

Ανάλυση Υλικών με Φασματοσκοπία Αποδόμησης Επαγόμενη από Λέιζερ (Laser-induced breakdown spectroscopy - LIBS)

1.

Στόχος

Αντικειμενικός σκοπός του παρόντος πειράματος είναι να παρουσιάσει τις αναλυτικές δυνατότητες της τεχνικής LIBS. Ακολουθεί μια σύντομη εισαγωγή στις βασικές αρχές που διέπουν την τεχνική, παρουσιάζονται οι βασικές λειτουργίες του εργαστηριακού συστήματος LIBS και στη συνέχεια παρουσιάζεται η λειτουργία εργαστηριακής συσκευής LIBS.

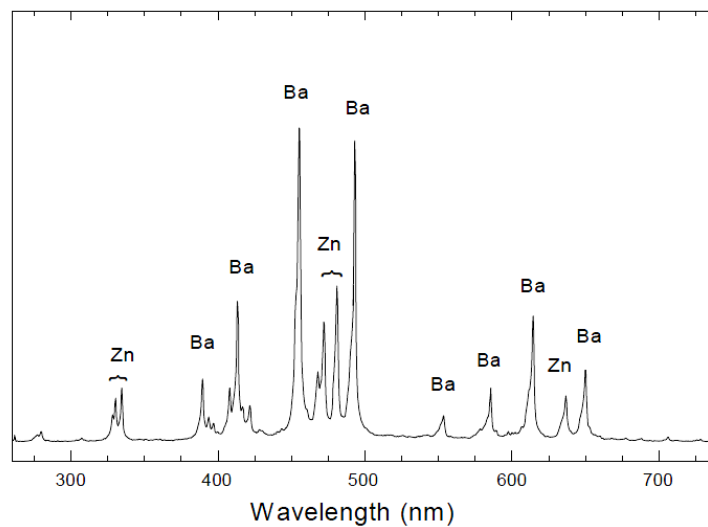
2.

Θεωρία – Βασικές Αρχές

Η τεχνική LIBS είναι μια αναλυτική τεχνική που επιτρέπει τον προσδιορισμό της στοιχειακής σύνθεσης των υλικών, έχοντας ως βάση την χαρακτηριστική ατομική εκπομπή από το πλάσμα το οποίο παράγεται όταν ένας παλμός λέιζερ υψηλής ενέργειας εστιάζεται στο υλικό. Η τεχνική LIBS έχει χρησιμοποιηθεί σε πολλές εφαρμογές για ποιοτική, ημι-ποσοτική και ποσοτική ανάλυση υλικών. Είναι ταχύτατη, μικρο-καταστρεπτική, και παρέχει τη δυνατότητα ανάλυσης στην επιφάνεια του αντικειμένου (in-situ analysis) χωρίς να απαιτεί δειγματοληψία, στοιχεία που την καθιστούν ενδιαφέρουσα όσον αφορά σε αναλυτικές εφαρμογές στο πεδίο της συντήρησης και της αρχαιολογικής επιστήμης..

Η διαδικασία της ανάλυσης με την τεχνική LIBS αρχίζει με την ακτινοβολήση μικρού όγκου υλικού (λιγότερου από 0.1mm^3) και μέσα σε πολύ μικρή χρονική περίοδο (5-20 ns). Αυτή η ταχύτατη εναπόθεση ενέργειας, επιτυγχάνεται με εστίαση του παλμού του λέιζερ στην επιφάνεια του προς ανάλυση υλικού, και επιφέρει, μέσα από μια σειρά διαδικασιών τη διάσπαση (τήξη, εξάτμιση, ατομοποίηση, ιονισμός) του υλικού και τη δημιουργία πλάσματος. Το πλάσμα αποτελείται από ηλεκτρόνια, ουδέτερα και ιονισμένα άτομα, μικρά μόρια και μεγαλύτερα ατομικά και μοριακά συσσωματώματα, και απομακρύνεται από την επιφάνεια του δείγματος με ταχύτητες της τάξης των 0.5 - 50km/s. Αμέσως μετά τον σχηματισμό του, το πλάσμα

