ρυπασμένα από χρώμιο εδάφη. (Πηγή: Gandal, 2007)

### 4.3.3 Ανίχνευση τοξικών μετάλλων σε μολυσμένο από πετρελαιοκηλίδα έδαφος

Ο πόλεμος του Κόλπου (Gulf War) το 1991, οδήγησε στην δημιουργία μιας από τις μεγαλύτερες πετρελαιοκηλίδες στην ιστορία της ανθρωπότητας. Με διαρροή πετρελαίου της τάξης των οχτώ εκατομμυρίων βαρελιών και την μόλυνση παράκτιων περιοχών του Κουβέιτ, του Ιράν και ενός μεγάλου μέρους της ακτογραμμής της Σαουδικής Αραβίας (Krupp, 1996).

Η μέθοδος LIBS εφαρμόστηκε για την ανίχνευση τοξικών μετάλλων στο μολυσμένο από την πετρελαιοκηλίδα έδαφος και τα δείγματα συλλέχθηκαν από τις εκτεθειμένες στην πετρελαιοκηλίδα ακτές. Μερικά από τα σημαντικά για το περιβάλλον στοιχεία που εντοπίστηκαν ήταν ασβέστιο, χρώμιο, τιτάνιο, στρόντιο, βάριο, νάτριο, κάλιο και ζιρκόνιο με

το Ba και το Cr να βρίσκονται σε υψηλότερες συγκεντρώσεις από τα επιτρεπτά όρια ασφαλείας, όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα 4.7 (Hussain, 2008).



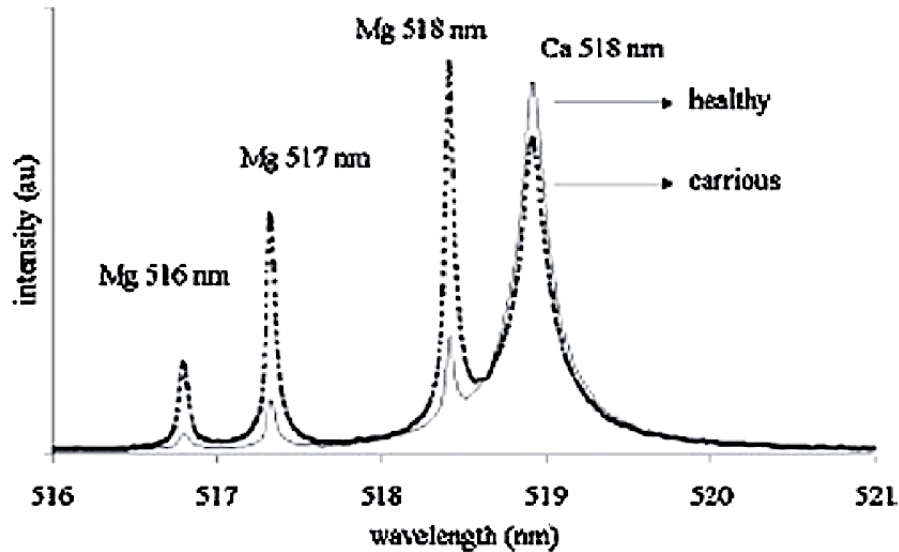
Σχήμα 4.7: Τυπικό φάσμα εφαρμογής μεθόδου LIBS σε μολυσμένο από πετρελαιοκηλίδα δείγμα εδάφους. (Πηγή: Hussain, 2008)

## 4.4 Εφαρμογές της μεθόδου LIBS στην Βιοϊατρική

Η μεγάλη πρόοδος της μεθόδου LIBS τα τελευταία χρόνια, έχει επιτρέψει την εφαρμογή της στον βιοχημικό χαρακτηρισμό και στην ανάλυση μοριακών συμπλόκων, βιολογικών υλικών και γενικότερα κλινικών δειγμάτων, ακριβώς επειδή δεν απαιτεί προετοιμασία δείγματος, εφαρμόζεται σε πραγματικό χρόνο και την χαρακτηρίζει υψηλή ευαισθησία (Rehse et al. 2012).

### 4.4.1 Ανάλυση ανθρωπίνων ιστών

Έρευνα από τον Samek (2001) σε οδοντικό ιστό με την εφαρμογή της τεχνική LIBS, εντόπισε αυξημένες συγκεντρώσεις Mg που σε σύγκριση με υγιή οδοντικό ιστό προδίδει την ύπαρξη ιστού τερηνόνας. Το φάσμα LIBS που προέκυψε από την μέθοδο, δίνεται στο σχήμα 4.8.



Σχήμα 4.8: Διάγραμμα φάσματος LIBS από εφαρμογή της μεθόδου στην οδοντιατρική. (Πηγή: Samek 2001)

## 4.5 Εφαρμογές μεθόδου LIBS στην πολιτισμική κληρονομιά και στην τέχνη

Όπως είναι φυσικό, μια μη καταστροφική και ταχεία μέθοδος σαν την μέθοδο LIBS δεν θα μπορούσε να μην βρει ευρεία εφαρμογή στην μελέτη αρχαιολογικών και ιστορικών αντικειμένων και στην μελέτη έργων τέχνης και μνημείων. Η εφαρμογή της μεθόδου με κινητά μέσα και η επί τόπου ανάλυση επιτρέπουν τη χρήση της μεθόδου σε μουσεία, εργαστήρια συντήρησης έργων τέχνης και ιστορικών μνημείων ακόμα και σε εξωτερικούς χώρους και ανασκαφές (Musazzi and Perini, 2014).

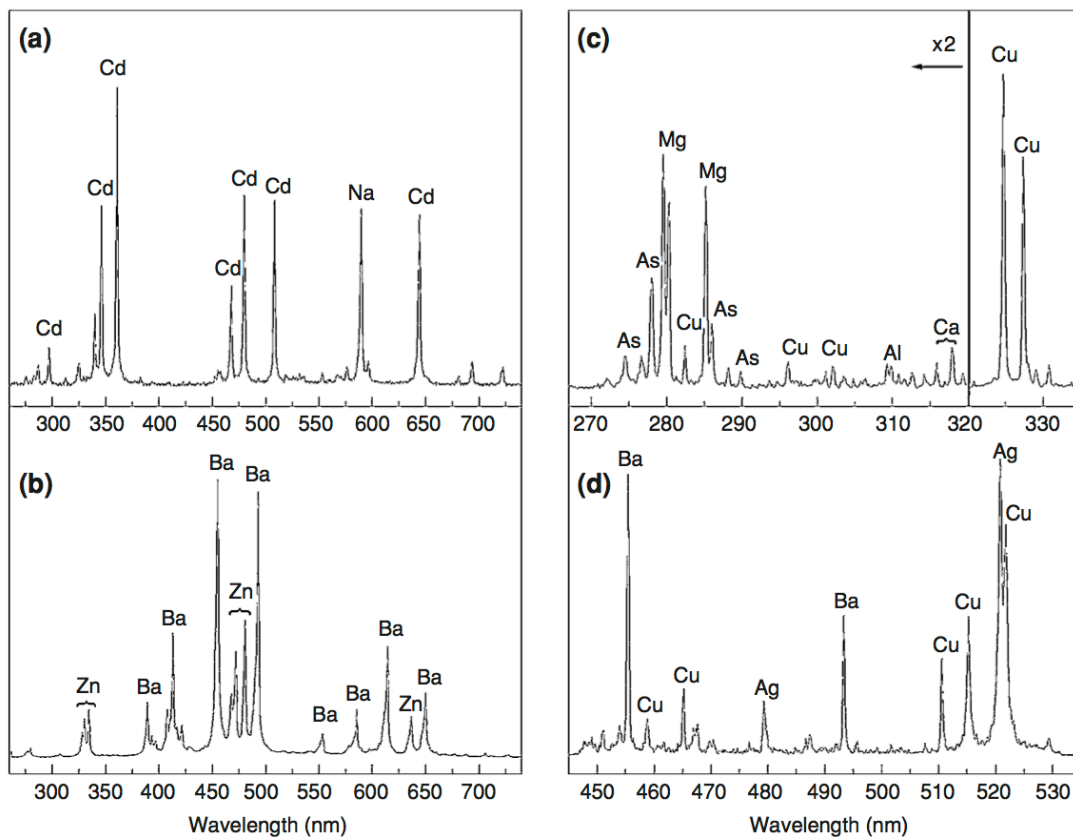
Μερικά παραδείγματα εφαρμογών της μεθόδου LIBS σε έργα τέχνης και στην αρχαιολογία δίνονται παρακάτω.

### 4.5.1 Ανάλυση χρωστικών (pigments)

Η ζωγραφική έχει χρησιμοποιηθεί από την αρχαιότητα έως σήμερα σε όλες τις μορφές τέχνης όπως σε καβαλέτο, στη κεραμική, στην βιοτεχνία, σε τοιχογραφίες, σε εικονογραφημένα χειρόγραφα κλπ. Η αναγνώριση των χρωστικών ουσιών ενός έργου

ζωγραφικής μπορεί να βοηθήσει τους ιστορικούς τέχνης να κατανοήσουν την τεχνική του καλλιτέχνη, την προέλευση των υλικών, την διαθέσιμη τεχνολογία και εν τέλει χρησιμεύει στην συντήρησή τους (Miziolek, 2006).

Δίνονται ως παράδειγμα δύο τυπικά φάσματα της μεθόδου LIBS δύο κοινών χρωστικών ουσιών κόκκινο καδμίου και lithopone και δείχνουν πως οι διάφορες φασματικές γραμμές εκπομπής μπορούν να οδηγήσουν στην αναγνώριση κάθε χρωστικής ουσίας με βάση τα στοιχεία που ανιχνεύονται. Για τη πρώτη περίπτωση (a) αποκαλύπτεται το Cd και για την δεύτερη περίπτωση (b) Ba και Zn. Δίνονται επίσης δύο φάσματα μεθόδου LIBS από εφαρμογή της μεθόδου σε γαλλική μινιατούρα ζωγραφικής του δέκατου ένατου αιώνα όπου φαίνεται η εκτενής χρήση μίγματος χαλκού και αρσενικού που υποδηλώνει την χρήση πράσινου χρώματος χρωστικής (Burgio, 2001).



