

# Μεταπτυχιακή Εργασία

Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών  
«Προηγμένα Συστήματα Παραγωγής, Αυτοματισμού και Ρομποτικής»

*Θέμα: «Ανάπτυξη αυτοματοποιημένης διάταξης και λογισμικού για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης μετάλλων Ca, Ba, Fe και Cu σε υγρά με την τεχνική LIBS».*

Κορομηλά Νικολέτα

Ηράκλειο

**Περιεχόμενα**

«Development of an automated device and software for determining the concentration of metal Ca, Ba, Fe and Cu in a liquid by the technique LIBS»..... 6

«Ανάπτυξη αυτοματοποιημένης διάταξης και λογισμικού για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης μετάλλων Ca, Ba, Fe και Cu σε υγρά με την τεχνική LIBS». .... 7

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ ..... 8

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1..... 9

ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΕΧΝΙΚΗΣ LIBS..... 9

    1.1 Φασματοσκοπία Πλάσματος Επαγόμενου από Λέιζερ (LIBS)..... 10

    1.2 Ιστορική Αναδρομή του LIBS ..... 11

    1.3 Βασικές αρχές της τεχνικής LIBS ..... 12

    1.4 Σχηματισμός πλάσματος επαγόμενου από λέιζερ..... 13

    1.5 Χαρακτηριστικά της τεχνικής LIBS..... 14

    1.6 Στόχος της εργασίας ..... 14

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ..... 16

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ/ΕΛΕΓΧΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ ..... 16

    Διάταξη μέτρησης ..... 17

    2.1 Βασικά τμήματα διάταξης LIBS ..... 17

        2.1.1 Λέιζερ NdYAG κρυστάλλου ..... 19

        2.1.2 Οπτικά ..... 20

        2.1.3 Φωτοδίοδος ..... 20

        2.1.4 Οπτική ίνα..... 21

        2.1.5 Φασματογράφος ..... 22

        2.1.6 Data Acquisition Device National Instruments USB-6009..... 23

        2.1.7 Υπολογιστής και Λογισμικό ..... 24

        2.1.8 Stepper motor ..... 24

    2.2 Έλεγχος διάταξης και διαδικασία λήψης μέτρησης..... 24

        Έλεγχος διάταξης..... 25

        Έλεγχος πειραματικής μέτρησης..... 25

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ..... 27

ΛΟΓΙΣΜΙΚΟ/ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΙΣΜΟΣ ..... 27

    Λογισμικό ..... 28

        Labview..... 28

<i>Avasoft 7.7</i> .....	29
<i>Matlab</i> .....	30
<i>Origin 8.5</i> .....	30
Προγραμματισμός -Αποτελέσματα.....	31
<i>Στοιχείο Ca</i> .....	35
<i>Στοιχείο Fe</i> .....	37
<i>Στοιχείο Cu</i> .....	38
<i>Στοιχείο Ba</i> .....	40
Σύγκριση Μεθόδων.....	42
Ανάλυση λογισμικού Labview .....	42
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 .....	49
Η ΤΕΧΝΙΚΗ LIBS ΣΤΗΝ ΑΝΑΛΥΣΗ ΥΓΡΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ .....	49
Καμπύλες βαθμονόμησης.....	50
<i>Καμπύλη βαθμονόμησης Ca</i> .....	50
<i>Καμπύλη βαθμονόμησης Fe</i> .....	51
<i>Καμπύλη βαθμονόμησης Cu</i> .....	52
<i>Καμπύλη βαθμονόμησης Ba</i> .....	52
Μέθοδος διάλυσης – Σύγκριση με τη μέθοδο LIBS .....	53
Διαδικασία διάλυσης με τη μέθοδο της μάζας.....	53
Επαναληψιμότητα.....	56
<i>Στοιχείο Ca</i> .....	56
<i>Στοιχείο Fe</i> .....	57
<i>Στοιχείο Cu</i> .....	58
<i>Στοιχείο Ba</i> .....	58
Σχόλια-Συμπεράσματα .....	59
Βιβλιογραφία .....	61
Παρουσίαση .....	62
Εικόνα 1: Διαδικασία αποδόμησης (ablation process) .....	10
Εικόνα 2: Απεικόνιση φάσματος Ca .....	11
Εικόνα 3: Λέιζερ Nd: YAG .....	18
Εικόνα 4: Οπτικά μεταφοράς δέσμης, δειγματοφορέας και οπτική ίνα .....	18
Εικόνα 5: Σχηματικό Διάγραμμα Διάταξης LIBS.....	19
Εικόνα 6: Φωτοδίοδος DET36A/M (ThorLabs).....	21