χαρακτηρίζεται από υψηλή θερμοκρασία και πυκνότητα ηλεκτρονίων, που έχει ως αποτέλεσμα να παρουσιάζει έντονη φασματική εκπομπή στην υπεριώδη και ορατή περιοχή που προέρχεται από υψηλά διεγερμένα άτομα και ιόντα. Η εκπομπή αυτή εξελίσσεται με το χρόνο και καθώς το πλάσμα ψύχεται, ένα φάσμα με έντονα οξείες κορυφές εκπομπής εμφανίζεται. Η καταγραφή αυτής της εκπομπής σε ένα φασματόμετρο, έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός φάσματος LIBS, το οποίο μετά από ανάλυση, παρέχει άμεση και σαφή πληροφορία που αφορά στη σύσταση του εξεταζόμενου υλικού. Πιο συγκεκριμένα, οι χαρακτηριστικές οξείες γραμμές ατομικής εκπομπής στο φάσμα, οδηγούν στην αναγνώριση των στοιχείων που περιέχονται στο μικροσκοπική αυτή ποσότητα ύλης που αφαιρέθηκε, και αντικατοπτρίζουν την τοπική στοιχειακή σύσταση του δείγματος (ποιοτική ανάλυση). Ένα τυπικό φάσμα LIBS παρουσιάζεται στην Εικόνα 1. Η ένταση των κορυφών ή το ολοκλήρωμα της εκπομπής, μπορεί εν γένει να συσχετισθεί με την αριθμητική πυκνότητα του καθενός από τα συστατικά του πλάσματος, και αυτό με τη σειρά του, με τη συγκέντρωση συγκεκριμένων στοιχείων στο αποδομημένο υλικό (ποσοτική ανάλυση).



Εικόνα 1: Φάσμα LIBS της χρωστικής λιθοπόνιο ($ZnS \cdot BaSO_4$)

Η ένταση μιας φασματικής γραμμής εκπομπής από ένα άτομο/ión, σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας, δίνεται στην *Εξίσωση 1* ως συνάρτηση που συνδέει την ένταση της φασματικής εκπομπής με την πυκνότητα των ατόμων/iónτων, με φασματοσκοπικές παραμέτρους και με τη θερμοκρασία του πλάσματος:

$$I = \frac{hc}{4\pi\lambda} \frac{gA}{Z(T)} N * e^{-\frac{E}{kT}} \quad (1)$$

I : Ένταση της γραμμής εκπομπής με μήκος κύματος λ , που αντιστοιχεί σε μετάβαση από μια διεγερμένη κβαντική κατάσταση σε μια χαμηλότερη, N : Αριθμητική πυκνότητα του ατόμου/ιόντος στο σημείο παρατήρησης μέσα στο πλάσμα, h : Σταθερά του Planck, g : στατιστικό βάρος της διεγερμένης κατάστασης (η οποία είναι ίση με $2J+1$, όπου J η κβαντική στροφορμή της κατάστασης), A : πιθανότητα μετάβασης με αυθόρμητη εκπομπή από την διεγερμένη στην χαμηλότερη κατάσταση, E : Ενέργεια της διεγερμένης κατάστασης, k : σταθερά του Boltzmann, T : Θερμοκρασία πλάσματος, $Z(T)$: συνάρτηση επιμερισμού.

Με βάση την εξίσωση 1, η πυκνότητα N , για κάθε εκπέμπον άτομο/ίον, είναι δυνατόν να συσχετισθεί I με την ένταση των φασματικών του γραμμών λ , αντανακλώντας έτσι μια σχέση μεταξύ της έντασης του σήματος και της στοιχειακής συγκέντρωσης στο αναλυόμενο δείγμα.

Μέτρηση θερμοκρασίας πλάσματος μέσω κατανομής Boltzmann

Από την ένταση των φασματικών γραμμών μπορεί να προσδιοριστεί η θερμοκρασία του πλάσματος κατά την διάρκεια καταγραφής της ακτινοβολίας.