Σχήμα 4.9: Διάγραμμα φάσματος (α) κόκκινο καδμίου (β) lithopone (c) πράσινο χρώμα (d) λευκό. (Πηγή: Miziolek 2006)

## 4.5.2 Ανάλυση έργων κεραμικής

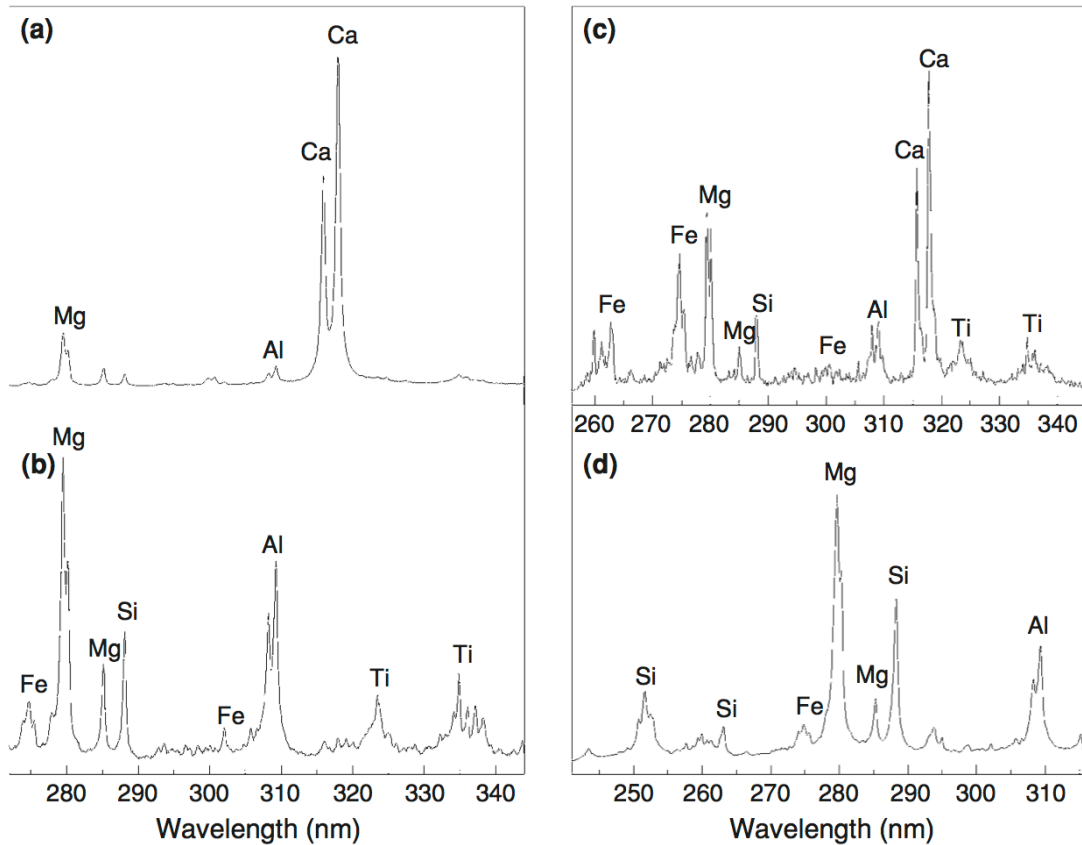
Τα κεραμικά αντικείμενα αποτελούν τις πιο κοινές αποκαλύψεις αρχαιολογικών ανασκαφών με διάφορες χρήσεις, κατασκευασμένα από πηλό και συνήθως διακοσμημένα με χρώμα μαρτυρώντας την ποιότητα των υλικών και των τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν. Ως εκ τούτου οι πληροφορίες που παρέχονται στους αρχαιολόγους από την ανάλυσή τους για την κοινωνικο-οινομική κατάσταση των αρχαίων πληθυσμών είναι πολλές.

Ένα ενδεικτικό παράδειγμα φασμάτων που προέκυψαν από την εφαρμογή της μεθόδου LIBS σε κεραμικά είδη, δίνεται παραπάνω (σχήμα 4.8) και φαίνεται ότι το σκουρότερο χρώμα πηλού (c) αποδίδεται στην ύπαρξη σιδήρου (πιθανώς μεγάλη περιεκτικότητα σε μαγνητίτη, ορυκτό μαύρου χρώματος) και η λευκή απόχρωση (d) αποδίδεται στην ύπαρξη ασβεστίου (πιθανώς μεγάλη περιεκτικότητα σε ασβεστίτη) (Anglos, 2001).

## 4.5.3 Ανάλυση δειγμάτων μαρμάρου, πέτρας, υέλου και λοιπών γεωλογικών δειγμάτων

Το μάρμαρο και η πέτρα έχουν χρησιμοποιηθεί εκτενώς στην κατασκευή μνημείων, γλυπτών και διαφόρων ειδών εργαλείων και η στοιχειακή ανάλυσή τους ως προς τη γεωλογία παρέχουν πληροφορίες σχετικά με την πηγή προέλευσης τους και η πιο σημαντική εφαρμογή της μεθόδου LIBS σε αυτά είναι ο προσδιορισμός των περιβαλλοντικών επιπτώσεων κάθε μορφής ρύπανσης.

Στο σχήμα 4.10 δίνεται παράδειγμα εφαρμογής της μεθόδου LIBS σε μαρμάρινο μνημείο, όπου η ατμοσφαιρική ρύπανση έχει οδηγήσει στον σχηματισμό κρούστας και φαίνονται τα στοιχεία που προέρχονται από τις περιβαλλοντικές καταθέσεις, συμπεριλαμβανομένων των Fe, Al, Si και Ti. Όσον αφορά το γυαλί, μια εφαρμογή της μεθόδου LIBS είναι ο καθαρισμός του γυαλιού με laser και δίνεται επίσης το σχετικό φάσμα που προκύπτει (Anglos, 2001).



Σχήμα 4.10: Διάγραμμα φάσματος (a) λευκών και (b) σκούρων εγκλεισμάτων (c) μαρμάρινη κρούστα (d) γυαλί από ανασκαφή. (Πηγή: Miziolek 2006)

## 4.6 Εφαρμογές της μεθόδου LIBS στην εξερεύνηση του διαστήματος

Τα μοναδικά πλεονεκτήματα της μεθόδου LIBS ως προς τον «επί τόπου» προσδιορισμό της χημικής σύνθεσης των υλικών, είχαν ως αποτέλεσμα να στραφεί το ενδιαφέρον στην ανάπτυξη αυτής της τεχνολογίας και χρήσης της στην εξερεύνηση του διαστήματος (Cremers, 2013).

Ο σχεδιασμός και η ανάπτυξη των μέσων για την εξερεύνηση του διαστήματος διέπεται πλήρως από τους στόχους της διαστημικής αποστολής και αναλογιζόμενος κανείς τις δυνατότητες της τεχνικής LIBS, το κύριο ενδιαφέρον στρέφεται στην γεωχημεία της προς εξερεύνηση πλανητικής επιφάνειας.

Για την εξερεύνηση της επιφάνειας του πλανήτη Άρη για παράδειγμα, το MSL (Mars Science Laboratory) της NASA, επικεντρώνεται σε τέσσερεις τομείς: την βιολογία, την γεωλογία και την γεωχημεία της επιφάνειας του Άρη, τις πλανητικές διεργασίες στην επιφάνεια αυτή και το είδος της ακτινοβολίας της.

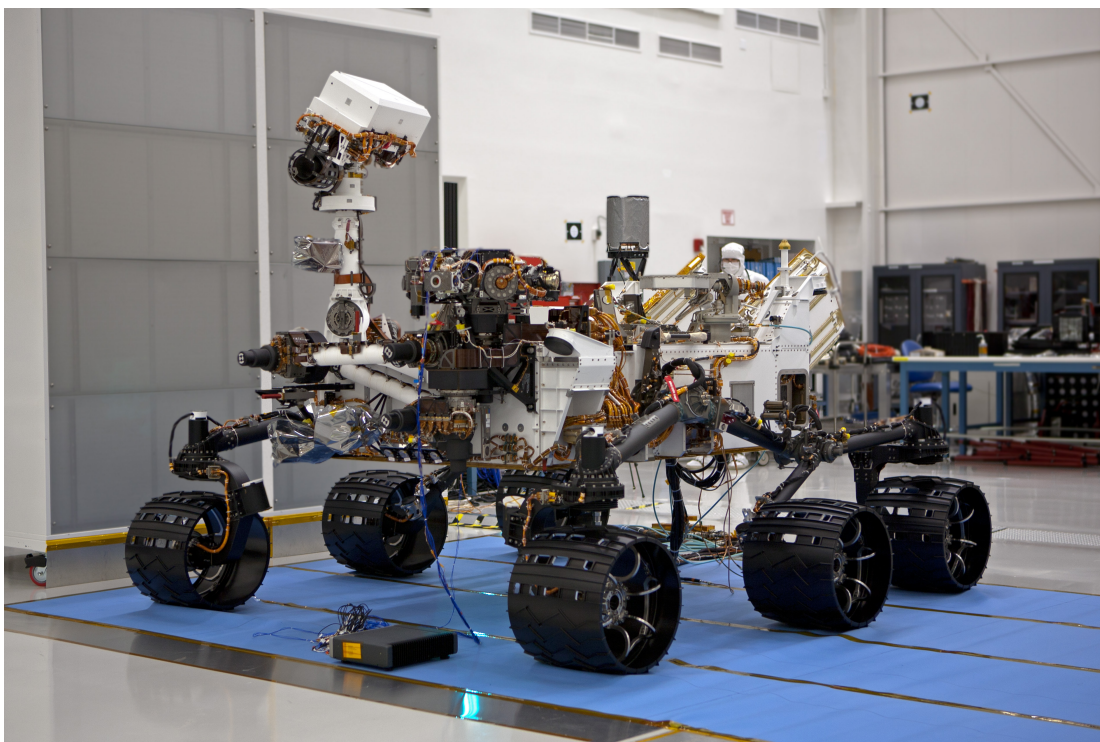
Σύμφωνα με την επίσημη ιστοσελίδα του MSL, οι γενικοί στόχοι είναι: ο χαρακτηρισμός της γεωλογίας και της γεωχημείας της πλανητικής επιφάνειας, πληροφορίες για τις πλανητικές διεργασίες σχετικά με την κατοικισιμότητα του Άρη στο παρελθόν, την αξιολόγηση των βιογενών δυνατοτήτων του περιβάλλοντος και την αναζήτηση τοξικών υλικών. Συγκεκριμένα αυτοί οι στόχοι είναι δυνατόν να επιτευχθούν με την ανίχνευση του τύπου του εδάφους, το βάθος των διαφορετικών τύπων εδάφους, τον καθαρισμό εδαφικών επιστρώσεων και σκόνης με σκοπό την λειτουργία και άλλων οργάνων ανάλυσης, την ανίχνευση υγρασίας πάνω στην επιφάνεια, την ανίχνευση πάγων και την ποσοτική ανάλυση του εδάφους, του υπεδάφους όσο και των λοιπών ιχνοστοιχείων.