Εικόνα 7: Φασματογράφος .....	22
Εικόνα 8: Σύστημα DAQ .....	23
Εικόνα 9: DAQ Device .....	23
Εικόνα 10: Βηματικός κινητήρας.....	24
Εικόνα 11: Τυπικό block diagram μέσω της γλώσσας προγραμματισμού Labview .....	28
Εικόνα 12: Απεικόνιση φάσματος LIBS δείγματος ιόντων Ca σε διηθητικό χαρτί στην περιοχή 200-455 nm. ....	30
Εικόνα 13: Καμπύλη βαθμονόμησης για το στοιχείο του Ca με επιλογή φασμαματικής κορυφής στα 318 nm .....	31
Εικόνα 14: Διάγραμμα διαδικασίας εύρεσης καμπύλης βαθμονόμησης με τη χρήση των προγραμμάτων Matlab, Origin.....	32
Εικόνα 15: Διάγραμμα ροής αρχικοποίησης.....	33
Εικόνα 16: Διάγραμμα ροής εισαγωγής δεδομένων .....	34
Εικόνα 17: Απεικόνιση φάσματος LIBS μεταλλοϊόντων Ca (Avasoft).....	36
Εικόνα 18: Απεικόνιση φάσματος LIBS μεταλλοϊόντων Fe (Avasoft).....	37
Εικόνα 19: Απεικόνιση φάσματος LIBS μεταλλοϊόντων Cu (Avasoft) .....	39
Εικόνα 20: Απεικόνιση φάσματος LIBS μεταλλοϊόντων Ba (Avasoft).....	41
Εικόνα 21: Labview 'Interface' του λογισμικού αυτόματης ανάλυσης που αναπτύχθηκε ....	43
Εικόνα 22: Analog Output 0_Stepper Motor .....	45
Εικόνα 23: Ορισμός Χρονοκαθυστέρησης .....	45
Εικόνα 24: Analog Output 1_Laser.....	46
Εικόνα 25: Χρονική εξέλιξη ρουτίνας.....	46
Εικόνα 26: Ανάλυση TTL pulses ( 0 1).....	47
Διάγραμμα 1: Φάσμα LIBS μεταλλοϊόντων Ca.....	35
Διάγραμμα 2: Μεταβολή συγκέντρωσης σε σχέση με το λόγο (Ca/CN) .....	36
Διάγραμμα 3: Φάσμα LIBS μεταλλοϊόντων Fe .....	37
Διάγραμμα 4: Μεταβολή συγκέντρωσης σε σχέση με το λόγο Fe/CN .....	38
Διάγραμμα 5: Φάσμα LIBS μεταλλοϊόντων Cu.....	39
Διάγραμμα 6: Μεταβολή συγκέντρωσης σε σχέση με το λόγο Cu/CN.....	40
Διάγραμμα 7: Φάσμα LIBS μεταλλοϊόντων Ba.....	40
Διάγραμμα 8: Μεταβολή συγκέντρωσης σε σχέση με το λόγο Ba/CN.....	41
Διάγραμμα 9: Μεταβολή συγκέντρωσης σε σχέση με το λόγο Ca/CN .....	42
Διάγραμμα 10: Καμπύλη βαθμονόμησης Ca .....	51

