Αναλυτικές Εφαρμογές της Φασματοσκοπίας Πλάσματος Επαγώμενου από Laser (LIBS) στην Μεταλλουργία, την Ενέργεια και το Περιβάλλον

Οδυσσέας Γκαζέλης[1,2], Έλλη Μπέλλου[1,2], Δημήτρης Στέφας[1,2], Μαρία Αρβανιτίδου[1], Στέλιος Κουρής[1,2]
[1]Πανεπιστήμιο Πατρών Τμήμα Φυσικής, Ρίο 26504
[2]Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας (ΙΤΕ), Ινστιτούτο Επιστημών Χημικής Μηχανικής (ΙΕΧΜΗ), Πατρα, 26504
e-mail: gazelisodysseas@gmail.com

Περίληψη

Τα τελευταία χρόνια η τεχνική LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) έχει καταστεί ιδιαίτερα δημοφιλής σε εφαρμογές σχετικές με την ανάλυση της στοιχειακής σύνθεσης διαφόρων δειγμάτων. Αυτό οφείλεται κυρίως στην απλότητα της και σε άλλα μοναδικά της πλεονεκτήματα, καθιστώντας την ίσως την ταχύτερη αναλυτική τεχνική στοιχειακής ταυτοποίησης. Μπορεί να εφαρμοστεί σε πραγματικό χρόνο σε όλες τις μορφές της ύλης (στερεά, υγρά κι αέρια), επί τόπου ή εξ'αποστάσεως, κι αυτό, σε ακίνδυνα (εργαστήρια) κι επικίνδυνα περιβάλλοντα, όπου η πρόσβαση του ανθρώπου και των μετρητικών οργάνων είναι δύσκολη ή αδύνατη. Επίσης, παρέχει ακριβείς ποιοτικές και κυρίως ποσοτικές πληροφορίες σχετικά με τη σύνθεση ενός υλικού, ενώ εξασφαλίζει ταχεία χωρο-χρονική ανάλυση χωρίς προετοιμασία του δείγματος. Στην παρούσα μελέτη παρατίθενται ορισμένα χαρακτηριστικά παραδείγματα από την εφαρμογή της LIBS α) στη μεταλλουργία, για τον έλεγχο της παραγωγής και τη διασφάλιση ποιότητος υλικών (ταυτόχρονη παρακολούθηση μη μεταλλικών σκωρίων σε τήγματα υψηλής θερμοκρασίας), β) στην καύση, για τη μελέτη της χωροχρονικής εξέλιξής της και της διάγνωσης των διεργασιών της (χαρτογράφηση του καυσίμου σε φλόγα μεθανίου) και γ) για την ανίχνευση μετάλλων και μη μεταλλικών στοιχείων όπως το S και ο C στο έδαφος.

Λέξεις-Κλειδιά: Φασματοσκοπία πλάσματος επαγώμενη από Laser, Laser, LIBS.

Abstract

During the last years LIBS technique has been widely applied for the analysis of the elemental composition of different samples. LIBS is up to today among the most popular methods for elemental analysis due to its simplicity and other unique advantages. Besides, it is probably the most rapid analytical technique offering real-time characterization of all states of matter (solid, liquid and gaseous). It can operate in-situ or remotely in safe places (laboratory) and dangerous environments, where the access of human and measuring equipment is prohibited. Furthermore, it provides accurate qualitative and, most importantly, quantitative information about the composition of a specimen with high spatio-temporal resolution and no need for previous sample preparation. In this study, some representative examples are shown concerning the application of LIBS in a) metallurgy (e.g. for the simultaneous on-line monitoring of different non-ferrous slag in molten, high temperature metallurgical samples) for production control and quality assurance, b) for the study of the

Οδυσσέας Γκαζέλης, Έλλη Μπέλλου, Δημήτρης Στέφας, Μαρία Αρβανιτίδου, Στέλιος Κουρής, Πανεπιστήμιο Πατρών Τμήμα Φυσικής, Ρίο 26504
Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας (ΙΤΕ), Ινστιτούτο Επιστημών Χημικής Μηχανικής (ΙΕΧΜΗ), Πατρα, 26504

spatiotemporal evolution and the diagnostics of combustion processes (e.g. the on-line and in-situ spatial and time-resolved mapping of the fuel in different flames) and c) for the detection of metals and non-metallic species such as S and C in soil.

Keywords: Plasma Spectroscopy, Laser, LIBS

1. Εισαγωγή

1.1 Βασικά χαρακτηριστικά της τεχνικής LIBS και εφαρμογές

Η φασματοσκοπία πλάσματος επαγόμενου από laser (Laser Induced Breakdown Spectroscopy−LIBS, συχνά αναφερόμενη και ως Laser Induced Plasma Spectroscopy LIPS ή Laser Spark Spectroscopy − LSS (Miziolek A W 2008)) αποτελεί μια αναλυτική ανιχνευτική τεχνική που βασίζεται στη φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής. Παρουσιάστηκε ως φασματοσκοπική τεχνική δύο χρόνια μετά την εφεύρεση των laser και χρησιμοποιείται σήμερα ευρέως σε πολλούς ερευνητικούς/τεχνολογικούς τομείς (φυσική, μηχανική, διαστημικές αποστολές περιβάλλον, κ.λ.π. (Sallé B *et al.* 2006, Nch È *et al.* 1998). Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει έναντι άλλων συμβατικών τεχνικών ταυτοποίησης στοιχειακής σύνθεσης υλικών είναι τα ακόλουθα: α) απαιτεί ελάχιστη ή, σε πολλές περιπτώσεις, μηδενική προετοιμασία των υπό μελέτη δειγμάτων, β) δεν είναι απαραίτητη η επαφή με το υπό μελέτη δείγμα, γ) προσφέρει ταχεία απόκριση και επιτρέπει πολυστοιχειακή ανάλυση και δ) διευκολύνει την ανάλυση δειγμάτων σε δυσπρόσιτα περιβάλλοντα. Σχετικά με την αρχή λειτουργίας της, η δέσμη ενός (συνήθως) παλμικού laser υψηλής ενέργειας εστιάζεται πάνω σε ένα δείγμα (στερεό, υγρό ή αέριο) με αποτέλεσμα τον σχηματισμό πλάσματος επί της επιφάνειάς του. Τα πειραματικά φάσματα που προκύπτουν χρησιμοποιούνται για την ταυτοποίηση και ποσοτικοποίηση των στοιχειωδών συστατικών του δείγματος.