Αν και όργανα που έχουν χρησιμοποιηθεί σε προηγούμενες αποστολές, μπορούν να αντεπεξέλθουν σε τέτοιου είδους απαιτητικές αναλύσεις, η μέθοδος LIBS είναι η μόνη τεχνική που μπορεί να παρέχει αυτές τις αναλύσεις γρήγορα, από απόσταση και με έναν σχετικά απλό εξοπλισμό (Cremers, 2013).

#### **4.6.1 Η εφαρμογή της μεθόδου στην ChemCam του “Curiosity”**

Αναμφίβολα η πιο εξωτική εφαρμογή της μεθόδου LIBS είναι αυτή στην CHEMCAM (Chemical Camera) του ρομποτικά ελεγχόμενου και μικρών διαστάσεων διαστημοπλοίου Curiosity, διαστημικής αποστολής του MSL στον Άρη το οποίο και προσγειώθηκε επιτυχώς στον Άρη τον Αύγουστο του 2012. Παρακάτω δίνονται εικόνες του Curiosity, όπως αυτός κατασκευάστηκε στο εργαστήριο και μια λήψη από εξωτερική κάμερα της ίδιας της κατασκευής πάνω στον Άρη.





Εικόνα 4.1: Curiosity Rover Spacecraft Assembly Facility-California (Πηγή: [www.wikimedia.org](http://www.wikimedia.org))

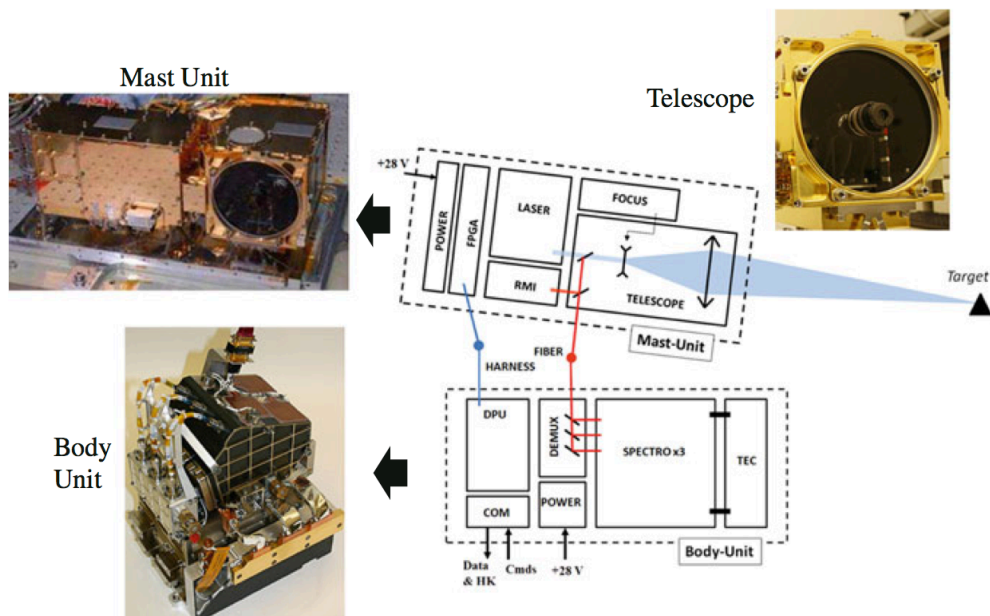


Εικόνα 4.2: Λήψη Spacecraft Curiosity πάνω στην επιφάνεια του Άρη. (Πηγή: [www.solarsystem.nasa.gov](http://www.solarsystem.nasa.gov))

Η ChemCam περιλαμβάνει διαφόρων ειδών όργανα και μέσα, όπως το APXS (Alpha-Proton-X-ray Spectrometer) και το CheMin (Chemistry and Mineralogy), που παρέχουν τα σχετικά χημικά και ορυκτολογικά δεδομένα, καθώς και τηλεχειριστήρια μικροσκοπική συσκευή εικονοληψίας (RMI) που παρέχει μικροπροβολή των προς στόχευση από τη δέσμη laser της μεθόδου LIBS περιοχών με σκοπό να εντάξει τις αναλύσεις LIBS σε κοινό γεωλογικό πλαίσιο (Cremers, 2013).

Παρακάτω δίνεται σχηματική απεικόνιση των μελών της ChemCam, που αποτελείται από MU (Mast Unit) και το BU( Body Unit) και ακολουθούμενος από την σχηματική απεικόνιση πίνακας, απαριθμεί ορισμένες προδιαγραφές της ChemCam και του συστήματος RMI.

Η μονάδα Mast (MU) στεγάζει την πηγή laser, το τηλεσκόπιο που εξυπηρετεί στην εστίαση του παλμού laser και στην συλλογή του φωτός, κάποια ηλεκτρονικά στοιχεία ακόμα και το RMI. Η κύρια μονάδα Body (BU) στεγάζει τα τρία φασματόμετρα, τον οπτικό πολυπλέκτη, τον θερμοηλεκτρικό ψύκτη, τα τροφοδοτικά και μια μονάδα επεξεργασίας δεδομένων. Το πλάσμα φωτός συλλέγεται από το τηλεσκόπιο και δρομολογείται μέσω οπτικής ίνας μήκους 6 m στον οπτικό πολυπλέκτη για να καταλήξει στα τρία φασματόμετρα.

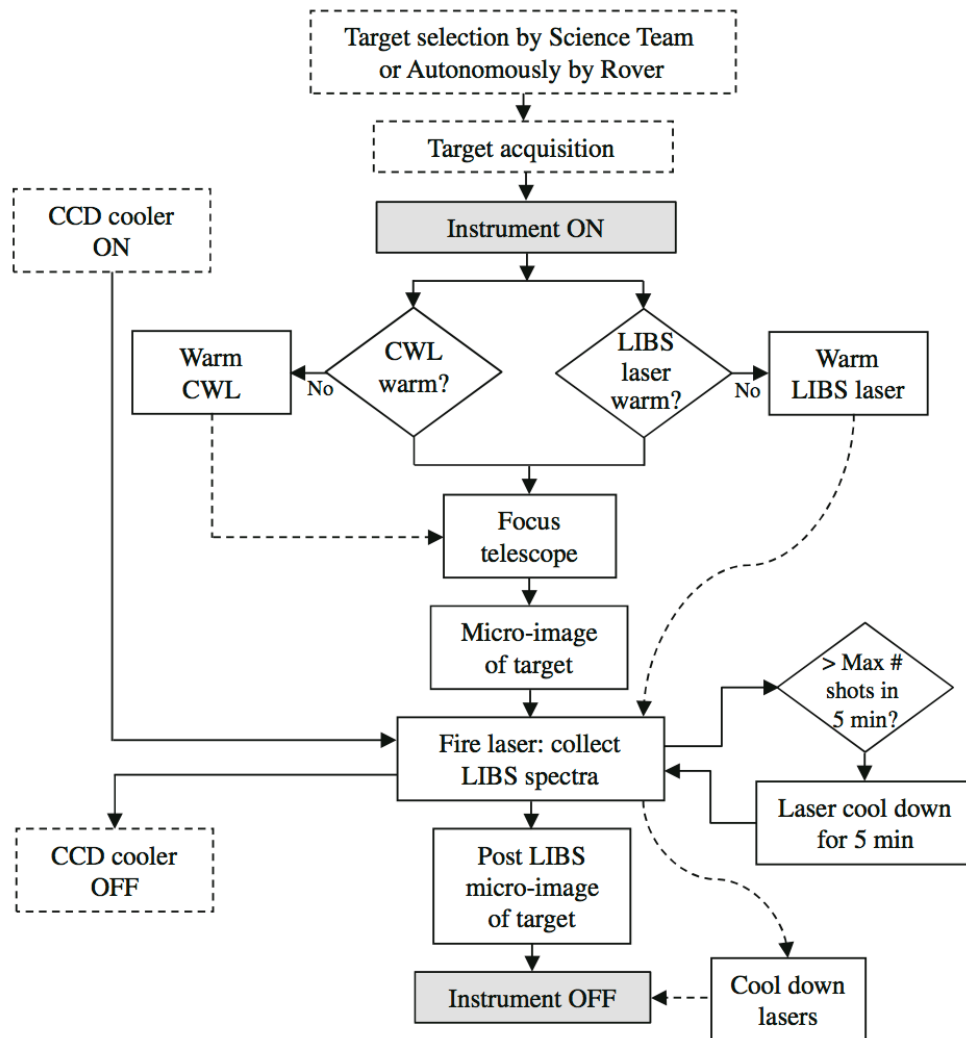


Σχήμα 4.11: Σχηματική απεικόνιση των μελών της ChemCam. (Πηγή: NASA/JPL-Caltech/LANL/CNES/IRAP)