Με την προϋπόθεση ότι υπάρχει τοπική θερμοδυναμική ισοροπία τότε η ένταση ακτινοβολίας μιας φασματικής γραμμής δίνεται από την εξίσωση (1) και επιπλέον ο λόγος έντασης δύο φασματικών γραμμών δίνεται από την εξίσωση:

$$\frac{I'}{I} = \frac{\lambda g' A'}{\lambda g A} * e^{-\frac{E'-E}{kT}} \quad (2)$$

Αν επιλέξουμε φασματικές γραμμές όπου είναι γνωστά τα μεγέθη E , λ , g και A και επιπλέον τα αντίστοιχα E' , λ' , g' και A' και μετρήσουμε τις σχετικές εντάσεις τότε μπορούμε να υπολογίσουμε την θερμοκρασία του πλάσματος T από την εξίσωση 2.

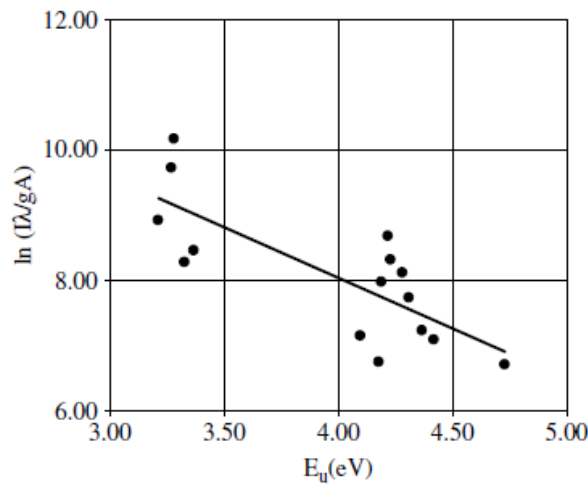
Όμως οι σχετικές εντάσεις των φασματικών γραμμών δεν είναι εύκολο να υπολογιστούν με ακρίβεια. Για να βελτιώσουμε λοιπόν την ακρίβεια του υπολογισμού της θερμοκρασίας πλάσματος χρησιμοποιούμε παραπάνω από δύο γραμμές και

πραγματοποιούμε γραφική ανάλυση. Πιο συγκεκριμένα μετασχηματίζοντας την εξίσωση 1 παίρνουμε την εξίσωση:

$$\ln\left(\frac{4\pi Z}{hcN}\right) + \ln\left(\frac{I\lambda}{gA}\right) = -\frac{E}{kT} \text{ ή}$$

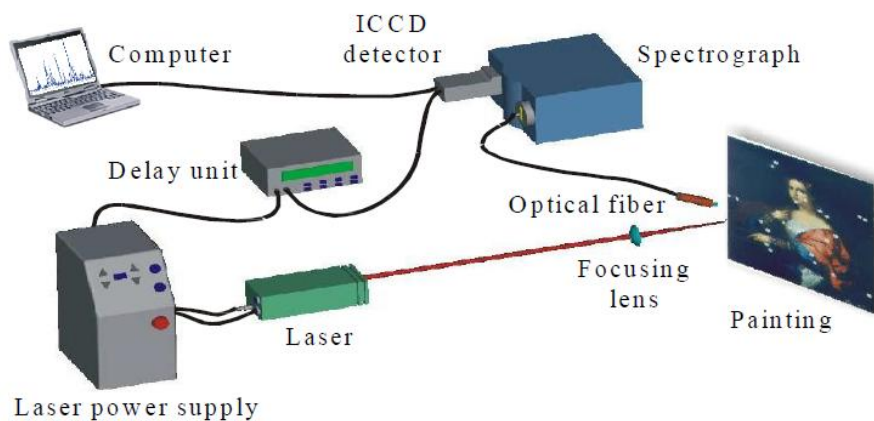
$$\ln\left(\frac{I\lambda}{gA}\right) = -\frac{E}{kT} - \ln\left(\frac{4\pi Z}{hcN}\right) \quad (3)$$

Αυτή είναι μια εξίσωση η οποία αντιστοιχεί σε ευθεία γραμμή με κλίση $-1/kT$. Έτσι λοιπόν αν γίνει η γραφική παράσταση της ποσότητας που βρίσκεται αριστερά της εξίσωσης 3 σαν συνάρτηση της ενέργειας E για κάθε κατάσταση (με την προϋπόθεση ότι υπάρχει κατανομή Boltzmann των πλυθισμών των καταστάσεων), τότε θα πρέπει να δημιουργηθεί μια ευθεία γραμμή (Εικόνα 2).