Τα διάφορα φυσικά φαινόμενα που μελετώνται συστηματικά σε πειράματα LIBS αφορούν τους μηχανισμούς αλληλεπίδρασης laser-υλικού, παραγωγής πλάσματος, αλληλεπίδρασης πλάσματος-περιβάλλοντος μέσου, αυτοαπορρόφησης, κ.α. (Guo L B *et al.* 2011, Lui S L *et al* 2003, Li X F *et al.* 2012). Επίσης, έχουν παρουσιασθεί διάφορες ποσοτικές αναλυτικές μέθοδοι όπως αυτές της κλασικής βαθμονόμησης, της εσωτερικής βαθμονόμησης και των μερικών ελαχίστων τετραγώνων (PLS) (Ismail M A *et al.* 2004, Sirven J B *et al.* 2006, Stavropoulos P *et al* 2004). Ο απώτερος στόχος της τεχνικής LIBS είναι η εξασφάλιση ποσοτικής ανάλυσης μεγάλης ακρίβειας, η οποία αρχίζει συνήθως με τον προσδιορισμό της απόκρισης ενός συστήματος για δεδομένη συγκέντρωση/μάζα του υπό μελέτη δείγματος, λαμβάνοντας τη μορφή καμπύλης βαθμονόμησης (Daniel C Harris 2010). Η βαθμονόμηση εξαρτάται από τις πειραματικές συνθήκες (σταθερότητα της παλμικής ενέργειας του laser, δειγματοληψίας και φυσικοχημικές ιδιότητες του δείγματος). Ο βαθμός εξάρτησης των φασμάτων LIBS από την στοιχειακή συγκέντρωση του δείγματος καθορίζεταιαπό τη θερμοκρασία του πλάσματος, που αποτελεί πολύ σημαντικό παράγοντα για την ποσοτικοποίηση της μέτρησης.

Το πλάσμα που παράγεται μέσω της LIBS ανήκει τυπικά στην κατηγορία του ασθενώς ιονισμένου πλάσματος. Ως εκ τούτου, περιλαμβάνει άτομα, μόρια και ιόντα, καθώς και ελεύθερα ηλεκτρόνια, παραμένοντας ηλεκτρικά ουδέτερο στο σύνολο του. Επίσης, χαρακτηρίζεται ώς οπτικά λεπτό ("optically thin plasma") (Hans-Joachim Kunze 2009) καθώς επικρατούν συνθήκες τοπικής θερμοδυναμικής ισορροπίας (Local Thermodynamic Equilibrium - LTE) (Hans-Joachim Kunze 2009). Τα παραγώμενα διεγερμένα σωματίδια παρουσιάζουν διαφορετικά ενεργειακά επίπεδα, εκπέμποντας ακτινοβολία

χαρακτηριστικού μήκους κύματος κατά την διαδικασία αποδιέγερσης τους. Η εκπεμπόμενη ακτινοβολία παρέχει πολύτιμες πληροφορίες για τις στοιχειακές συνθέσεις των υλικών. Η ένταση μιας ατομικής εκπομπής (I_e) είναι ανάλογη του αριθμού των ατόμων N^* που βρίσκονται στη διεγερμένη κατάσταση σύμφωνα με την σχέση (Daniel C Harris 2010):

$$I_e = KN^* \qquad (1)$$

όπου K είναι μια σταθερά που περιγράφει την πιθανότητα της μετάβασης. Αν ένα σύστημα ατόμων εβρίσκεται σε LTE, ο πληθυσμός της διεγερμένης κατάστασης i σχετίζεται με τη συνολική συγκέντρωση των ατόμων N. Για πολλά στοιχεία και για θερμοκρασίες πλάσματος μικρότερες των 5000 K ισχύει ότι:

$$N^* = N(\frac{g_i}{g_0})e^{-\frac{E_i}{kT}} \qquad (2)$$

Αν το πλάσμα εβρίσκεται σε LTE, τότε το N^*είναι ανάλογο προς την συγκέντρωση του δείγματος και μπορεί να παρασκευασθεί καμπύλη βαθμονόμησης με στόχο τον προσδιορισμό αγνώστων συγκεντρώσεων σε άγνωστα δείγματα.

1.2 Βασικά χαρακτηριστικά του παραγόμενου πλάσματος

Στη LIBS, η έναρξη, ο σχηματισμός και η αποσύνθεση του πλάσματος διέπονται από πολύπλοκες φυσικές και χημικές διεργασίες. Αρχικά, η δέσμη του laser εστιάζεται σε μια μικροσκοπική περιοχή του δείγματος. Έπειτα, όταν η ενέργειά του laser υπερβεί ένα συγκεκριμένο όριο (διαφορετικό για κάθε δείγμα) έχουμε την παραγωγή πλάσματος στην επιφάνεια του υπό μελέτη δείγματος, το οποίο χαρακτηρίζεται από υψηλή θερμοκρασία και πυκνότητα ηλεκτρονίων ($10^4-5\times10^4$ K και $10^{18}-10^{23}$ ηλεκτρόνια/cm^3 (L J Radziemski 1989), αντίστοιχα). Η απορρόφηση της ενέργειας του laser οδηγεί αρχικά σε πολυφωτονικό ιονισμό σχηματίζοντας τον πυρήνα του πλάσματος. Εν συνεχεία παρατηρείται ταχεία ανάπτυξη του πλάσματος λόγω σχηματισμού ενεργητικών ηλεκτρονίων κι αποτελεσματικών διεργασιών ιονισμού. Μετά την λήξη του παλμού του laser, το πλάσμα συνεχίζει να αναπτύσσεται λόγω της σχετικά υψηλής θερμοκρασίας/πίεσης στο εσωτερικό του. Ταυτόχρονα, λόγω κρούσεων, επιτελείται ανασυνδυασμός ηλεκτρονίων με τους ελεύθερους πυρήνες, με αποτέλεσμα τη σταδιακή μείωση της θερμοκρασίας του πλάσματος, φάση κατά την οποία καταγράφονται και τα φάσματα εκπομπής. Η δομή του πλάσματος εξαρτάται κυρίως από την πυκνότητα ενέργειας του laser, τα χαρακτηριστικά του παλμού του, τις περιβαλλοντικές συνθήκες, τη δομή του υλικού (φαινόμενα μήτρας), κ.α (Daniel C. Harris 2010). Τα φαινόμενα μήτρας σχετίζονται με τη συνδυαστική επιρροή όλων των συστατικών του δείγματος εκτός από τα μετρηθέντα στοιχεία. Οι μεταβολές αυτών των συστατικών ενδέχεται να τροποποιήσουν το φάσμα LIBS, ακόμη κι αν κατά τη μέτρηση η συγκέντρωση των μετρηθέντων στοιχείων παραμένει αμετάβλητη. Τα φαινόμενα μήτρας συνήθως διορθώνονται με τεχνικές πολυμεταβλητής ανάλυσης (Yao S 2010).