Component	Specifications
<i>Laser</i>	
Oscillator/amplifier	Q-switched, diode-pumped Nd:KGW with diode pumped slab amplifier, 8 ns pulse width, 1–10 Hz; 1067 nm
Energy	>30 mJ (after amplification)
Lifetime	~3 million shots
Beam quality	$M^2 < 3$
<i>Telescope</i>	
<i>Laser beam expansion</i>	Cassegrain (CT) Galilean telescope (GT) before CT; ~3x after GT; 90 mm out of CT
Focusing capability	
LIBS	1.5–7 m
RMI	1.3 m to infinity
Focusing element	CT secondary mirror
Focusing method	CW laser diode/photodiode at rear of telescope
<i>Spectrometers (3 units)</i>	
Type	Crossed Czerny-Turner; 102 mm focal length; based on Ocean Optics Inc. Model HR 2000
Spectral range (resolution; slit)	(1) 240.1–342.2 nm (0.15 nm; 21 $\mu$ m) (2) 382.1–469.3 nm (0.20 nm; 25 $\mu$ m) (3) 474.0–906.5 nm (0.61 nm; 21 $\mu$ m)
<i>Fiber optic (MU to BU)</i>	
Wavelength range	242–800 nm
Length/core diam.	5.7 m/300 $\mu$ m
<i>Optical demultiplexer</i>	Collection fiber after telescope to dichroic mirrors to circular to linear optic bundles routed to each spectrometer

Πίνακας 4.1: Ορισμένες προδιαγραφές ChemCam και RMI. (Πηγή: Cremers 2013)

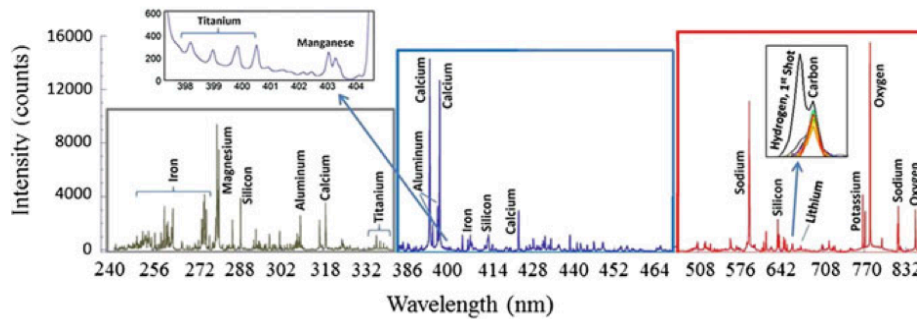
Στο σχήμα 4.12 απεικονίζονται τα στάδια που εμπλέκονται στην λειτουργία του συνολικού συστήματος της ChemCam. Όπως φαίνεται, το laser πρέπει να θερμαίνεται στους  $-10^{\circ}\text{C}$  πριν την πυροδότηση, περίπου είκοσι λεπτά πριν τη πρώτη ανάλυση. Η εστίαση επιτυγχάνεται με την χρήση του συνεχούς laser και μπορεί να χρειαστούν τρία λεπτά. Μια μέτρηση απαιτεί λιγότερο από 20s και ο ρυθμός επανάληψης ανέρχεται στα 3Hz, ενώ το σύστημα RMI συλλέγει φωτογραφίες του στόχου πριν και μετά (Wiens, 2012).



Σχήμα 4.12: Το διάγραμμα ροής για μια τυπική ανάλυση ChemCam συμπεριλαμβανομένων των βημάτων των εντός και εκτός μέσων.(Πηγή: Wiens, 2012)

Η ChemCam ενεργοποιήθηκε στις 19 Αυγούστου του 2012 και χρησιμοποιείται στην ανάλυση βράχων εντός του κρατήρα Gale. Ο προς ανάλυση βράχος βρίσκεται από την δεξιά πλευρά του Curiosity και απέχει περίπου 2.7m από την ChemCam. Παρακάτω δίνεται σχηματική απεικόνιση του φάσματος LIBS, που αποκτήθηκε με 30 βολές και δείχνει ότι ο βράχος αποτελείται από βασάλτη, ηφαιστειογενές πέτρωμα που είναι γνωστό ότι βρίσκεται σε αφθονία στον Άρη.





Σχήμα 4.13: Φάσμα LIBS του βράχου N165 στον Άρη. (Πηγή: NASA/JPL-Caltech/LANL/CNES/IRAP)

Λειτουργικά, η ικανότητα ταχείας ανάλυσης της ChemCam θα χρησιμοποιηθεί για τη διαλογή στόχων όπως βράχοι και εδάφη κοντά στον Curiosity για να καθορίσει ποια δείγματα χρήζουν περαιτέρω έρευνας. Το πλάνο είναι η καθημερινή ανάλυση των επιλεγμένων στόχων γύρω από τη θέση του Curiosity και η παρακολούθηση των αλλαγών στη σύσταση των εδαφών, όπως αυτό διασχιίζει την επιφάνεια του Άρη (Musazzi, Perini 2014).

Η έρευνα της ChemCam περιλαμβάνει: ταχεία με τηλεχειρισμό ανάλυση και ταυτοποίηση του τύπου του βράχου, τον καθορισμό στοιχειακών συγκεντρώσεων, ανίχνευση υγρασίας και πάγων, τα χαρακτηριστικά των υποστρωμάτων του εδάφους και την αφαίρεση σκόνης και επιστρωματώσεων από τους προς ανάλυση στόχους με την βοήθεια της δέσμης laser με σκοπό την μεταγενέστερη ανάλυση των δειγμάτων με άλλες τεχνικές (<http://msl-scicorner.jpl.nasa.gov/Instruments/ChemCam/>).



## 5 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ LIBS

### 5.1 Laser Nd: YAG, Q-switched, 1064nm

Για τις ανάγκες της δικής μας εφαρμογής της μεθόδου LIBS, χρησιμοποιείται Q-switched λέιζερ τύπου Nd: YAG με θεμελιώδες μήκος κύματος στο υπέρυθρο και στα 1064 nm, με μέγιστη ενέργεια παλμού 500 mJ, διάρκεια παλμού 4 ns και ρυθμό επαναληψιμότητας (repetition rate) στα 20 HZ, της Litron Lasers σειράς Nano & LPY τέταρτης κλάσης. Οι αρμονικές των 532 και 236 nm είναι επίσης δυνατές.



Εικόνα 5.1: Nano & LPY Laser Nd: YAG

Η διάταξη πηγής φωτός λέιζερ, αποτελείται από: μια κεφαλή λέιζερ προσαρτημένη σε αγωγό τροφοδοσίας, μια μονάδα “από απόσταση” ελέγχου, ένα σύστημα τροφοδοσίας ενέργειας και ένα ζευγάρι προστατευτικών από την ακτινοβολία γυαλιών.



Εικόνα 5.2: Μονάδα ελέγχου Nano & LPY Laser.

## 5.2 Φασματόμετρο

Για την εφαρμογή της μεθόδου χρησιμοποιείται το φασματόμετρο USB4000 της Ocean Optics με TCD1304AP ανιχνευτή, ανταπόκρισης 200-1100 nm, με 3648-στοιχεία στον ανιχνευτή κλείστρου, ηλεκτρονικά υψηλής ταχύτητας, οπτικής ανάλυσης  $\sim 0,3$  (FWHM) και δυνατότητας διασύνδεσης με λειτουργικά συστήματα Windows, Linux και Macintosh.

Τα δεδομένα που έχουν προγραμματιστεί σε τσιπ μνήμης για κάθε φασματόμετρο USB4000 περιλαμβάνουν συντελεστές βαθμονόμησης του μήκους κύματος, συντελεστές γραμμικότητας και το εγκατεστημένο λογισμικό διαβάζει τις τιμές αυτές. Το φασματόμετρο συνδέεται με υπολογιστή μέσω της θύρας USB ή της σειριακής θύρας, από την οποία και τροφοδοτείται με ρεύμα και η λειτουργία του ελέγχεται από το λογισμικό SpectraSuite συμβατού με τα προαναφερθέντα λειτουργικά συστήματα.





