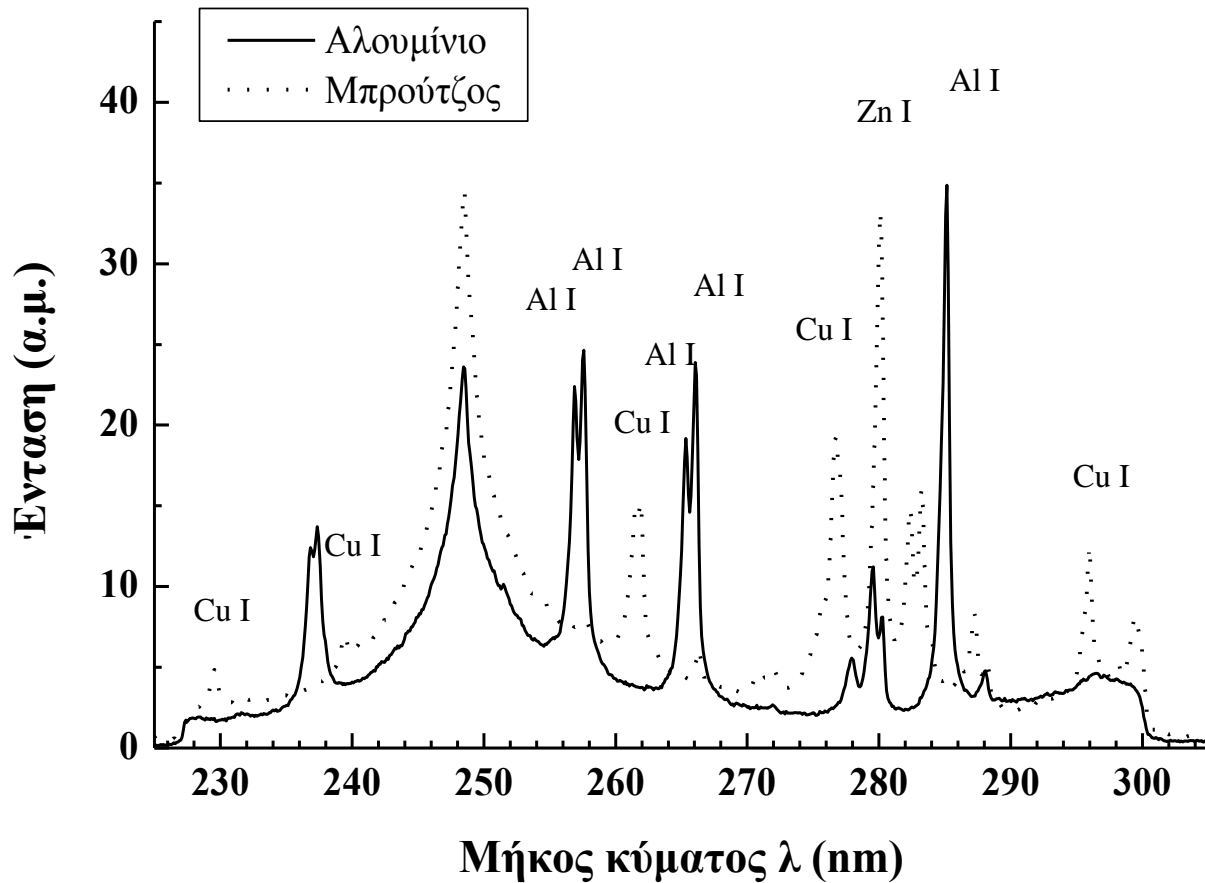


# Συστήματα LIBS

- Η τεχνική LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) είναι μια μέθοδος στοιχειακής ανάλυσης υλικών με πολύ μεγάλη ευαισθησία, που επιτρέπει την επιτόπια και σε πραγματικό χρόνο ανάλυση οποιουδήποτε υλικού χωρίς την καταστροφή του.
- Η διαδικασία είναι σχετικά απλή: μια παλμική δέσμη λέιζερ εστιάζεται στο υπό ανάλυση υλικό και η επαγόμενη μεγάλη ένταση ακτινοβολίας προκαλεί κατάρρευση του υλικού και την δημιουργία πλάσματος.
- Το δημιουργούμενο πλάσμα εκπέμπει ακτινοβολία η οποία μπορεί να δώσει πληροφορία για την ατομική σύσταση του άρα μπορεί να προσφέρει στοιχειακή ανάλυση του υπό μελέτη υλικού ποιοτικά και ποσοτικά (υπό ορισμένες συνθήκες).
- Σήμερα η τεχνική LIBS είναι ιδιαίτερα διαδεδομένη σε μία σειρά από εφαρμογές όπως έλεγχος των συστατικών των προϊόντων ή υποπροϊόντων της βιομηχανίας, έλεγχος της μόλυνσης στο περιβάλλον, έλεγχος των υλικών με στόχο την ανακύκλωση, έλεγχος της διαδικασίας συντήρησης των έργων τέχνης κλπ.



Η τεχνική LIBS προσφέρει πολλά πλεονεκτήματα όπως η δυνατότητα ανάλυσης και ελέγχου σε πραγματικό χρόνο, η μεγάλη ακρίβεια (της τάξης ppb), η απαίτηση μόνο οπτικής επαφής με το υπό ανάλυση δείγμα, η μη καταστροφή του δείγματος και η ικανότητα ανάλυσης οποιουδήποτε υλικού σε οποιαδήποτε μορφή.

# Διεργασίες σε πλάσμα

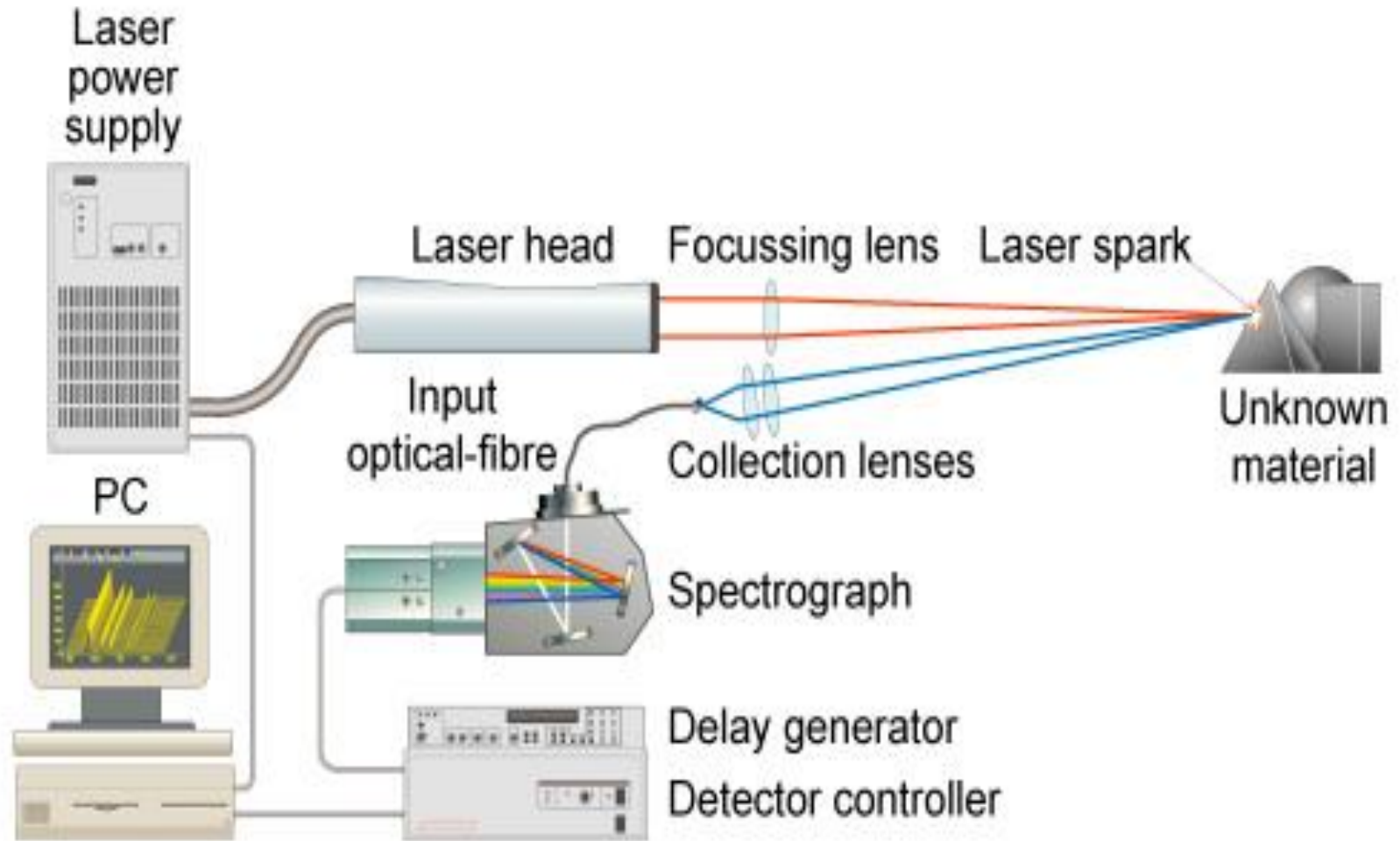
- Το πλάσμα θεωρείται η τέταρτη κατάσταση της ύλης, μετά τη στερεή, την υγρή και την αέρια κατάσταση. Με απλά λόγια, ως πλάσμα θεωρείται η ύλη που βρίσκεται σε κατάσταση μερικού ή ολικού ιονισμού (υπό μορφή αέριας φάσης συνήθως), διατηρώντας όμως συνολικά την ηλεκτρική της ουδετερότητα.
- Αντίθετα με τις αλληλεπιδράσεις ουδετέρων στοιχείων σε αέρια φάση οι οποίες είναι ασθενείς και μικρής εμβέλειας, οι δυνάμεις Coulomb ανάμεσα σε φορτισμένα σωματίδια μέσα στο πλάσμα είναι αρκετά ισχυρότερες και πολύ μεγαλύτερης εμβέλειας.
- Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, τα σωματίδια να αντιδρούν συλλογικά σε μια εξωτερική διαταραχή και το φαινόμενο αυτό μπορεί να θεωρηθεί ως το βασικό κριτήριο για τη δημιουργία πλάσματος. Αυτή η συλλογικότητα στηρίζεται στις ατομικές διεργασίες κατά τις οποίες ηλεκτρόνια, ιόντα, ουδέτερα άτομα και φωτόνια αλληλεπιδρούν με ποικίλους τρόπους, οι σημαντικότεροι των οποίων είναι οι εξής:

- **Διέγερση μέσω κρούσεων:** περιλαμβάνει κρούσεις ουδετέρων ατόμων ή ιόντων με ηλεκτρόνια. Λόγω των κρούσεων, η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων διεγείρει ενεργειακά τα άτομα ή τα ιόντα.
- **Ιονισμός μέσω κρούσεων:** περιλαμβάνει κρούσεις ουδετέρων ατόμων ή ιόντων με ηλεκτρόνια τα οποία έχουν αρκετή κινητική ενέργεια ώστε να αποσπαστεί ένα ηλεκτρόνιο από το ατομικό σύστημα. Λόγω των κρούσεων αυτών, τα ουδέτερα άτομα ιονίζονται απλά ενώ τα ιόντα μπορούν να ιονιστούν πολλαπλά.
- **Φωτοδιέγερση:** περιλαμβάνει απορρόφηση ενός ή περισσότερων φωτονίων, με αποτέλεσμα τη διέγερση του ατομικού συστήματος σε υψηλότερη ενεργειακή κατάσταση.
- **Φωτοϊονισμός:** περιλαμβάνει απορρόφηση ενός ή περισσότερων φωτονίων με αρκετή συνολικά ενέργεια ώστε να αποσπάσει ένα ηλεκτρόνιο απ' το ατομικό σύστημα, δηλαδή προκαλεί την δημιουργία ιόντος.
- **Ακτινοβολία πέδησης (Bremsstrahlung):** περιλαμβάνει "συνάντηση" ενός ελεύθερου ηλεκτρονίου κι ενός ιόντος, οπότε τα φορτία αλληλοεξουδετερώνονται και προκαλούν την εκπομπή ενός φωτονίου.
- Για κάθε μια από τις παραπάνω διεργασίες μπορεί να συμβεί και η ακριβώς αντίστροφη, με μεγαλύτερη ή μικρότερη πιθανότητα, ανάλογα με τις συνθήκες. Επομένως υπάρχει πληθώρα διαδικασιών οι οποίες μπορούν να οδηγήσουν είτε απ' ευθείας στην εκπομπή ακτινοβολίας από το πλάσμα είτε σε φθορισμό που σχετίζεται με την αποδιέγερση των διεγερμένων ατόμων, μορίων ή ιόντων.

- Απαιτείται προσοχή στην επιλογή του χρόνου συλλογής της ακτινοβολίας καθώς υπάρχουν τρία στάδια στη ζωή του πλάσματος κατά το LIBS:
- **πρώτο στάδιο:** δημιουργείται το πλάσμα μέσω ιονισμού. Η διαδικασία ιονισμού είναι διαφορετική και με διαφορετική απόδοση σε διαφορετικά υλικά. Ένα ισχυρό laser επιτρέπει γρήγορο ιονισμό σε κάθε υλικό ενώ τα δημιουργούμενα ηλεκτρόνια προκαλούν σπινθήρα που προκαλεί έντονο ακουστικό κύμα. Το στάδιο αυτό ακολουθεί το παλμό του laser (λίγες δεκάδες nsec).
- **δεύτερο στάδιο:** τα ελεύθερα ηλεκτρόνια, που δημιουργήθηκαν στο πρώτο στάδιο, αλληλεπιδρούν με τα ιόντα και σχηματίζουν διεγερμένα ουδέτερα άτομα. Η διαδικασία αυτή προκαλεί την εκπομπή συνεχούς ακτινοβολίας σε όλα τα μήκη κύματος και είναι αντίστροφη της διαδικασίας πέδησης (inverse bremsstrahlung). Το δεύτερο στάδιο διαρκεί μερικές εκατοντάδες nsec και δημιουργεί ένα πολύ μεγάλο υπόβαθρο συνεχούς ακτινοβολίας που υπερκαλύπτει κάθε άλλη εκπομπή. Μετά το στάδιο αυτό, παραμένουν διεγερμένα ιόντα και ουδέτερα άτομα τα οποία μπορούν να δώσουν εκπομπή.
- **τρίτο στάδιο:** τα διεγερμένα ιόντα και ουδέτερα άτομα επιστρέφουν στην βασική κατάσταση εκπέμποντας ακτινοβολία χαρακτηριστική για κάθε στοιχείο, η οποία αποτελείται από λεπτές φασματικές γραμμές και χρησιμοποιείται για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση του πλάσματος και επομένως και του υπό μελέτη υλικού. Το στάδιο αυτό ξεκινά μερικές εκατοντάδες nsec μετά την εφαρμογή του laser και διαρκεί μερικά msec, είναι δε το βασικό στάδιο για την λειτουργία της τεχνικής LIBS.

- Οι παράμετροι που επηρεάζουν την δημιουργία πλάσματος σε μία διάταξη LIBS είναι το μήκος κύματος και η ενέργεια της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, η χρονική εξέλιξη της εκπομπής και ο χρόνος συλλογής, η μήτρα του δείγματος, τα συνυπάρχοντα στοιχεία και η ατμόσφαιρα που περιβάλλει το δείγμα.
- Από το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας εξαρτάται ο μηχανισμός δημιουργίας του πλάσματος (υπεριώδη φωτόνια προκαλούν φωτοχημικά φαινόμενα ενώ υπέρυθρα φωτοθερμικά). Επίσης, τα φωτόνια στο ορατό προκαλούν όχι μόνο ένα συνδυασμό των παραπάνω φαινομένων αλλά και πολυφωτονικά φαινόμενα.
- Η ενέργεια της προσπίπτουσας ακτινοβολίας καθορίζει την θερμοκρασία του δημιουργούμενου πλάσματος, την πυκνότητα ηλεκτρονίων και την ποσότητα του υλικού που καταρρέει, άρα και την ένταση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας. Η επιλογή της εισερχόμενης ενέργειας πρέπει να είναι κατάλληλη ώστε να επιτυγχάνεται ισχυρή εκπομπή ακτινοβολίας και ελάχιστη καταστροφή δείγματος.
- Η επίδραση του χρόνου συλλογής έχει ήδη αναφερθεί. Βέλτιστος χρόνος συλλογής είναι μερικές εκατοντάδες nsec μετά την εφαρμογή του laser.
- Η μήτρα του δείγματος, τα συνυπάρχοντα στοιχεία και το περιβάλλον του δείγματος παίζουν σημαντικό ρόλο στην ανάλυση καθώς επηρεάζουν την ένταση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας και την διακριτική ικανότητα του συστήματος ανάλυσης (π.χ. μετατόπιση, αλληλοεπικάλυψη και διαπλάτυνση των φασματικών γραμμών).

# Πειραματική διάταξη LIBS



Η πειραματική διάταξη LIBS απαιτεί πηγή laser, σύστημα συγχρονισμού της διαδικασίας και συστήματα συλλογής, ανάλυσης, ανίχνευσης και καταγραφής της ακτινοβολίας από το δημιουργούμενο πλάσμα. Αναλυτικότερα:

### Πηγή laser:

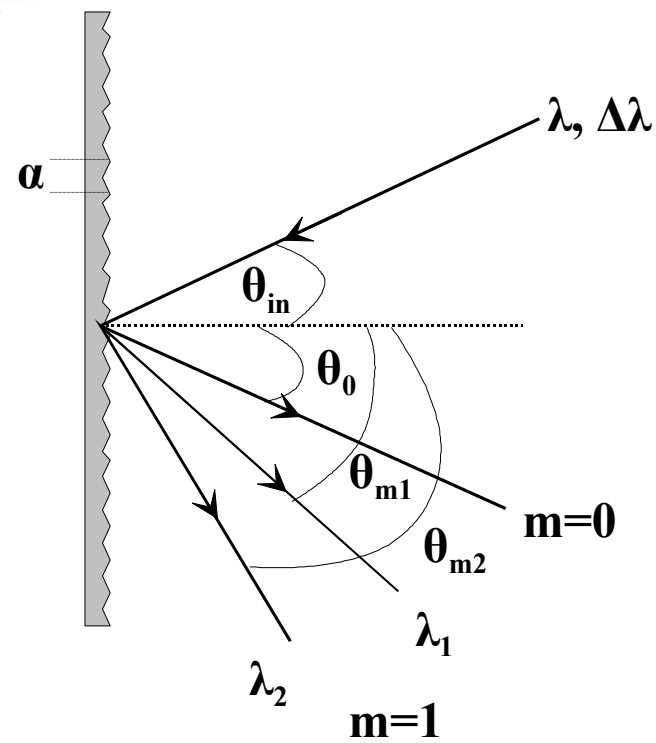
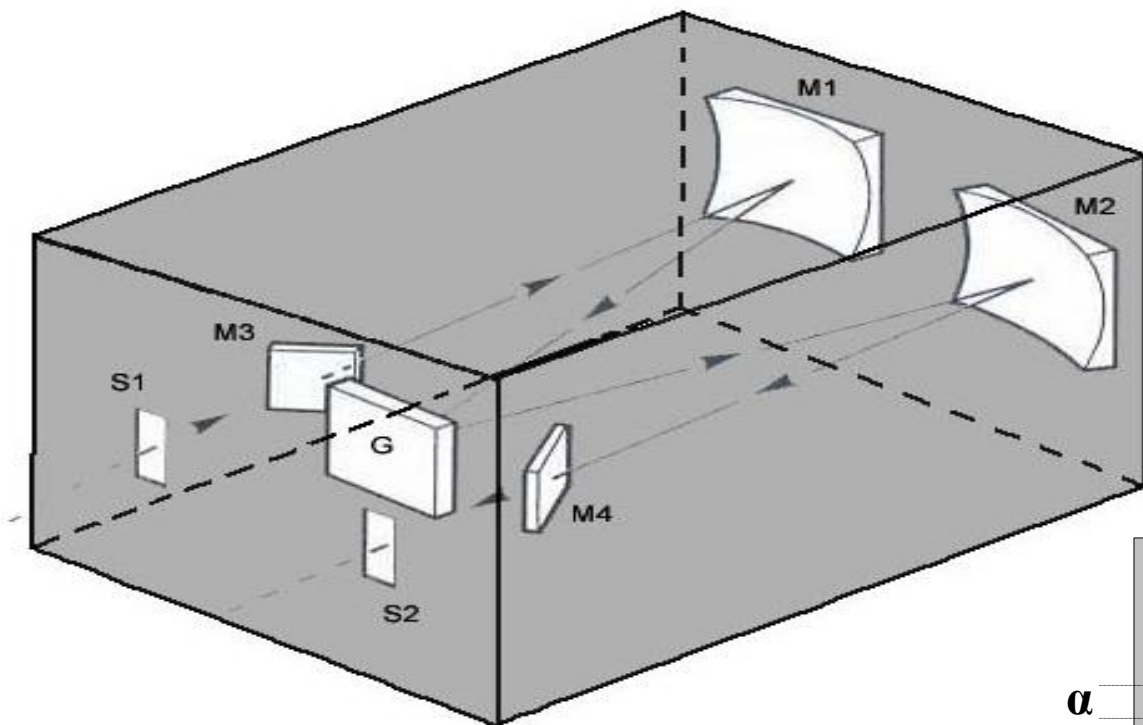
- η πηγή laser που προκαλεί τον ιονισμό και κατάρρευση του υλικού πρέπει να διαθέτει παλμική έξοδο, μεγάλη ένταση και κατάλληλο μήκος κύματος.
- Η παλμική έξοδος είναι απαιτείται για χρονισμό της διάταξης κατά την λειτουργία της, ώστε να δεδομένα να λαμβάνονται την σωστή χρονική στιγμή.
- Η μεγάλη ένταση σχετίζεται με την δημιουργία υψηλής πυκνότητας ηλεκτρονίων και μεγάλης θερμοκρασίας, απαραίτητα για την κατάρρευση του υλικού, την ανάπτυξη του πλάσματος και την εκπομπή ακτινοβολίας.
- Σε σχέση με το μήκος κύματος, έχει παρατηρηθεί ότι λόγω της μεγάλης έντασης ακτινοβολίας στην διάταξη LIBS, δεν επηρεάο ιονισμός μπορεί να πραγματοποιηθεί και πολυφωτονικά.
- Στην πράξη, συχνά χρησιμοποιείται laser Nd:YAG στην πρώτη αρμονική (1064 nm), με παλμούς 10-20 nsec, ενέργεια μερικές δεκάδες mJ και ρυθμό επανάληψης μερικά Hz. Επειδή είναι μη ορατό, συνδυάζεται με ένα laser ευθυγράμμισης (He-Ne) ώστε η δέσμη να κατευθύνεται με ακρίβεια στην υπό μελέτη περιοχή.
- Αντίστοιχα μπορεί να χρησιμοποιηθεί το Nd:YAG στην δεύτερη του αρμονική (532 nm) ή ένα laser διεγερμένου διμερούς ή ακόμα και ειδικά συστήματα laser με παλμούς πολύ μικρής χρονικής διάρκειας. Σε κάθε περίπτωση, η δέσμη laser οδηγείται εστιασμένη στο υλικό έτσι ώστε η ένταση ακτινοβολίας να είναι ισχυρή αλλά ταυτόχρονα να υπάρχει και έλεγχος με καλή χωρική διακριτική ικανότητα.

## Σύστημα συγχρονισμού της διαδικασίας.

- Όπως αναφέρθηκε νωρίτερα, οι ιδανικές συνθήκες για συλλογή και επεξεργασία της εκπεμπόμενης από το πλάσμα ακτινοβολίας είναι μερικές εκατοντάδες nsec μετά την εφαρμογή του laser στο υλικό.
- Ταυτόχρονα, στην περιοχή συλλογής της ακτινοβολίας υπάρχει έντονη διάχυτη ακτινοβολία από το laser διέγερσης η οποία πρέπει να αποκοπεί.
- Επομένως είναι απαραίτητο, αφενός η συλλογή ακτινοβολίας από το πλάσμα να γίνει με κάποια χρονική καθυστέρηση σε σχέση με την εφαρμογή του laser και αφετέρου η συλλογή να πραγματοποιηθεί μέσα σε συγκεκριμένο χρονικό παράθυρο.
- Η διαδικασία αυτή επιτυγχάνεται με μία συσκευή delay generator, η οποία καθορίζει την χρονική καθυστέρηση καθώς και το χρονικό παράθυρο λειτουργίας του ανιχνευτή και πρέπει να έχει χρονικές δυνατότητες της τάξης nsec.

## Σύστημα συλλογής της ακτινοβολίας που εκπέμπεται από πλάσμα.

- Για την συλλογή της εκπεμπόμενης από το πλάσμα ακτινοβολίας χρησιμοποιείται συνήθως μία οπτική ίνα μεγάλης σχετικά διαμέτρου (της τάξης mm) έτσι ώστε το αριθμητικό άνοιγμα της (γωνία κώνου συλλογής φωτός) να είναι αρκετά μεγάλο, συνθήκη απαραίτητη για την συλλογή ικανοποιητικού αριθμού φωτονίων.
- Η χρήση οπτικής ίνας επιτρέπει την απ' ευθείας παρατήρηση του πλάσματος με αποτέλεσμα αφενός την σωστή παρατήρηση όλων των περιοχών του και αφετέρου ένα ισχυρό σήμα στον ανιχνευτή.
- Η οπτική ίνα πρέπει να διαθέτει σχεδόν σταθερή διαπερατότητα σαν συνάρτηση του μήκους κύματος για μεγάλη περιοχή του φάσματος, συνθήκη που ικανοποιείται από τον χαλαζία (200-1900 nm).
- Αν δεν υπάρχει οπτική ίνα διαθέσιμη, πρέπει να χρησιμοποιείται κατάλληλο οπτικό σύστημα συλλογής έτσι ώστε να υπάρχει απεικόνιση της περιοχής πλάσματος στην είσοδο της διάταξης φασματικής ανάλυσης της ακτινοβολίας.