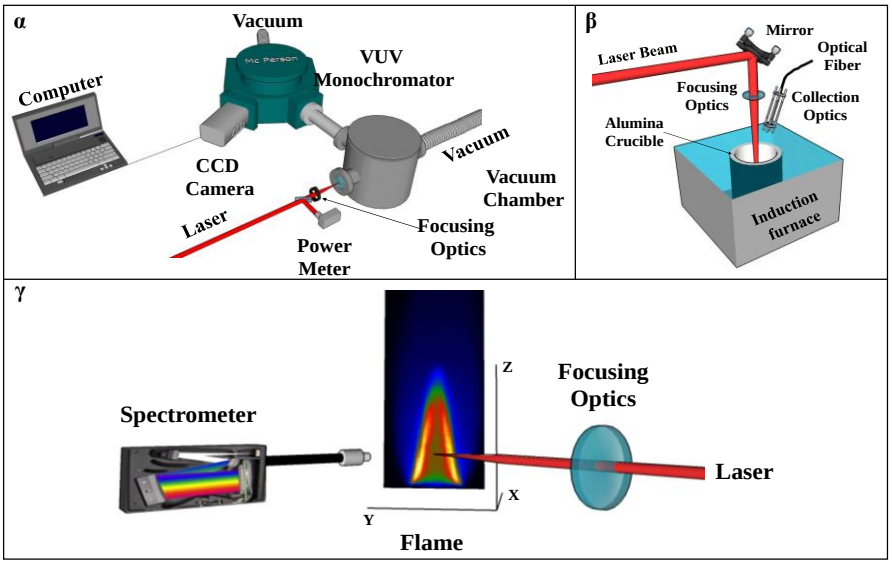
Η σημαντικότερη πηγή θορύβου στο φάσμα εκπομπής του πλάσματος προέρχεται από την εκπομπή συνεχούς ακτινοβολίας (ακτινοβολία πέδης ή "Bremsstrahlung" (Hans-Joachim Kunze 2009). Οι ατομικές εκπομπές εμφανίζονται κατόπιν μιας ορισμένης χρονικής περιόδου από την πάροδο του παλμού laser. Ως εκ τούτου, είναι σημαντικό να επιλεχθεί κατάλληλα ο χρόνος καταγραφής της ακτινοβολίας πλάσματος, ώστε να μειωθεί στο ελάχιστο δυνατό η ακτινοβολία Bremsstrahlung. Η διακύμανση του φάσματος εκπομπής αποτελεί συχνά ένα εγγενές χαρακτηριστικό της τεχνικής LIBS. Αυτή μπορεί να μειωθεί (έως κάποιο βαθμό) λαμβάνοντας υπόψην το λόγο των εντάσεων των ατομικών κορυφών του φάσματος.

1.3 Ποσοτική ανάλυση

Για απλά δείγματα, η ένταση εκπομπής των μετρούμενων στοιχείων παρουσιάζει γραμμικότητα (κλασικό μοντέλο βαθμονόμησης) ως προς την συγκέντρωση του δείγματος. Ωστόσο, οι επιδράσεις της μήτρας και της παρεμβολής των υπολοίπων στοιχείων δεν λαμβάνονται υπόψην με αυτόν τον τρόπο. Όταν μετρώνται πολύπλοκα δείγματα η ακρίβεια μειώνεται. Για τον λόγο αυτό, έχουν αναπτυχθεί ειδικά μοντέλα όπως η εσωτερική μέθοδος βαθμονόμησης (Daniel C Harris 2010). Ως εσωτερικά στοιχεία βαθμονόμησης επιλέγονται κυρίως αυτά με χαρακτηριστικά υψηλής περιεκτικότητας, χαμηλό όριο ανίχνευσης και καλή σταθερότητα. Επίσης, η ποσοτική στοιχειακή ανάλυση των υλικών μπορεί να επιτευχθεί με χρήση της LIBS συνδυαστικά με τεχνικές πολυμεταβλητής ανάλυσης (MVA) (Clegg S M *et al.* 2009). Πρόκειται για μια αποτελεσματική προσέγγιση ανάλυσης δεδομένων που συμπεριλαμβάνει πλήθως ποσοτικών πληροφοριών σύνθετων φασμάτων LIBS.

2. Πειραματική διάταξη

Οι πειραματικές διατάξεις ανάλυσης δειγμάτων εδάφους, μη-μεταλλικών σκωρίων και καυσίμων παρουσιάζονται αναλυτικά στην Εικ.1. Το χρησιμοποιούμενο laser ήταν το ίδιο και στις τρεις περιπτώσεις εκπέμποντας παλμούς χρονικής διάρκειας 5 ns και μήκους κύματος 1064 nm. Η επαναληψιμότητα των παλμών ήταν στα 10 Hz. Για την μελέτη των δειγμάτων εδάφους (βλέπε Εικ.1α), η δέσμη του laser εστιάσθηκε στην επιφάνεια τους με την βοήθεια ενός αμφίκυρτου φακού εστιακής απόστασης 400 mm. Για την παρακολούθηση της ενέργειας του laser σε πραγματικό χρόνο, χρησιμοποιήθηκε ένας διαχωριστής δέσμης 90/10 και ένας βαθμονομημένος μετρητής ισχύος. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε ειδικό θάλαμο κενού (10^{-3} mbar) και η ακτινοβολία του πλάσματος οδηγήθηκε απ'ευθείας στην είσοδο ενός VUV (vacuum ultraviolet) μονοχρωμάτορα (Mc Person 234-200, ολογραφικό φράγμα περίθλασης 1200 αυλακώσεων/mm) εξοπλισμένου με κάμερα CCD (Charge Coupled Device Andor DO420).