Εικόνα 5.3: Φασματόμετρο USB4000 από την Ocean Optics

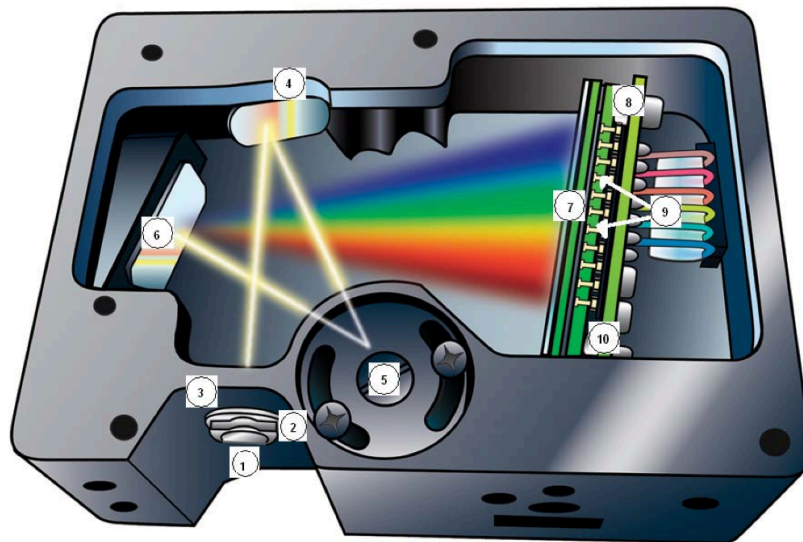
Το SpectraSuite αποτελεί είδος λογισμικού συμβατό με όλα τα φασματόμετρα της Ocean Optics και έχει την δυνατότητα να εκτελεί φασματοσκοπικές μετρήσεις (όπως απορρόφηση, ανάκλαση και εκπομπή) και ελέγχει όλες τις παραμέτρους του συστήματος όπως η συλλογή και η απεικόνιση των δεδομένων σε πραγματικό χρόνο.

Το φως αλληλεπιδρά με το δείγμα, και με την βοήθεια οπτικής ίνας το αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης αυτής μεταδίδεται στο φασματόμετρο, το οποίο μετρά την ποσότητα του φωτός και μετατρέπει τα δεδομένα που συλλέγονται σε ψηφιακές πληροφορίες, οι οποίες επεξεργάζονται και μας παρουσιάζονται από το SpectraSuite στην οθόνη του υπολογιστή μας.

Η Αρχή λειτουργίας του φασματόμετρου USB4000 της Ocean Optics, περιγράφεται στο παρακάτω σχήμα και έχει ως εξής:

1. SMA 905 Connector: Διασφαλίζει την ίνα εισόδου στο φασματόμετρο όπου εισέρχεται το φως στον οπτικό πάγκο.

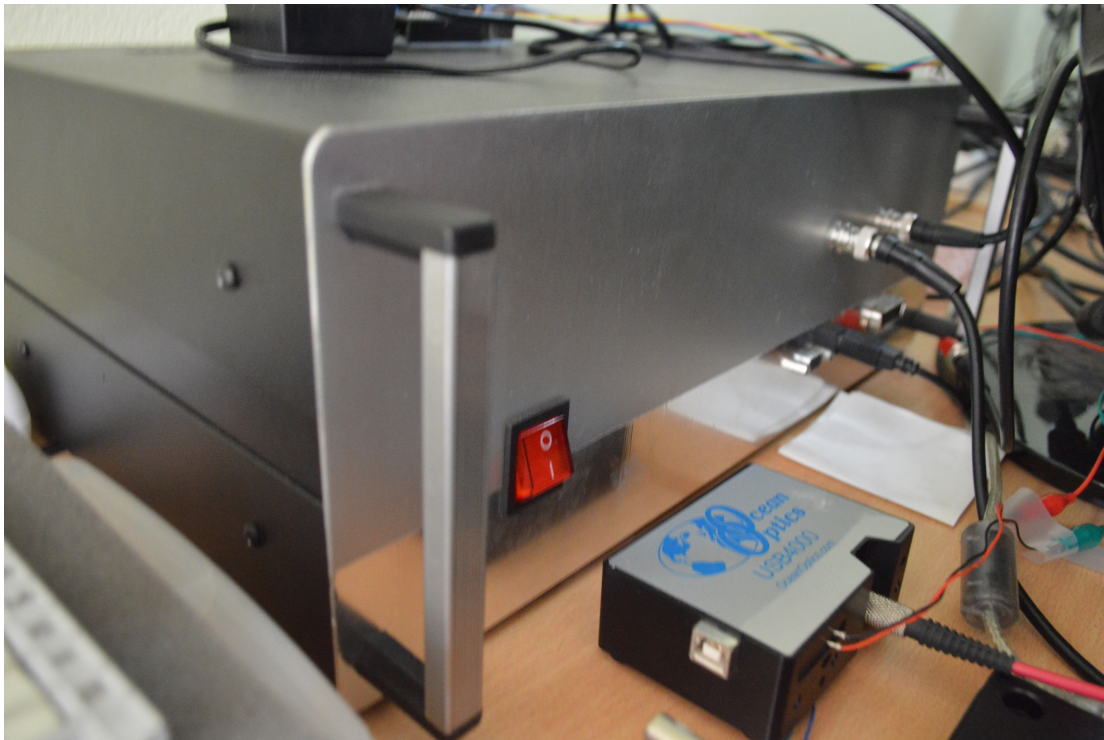
2. Σχισμή: Ορθογώνιο άνοιγμα που ρυθμίζει την ποσότητα του εισερχόμενου φωτός και ελέγχει την φασματική ανάλυση.
3. Φίλτρο: Περιορίζει την οπτική ακτινοβολία και προκαθορίζει τις απαραίτητες περιοχές του μήκους κύματος.
4. Φακός σκόπευσης: Εστιάζει το φως που εισέρχεται στον οπτικό πάγκο.
5. Οπτικό φράγμα: Διαθλά το φως του κατευθυντήριου φακού και κατευθύνει το περιθλώμενο φως στον φακό εστίασης.
6. Φακός εστίασης: Συλλέγει το φως που αντανακλάται και εστιάζει τα πρώτης τάξης φάσματα πάνω στο επίπεδο του ανιχνευτή.
7. Φακός ανίχνευσης και συλλογής που χρησιμοποιείται προαιρετικά και συνδέεται με τον ανιχνευτή με σκοπό την αύξηση της συλλογής του φωτός.
8. Ανιχνευτής (UV ή VIS), ο οποίος συλλέγει το φως και μετατρέπει το οπτικό σήμα σε ψηφιακό, το οποίο μεταδίδεται στην εφαρμογή SpectraSuite.
9. Φίλτρα OFLV που χρησιμοποιούνται προαιρετικά και παρεμποδίζουν το φως δεύτερης και τρίτης τάξης.
10. Προαιρετικός ανιχνευτής αναβάθμισης που ενισχύει την απόδοση του φασματόμετρου.



Σχήμα 5.1: Σχηματική απεικόνιση της αρχής λειτουργίας ενός φασματόμετρου USB4000.

### 5.3 Γεννήτρια παλμών (Delay Generator)

Εξαιτίας της ανάγκης συγχρονισμού των μερών της πειραματικής διάταξης, χρησιμοποιείται μια γεννήτρια παλμών BNC (Berkeley Nucleonics Corporation) με κύριο σκοπό να εισάγει την απαιτούμενη “καθυστέρηση ανίχνευσης” (delay time) και να καθορίσει την “διάρκεια ανίχνευσης” του σήματος ώστε να καταγράφεται το χρήσιμο φάσμα μετά τη διέγερση του δείγματος.

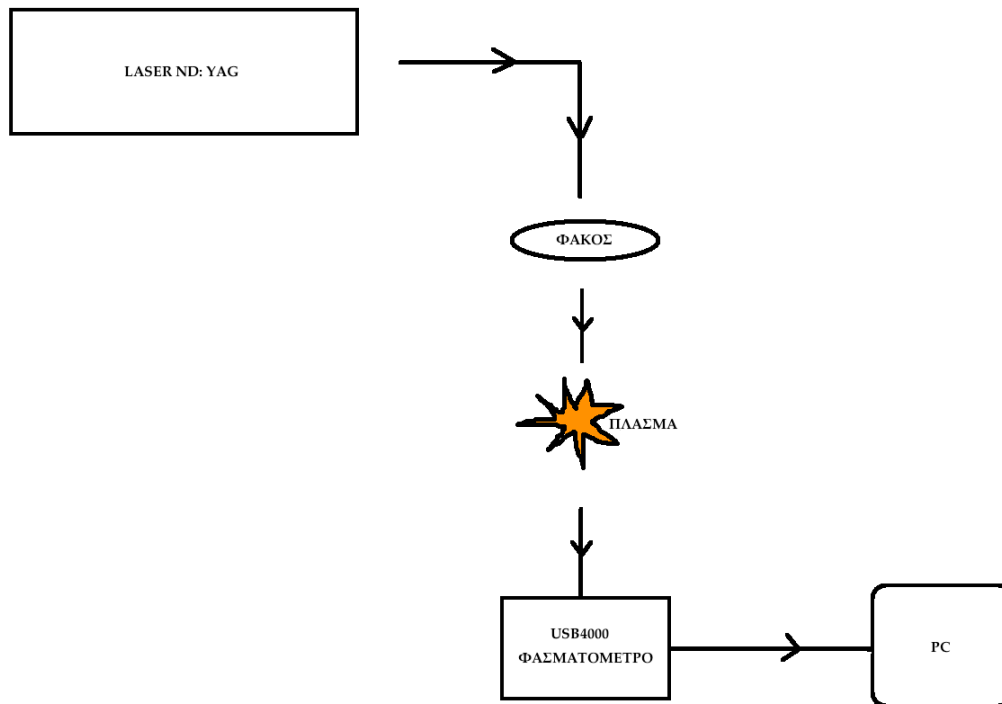


Εικόνα 5.4: Γεννήτρια παλμών (Pulse Generator) BNC



## 6 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ LIBS (LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY)

Για τις ανάγκες της δικής μας εφαρμογής LIBS, χρησιμοποιήσαμε Q-switched Laser τύπου Nd: YAG με μήκος κύματος στα 532 nm (πράσινο) και μέγιστης ενέργειας παλμού περίπου 160 mJ της Litron Lasers. Τον παλμό τον εστίασαμε πάνω στο δείγμα με τη χρήση φακού και το φως εν συνεχεία συλλέχθηκε με την βοήθεια οπτικής ίνας και μεταδόθηκαν στο USB4000 φασματόμετρο της Ocean Optics. Η περιγραφείσα διάταξη παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα 6.1.