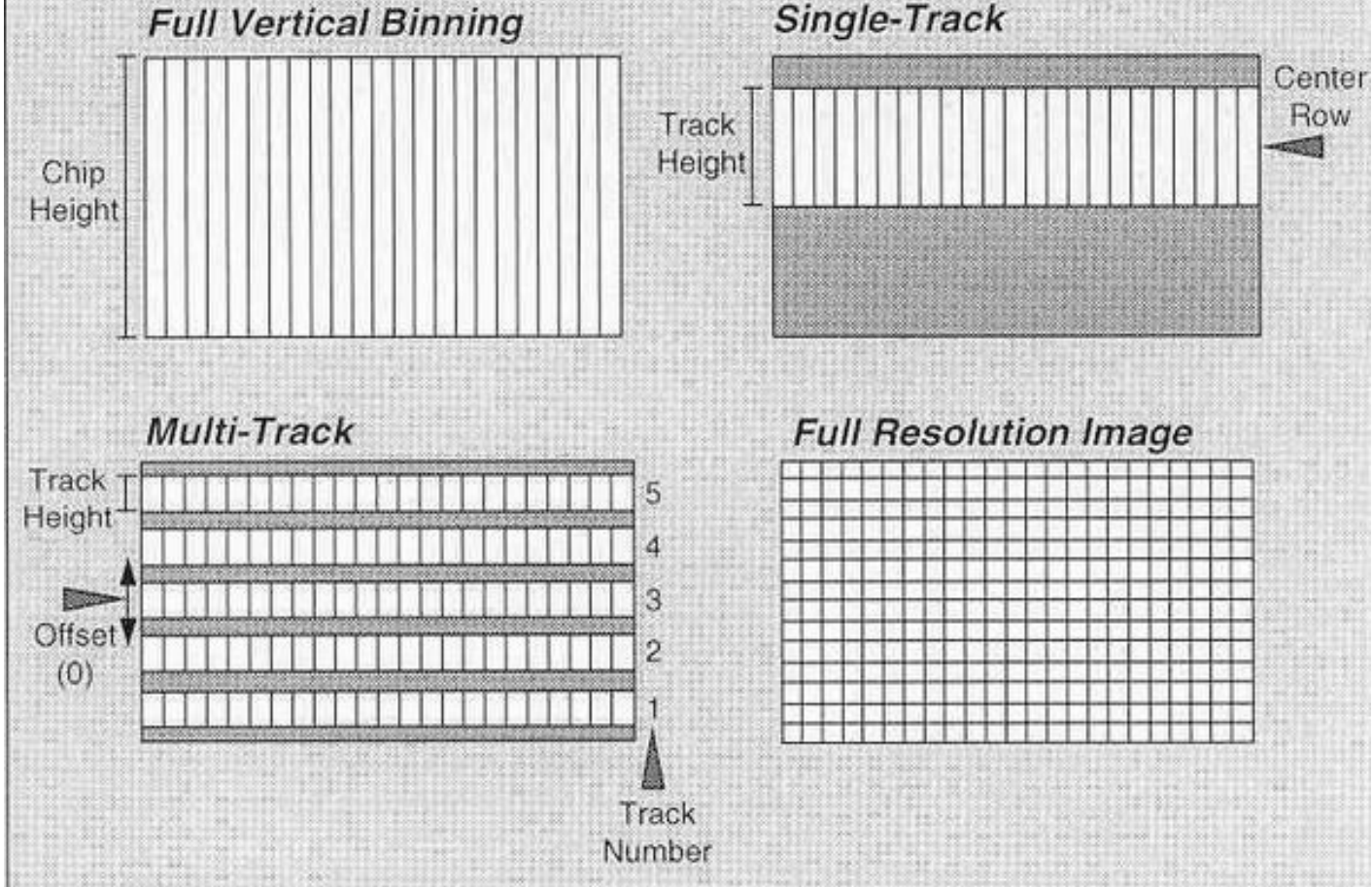


- Για την φασματική ανάλυση της ακτινοβολίας χρησιμοποιείται κατάλληλος φασματογράφος, στην είσοδο του οποίου προσαρμόζεται η οπτική ίνα.
- Η ακτινοβολία οδηγείται από τη σχισμή εισόδου  $S_1$  μέσω σφαιρικού καθρέφτη  $K_1$  σε οπτικό φράγμα  $G$ , όπου αναλύεται φασματικά. Η αναλυμένη φασματικά ακτινοβολία εστιάζεται στη σχισμή εξόδου  $S_2$  με σφαιρικό καθρέφτη  $K_2$ .
- Το οπτικό φράγμα αποτελείται από  $N$  χαραγές ανά mm (η απόσταση των χαραγών είναι  $a=1/N$ ) και διαχωρίζει τις φασματικές γραμμές σε διάφορα μήκη κύματος (φασματική ανάλυση της ακτινοβολίας). Η λειτουργία του βασίζεται στο φαινόμενο της περίθλασης των γειτονικών μηκών κύματος.
- Έστω ότι σε οπτικό φράγμα με απόσταση χαραγών  $a$  προσπίπτει ακτινοβολία φασματικού πλάτους  $\Delta\lambda$  υπό γωνία  $\theta_{in}$ . Η γωνία ανάκλασης-περίθλασης  $\theta_m$  ακτινοβολίας με μήκος κύματος  $\lambda$  θα περιγράφεται από την εξίσωση  $m\lambda = a(\sin\theta_m - \sin\theta_{in})$ , όπου  $m$  είναι η τάξη περίθλασης, με  $m=0$  την γνωστή ανάκλαση, οπότε  $\theta_0 = \theta_{in}$ .
- Βλέπουμε ότι για πρώτης τάξης περίθλαση, διαφορετικά μήκη κύματος θα περιθλώνται σε διαφορετική γωνία  $\theta_m$ .
- Έτσι, η προσπίπτουσα στο οπτικό φράγμα ακτινοβολία αναλύεται φασματικά. Δηλαδή, αν η εισερχόμενη έχει δύο μήκη κύματος  $\lambda_1$  και  $\lambda_2$ , μετά την πρώτης τάξης περίθλαση αυτά θα έχουν διαχωριστεί.

- Πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή στην σωστή λειτουργία του φασματογράφου.
- Το εισερχόμενο φως πρέπει να εστιάζεται κατάλληλα στην σχισμή εισόδου ώστε να καλύπτει όσο το δυνατό μεγαλύτερη επιφάνεια του οπτικού φράγματος.
- Η σχισμή εισόδου  $S_1$  καθορίζει την ποσότητα του φωτός που θα αναλυθεί. Μικρή σχισμή εισόδου βελτιώνει την ανάλυση στα επιμέρους μήκη κύματος, όμως επηρεάζει την ένταση του σήματος. Επομένως, πρέπει να επιλέγει κατάλληλο πλάτος σχισμής εισόδου το οποίο θα αξιοποιεί την διακριτική ικανότητα του φασματογράφου αλλά και θα εξασφαλίζει την παρουσία των ασθενικών φασματικών γραμμών.
- Πολύ σημαντική είναι και επιλογή του οπτικού φράγματος, όπου η διακριτική ικανότητα είναι ανάλογη του αριθμού των γραμμών ανά mm., άρα, πρέπει να χρησιμοποιείται πυκνό οπτικό φράγμα. Όμως, το μέρος του φάσματος που οδηγείται στον ανιχνευτή μέσω της σχισμής εξόδου είναι αντιστρόφως ανάλογο του αριθμού των γραμμών ανά mm. Επομένως πυκνό οπτικό φράγμα δίνει μεγάλη διακριτική ικανότητα, όμως απαιτείται η λήψη μεγάλου αριθμού φασμάτων για να καλυφθεί όλη η ορατή περιοχή.
- Επομένως, η επιλογή του κατάλληλου οπτικού φράγματος πρέπει να γίνεται έτσι ώστε να υπάρχει συνδυασμός καλής διακριτικής ικανότητας και μεγάλης φασματικής περιοχής στον ανιχνευτή. Συνήθως χρησιμοποιούνται οπτικά φράγματα με 400-2400 γραμμές ανά mm.
- Τέλος, πρέπει να δίνεται μεγάλη προσοχή στο στρώμα επικάλυψης των χαραγών έτσι ώστε η υπάρχει μέγιστη ένταση περίθλασης στην περιοχή μηκών κύματος που ενδιαφέρουν.

- Για την σωστή καταγραφή όλου (ή μεγάλου μέρους) του αναλυμένου φάσματος της εκπεμπόμενης από το πλάσμα ακτινοβολίας, είναι απαραίτητη η χρήση όχι σημειακού ανιχνευτή αλλά συστοιχίας ανιχνευτών.
- Σε διάταξη LIBS συνήθως χρησιμοποιείται διδιάστατη συστοιχία ανιχνευτών τύπου ICCD κάμερα (Intensified Charged Coupled Device), με τουλάχιστον 1024X256 pixels και ανάλυση της τάξης 0.1 nm/pixel ή και καλύτερη.
- Ένα σύστημα ICCD είναι βασισμένο σε ένα απλό ανιχνευτή CCD δύο διαστάσεων, που λειτουργεί με διαφορετικούς τρόπους ανάγνωσης των φωτοδιδώδων.
- Κατά την ανάγνωση ολόκληρης της επιφάνειας, ο ανιχνευτής ICCD λειτουργεί σαν απλή κάμερα και δίνει μία διδιάστατη φωτογραφία του φωτός που προσπίπτει σε αυτόν. Η ανάγνωση κατά στήλες δίνει μία μονοδιάστατη εικόνα σε 1024 σημεία. Τέλος, η ανάγνωση κατά ίχνος (ή κατά ίχνη) δίνει την δυνατότητα επιλογής της περιοχής του ανιχνευτή που θα λειτουργήσει με αποτέλεσμα την δυνατότητα λήψης πολλών φασμάτων ταυτόχρονα.
- Σχετικά με συγχρονισμό του ανιχνευτή με το υπόλοιπο σύστημα, χρειάζεται δυνατότητα εσωτερικού (συνεχείς πηγές) ή εξωτερικού σκανδαλισμού (παλμικές πηγές). Στον εσωτερικό σκανδαλισμό, το σύστημα ICCD καθορίζει μόνο του το πότε πραγματικά αρχίζει η «ανάγνωση» των στοιχείων. Στον εξωτερικό σκανδαλισμό, ο χρονισμός της διαδικασίας καθορίζεται από εξωτερική συσκευή η οποία θέτει σε λειτουργία τον μηχανισμό ανάγνωσης των στοιχείων και την αποθήκευση των δεδομένων.