Εικ.1: Χρησιμοποιούμενες πειραματικές διατάξεις για την εφαρμογή της LIBS σε ανάλυση δειγμάτων α) εδάφους, β) καυσίμων και γ) μεταλλικών σκωρίων.

Για την μελέτη των καυσίμων (βλέπε Εικ.1β) έγινε χρήση φορητού φασματογράφου (Avantes AvaSpec-2048-USB2) ενώ η δέσμη του laser εστιάσθηκε με τη βοήθεια ενός αμφίκυρτου φακού (εστιακή απόσταση 100 mm) στο κέντρο φλόγας μεθανίου. Ο

καυστήρας τοποθετήθηκε σε μικρομετρική διάταξη που παρείχε δυνατότητα κίνησης σε τρείς κατευθύνσεις (x, y, z).

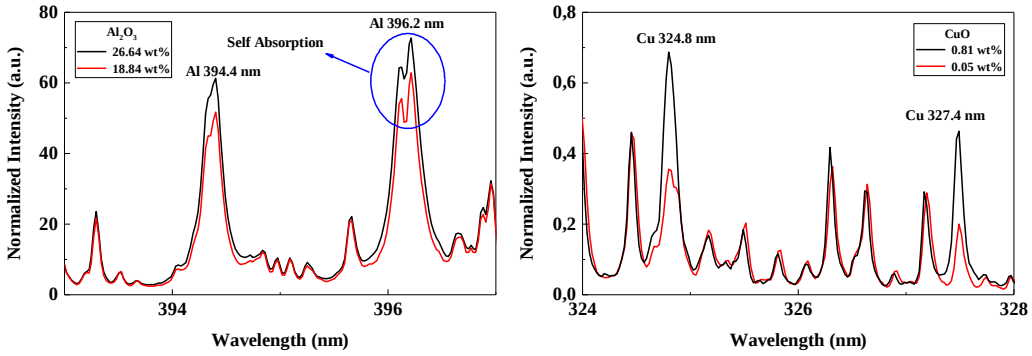
Τέλος, για τη μελέτη των μη-μεταλλικών σκωρίων (βλέπε Εικ.1γ) τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε επαγωγικό φούρνο (1250°C-1800°C) μέσα σε χωνευτήρια από αλουμίνα όπου και τήχθηκαν. Η δέσμη του laser κατευθύνθηκε μέσω κατάλληλων κατόπτρων και εστιάστηκε στην επιφάνεια του τήγματος μέσω αμφίκυρτου φακού (εστιακή απόσταση 250 mm). Η ακτινοβολία του πλάσματος συλλέχθηκε μέσω συστήματος UV φακού (εστιακή απόσταση 100 mm) και ευρυζωνικής οπτικής ίνας χαλαζία μέσω της οποίας οδηγήθηκε στην είσοδο μονοχρωμάτορα (Jobin-Yvon HR-460, φράγμα περίθλασης 1200 αυλακώσεων/mm) εξοπλισμένου με κάμερα ICCD (Intensified Charge Coupled Device Andor DH734).

3. Αποτελέσματα

Σε αυτή την ενότητα παρουσιάζονται τα κύρια αποτελέσματα που προέκυψαν από τη χρήση της LIBS σε τρεις διαφορετικές εφαρμογές. Πιο συγκεκριμένα έγινε ανίχνευση και ποσοτικοποίηση μη μεταλλικών σκωρίων κατά την διαδικασία της τήξης τους, προσδιορίστηκε ο λόγος ισοδυναμίας κατά την διεργασία της καύσης, χαρτογραφήθηκαν διάφορες περιοχές σε φλόγα μεθανίου και παρασκευάστηκαν καμπύλες βαθμονόμησης για το θείο (S) με στόχο την ποσοτικοποίηση του σε δείγματα εδάφους.

3.1 Μεταλλουργία

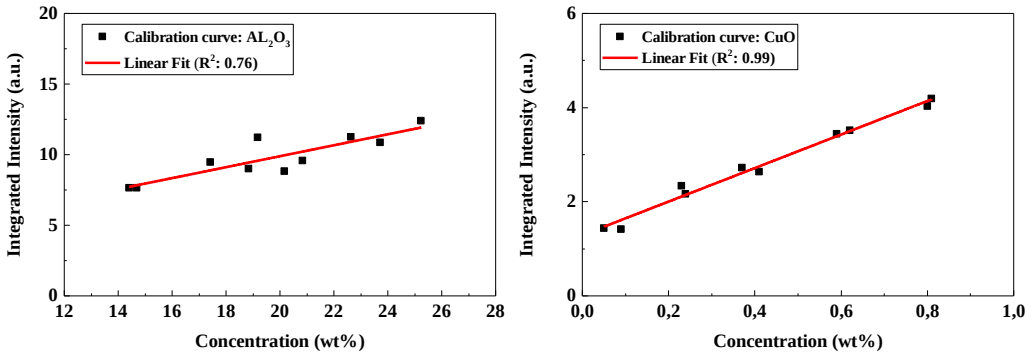
Στην Εικ.2 δίνονται χαρακτηριστικά φάσματα εκπομπής που προέκυψαν κατά τη διαδικασία ανάλυσης των μη μεταλλικών σκωρίων (τριοξείδιο του αλουμινίου−Al_20_3 κι οξείδιο του χαλκού − CuO). Στην περίπτωση του Al_20_3 παρατηρείται ένα σχεδόν συμμετρικό βύθισμα στο κέντρο της κάθε εκπομπής ενδιαφέροντος (βλέπε Εικ.2 αριστερά, Al στα 394.4 και 396.2 nm) υποδηλώνοντας φαινόμενα αυτοαπορρόφησης.