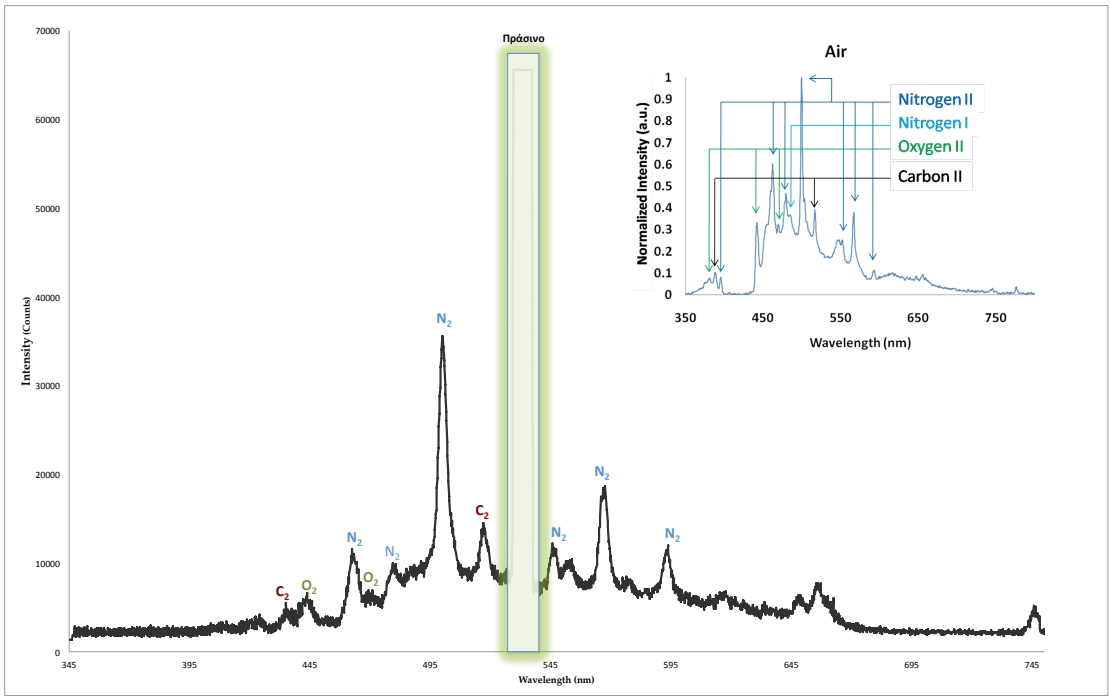


Σχήμα 6.1: Πειραματική Διάταξη μεθόδου LIBS

Ο συγχρονισμός και η επιτυχής λειτουργία της όλης διάταξης επιτεύχθηκε με την βοήθεια γεννήτριας παλμών της Berkeley Nucleonics Corporation, η οποία συνδέθηκε με το Laser και το φασματόμετρο, μέσω καλωδίων USB.

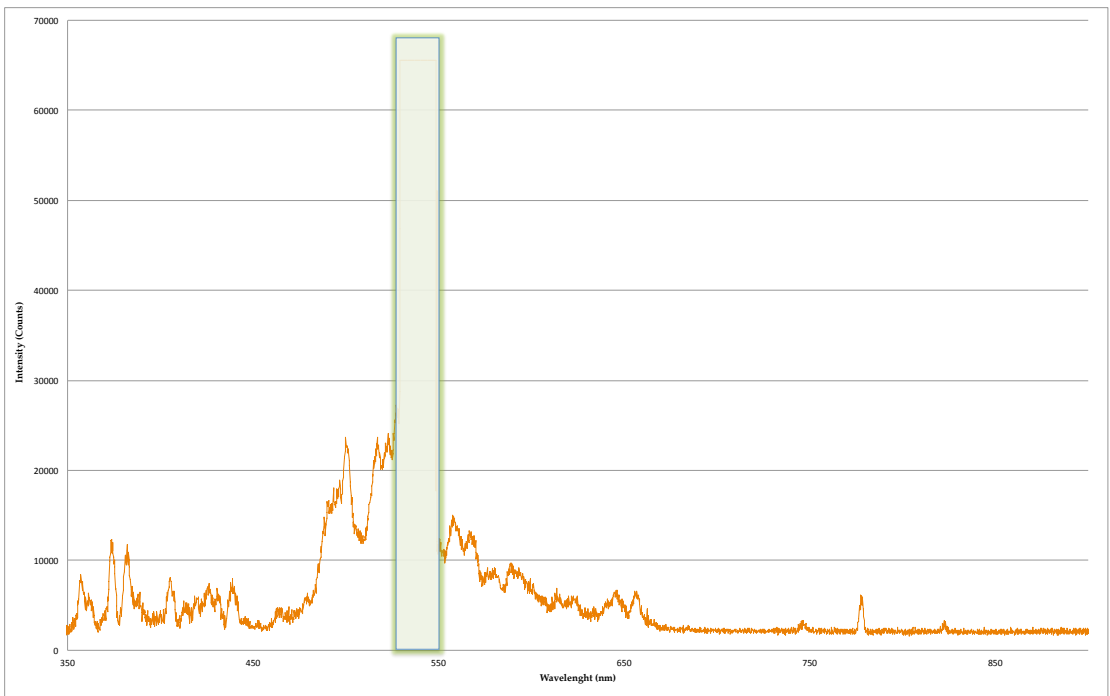






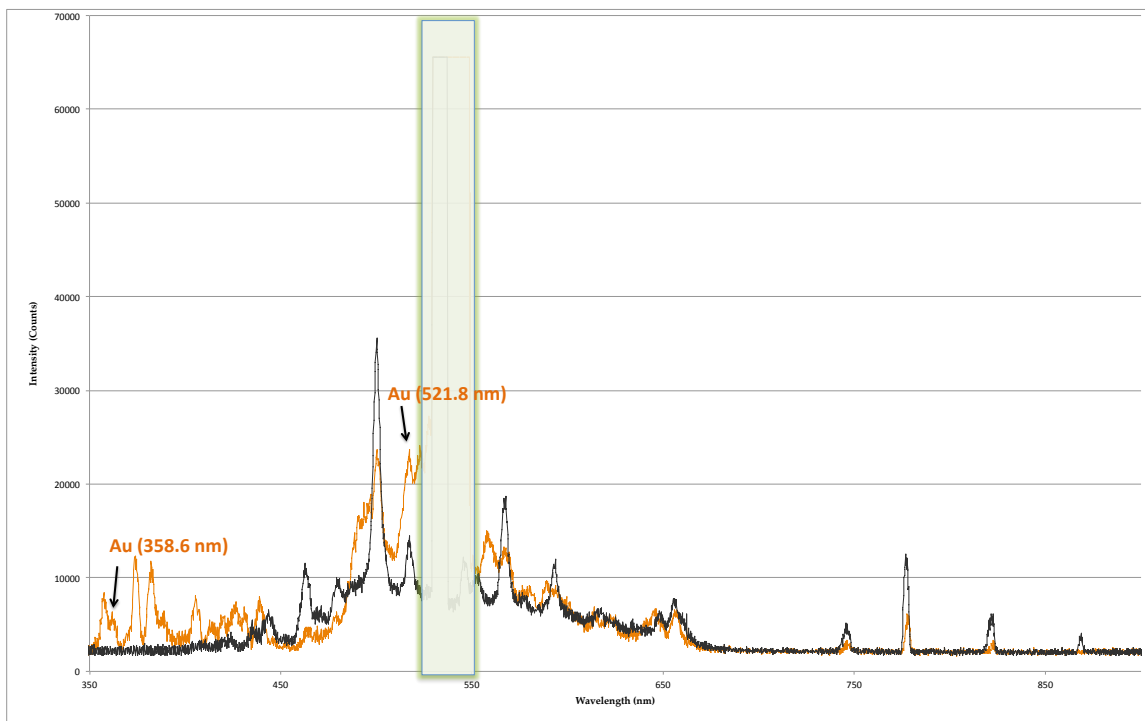
Σχήμα 6.2: Διάγραμμα φάσματος αέρα

Ως πρώτο δείγμα επιλέχθηκε φύλλο χρυσού το οποίο και έδωσε το παρακάτω διάγραμμα φάσματος όπως αυτό φαίνεται στο σχήμα 6.3.