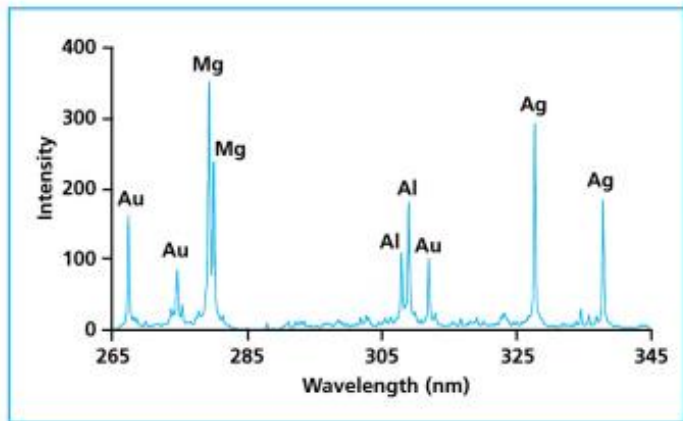
# Binning Patterns



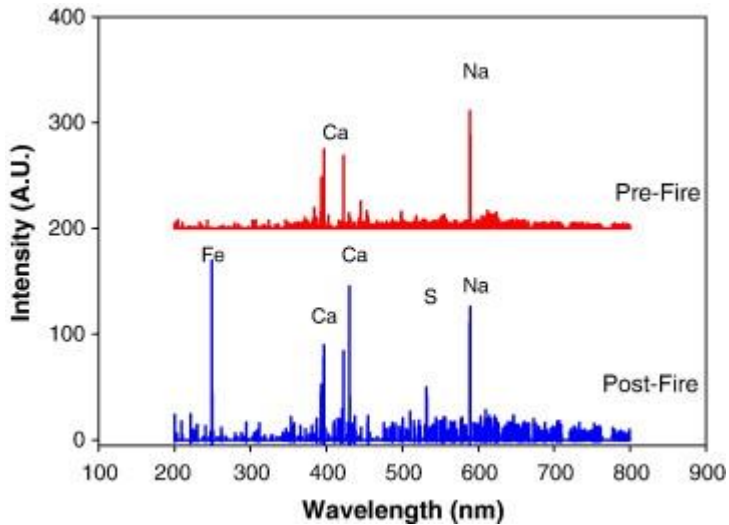
Τρόποι ανάγνωσης των φωτοδιόδων: (α) ανάγνωση ολόκληρης της επιφάνειας κατά στήλες, (β) ανάγνωση μονού ίχνους pixels σε μία σειρά, (γ) ανάγνωση πολλών ιχνών pixels σε διαφορετικές σειρές, (δ) ανάγνωση ολόκληρης της επιφάνειας κατά εικονοστοιχεία.

## Η τεχνική LIBS έχει εφαρμοστεί στις παρακάτω δραστηριότητες:

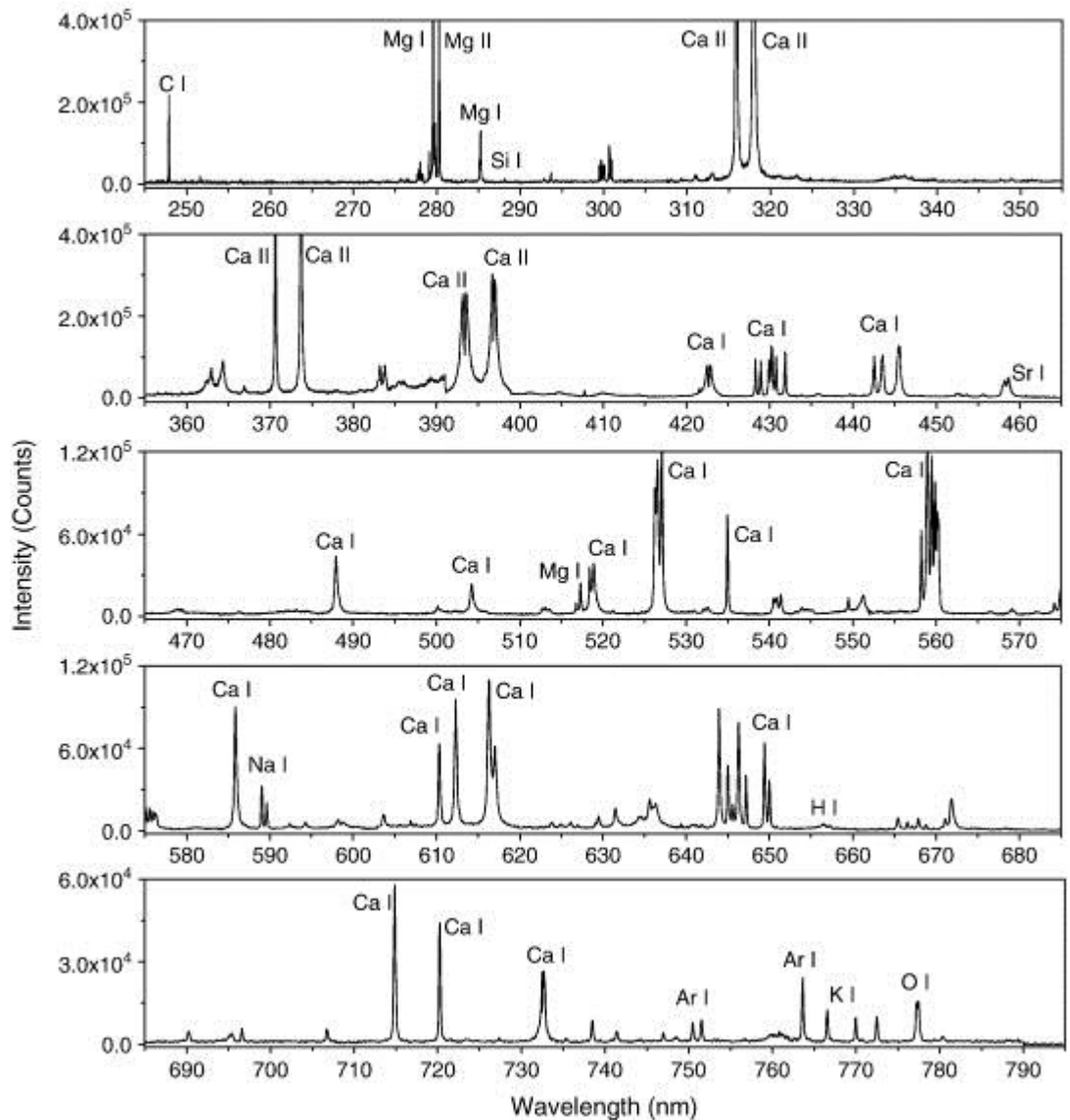
- Ανίχνευση και στοιχειακή ανάλυση επικίνδυνων υλικών (υλικά σε υψηλές θερμοκρασίες, ραδιενεργά υλικά, τοξικά υλικά κλπ.).
- **Ανάλυση σε βιολογικούς ιστούς με στόχο την καταγραφή της ποσοστιαίας περιεκτικότητας τους σε βαρέα μέταλλα και άλλες επικίνδυνα στοιχεία.**
- Ανάλυση της σύστασης των συστατικών στοιχείων του χάλυβα σε χώρους δύσκολης και επικίνδυνης προσέγγισης για τον άνθρωπο (π.χ. σε συσκευές πίεσης πυρηνικών αντιδραστήρων κ.α.).
- **Ταυτοποίηση απόβλητων υλικών κατά την διάρκεια ανακύκλωσης.**
- Προσδιορισμός των κρίσιμων συστατικών μετάλλων κατά την διάρκεια της κατασκευής τους.
- **Στοιχειακή ανάλυση των μετάλλων και των κραμάτων σε υγρή κατάσταση για τον έλεγχο της διεργασίας (σε στοιχεία όπως άνθρακα, πυρίτιο, φώσφορο κ.α).**
- Στοιχειακή ανάλυσης του γυαλιού σε υγρή μορφή για τον έλεγχο της διεργασίας
- **Ταυτοποίηση υλικών που βρίσκονται στα νερά, όπως μέταλλα, κράματα, κεραμικά, ανόργανες ουσίες, ραδιενεργά υλικά κλπ.**
- Ταυτοποίηση πλαστικών με στόχο την ανακύκλωση τους
- **Έλεγχος της διεργασίας καθαρισμού έργων τέχνης**
- Έλεγχος της μόλυνσης στο περιβάλλον.
- **Στοιχειακή ανάλυση αντικειμένων σύνθετης μορφής.**
- Δυνατότητα στοιχειακής ανάλυσης σε συνάρτηση με το βάθος σε πρωτότυπα υλικά ή επιστρώσεις επιφανειών, όπως: γαλβανισμένος χάλυβας, πλαστική επίστρωση, βαρέα μέταλλα σε χρώμα κλπ.