Εικ.2: Αριστερό μέρος: Χαρακτηριστικά φάσματα εκπομπής για δύο αντιπροσωπευτικές συγκεντρώσεις του Al_2O_3. Ο μπλέ κύκλος αναφέρεται στο φαινόμενο της αυτοαπορρόφησης (συμμετρικό βύθισμα). Δεξιό μέρος: Χαρακτηριστικά φάσματα για δύο αντιπροσωπευτικές συγκεντρώσεις του CuO. Στα 324.8 nm παρατηρείται παρεμβολή λόγω φαινομένων μήτρας.

Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται συχνά σε μεταβάσεις που καταλήγουν στο θεμελιώδες ενεργειακό επίπεδο (Li J-M *et al.* 2015), όπως στα εν λόγω πειράματα. Για την περίπτωση του CuO οι ατομικές εκπομπές στα 324.8 και 327.4 nm είναι σχεδόν μονοχρωματικές. Ωστόσο στην εκπομπή στα 324.8 nm φαίνεται να υπερτίθεται πιθανή εκπομπή λόγω φαινομένων μήτρας (βλέπε Εικ.2β κόκκινη απόχρωση στα 325 nm). Με βάση αυτές τις παρατηρήσεις κατασκευάσθηκαν κλασικές καμπύλες βαθμονόμησης (βλέπε Εικ.3) μέσω

μέτρησης δειγμάτων μεταβαλλόμενης συγκέντρωσης (βλέπε χαρακτηριστικά φάσματα στην Εικ.2 για δύο ενδεικτικές συγκεντρώσεις σε κάθε περίπτωση). Οι φασματικές γραμμές που χρησιμοποιήθηκαν για τις καμπύλες βαθμονόμησης ήταν αυτές του AI I στα 394.4 nm και του Cu I στα 327.4 nm. Οι τιμή του συντελεστή συσχέτισης (R^2) πλησίαζε τη μονάδα στην περίπτωση του Cu ενώ σε αυτή του Al ήταν 0.76, αποτέλεσμα το οποίο οφείλεται σε φαινόμενα αυτοαπορρόφησης του πλάσματος.



Εικ.3: Κλασικές καμπύλες βαθμονόμησης για τα δείγματα μη-μεταλλικών σκωρίων Al_2O_3 (αριστερό μέρος) και CuO (δεξιό μέρος).

3.2 Καύσεις

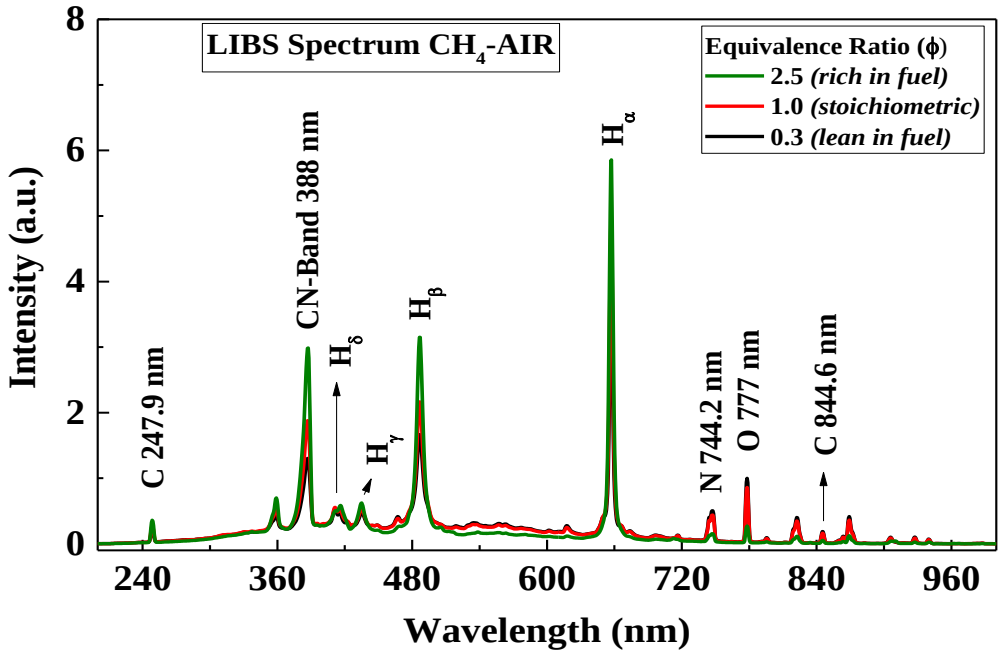
Στην Εικ.4 παρουσιάζονται τα ευρεία φάσματα εκπομπής (240−960 nm) που ελήφθησαν κατόπιν εφαρμογής της LIBS σε φλόγα μεθανίου (CH_4−καύσιμο) για τρία διαφορετικά μείγματα καυσίμου-αέρα (φλόγα πλούσια σε καύσιμο, στοιχειομετρική και φτωχή σε καύσιμο). Για όλα τα μείγματα παρατηρούνται αρκετές εκπομπές, οι κυριότερες από τις οποίες είναι οι ακόλουθες: άνθρακας (C) στα 247.9 nm, κυάνιο (CN-Band) στα 388 nm, υδρογόνο (H_δ, H_γ, H_β, H_α) μεταξύ 400 και 700 nm, άζωτο (N) στα 744.2 nm, οξυγόνο (O) στα 777 και άνθρακας (C) στα 844.6 nm. Όπως γίνεται φανερό, οι παραπάνω εκπομπές διαφέρουν ως προς την ένταση τους (Intensity), η οποία εξαρτάται από το χρησιμοποιούμενο μείγμα. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα στην Εικ.4, αποτελεί το υδρογόνο, οι εντάσεις των γραμμών του οποίου αυξάνουν με την αύξηση του λόγου ισοδυναμίας Φ. Η ποσότητα Φ εκφράζει την πλουσιότητα σε καύσιμο ενός δείγματος και δίνεται από την σχέση (3):

$$\Phi = \left(\frac{m_{καύσιμου}}{m_{οξειδωτικού}}\right)/\left(\frac{m_{καύσιμου}}{m_{οξειδωτικού}}\right)_{στοι.} \quad (3)$$