Σχήμα 6.3: Διάγραμμα φάσματος πρώτου δείγματος

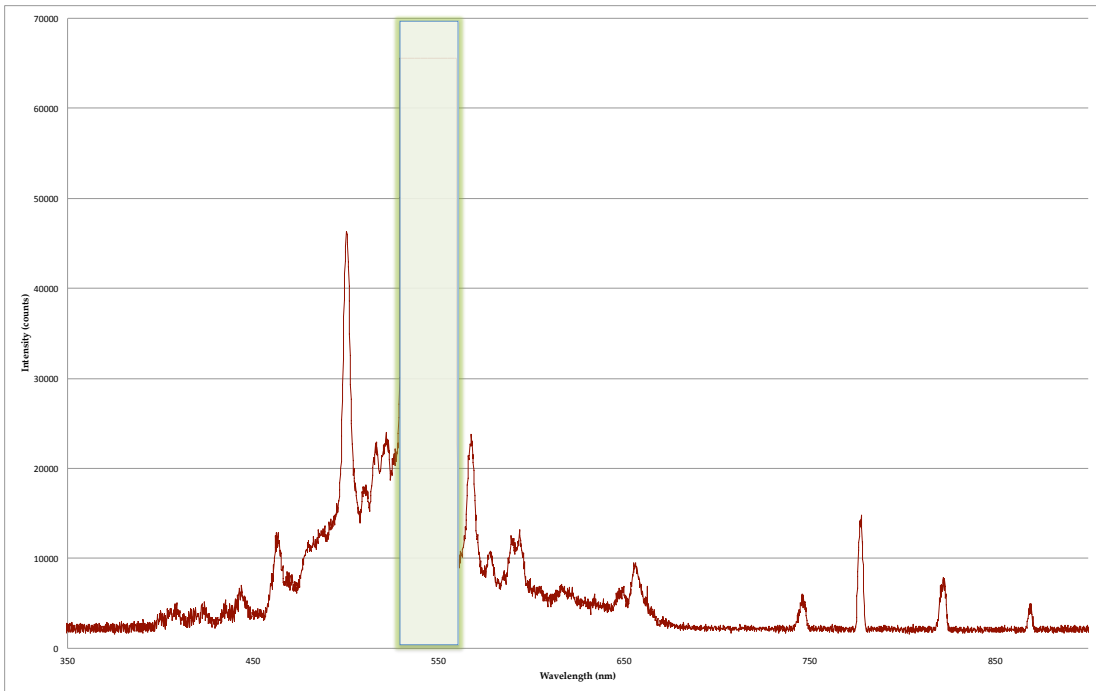
Προσθέτουμε στο παραπάνω διάγραμμα φάσματος του πρώτου δείγματος το διάγραμμα φάσματος αέρα, προκειμένου να απομονώσουμε τις κορυφές της έντασης των φασματικών γραμμών του δείγματος και σύμφωνα με τα μήκη κύματος των στοιχείων που παρατίθενται στο Handbook of Basic Atomic Spectrochimic Data, διαπιστώνεται η παρουσία Χρυσού (Au), όπως και φαίνεται στο σχήμα 6.4.



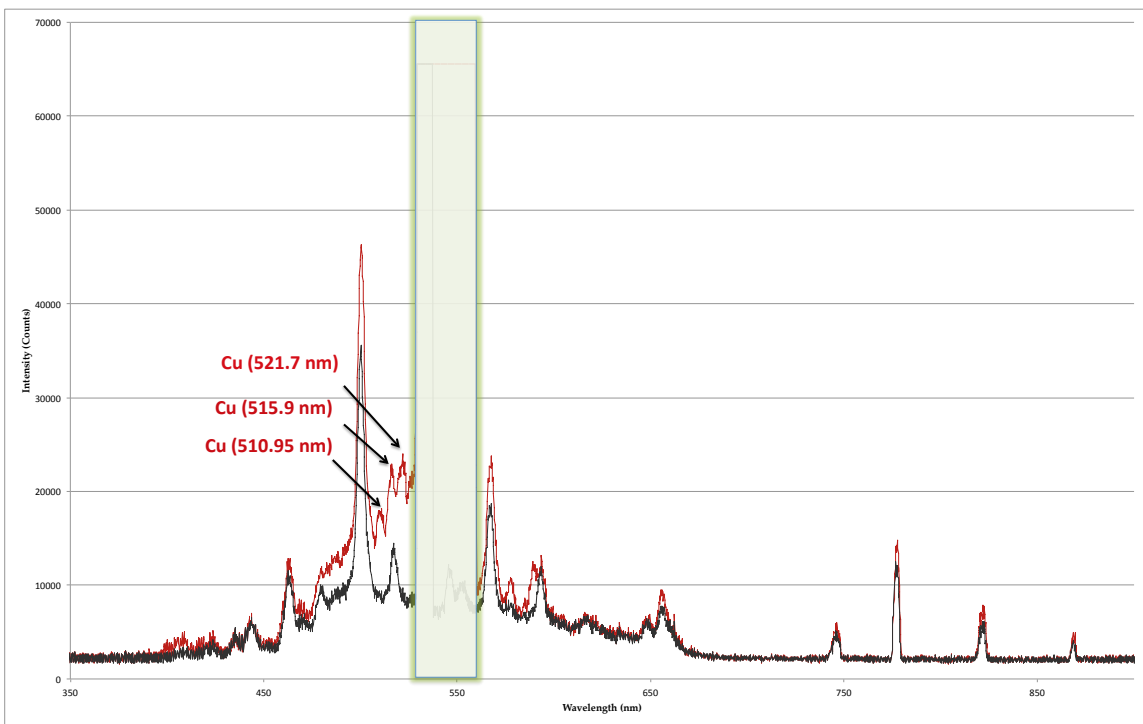
Σχήμα 6.4: Σύγκριση διαγραμμάτων φάσματος πρώτου δείγματος και αέρα

Ως δεύτερο δείγμα επιλέχθηκε φύλλο χαλκού, το οποίο μετά την εφαρμογή της μεθόδου έδωσε το διάγραμμα φάσματος που δίνεται στο σχήμα 6.5. Όπως και στο προηγούμενο διάγραμμα φάσματος του πρώτου δείγματος, έτσι και στο δεύτερο προστέθηκε το διάγραμμα φάσματος αέρα και προέκυψε το διάγραμμα φασμάτων αέρα και φύλλου χαλκού όπως φαίνεται στο σχήμα 6.6. Με τη βοήθεια του Handbook of Basic Atomic Spectrochimic Data διαπιστώθηκε επιτυχώς η παρουσία χαλκού (Cu) στα μήκη κύματος 510.9 nm, 515.9 nm και 521.7 nm.



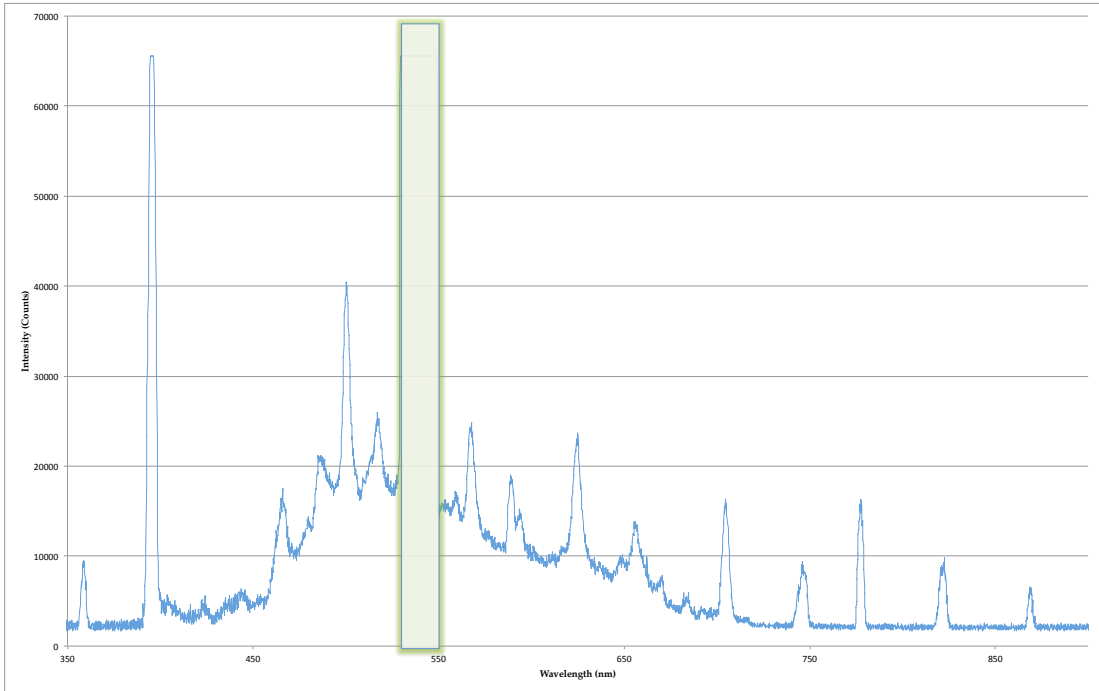


Σχήμα 6.5: Διάγραμμα φάσματος πρώτου δείγματος

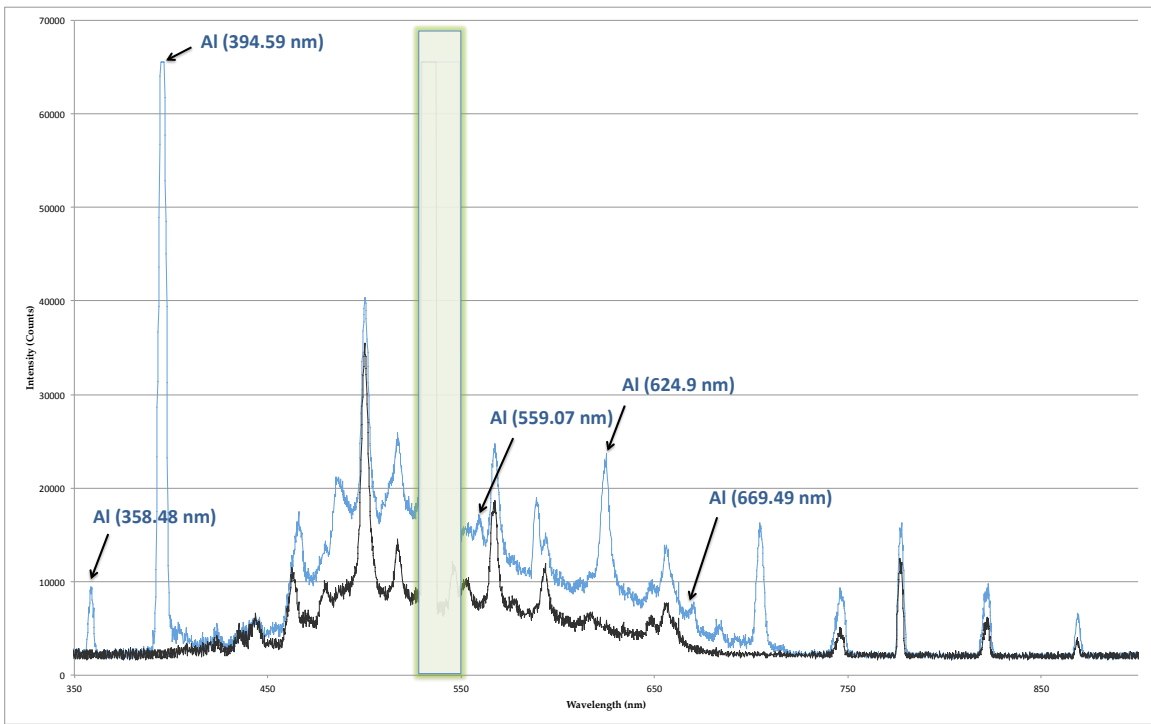


Σχήμα 6.6: Σύγκριση διαγραμμάτων φάσματος δεύτερου δείγματος και αέρα

Ως τρίτο δείγμα επιλέχθηκε ένα φύλλο αλουμινίου και η εφαρμογή της μεθόδου έδωσε το διάγραμμα φάσματος που φαίνεται στο σχήμα 6.7. Όπως και στα προηγούμενα διαγράμματα έτσι και σε αυτό προστέθηκε το διάγραμμα αέρα με σκοπό να φαίνονται ευδιάκριτα οι κορυφές των φασματικών γραμμών του αλουμινίου (Al). Σύμφωνα επομένως με το Handbook of Basic Atomic Spectrochimic Data διαπιστώθηκε επιτυχώς η παρουσία αργιλίου (Al) και τα μήκη κύματος αυτού παρατίθενται στο σχήμα 6.8.