Εικόνα 2: Διάγραμμα Boltzmann που δημιουργήθηκε από φάσματα LIBS σε καθαρό σίδηρο. Από την κλίση της ευθείας προσδιορίζεται η θερμοκρασία του πλάσματος.

Τα κύρια στάδια κατά την ανάλυση LIBS περιλαμβάνουν τη δημιουργία πλάσματος κατόπιν ακτινοβολήσης του δείγματος με παλμικό λέιζερ, στη συνέχεια τη συλλογή της εκπομπής του πλάσματος και τέλος την ανάλυση-ερμηνεία των φασματικών δεδομένων. Η πειραματική διάταξη που απαιτείται για τη μέθοδο LIBS είναι αρκετά σαφής και τα βασικά στοιχεία παρουσιάζονται στην παρακάτω διαγραμματική απεικόνιση, η οποία αναπαριστά μια τυπική διάταξη LIBS (Εικόνα 3).



Εικόνα 3: Τυπική πειραματική διάταξη για τη LIBS ανάλυση

Το λέιζερ που χρησιμοποιείται συνήθως είναι τύπου Q-switched Nd:YAG με χρονική διάρκεια παλμού της τάξης μερικών ns (1 nanosecond = 10^{-9} second). Έχουν χρησιμοποιηθεί επίσης και λέιζερ διεγερμένων διμερών (excimer) (βλέπε Πίνακα 1). Το μήκος κύματος του λέιζερ είναι μια κρίσιμη παράμετρος που καθορίζει την σύζευξη της ακτινοβολίας με την επιφάνεια του δείγματος. Ένας συγκλίνων φακός κατάλληλης εστιακής απόστασης, τυπικά 50 - 500 mm, εστιάζει τη δέσμη του λέιζερ. Τυπικές τιμές της ενέργειας του παλμού του λέιζερ κυμαίνονται στην περιοχή 1-30 mJ, κάτι που μεταφράζεται σε τιμές πυκνότητας ενέργειας στην επιφάνεια του δείγματος στην περιοχή $1 - 50 \text{ J/cm}^2$. Οι τιμές αυτές ρυθμίζονται κατάλληλα είτε διαφοροποιώντας την ενέργεια του λέιζερ ανά παλμό, είτε μεταβάλλοντας την απόσταση από το φακό ως το δείγμα, γεγονός που αλλάζει το μέγεθος του κρατήρα στο δείγμα. Η ποιότητα του παλμού είναι μια εξίσου κρίσιμη παράμετρος καθώς επηρεάζει την εστίαση, κάτι το οποίο είναι σημαντικό και για την

ελαχιστοποίηση της ακτινοβολούμενης επιφάνειας στο δείγμα, και για επίτευξη καλής χωρικής ανάλυσης.

Η συλλογή της εκπεμπόμενης από το πλάσμα ακτινοβολίας πραγματοποιείται είτε χρησιμοποιώντας ένα φακό, είτε ένα σύστημα φακών, είτε απευθείας μέσω μιας οπτικής ίνας που έχει τοποθετηθεί κοντά στο πλάσμα. Το σύστημα των φακών παρέχει αποτελεσματική συλλογή του φωτός, οι οπτικές ίνες όμως προσφέρουν σημαντική ευελιξία στη διάταξη. Η φασματική ανάλυση της εκπομπής του πλάσματος επιτυγχάνεται με φασματογράφο που χρησιμοποιεί φράγμα περίθλασης και προβάλλεται στον ανιχνευτή ο οποίος καταγράφει την ένταση της ακτινοβολίας στα διάφορα μήκη κύματος.