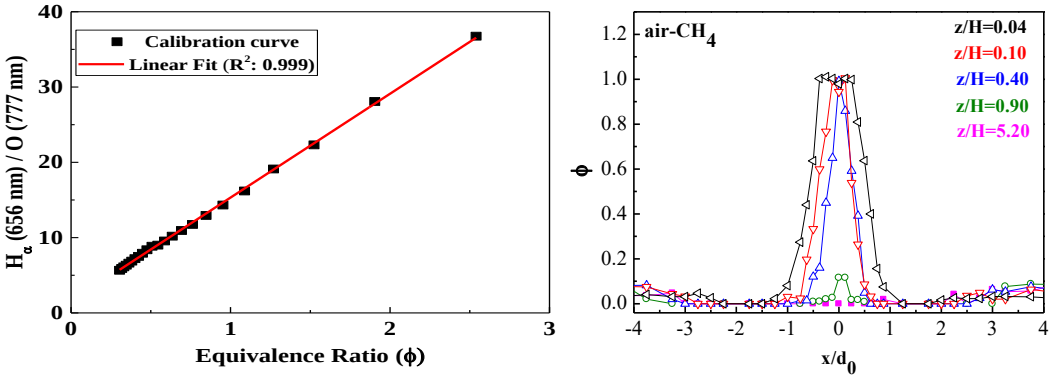
όπου ο αριθμητής αποτελεί το λόγο του καυσίμου ($m_{καύσιμου}$) προς αυτόν του οξειδωτικού μέσου ($m_{οξειδωτικού}$). Ο δε λόγος στον παρονομαστή αναφέρεται στην περίπτωση πλήρους καύσης δίχως περίσσεια οξυγόνου (στοιχειομετρικός λόγος), για τον οποίο ισχύει Φ=1.

Απο την Εικ.4, λαμβάνοντας το λόγο των εντάσεων των γραμμών H_α και O, παρασκευάσθηκε κλασική καμπύλη βαθμονόμησης η οποία δίνεται στο αριστερό μέρος της Εικ.5. Η μέθοδος αυτή επιλέχθηκε δεδομένου ότι το μεθάνιο αποτελεί το καύσιμο στο μείγμα ενώ το οξυγόνο το οξειδωτικό μέσο. Ως εκ τούτου, μπορούμε να υπολογίσουμε με ικανοποιητική ακρίβεια το λόγο ισοδυναμίας. Στο αριστερό μέρος της Εικ.5, το R^2 που προκύπτει μέσω γραμμικής προσαρμογής στα πειραματικά δεδομένα είναι σχεδον ίσο με τη μονάδα. Εν συνεχεία, πραγματοποιήθηκε χαρτογράφηση φλόγας μεθανίου ως προς τον λόγο ισοδυναμίας (Εικ.5−δεξιό μέρος). Από τις προκύπτουσες γραφικές φαίνεται ότι το Φ αυξάνει σχεδόν γραμμικώς συναρτήσει του x/d_0 παρουσιάζοντας την ελάχιστη τιμή του

(σχεδόν μηδέν) στα άκρα του καυστήρα ($x/d_0 = -1$ *και* $x/d_0 = 1$) και τη μέγιστη στο κέντρο του ($x/d_0 = 0$). Επίσης, παρατηρούμε ότι στο στόμιο του καυστήρα($-1 \le x/d_0 \le 1, z/H \le 0.4$) πραγματοποιείται τέλεια καύση (Φ=1), πράγμα το οποίο δεν συμβαίνει καθώς απομακρυνόμαστε από αυτό ($z/H > 0.9$). Άλλη μία ενδιαφέρουσα ποσότητα η οποία προσδιορίστηκε για διάφορες περιοχές της φλόγας είναι η ενέργεια κατάρευσης (σχηματισμός πλάσματος). Στο αριστερό μέρος της Εικ.6 παρουσιάζεται η ενέργεια του laser (E_{thr}) που απαιτείται για τον σχηματισμό πλάσματος στις διάφορες θέσεις καθ'ύψος (κανονικοποιημένο ύψος της φλόγας z/H) και κατά πλάτος της φλόγας (x/d_0).

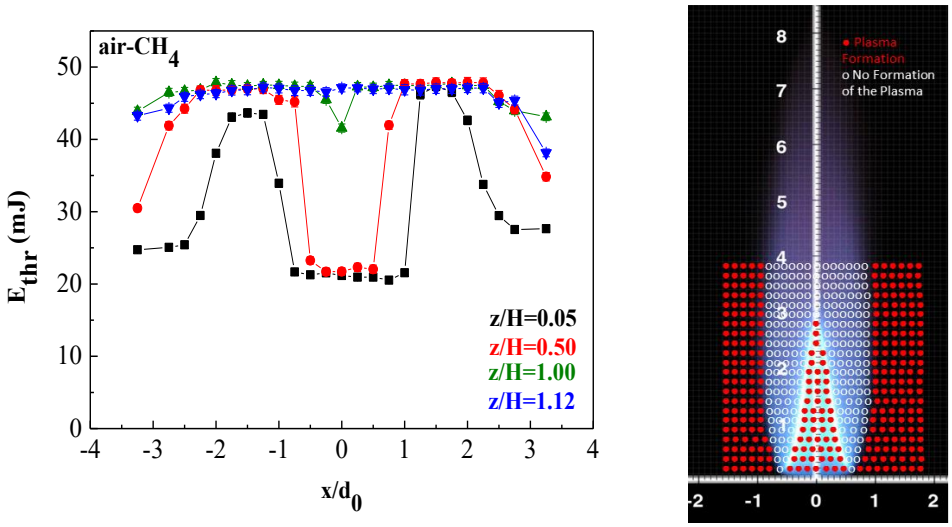


Εικ.4: Ευρεία φάσματα εκπομπής που προέκυψαν από την εφαρμογή LIBS σε διαφορετικά μείγματα καυσίμου-αέρα (CH_4-AIR): πλούσια σε καύσιμο (Φ=2.5, πράσινη απόχρωση), στοιχειομετρική (Φ=1, κόκκινη απόχρωση) και φτωχή σε καύσιμο (Φ=0.3, μαύρη απόχρωση) φλόγα.