Διάγραμμα 11: Καμπύλη βαθμονόμησης Fe .....	51
Διάγραμμα 12: Καμπύλη βαθμονόμησης Cu .....	52
Διάγραμμα 13: Καμπύλη βαθμονόμησης Ba .....	53
Διάγραμμα 14: Καμπύλη διάλυσης με τη μέθοδο της μάζας .....	55
Διάγραμμα 15: Σύγκριση καμπυλών διάλυσης μεταξύ μεθόδου LIBS και μεθόδου της μάζας .....	56
Διάγραμμα 16: Γράφημα μεταβολής συγκέντρωσης δειγμάτων Ca .....	57
Διάγραμμα 17: Γράφημα μεταβολής συγκέντρωσης δειγμάτων Fe .....	57
Διάγραμμα 18: Γράφημα μεταβολής συγκέντρωσης δειγμάτων Cu .....	58
Διάγραμμα 19: Γράφημα μεταβολής συγκέντρωσης δειγμάτων Ba .....	59

*«Development of an automated device and software for determining the concentration of metal Ca, Ba, Fe and Cu in a liquid by the technique LIBS».*

**Abstract**

Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) is a versatile analytical technique, based on the spectroscopic study of the emission from excited atoms and ions in plasma formed by the pulsed laser interaction with materials (solids, liquids or gases). The LIBS technique is used for the “in situ” and real-time elemental analysis by providing reliable solutions to applications that require speed in order to determine the composition of materials. Important advantages of the technique compared to other laboratory techniques, arise from the fact that the test device is relatively simple and easily adaptable to different conditions of measurement and analysis environments, while the measurement takes place in a very short time.

This thesis is part of a research activity that aims to develop an automated method for the analysis of metal ions in waste water which are produced in systems of depositing salt (ex. removal of  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$  or  $\text{BaSO}_4$  from inside pipes or heat exchangers).

In the framework of this thesis, a suitable experimental procedure was developed, based on the technique of LIBS in order to automatically determine the concentration of  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Ba}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$  and  $\text{Cu}^{+2}$  ions in aqueous solutions.

More specific, an appropriate adjustment and automation of a laboratory device was held, based on the technique of LIBS for the acquisition of measurements from different samples. A comprehensive methodology was also developed, in order to record spectral data, to process and to analyze them, with the purpose of creating a rapid and reliable way to determine the concentration of metals in aqueous solutions.

The control of the experimental device, the procedure of measurement as well as the receiving data, the processing and the analysis of the experimental measurements were based on the use of Labview software in conjunction with Matlab software and Avasoft.

**«Ανάπτυξη αυτοματοποιημένης διάταξης και λογισμικού για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης μετάλλων Ca, Ba, Fe και Cu σε υγρά με την τεχνική LIBS».**

## **ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

Η φασματοσκοπία πλάσματος επαγόμενου από λέιζερ (Laser Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS), είναι μία ευέλικτη αναλυτική τεχνική, που βασίζεται στη φασματοσκοπική μελέτη της εκπομπής από διεγερμένα άτομα και ιόντα σε πλάσμα, που σχηματίζεται κατά την αλληλεπίδραση παλμικού λέιζερ με υλικά (στερεά, υγρά ή αέρια). Η τεχνική LIBS χρησιμοποιείται για την επιτόπια και σε πραγματικό χρόνο στοιχειακή ανάλυση παρέχοντας αξιόπιστες λύσεις σε εφαρμογές, που απαιτούν ταχύτητα στον προσδιορισμό της σύστασης υλικών. Σημαντικά πλεονεκτήματα της τεχνικής, συγκριτικά με άλλες εργαστηριακές τεχνικές απορρέουν από το γεγονός ότι η πειραματική διάταξη είναι σχετικά απλή, και εύκολα προσαρμόσιμη σε διαφορετικές συνθήκες μέτρησης και περιβάλλοντα ανάλυσης, ενώ η μέτρηση πραγματοποιείται σε πολύ σύντομο χρόνο.

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία αποτελεί μέρος ευρύτερης ερευνητικής δραστηριότητας που έχει ως στόχο την ανάπτυξη αυτοματοποιημένης μεθόδου ανάλυσης ιόντων μετάλλων σε υδατικά απόβλητα τα οποία παράγονται σε διεργασίες καθαρισμού συστημάτων από επικαθίσεις αλάτων (π.χ. απομάκρυνση  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$  ή  $\text{BaSO}_4$  από το εσωτερικό σωληνώσεων ή εναλλακτών θερμότητας).