Πίνακας 1: Τυπικές πηγές λέιζερ που χρησιμοποιούνται για την ανάλυση LIBS

Πηγή Λέιζερ	Διάρκεια Παλμού	Μήκος Κύματος
Nd:YAG ^a (O-switched)	5-20 ns	1064 nm (532 nm, 355 nm,
Nd:YAG (Q-switched, mode-20-100 ps		1064 nm (532 nm, 355 nm,
Argon fluoride excimer (ArF)	10-35 ns	193 nm
Krypton fluoride excimer (KrF)	10-35 ns	248 nm
Xenon chloride excimer (XeCl)	10-35 ns	308 nm
Titanium-Sapphire	50-250 fs	800 nm

a Neodymium: Yttrium aluminum garnet (Nd:YAG)

b 2^η, 3^η και 4^η αρμονική αντίστοιχα, που παράγεται από τη χρήση μη-γραμμικών κρυστάλλων

Στις σύγχρονες διατάξεις, η ανίχνευση βασίζεται αποκλειστικά σε συστοιχίες φωτοδιόδων ή αισθητήρες ICCD (intensified charge-coupled device). Αυτές οι συσκευές προσφέρουν υψηλή ευαισθησία με μεταβλητό βαθμό ενίσχυσης. Έχουν επίσης τη δυνατότητα ρύθμισης, με τη βοήθεια κατάλληλης γεννήτριας παλμών, του εύρους της χρονικής περιόδου παρακολούθησης της εκπομπής επιτρέποντας βέλτιστη καταγραφή του φάσματος. Χρήση μικρού ή μεσαίου μεγέθους φασματογράφων, παρέχει ικανοποιητικά φάσματα στις περισσότερες των περιπτώσεων. Γενικά υπάρχει η επιλογή καταγραφής μιας ευρείας περιοχής του φάσματος (συνήθως 100 με 400 nm) με φράγματα χαμηλής ανάλυσης, ή μια στενή φασματική περιοχή με φράγματα υψηλής ανάλυσης. Πρόσφατα έχει επιτευχθεί σημαντική τεχνολογική πρόοδος στους φασματογράφους που χρησιμοποιούν φράγματα τύπου Echelle, τα οποία συνδυάζονται με διδιάστατους ανιχνευτές CCD,

και παρέχουν ευρεία φασματική κάλυψη, παράλληλα με αρίστη ανάλυση. Τέλος, υπάρχει ένα πολύ σημαντικό θέμα που αφορά τη σωστή ερμηνεία των φασμάτων και την αξιόπιστη αναγνώριση των στοιχείων που είναι παρόντα στο δείγμα. Στην περίπτωση αυτή η χρήση κατάλληλου λογισμικού, που παρέχει πληροφορία για τις ατομικές γραμμές εκπομπής του κάθε στοιχείου, ή ακόμα και κάποια φάσματα αναφοράς, μπορεί να φανεί πολύ χρήσιμη, επιτρέποντας στον χρήστη να προσδιορίσει ποιοτικά τη σύσταση του δείγματος.

4. Πειραματική Διαδικασία

Το τμήμα αυτό της εργασίας αφορά την εξοικείωση με την πειραματική διάταξη LIBS, τα κύρια μέρη της και την λειτουργία των μηχανημάτων. Επίσης θα πραγματοποιηθεί μια σύντομη περιγραφή του παλμικού συστήματος λέιζερ. Η πειραματική διαδικασία χωρίζεται σε τρία τμήματα τα οποία είναι:

1) Καταγραφή και ανάλυση φασμάτων LIBS

Αρχικά θα πραγματοποιηθεί μια σύντομη περιγραφή της διαδικασίας καταγραφής και ανάλυσης φασμάτων από δείγματα, με στόχο τον προσδιορισμό των στοιχείων που αποτελούν το υπό ανάλυση δείγμα.

ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Τα βήματα τα οποία ακολουθούμε είναι τα εξής:

- Τοποθέτηση δείγματος και «στόχευση» στην φορητή συσκευή LIBS (LMNT II)
- Καταγραφή φάσματος LIBS
- Ανάλυση φασματικών γραμμών:
Προσδιορίζουμε το μήκος κύματος των φασματικών γραμμών και στη συνέχεια ταυτοποιούμε το αποτέλεσμα με την χρήση βάσης δεδομένων φασματικών γραμμών στοιχείων.
- Προσδιορισμός των στοιχείων που αποτελούν το δείγμα.

ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΠΡΟΣ ΑΝΑΛΥΣΗ

Δύο κατηγορίες δειγμάτων θα μελετηθούν:

- Μεταλλικά δείγματα (Cu, Mg, Al, Fe)
- Δείγματα από εναποθέσεις σε σωληνώσεων βιομηχανικών εγκαταστάσεων

(CaCO₃, BaSO₄, Fe₂O₃).