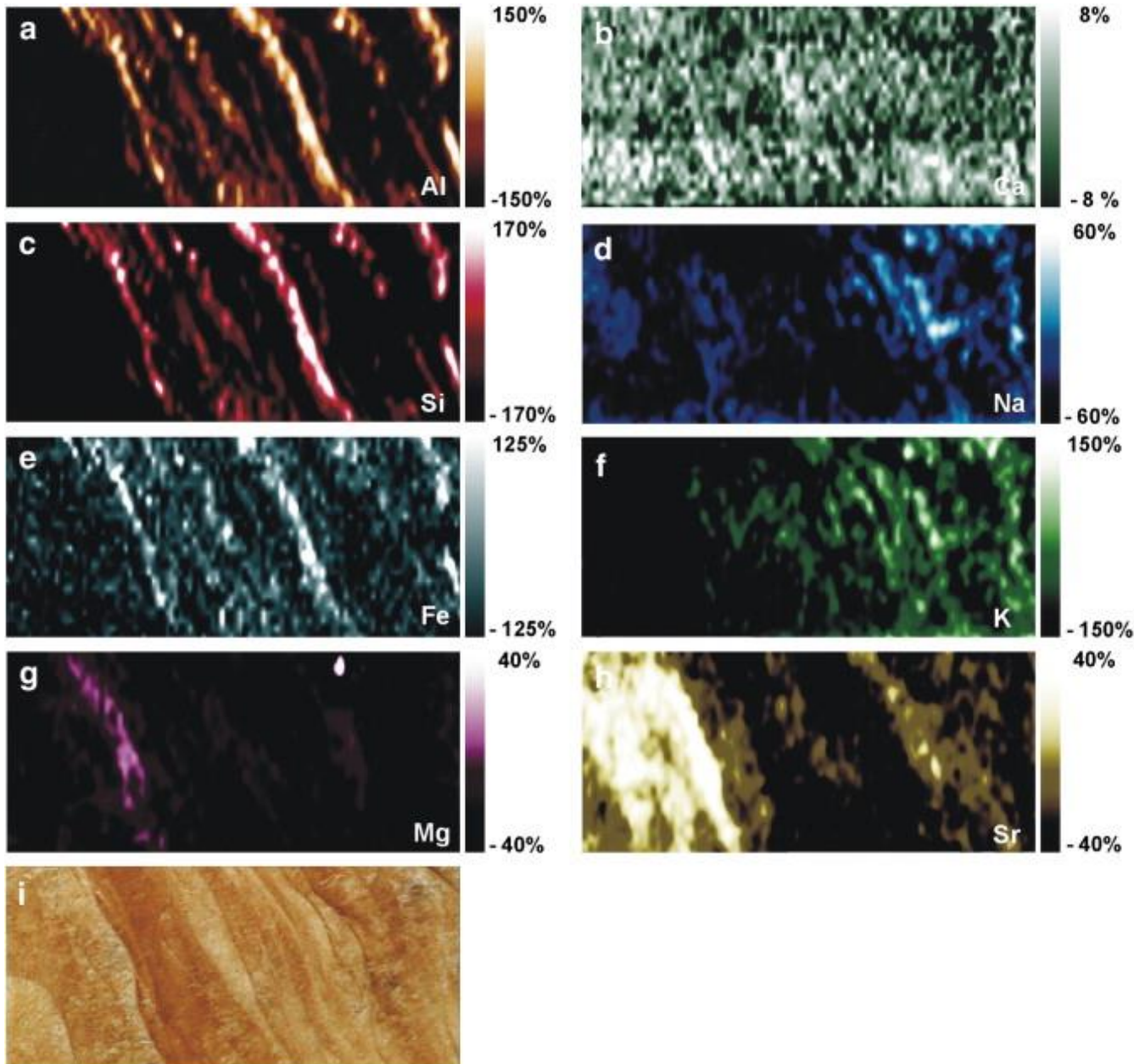
## Ανάλυση ψήγματος χρυσού



Ανάλυση φλοιού ξύλου πριν και μετά από φωτιά



Ανάλυση σταλακτιτών με στόχο την διερεύνηση των αλλαγών στο κλίμα

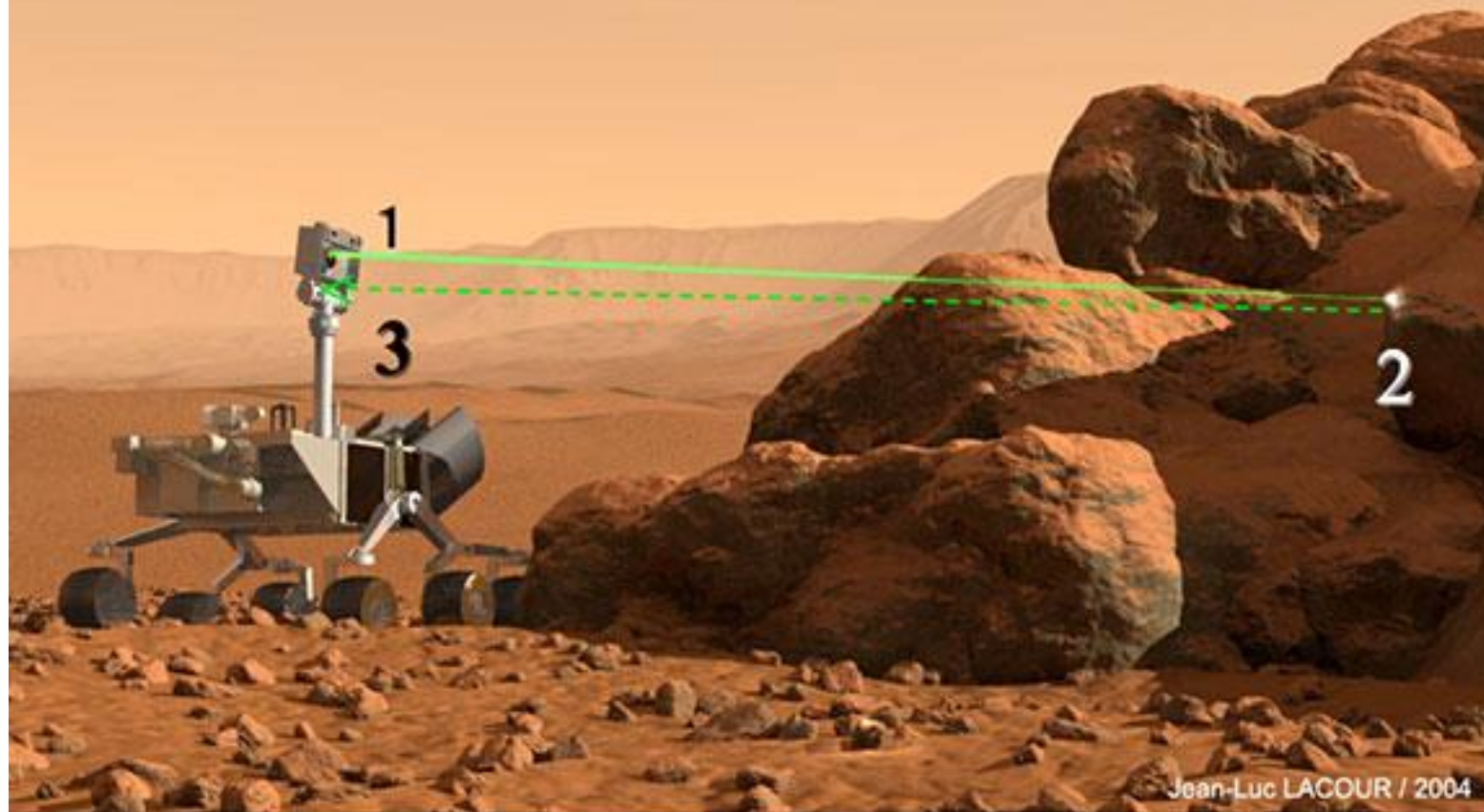


Χαρτογράφηση  
σταλακτιτών σε  
σχέση με την  
παρουσία  
διαφόρων  
χημικών  
στοιχείων

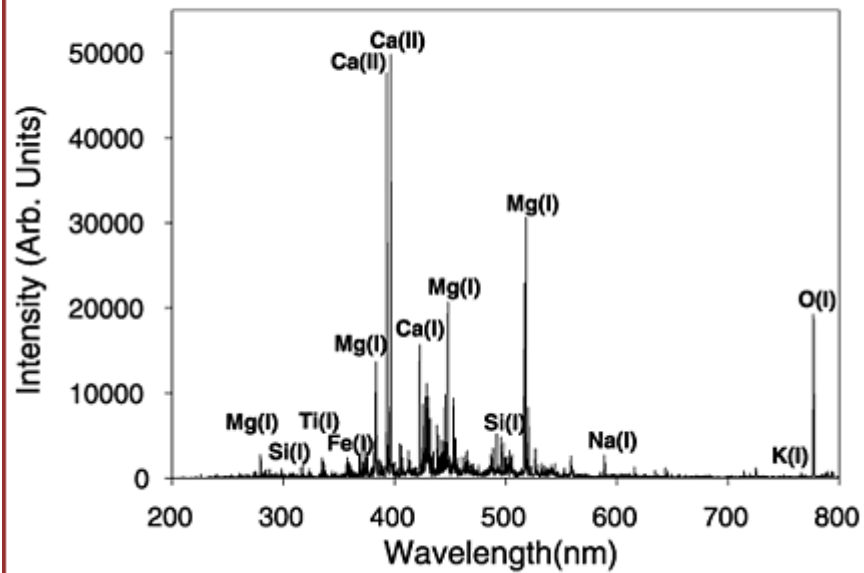
## Γραμμές εκπομπής LIBS για διάφορα στοιχεία.