Στο πλαίσιο της μεταπτυχιακής εργασίας αναπτύχθηκε κατάλληλη πειραματική μεθοδολογία, με βάση την τεχνική LIBS, για τον αυτοματοποιημένο προσδιορισμό της συγκέντρωσης ιόντων  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  και  $\text{Cu}^{2+}$  σε υδατικά διαλύματα. Ειδικότερα, πραγματοποιήθηκε κατάλληλη προσαρμογή και αυτοματισμός εργαστηριακής διάταξης LIBS για τη διεξαγωγή μετρήσεων στα δείγματα και αναπτύχθηκε πλήρης μεθοδολογία για την καταγραφή φασματικών δεδομένων κι εν συνεχεία την επεξεργασία και ανάλυση αυτών, με σκοπό τον ταχύ και αξιόπιστο προσδιορισμό της συγκέντρωσης ιόντων μετάλλων σε υδατικά διαλύματα. Ο έλεγχος της πειραματικής διάταξης, της διαδικασίας μέτρησης καθώς και η λήψη, επεξεργασία και ανάλυση των πειραματικών μετρήσεων βασίστηκε στη χρήση του εικονικού λογισμικού Labview σε συνδυασμό με τα λογισμικά Matlab και Avasoft.

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η διαδρομή με στόχο την εκπόνηση της μεταπτυχιακής μου εργασίας έφτασε στο τέλος της και δεν θα μπορούσε να ολοκληρωθεί χωρίς την παρουσία και υποστήριξη όλων των ανθρώπων οι οποίοι με περιέβαλλαν όλο αυτό το διάστημα.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Δημήτρη Άγγλο, ο οποίος μου έδωσε την ευκαιρία να γίνω μέλος της ευρύτερης ερευνητικής ομάδας που έχει στήσει στο ΙΗΔΛ δίνοντάς μου την ευκαιρία να συνεργαστώ με άτομα καταρτισμένα και να εκπαιδευτώ σε πλήρως εξοπλισμένα εργαστήρια. Επίσης με τη γενικότερη στάση του με ενέπνευσε στο να προσπαθώ ολοένα και περισσότερο.

Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στους δύο ακόμη επιβλέποντες καθηγητές μου, τον Δρ. Στρατή Γεωργίου αλλά και τον Δρ. Εμμανουήλ Κουδουμά που μέσω του μεταπτυχιακού μαθήματος «Μετρήσεις και Κατεργασίες με Λέιζερ» μου παρουσίασαν έναν άγνωστο σε εμένα κόσμο, τον κόσμο των Λέιζερ. Επίσης θα ήθελα να τους ευχαριστήσω που ήταν εκεί όποτε τους χρειαζόμουν.

Δεν θα μπορούσα να παραλείψω τους άμεσους συνεργάτες μου σε όλη τη διάρκεια της εργασίας μου τον Δρ. Παναγιώτη Σιώζο καθώς και τον Τσαγκαράκη Μιχάλη για την υπομονή, κατανόηση και συνεργασία.

Τέλος οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στους δικούς μου ανθρώπους, σε αυτούς που ήρθαν κι έφυγαν και σε αυτούς που υπήρχαν και θα υπάρχουν αλλά τώρα δεν είναι εδώ. Στην οικογένειά μου, χωρίς την υποστήριξη και κατανόηση της οποίας δε θα ήμουν αυτό που είμαι. Είναι λίγα αυτά που γράφω για τα αγαπημένα μου πρόσωπα, αλλά ούτως ή άλλως δε χωρούν στα πλαίσια των ευχαριστιών μιας μεταπτυχιακής εργασίας.