2) Καταγραφή φασμάτων LIBS ως συνάρτηση του χρόνου καθυστέρησης

Στην συνέχεια θα γίνει καταγραφή του φάσματος εκπομπής του Al για διαφορετικούς χρόνους καθυστέρησης (delay). Από τα φάσματα εκπομπής θα γίνει γραφική παράσταση της μεταβολής της έντασης εκπομπής των γραμμών του αλουμινίου στα 394.401 και 308.215 nm ως συνάρτηση των διαφορετικών χρονικών διαστημάτων καθυστέρησης.

3) Προσδιορισμός θερμοκρασίας πλάσματος

Τέλος θα γίνει καταγραφή φάσματος εκπομπής κράματος Χαλκού-Ψευδαργύρου (Cu-Zn). Από τις εντάσεις των κορυφών των γραμμών του ψευδαργύρου θα γίνει προσδιορισμός της θερμοκρασίας πλάσματος μέσω καμπύλης Boltzmann. Οι φασματικές γραμμές που θα χρησιμοποιηθούν για την δημιουργία της καμπύλης Boltzmann παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

α/α	Μήκος Κύματος λ (nm)	Πιθανότητα μετάβασης A (*10 ⁷ s ⁻¹)	Ενέργεια διεγερμένης E (eV)	Στροφορμή διεγερμένης J
1	328.2328	8.657	7.78286	1
2	330.2584	10.72	7.78327	2
3	334.5015	15.00	7.78388	3
4	468.0134	1.553	6.65496	1
5	472.2153	4.576	6.65496	1
6	481.0528	7.004	6.65496	1
7	636.2338	4.652	7.7444	2

1. R. S. Adrain, J. Watson, "Laser microspectral analysis: a review of principles and applications" *J. Phys. D: Appl. Phys.* **17**, 1915 (1984)
2. V. Majidi and M. R. Joseph, "Spectroscopic applications of laser-induced plasmas," *Crit. Rev. Anal. Chem.* **23**, 143 (1992)
3. E. Tognoni, V. Palleschi, M. Corsi, G. Cristoforetti, "Quantitative microanalysis by laser induced breakdown spectroscopy: a review of experimental approaches" *Spectrochimica acta B*, **57**, 1115, (2002)
4. P. Westlake, P. Siozos, A. Philippidis, C. Apostolaki, B. Derham, A. Terlix, V. Perdikatsis, R. Jones, D. Anglos, "Studying pigments on painted plaster in Minoan, Roman and Early Byzantine Crete. A multi-analytical technique approach" *Anal. Bioanal. Chem.* 2012 402 1413-1432.
5. P. Siozos, A. Philippidis, M. Hadjistefanou, C. Gounarakis, D. Anglos, "Chemical analysis of industrial scale deposits by combined use of correlation coefficients with emission line detection of LIBS spectra" *Spectrochimica Acta Part B* article in press.
6. D.W. Hahn, N. Omenetto, Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part I: Review of basic diagnostics and plasma particle interactions: Still-challenging issues within the analytical plasma community, (2010) *Applied Spectroscopy*, 64 (12), pp. 335A-366A.
7. D.W. Hahn, N. Omenetto, Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part II: Review of instrumental and methodological approaches to material analysis and applications to different fields (2012) *Applied Spectroscopy*, 66 (4), pp. 347-419.

α/α	Μήκος Κύματος λ (nm)	Πιθανότητα μετάβασης A (*10⁷ s⁻¹)	Ενέργεια διεγερμένης E (eV)	Στροφορμή διεγερμένης J
1	303.5777	1.057	8.11312	1
2	307.2061	1.702	8.11312	1
3	328.2328	8.657	7.78286	1
4	330.2584	10.72	7.78327	2
5	334.5015	15.00	7.78388	3
6	334.557	3.749	7.78327	2
7	468.0134	1.553	6.65496	1
8	472.2153	4.576	6.65496	1
9	481.0528	7.004	6.65496	1
10	636.2338	4.652	7.7444	2