Στοιχείο	Μήκος κύματος (nm)	Στοιχείο	Μήκος κύματος (nm)
Fe	248.33, 389.56, 440.58,	Si	288.16, 390.55
Mn	293.31, 403.45	C	193.09, 247.86
Zn	468.0	Ti	351.09, 498.17
Cr	283.6, 359.35, 425.44	Cl	725.7
Pb	220.4, 405.78	Al	281.6, 305.71, 396.15
Cu	213.6, 324.75, 427.51	Ni	231.6, 377.6
Mg	285.21, 518.36	P	178.28, 253.3

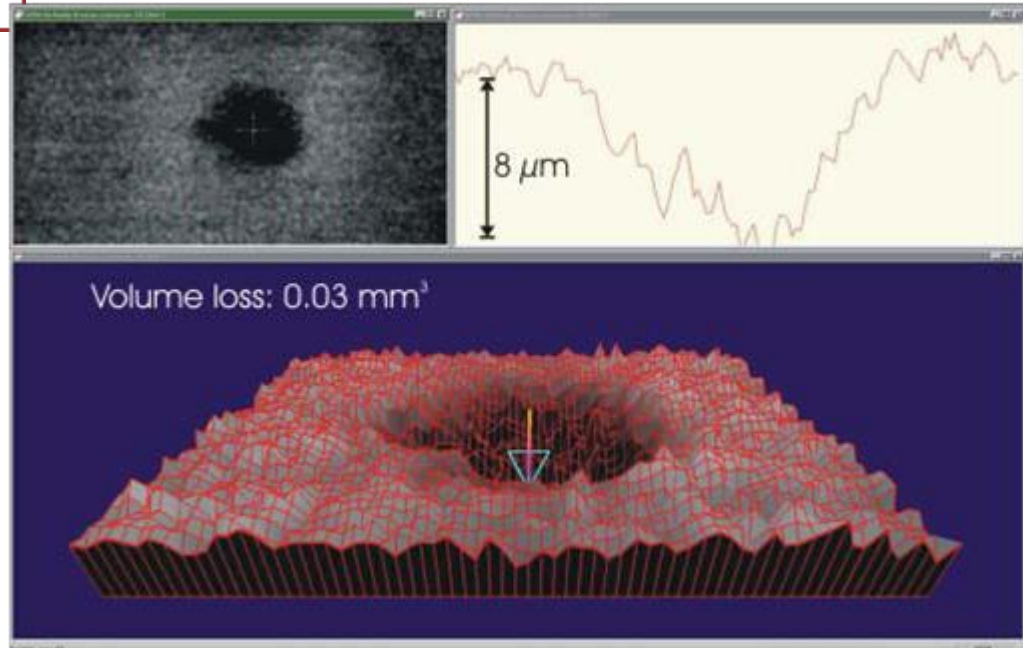
# How does ChemCam work?

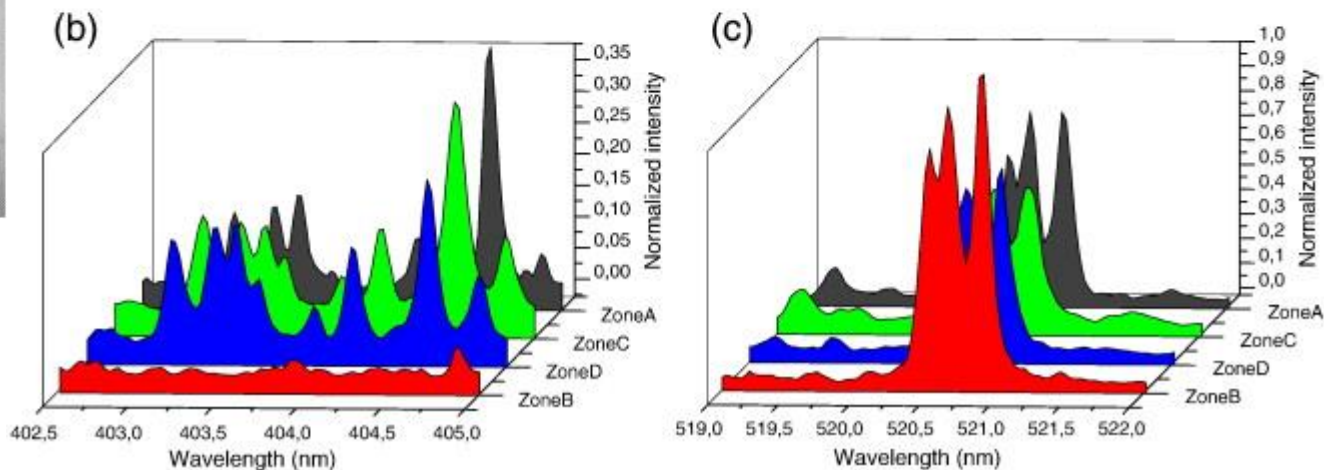
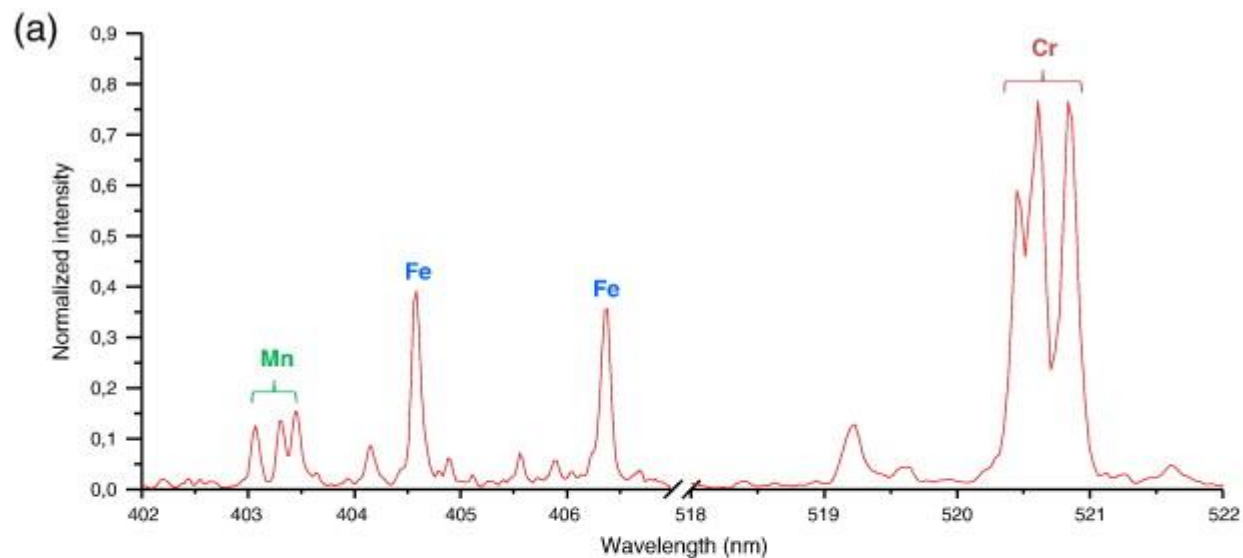
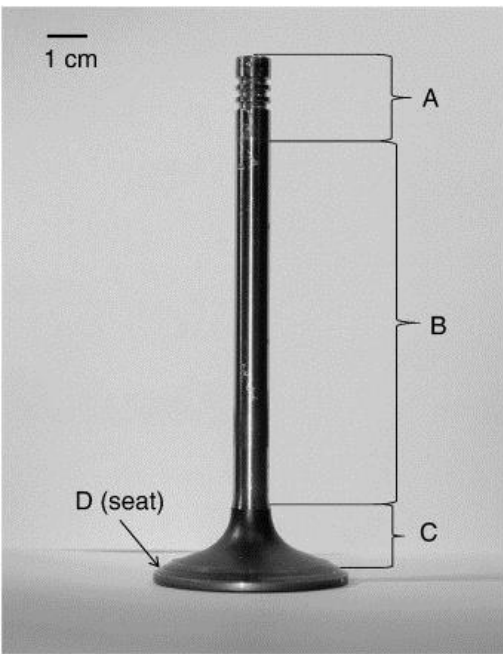


A typical LIBS spectrum for an analysis spot on Martian meteorite DaG 476

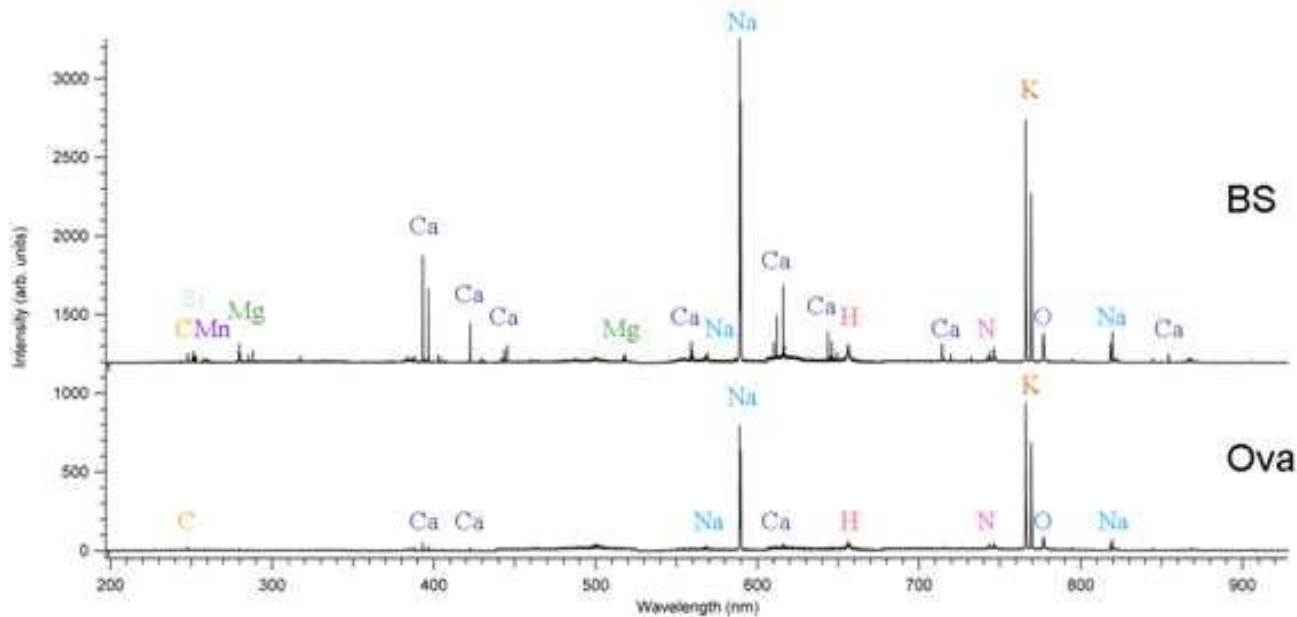


(From Thompson *et al*, 2006, *JGR*, v. 111, Fig. 4.)