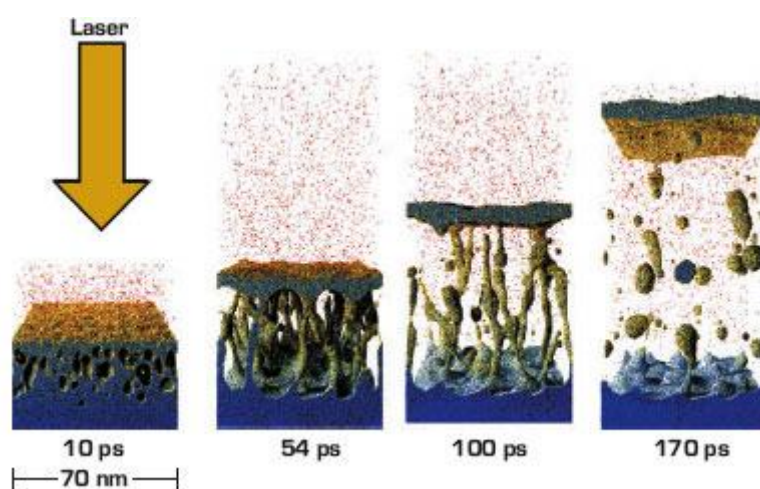


# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

## ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΕΧΝΙΚΗΣ LIBS

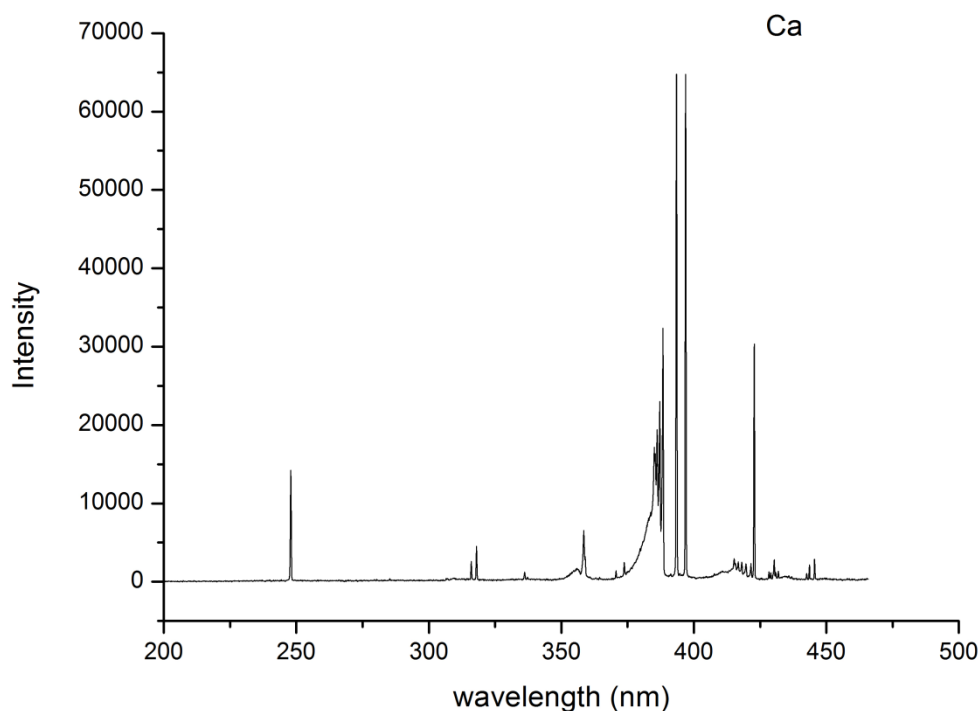
### 1.1 Φασματοσκοπία Πλάσματος Επαγόμενου από Λείζερ (LIBS)

Η φασματοσκοπία πλάσματος επαγόμενου από λέιζερ (Laser Induced Plasma Spectroscopy, LIPS ή Laser Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS) είναι μία τεχνική φασματοσκοπίας ατομικής εκπομπής η οποία χρησιμοποιείται για τη διεξαγωγή στοιχειακής ανάλυσης υλικών. Η διαδικασία μέτρησης είναι απλή: κατά την ακτινοβολήση ενός δείγματος-στόχου (στερεάς, υγρής ή αέριας κατάστασης ) με εστιασμένη δέσμη παλμικού λέιζερ υψηλής έντασης, η οπτική ενέργεια, που απορροφάται από το υλικό προκαλεί ισχυρή διέγερση στην περιοχή ακτινοβολήσης, η οποία μέσω μιας σειράς φυσικοχημικών διεργασιών οδηγεί στη φωτοαποδόμηση (ablation) του υλικού σε άτομα (ουδέτερα ή ιοντισμένα) και ηλεκτρόνια που συνολικά αποτελούν το πλάσμα (**Εικόνα 1**).