Εικ.5: Αριστερό μέρος: Κλασική καμπύλη βαθμονόμησης (λόγος H_α/O συναρτήσει του λόγου ισοδυναμίας) που προέκυψε από την εφαρμογή της LIBS σε μείγμα μεθανίου-αέρα. Δεξιό μέρος: Μεταβολή του αντίστοιχου λόγου ισοδυναμίας κατά το κανονικοποιημένο πλάτος της φλόγας (x/d_0, όπου d_0 η διάμετρος του καυστήρα) για διαφορετικούς λόγους z/H (κανονικοποιημένο ύψος της φλόγας, όπου z το ύψος της μέτρησης και H αυτό της φλόγας).

Από την εικόνα προκύπτει ότι πλησίον του στομίου (z/H=0.05) η ενέργεια είναι μικρότερη σε σχέση με τη μετρούμενη σε υψηλότερα σημεία (z/H=1.12). Κατ'αυτό τον τρόπο, διατηρώντας σταθερή την ενέργεια του laser στα 20 mJ πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις κατα πλάτος της φλόγας και διαχωρίσθηκαν οι διάφορες ζώνες που ορίζονται σε αυτήν.



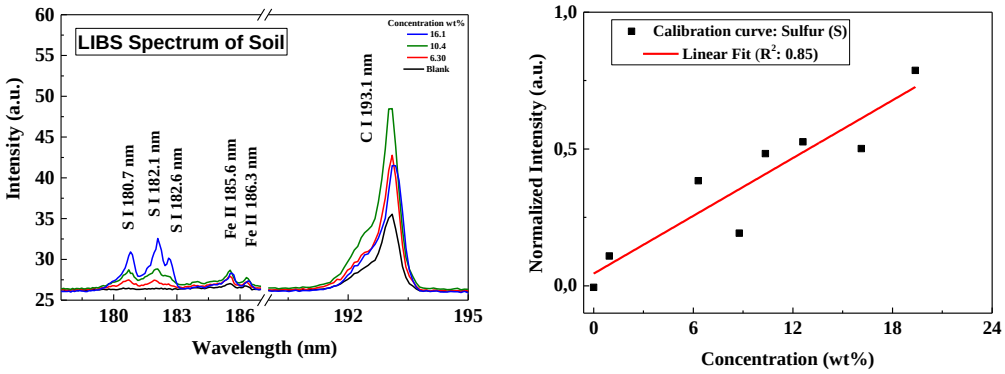
Εικ.6: Αριστερό μέρος: Διάγραμμα της ενέργειας κατάρευσης (E_{trh}) ώς συνάρτηση της θέσης σχηματισμού του πλάσματος (x/d_0) κατά την χαρτογράφηση φλόγας μεθανίου. Δεξιό μέρος: σημεία σχηματισμού πλάσματος (κόκκινες τελείες) κατά την εφαρμογή LIBS (σταθερή ενέργεια laser στα 20 mJ) σε φλόγα μεθανίου και σημεία μη παραγωγής του (λευκοί κύκλοι).

Οι παραπάνω ζώνες απεικονίζονται στο δεξιό μέρος της Εικ.6 ως ακολούθως: οι κόκκινες τελείες αναφέρονται στα σημεία σχηματισμού του πλάσματος ενώ οι λευκές σε αυτά που δεν παράγεται πλάσμα. Σημειώνεται ότι η χαρακτηριστική τριγωνική περιοχή που εκτείνεται στον οριζόντιο άξονα από -1 έως 1 και στον κάθετο από 0 έως 3, αντιστοιχεί στην περιοχή τέλειας καύσης. Η δε υπόλοιπες περιοχές αντιστοιχούν σε ατελή καύση.

3.3 Δείγματα Εδάφους

Για την ανάλυση δειγμάτων εδάφους (τυποποιημένο χώμα αναμεμειγμένο με θείο-S) ελήφθησαν φάσματα LIBS εντός της περιοχή 175-195 nm, τα οποία παρουσιάζονται στο αριστερό μέρος της Εικ.7. Το φάσμα κυριαρχείται από τις εξής εκπομπές: S I στα 180.7, 182.1 και 182.6 nm, ιόν σιδήρου (Fe II) στα 185.6 και 186.3 nm κι άνθρακας (C I) στα 193.1 nm. Τα φάσματα ελήφθησαν για τέσσερεις περιπτώσεις, ανάλογα με την περιεκτικότητα κατά βάρος (wt%) του εδάφους σε θείο (0%, 6.3%, 10.4%, 16.1%). Από την εικόνα φαίνεται ότι οι τρείς γραμμές του θείου είναι πεπλεγμένες μεταξύ τους, γεγονός το οποίο δυσκολεύει την κατασκευή της κλασικής καμπύλης βαθμονόμησης χρησιμοποιώντας τις εντάσεις των εκπομπών. Ως εκ τούτου, λήφθηκε υπόψην το συνολικό εμβαδό τους. Επίσης, σημειώνεται ότι τα φάσματα κανονικοποιήθηκαν καθώς αυτό οδήγησε σε βελτιωμένο συντελεστή R^2. Η κλασική καμπύλη βαθμονόμησης στην περίπτωση αυτή δίνεται στο δεξιό μέρος της Εικ.7 και προέκυψε μετά από μετρήσεις σε δείγματα γνωστής συγκέντρωσης (βλέπε τέσσερα χαρακτηριστικά φάσματα στο αριστερό μέρος της Εικ.7). Η καμπύλη αυτή βασίζεται σε οχτώ δείγματα και η γραμμική προσαρμογή της οδηγεί σε ένα συντελεστή R^2=0.85. Η σχετικά χαμηλή τιμή του R^2 οφείλεται στο γεγονός ότι το έδαφος αποτελεί οργανική ύλη με αποτέλεσμα τα φαινόμενα μήτρας να είναι ιδιαίτερα αισθητά. Επίση, ένας άλλος παράγοντας που αιτιολογεί το χαμηλό συντελεστή συσχέτισης είναι το γεγονός ότι η χαρακτηριστική εκπομπή του θείου στα 180.7 nm

καταλήγει στο θεμελιώδες ενεργειακό επίπεδο. Αυτό υποδηλώνει την ύπαρξη φαινομένων αυτοαπορρόφησης ακόμη κι αν αυτά δεν είναι ευδιάκριτα στα φάσματα.