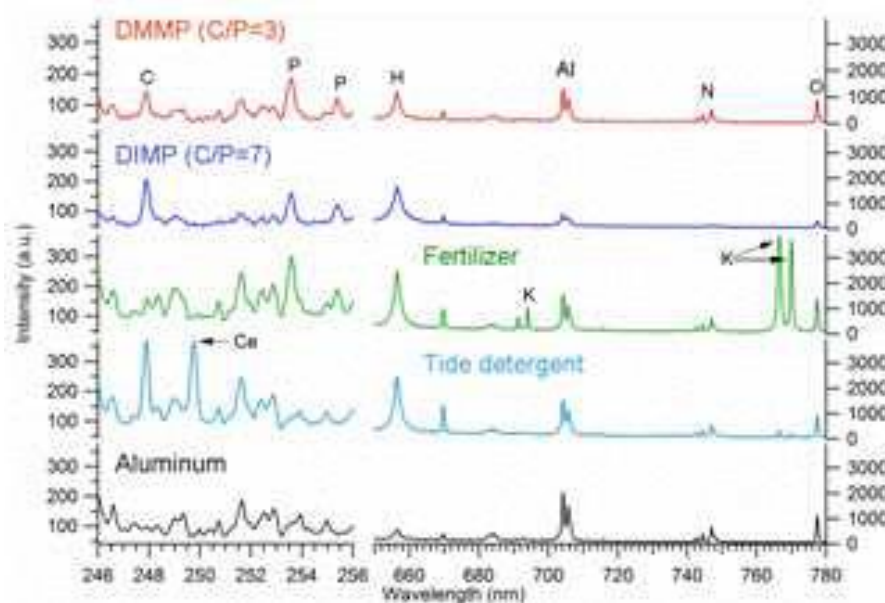




Στοιχειακή ανάλυση διαφόρων περιοχών τμήματος βαλβίδας

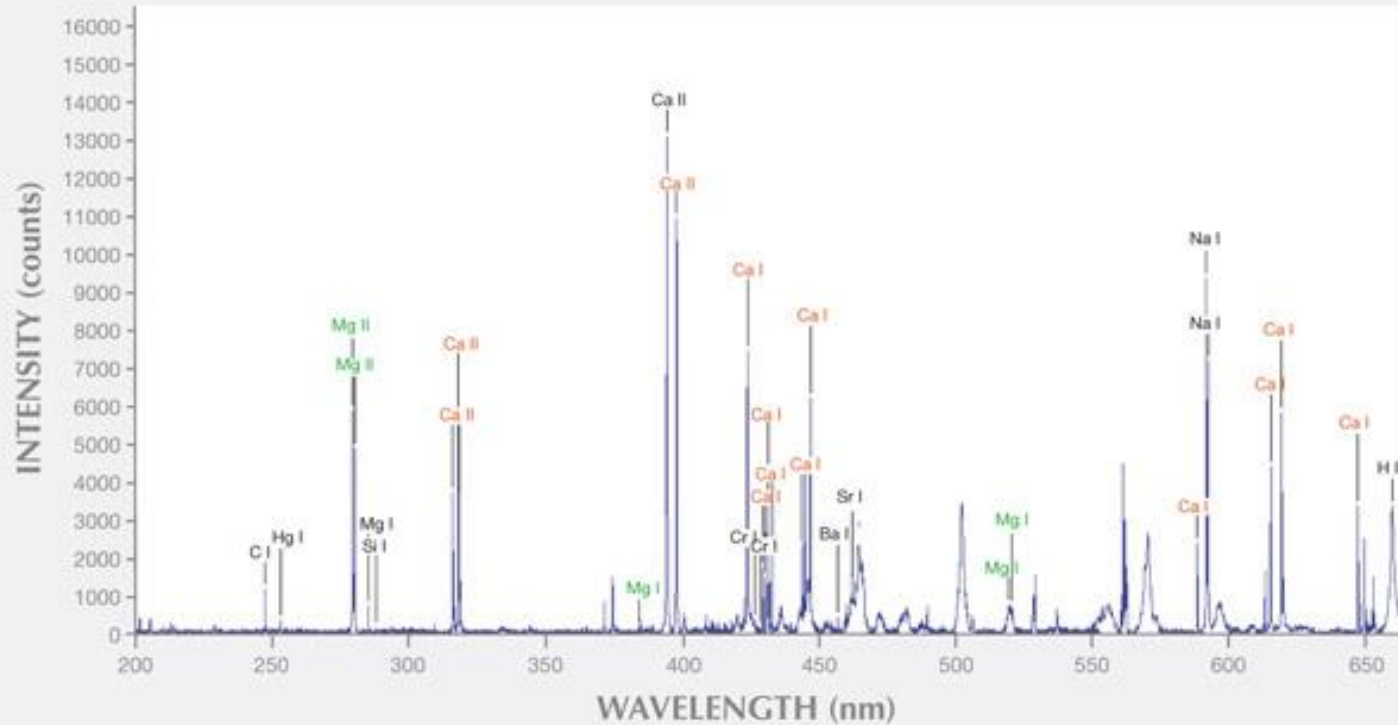


Biological warfare:  
 Anthrax surrogate  
 Bacillus subtilis (top)  
 and the ricin  
 surrogate ovalbumin  
 (bottom)



Chemical Warfare Agents:  
 Nerve agent simulants  
 (dimethyl methyl  
 phosphonate DMMP,  
 $C_3H_9O_3P$  and diisopropyl  
 methyl phosphonate DIMP,  
 $C_7H_{17}O_3P$ ) and interferents  
 (plant food fertilizer and  
 liquid detergent)

## LIBS SPECTRUM



LIBS spectrum of modern elephant ivory (200–650 nm) shows the elements Ca, Hg, Cr, Na, Mg, Si, Sr, and Ba. Due to space limitations, we cannot enlarge the spectrum to label every detected element.

## **Εφαρμογές LIBS σε διάγνωση**

- **Αναγνώριση των πλαστικών με σκοπό τον διαχωρισμό και την ανακύκλωση τους (BRITE-BRPR-CT98-0783, BRITE-EURAM BE 7717)**
- **Προσδιορισμός σε πραγματικό χρόνο της περιεκτικότητας σε Zn, Pb, K του καπνού στις καμινάδες των υψικαμίνων (BRITE-EURAM III BE-96-3804,)**
- **Προσδιορισμός σε πραγματικό χρόνο της περιεκτικότητας σε Ni στη σκουριά που επιπλέει στην υψικάμινο σιδηροβιομηχανιών (ECSC-99: 7120 PR 128)**
- **Προσδιορισμός της περιεκτικότητας σε βαρέα μέταλλα δειγμάτων από το περιβάλλον (ΠΕΠ Κρήτης 1996)**

## Δείγματα πλαστικών από εταιρεία Gaiker

<b>Πολυμερές</b>	<b>Χημική τύπος</b>	<b>Χρωματισμός</b>
<b>PVC</b>	$(-\text{CHCl}-\text{CH}_2-)_n$	Άχρωμο
		Άσπρο
		Κόκκινο
		Μπλε
<b>LDPE</b>	$(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$	Άχρωμο
		Κίτρινο
		Κόκκινο
		Μπλε
<b>HDPE</b>	$(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$	Άχρωμο
		Καφέ
		Κίτρινο
		Μπλε
<b>PET</b>	$(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-)_n$	Άχρωμο
<b>PP</b>	$(-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-)_n$	Άχρωμο
		Πράσινο
		Κόκκινο
		Μπλε

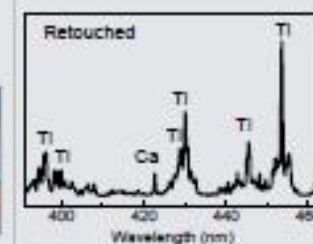
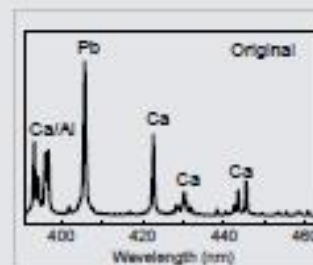




## Identifying pigments

LIBS analysis enables discrimination between original and retouched areas of the painting, based on the different pigments identified (original: lead white; retouched: titanium white).

These findings suggest that the restoration was performed in the 20th century as titanium white became commercially available only after 1920.



## Analyzing archaeological metals

A rivet from the island of Pseira, Crete, used to hold the blade within the wooden handle of a Minoan dagger was analyzed by LIBS.

On the flat site of the rivet, silver was detected, suggesting that silver coating technology was available at this location since 16 century BC.