**Εικόνα 1:** Διαδικασία αποδόμησης (ablation process)

Καταγραφή και φασματική ανάλυση της ακτινοβολίας, που εκπέμπεται από το πλάσμα, οδηγεί στο φάσμα LIBS, το οποίο περιέχει την αναλυτική πληροφορία με τη μορφή χαρακτηριστικών γραμμών εκπομπής από διεγερμένα άτομα και ιόντα των στοιχείων (**Εικόνα 2**).



Εικόνα 2: Απεικόνιση φάσματος Ca

Σημειώνεται ότι στην τεχνική LIBS χρησιμοποιούνται παλμικά λέιζερ με τυπική διάρκεια παλμού της τάξης των μερικών νανο-δευτερολέπτων (ns) διότι κατ' αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται υψηλή ένταση ακτινοβολίας απαραίτητη για αποτελεσματική αποδόμηση του υλικού και τη δημιουργία πλάσματος. Σημαντικό χαρακτηριστικό της τεχνικής είναι βασίζεται σε σχετικά απλή πειραματική οργανολογία και έτσι επιτρέπει την επιτόπια (in situ) και σε πραγματικό χρόνο στοιχειακή ανάλυση υλικών.

## 1.2 Ιστορική Αναδρομή του LIBS

Υπάρχει μια ομάδα ερευνητών οι οποίοι υποστηρίζουν ότι η ιστορία της τεχνικής LIBS έχει ως απαρχή τη θεωρία της εξαναγκασμένης εκπομπής του Einstein (1917), καθώς εκείνη την εποχή εισήχθησαν τα θεμέλια για την ανάπτυξη των πηγών ακτινοβολίας λέιζερ που αποτελούν αναπόσπαστο κομμάτι της οργανολογίας της τεχνικής αυτής. Η πρώτη κατασκευή παλμικού λέιζερ πραγματοποιήθηκε το 1960 όταν ο T. Mainman παρουσίασε το πρώτο παλμικό λέιζερ ρουμπινιού ( $\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ ) και παρατήρησε δράσης λέιζερ σε μήκος κύματος  $\lambda = 693.4$  nm. Σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα επιτεύχθηκε η καταγραφή του πρώτου φάσματος εκπομπής πλάσματος σε στόχο σιδήρου, γεγονός που έδωσε τη δυνατότητα στους Brech και Cross από τη βιομηχανία Trion Instruments να κατασκευάσουν την πρώτη συσκευή LIBS. Το 1964 οι Maker, Terhune και Savage πραγματοποίησαν την πρώτη παρατήρηση αποδόμησης αερίου με οπτικό τρόπο ενώ ταυτόχρονα οι Runge, Minck και Bryan πέτυχαν τη δημιουργία πλάσματος στην επιφάνεια μεταλλικού δείγματος με τη

χρήση παλμικού λέιζερ. Το 1966 οι Young, Hercher και Yu περιέγραψαν τα χαρακτηριστικά ενός πλάσματος επαγόμενου από λέιζερ στον αέρα.

Σήμερα η τεχνική LIBS είναι ιδιαίτερα διαδεδομένη και αποτελεί αντικείμενο ερευνητικών μελετών όσο αλλά και εφαρμογών σε διάφορα πεδία όπως:

- επιτόπια στοιχειακή ανάλυση υλικών σε πραγματικό χρόνο
- εξ αποστάσεως αναλύσεις επικίνδυνων ή τοξικών υλικών
- έλεγχος της μόλυνσης του περιβάλλοντος
- ανάλυση και διαχωρισμός ανακυκλώσιμων υλικών
- έλεγχος και παρακολούθηση βιομηχανικών διεργασιών
- μελέτη έργων τέχνης και αρχαιολογικών αντικειμένων