Σχήμα 6.7: Διάγραμμα φάσματος τρίτου δείγματος



Σχήμα 6.8: Σύγκριση διαγραμμάτων φάσματος τρίτου δείγματος και αέρα



## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η ανάπτυξη μιας διάταξης φασματοσκοπίας πλάσματος με λέιζερ ισχύος (Laser Induced Plasma/Breakdown Spectroscopy – LIPS/LIBS) και η λήψη φασμάτων εκπομπής από δείγματα γνωστής χημικής σύστασης με σκοπό την επιβεβαίωση της επιτυχούς λειτουργίας της μεθόδου.

Στις προοπτικές της εργασίας ήταν η εισαγωγή σε κάποιες βασικές έννοιες της μεθόδου, μια συνοπτική περιγραφή της απαραίτητης οργάνολογίας, η ανασκόπηση επιλεγμένων εφαρμογών της μεθόδου, και τελικά η επιτυχής ανάπτυξη της αναλυτικής τεχνικής στα πλαίσια του εργαστηρίου μας.

Σαν δείγματα ελέγχου επιλέχθηκαν καθαρά μέταλλα, όπως φύλλο χρυσού, φύλλο αλουμινίου και φύλλο χαλκού. Επειδή στην παρούσα διάταξη η ανάλυση γίνεται σε περιβάλλον αέρα, μετρήθηκαν επίσης φάσματα του αέρα, και έγινε σύγκριση με τα φάσματα που μετρήθηκαν στα τρία δείγματα μετάλλων. Τα στοιχεία Χρυσός (Au), Χαλκός (Cu) και Αργίλιο (Al) ανιχνεύθηκαν με επιτυχία, επιβεβαιώνοντας την λειτουργία της διάταξης. Τα πρώτα φάσματα ήταν και τα αναμενόμενα σε σύγκριση με φάσματα από την βιβλιογραφία. Ωστόσο, η διάταξη επιδέχεται ακόμη σημαντικών βελτιώσεων που αφορούν κυρίως στον χρονισμό του παλμού του laser και της έναρξης της ανάλυσης από το φασματόμετρο. Προσπάθειες που έγιναν σε αυτή την κατεύθυνση δείχνουν ότι στο παρόν σύστημα το φασματόμετρο δεν είναι το καταλληλότερο για την χρήση αυτή.

Ως προοπτικές εξέλιξης θα μπορούσαν να προταθούν η ανάπτυξη κατάλληλου λογισμικού και η εγκατάσταση του κατάλληλου φασματομέτρου υψηλής απόκρισης που θα βοηθήσει σημαντικά στον πλήρη συγχρονισμό των οργάνων με την επίτευξη της σωστής καθυστέρησης στην έναρξη λήψης του φάσματος από το φασματόμετρο (gating). Το αποτέλεσμα θα είναι η εξάλειψη του φωτός που προκύπτει από τον παλμό του λέιζερ το οποίο δημιουργεί υψηλό υπόβαθρο στο διάγραμμα φάσματος και σημαντικές επικαλύψεις. Η δημιουργία μια ενιαίας βάσης δεδομένων φασματικών γραμμών που θα απεικονίζεται μέσω ενός λογισμικού, το οποίο θα αναλαμβάνει τον έλεγχο της ανάλυσης αλλά και την

ερμηνεία του προκύπτοντος φάσματος, θα αποτελέσει ένα σημαντικό μέρος της διάταξης ώστε να αυτό να είναι ένα ολοκληρωμένο σύστημα. Τέλος, αυτό το λογισμικό θα μπορεί να ελέγχει μικρομετρική αυτόματη τράπεζα δείγματος για αυτοματοποιημένη ανάλυση από επίπεδα δείγματα, όπως π.χ. γεωλογικές λεπτές τομές πετρωμάτων.

Συμπερασματικά η τεχνική LIBS μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μέθοδος στοιχειακής ανάλυσης με ταχεία και και άμεση διεξαγωγή χωρίς την αναγκαιότητα προπαρασκευής του δείγματος και θα συνεχίσει να αναπτύσσεται ραγδαία εντός και εκτός του εργαστηρίου μας.



## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Cremers, D. A., Radziemski, L. J., (2013). «Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy». A John Wiley & Sons publication, United Kingdom.
- Cremers, D.A., Radziemski, L.J., (1989). “Laser-Induced Plasmas and Applications”. Marcel Dekker, New York.
- Gondal, M. A., Hussain, T., Yamani, Z.H., Bakry, A.H., (2007). «Study of hazardous metals in iron slag waste using Laser-induced Breakdown Spectroscopy. J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng.
- Hughes, T.P., (1975) “Plasmas and Laser Light”. John Wiley, New York.
- Hussain, T., Gondal, M. A., Yamani, Z.H., Baig, M. A., (2007). “Measurement of nutrients in green house soil with laser induced breakdown spectroscopy”. Published on 6 September 2006 Springer Science and Business Media B.V.
- Hussain T., Gondal, M. A., (2008). “Monitoring and assessment of toxic metals in Gulf War oil spill contaminated soil using Laser-induced Breakdown Spectroscopy”. Environ Monit Assess.
- Krupp, F., Abuzinada, A. H., Nader, I.A., (1996). “A Marine Wildlife Sanctuary for the Arabian Gulf”. EU/NCWCD/Forschungsinstitut Senckenberg, Riyadh
- Lal, R. (1999). “Soil management and restoration for C sequestration to mitigate the accelerated greenhouse effect”. *Programming in Environmental Science*, 1, 307–326.
- Miziozek, W.A., Palleshi, V., Schechter, I. (2007) “Laser Induced Breakdown Spectroscopy”. Cambridge University Press, USA.
- Maker, P. D., Terhune, R. W., Savage, C. M., “Quantum Electronics” (1964), Eds. P. Grivet and N. Bloembergen, Columbia Univ. Press, New York p. 1559.
- Moenke-Blankenburg, L., (1989) “Laser Microanalysis”, Wiley, New York.
- Musazzi, S., Perini, U., (2014). “Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Theory and Applications”. Springer Series in Optical Sciences 182.



- Noll, R., (2012). "Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals and Applications". Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Singh, P.J., Thakur, N.S., (2007). "Laser-Induced Breakdown Spectroscopy". Elsevier, Hungary.
- Paustian, K., Parton, W.J., & Perason, J. (1992). "Modeling soil organic matter in organic-amended and nitrogen fertilized long term plots". *Soil Science Society of American Journal*, 56, 476–488.
- Parton, W.J., Schimel, D.S, Cole, C.V., & Ojima, D.S. (1987). "Analysis of factors controlling soil organic matter levels in great plains gross lands". *Soil Science Society of American Journal*, 51, 1173–1179.
- Rehse S.J.R., Salimnia H., Miziolek A.W. "Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS): an overview of recent progress and future potential for biomedical applications *Journal of Medical Engineering & Technology* (2012), 36(2): 77–89 Informa, United Kingdom.
- Russo, R.E., Oleg, X., Borisov, V., Liu, H., (2000). "Laser ablation in atomic spectrometry, *Encyclopedia of Analytical Chemistry: Instrumentation and Applications*". Wiley, Chichester.
- Samek, O., Telle, H.H., and Beddows, D.C.S., (2001), "Laser-induced breakdown spectroscopy: a tool for real-time, in vitro and in vivo identification of carious teeth". *BMC Oral Health*, 1, 1–9.
- Sansonetti, J. E., Martin W. C., (2005). "Handbook of Basic Atomic Spectroscopic Data". National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg.
- Vadillo, J.M., Laserna, J., (2003) "Laser Induced Plasma Spectroscopy: truly a surface analytical tool". *Spectrochimica Acta Part B* 59, Spain.
- Whitehouse, A.I., Young, J., Botheroyd, I.M., Lawson, S., Evans, C.P., Wright, J., (2001). "Spectrochim". *Acta Part B* 56, 821.
- Wiens, R. C., (2012). "The ChemCam Instrument Suite on the Mars Science Laboratory (MSL)". *Rover: Body Unit and Combined System Tests*.

## ΗΛΕΚΤΟΝΙΚΕΣ ΠΗΓΕΣ

<http://www.wikimedia.org>

[www.solarsystem.nasa.gov](http://www.solarsystem.nasa.gov)

<http://msl-scicorner.jpl.nasa.gov/Instruments/ChemCam/>

<http://www.nip.upd.edu.ph>