Εικ.7: Αριστερό μέρος: Αντιπροσωπευτικά φάσματα εκπομπής (175-195 nm) από εφαρμογή LIBS σε δείγματα τυποποιημένου εδάφους (χώμα αναμεμειγμένο με θείο-S) για διαφορετικές συγκεντρώσεις (wt%) S στο δείγμα (0%, 6.3%, 10,4%, 16,1%). Δεξιό μέρος: κλασική καμπύλη βαθμονόμησης που προέκυψε από οχτώ δείγματα εδάφους για το S.

4. Συμπεράσματα

Σε αυτή την εργασία παρουσιάστηκαν τα βασικά χαρακτηριστικά της τεχνικής LIBS σε συνδυασμό με τρία χαρακτηριστικά παραδείγματα εφαρμογών της στη μεταλλουργία την καύση και την ανίχνευση μη μεταλλικών στοιχείων στο έδαφος. Κατ'αυτόν τον τρόπο καταδείχθηκε ένα σημαντικό εύρος των εφαρμογών της αλλά και διάφορες πειραματικές δυσκολίες που μπορεί να προκύψουν σε κάθε περίπτωση. Αποδείχθηκε επίσης ότι μπορεί να αποτελέσει χρήσιμο διαγνωστικό εργαλείο σε δυσπρόσιτα περιβάλλοντα (τήγματα υψηλής θερμοκρασίας) καθώς δεν είναι απαραίτητη η άμμεση επαφή με το δείγμα. Επίσης, η χρήση καμπυλών βαθμονόμησης σε συνδυασμό με την LIBS επέτρεψε τον προσδιορισμό αγνώστων συγκεντρώσεων σε σύνθετα υλικά όπως χώματα διαφορετικής σύνθεσης. Ταυτόχρονα, παρουσιάστηκαν κάποιες συχνές πειραματικές δυσκολίες όπως τα φαινόμενα μήτρας και αυτοαπορρόφησης, οι οποίες εισάγουν περιορισμούς στην ακριβή ταυτοποίηση/ποσοτικοποίηση διαφόρων στοιχείων ειδικού ενδιαφέροντος. Αν και αυτά τα φαινόμενα δεν μπορούν να εξαληφθούν πλήρως, καταδείχθηκε ότι μπορούν να μειωθούν σε μεγάλο βαθμό οργανώνοντας κατάλληλα τα αντίστοιχα πειράματα.

Εν κατακλείδι, η LIBS μπορεί να αποτελέσει μια απλή αναλυτική τεχνική ποιοτικού και ποσοτικού ελέγχου με πολλά πρακτικά πλεονεκτήματα για ποικίλες εφαρμογές. Το γεγονός αυτό την καθιστά ένα ισχυρό εργαλείο, τόσο για ερευνητικούς σκοπούς (θεμελιώδης έρευνα σε εργαστήριακά περιβάλλοντα) όσο και για άμμεσες εφαρμογές στη βιομηχανία παρέχοντας γρήγορες και αποτελεσματικές αναλύσεις σε όλες τις μορφές της ύλης.

5. Βιβλιογραφία

Clegg SM, Sklute E, Dyar MD, Barefield JE, Wiens RC., *"Multivariate analysis of remote laser-induced breakdown spectroscopy spectra using partial least squares, principal component analysis, and related techniques"*, Spectrochim Acta-Part B At Spectrosc., 64(1):79-88, 2009.

Daniel C. Harris, *"Quantitative Chemical Analysis"*, Eighth Edition, 2010, W. H. Freeman & Co Ltd, New York

Guo LB, Li CM, Hu W, Zhou YS, Zhang BY, Cai ZX, Zeng XY, Lu YF., *"Plasma confinement by hemispherical cavity in laser-induced breakdown spectroscopy"*, Appl. Physics Lett., 98: 131501-1-131501-3, 2011.

Hans-Joachim Kunze, *"Introduction to Plasma Spectroscopy"*, 2009, Springer
Ismail M a., Imam H, Elhassan A, Youniss WT, Harith M a, *"LIBS limit of detection and plasma parameters of some elements in two different metallic matrices"*, J Anal At Spectrom., 19(4):489, 2004.
Lui SL, Cheung NH, *"Resonance-enhanced laser induced plasma spectroscopy: Ambient gas effects"* Spectrochim. Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 58: 1613-1623, 2003.
L.J. Radziemski, D.A. Cremers, *"Laser-induced plasma and applications"*, Marcel Dekker, 1989, New York.
Li J-M, Guo L-B, Li C-M, et al, *"Self-absorption reduction in laser-induced breakdown spectroscopy using laser-stimulated absorption"*, Opt Lett. 40(22):5224-5226, 2015.
Li XF, Zhou WD, Cui ZF, *"Temperature and electron density of soil plasma generated by LA-FPDPS"* Front Physics, 7(6): 721-727, 2012.
Miziolek AW, Palleschi V, Schechter I., *"Laser Induced Breakdown Spectroscopy"*. 2008, Cambridge University Press: Cambridge, United Kingdom.
Nch È, Krause H, Noll R, et al., *"Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Polymer Identification"* Appl Spectrosc., 52(3):456-461, 1998.
Sallé B, Lacour JL, Mauchien P, Fichet P, Maurice S, Manhès G., *"Comparative study of different methodologies for quantitative rock analysis by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in a simulated Martian atmosphere"*, Spectrochim Acta - Part B At Spectrosc., 61(3):301-313, 2006.
Sirven JB, Bousquet B, Canioni L, Sarger L., *"Laser-induced breakdown spectroscopy of composite samples: Comparison of advanced chemometrics methods"*, Anal Chem., 78(5):1462-1469, 2006.
Stavropoulos P., Palagas C., Angelopoulos G. N., Papamantellos D. N. CS., *"Calibration measurements in laser-induced breakdown spectroscopy using nanosecond and picosecond lasers"*, Spectrochim Acta - Part B At Spectrosc., 59(12):1885-1892, 2004.
Yao S, Lu J, Li J, Chen K, Dong M., *"Multi-elemental analysis of fertilizer using laser-induced breakdown spectroscopy coupled with partial least squares regression. J Anal At Spectrom"*, 25(11):1733-1738, 2010.