### 1.3 Βασικές αρχές της τεχνικής LIBS

Θεωρώντας ανάλυση LIBS σε στερεό δείγμα, μια ισχυρή δέσμη παλμικού λέιζερ εστιάζεται στην επιφάνεια του υλικού, απορροφάται και οδηγεί μέσω ενός συνδυασμού ηλεκτρονιακών, θερμικών, χημικών και μηχανικών διεργασιών στη διάσπαση και απομάκρυνση μικρής ποσότητας υλικού από την επιφάνεια. Η διαδικασία αυτή είναι σύνθετη και περιγράφεται με τον όρο φωτοαποδόμηση (ablation). Ισχυρή αλληλεπίδραση του προσπίπτοντος παλμού λέιζερ με την επιφάνεια αλλά και με το εξερχόμενο υλικό οδηγεί σε περαιτέρω διέγερση και ιοντισμό με αποτέλεσμα τη δημιουργία πλάσματος, το οποίο χαρακτηρίζεται από υψηλή θερμοκρασία (10000 - 30000 K) και ηλεκτρονιακή πυκνότητα ( $10^{18}$  -  $10^{23}$  ηλεκτρόνια/cm<sup>3</sup>). Μακροσκοπικά, το πλάσμα διακρίνεται από μια παροδική ορατή λάμψη καθώς επίσης και από ένα ηχητικό σήμα λόγω της υψηλής πίεσης (shock wave) που παράγεται κατά την εκτόνωση του υλικού. Το πλάσμα, αποδιγειρόμενο, εκπέμπει ακτινοβολία η οποία είναι χαρακτηριστική της σύστασής του και κατά συνέπεια της σύστασης του εξεταζόμενου δείγματος, άρα φασματική καταγραφή της εκπομπής παρέχει την αναλυτική πληροφορία.

Ο σχηματισμός του πλάσματος προϋποθέτει ότι η πυκνότητα ενέργειας του προσπίπτοντος παλμού λέιζερ υπερβαίνει μια ελάχιστη τιμή η οποία ονομάζεται κατώφλι κατάρρευσης (breakdown threshold) και η οποία εξαρτάται από τη φύση του υλικού (μέταλλο, μονωτής, υγρό, αέριο), τα χαρακτηριστικά του λέιζερ ( $\lambda_{\text{LASER}}$ , χρονοδιάρκεια παλμού) καθώς και το περιβάλλον-ατμόσφαιρα στην οποία λαμβάνει χώρα η φωτοαποδόμηση.

#### 1.4 Σχηματισμός πλάσματος επαγόμενου από λέιζερ

Το πλάσμα θεωρείται ως η τέταρτη κατάσταση της ύλης, μετά τη στερεή, την υγρή και την αέρια κατάσταση. Αποτελείται από ουδέτερα άτομα διεγερμένα ή μη, ιόντα και ελεύθερα ηλεκτρόνια και στο σύνολό του είναι ηλεκτρικώς ουδέτερο. Τα ηλεκτρόνια, ιόντα, ουδέτερα άτομα και φωτόνια αλληλεπιδρούν με διάφορους τρόπους οι σημαντικότεροι των οποίων είναι:

- Διέγερση μέσω κρούσεων
- Ιοντισμός μέσω κρούσεων
- Φωτοδιέγερση
- Φωτοϊοντισμός
- Ακτινοβολία πέδησης (Bremsstrahlung)

Η δημιουργία πλάσματος από λέιζερ χαρακτηρίζεται από τρία στάδια τα οποία αναφέρονται παρακάτω αναλυτικά:

- Το πρώτο στάδιο διαρκεί περίπου όσο ο παλμός του λέιζερ (μερικά ns). Το λέιζερ ακτινοβολεί το δείγμα το οποίο διεγείρεται τοπικά και μέσω διεργασιών Ιοντισμού (θερμικού ή πολυφωτονικού) παράγονται τα πρώτα ηλεκτρόνια τα οποία απορροφούν επί πλέον φωτόνια από το παλμό του λέιζερ και μέσω κρούσεων μεταφέρουν την ενέργεια τους στα άτομα, με αποτέλεσμα την δημιουργία ιόντων και νέων ηλεκτρονίων. Περαιτέρω αλληλεπίδραση του παλμού με το υλικό στα αρχικά στάδια της φωτοαποδόμησης οδηγεί σε επιπλέον διέγερση και δημιουργία πλάσματος το οποίο απομακρύνεται από την επιφάνεια του υλικού με υψηλή ταχύτητα. Σύγκρουση με το περιβάλλον αέριο (π.χ. ατμοσφαιρικό αέρα) οδηγεί στην εμφάνιση ωστικού κύματος (shock wave).
- Το δεύτερο στάδιο έχει διάρκεια μερικές εκατοντάδες ns μετά την δημιουργία του πλάσματος όπου τα ελεύθερα ηλεκτρόνια που δημιουργήθηκαν στο προηγούμενο στάδιο αλληλεπιδρούν με τα ιόντα σχηματίζοντας διεγερμένα ουδέτερα άτομα (επανασύνδεση ηλεκτρονίου-ιόντος). Το φάσμα που εκπέμπεται στη φάση αυτή συνοδεύεται από ένα ισχυρό υπόβαθρο συνεχούς ακτινοβολίας υπερκαλύπτοντας τις ατομικές γραμμές εκπομπής από τα διεγερμένα άτομα ή ιόντα.
- Το τρίτο στάδιο διαρκεί μερικά μs και χαρακτηρίζεται από σημαντική εξασθένηση της ακτινοβολίας συνεχούς υποβάθρου λόγω ψύξης (εκτόνωσης) του πλάσματος. Αποτελεί το βασικό στάδιο υλοποίησης της τεχνικής LIBS διότι εντός της χρονικής περιόδου αυτής καταγράφεται έντονη εκπομπή, υπό μορφή χαρακτηριστικών γραμμών, από διεγερμένα ιόντα και ουδέτερα άτομα τα οποία αποδιηγείρονται.

Φασματική ανάλυση της εκπομπής παρέχει ποιοτική και ποσοτική πληροφορία αντίστοιχα με βάση τη θέση ( $\lambda$ , nm) των φασματικών γραμμών και την ένταση αυτών, η οποία είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του στοιχείου στο δείγμα.

### 1.5 Χαρακτηριστικά της τεχνικής LIBS

Η τεχνική LIBS προσφέρει επαρκείς λύσεις σε πολλά επιστημονικά πεδία και πληθώρα βιομηχανικών εφαρμογών. Τα πλεονεκτήματα της συγκεκριμένης τεχνικής συγκριτικά με άλλες συμβατικές μεθόδους απορρέουν από το γεγονός ότι η πειραματική διάταξη είναι σχετικά απλή και εύκολα προσαρμόσιμη σε διαφορετικές συνθήκες μέτρησης και περιβάλλοντα ανάλυσης. Παράλληλα, η διαδικασία ανάλυσης είναι ταχεία, δεδομένου ότι η φωτοαποδόμηση και καταγραφή της εκπομπής πραγματοποιούνται σε χρόνο μικρότερο από μερικά ms. Συνεπώς σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα υπάρχει η δυνατότητα επεξεργασίας και ανάλυσης των αποτελεσμάτων. Βασικά χαρακτηριστικά πλεονεκτήματα της τεχνικής LIBS περιλαμβάνουν τα ακόλουθα :

- δυνατότητα ταυτόχρονης μελέτης και ανίχνευσης διαφορετικών στοιχείων,
- απαίτηση μόνο οπτικής επαφής με το υπό ανάλυση δείγμα,
- ελάχιστη ανάλυση υλικού (μικρο-καταστρεπτική τεχνική),
- δυνατότητα επιτόπιας ανάλυσης με φορητές διατάξεις,
- ικανότητα ανάλυσης οποιοδήποτε υλικού σε οποιαδήποτε κατάσταση (στερεό, υγρό, αέριο).

Εξαιτίας των σύνθετων διεργασιών που λαμβάνουν χώρα κατά την ανάλυση LIBS, η αποτελεσματικότητα της τεχνικής παρουσιάζει μειονεκτήματα όσον αφορά στην ευαισθησία, ακρίβεια και επαναληψιμότητα. Με την εξέλιξη της σχετικής οργανολογίας (αξιόπιστα λέιζερ και ανιχνευτές) και τη βελτιστοποίηση των πειραματικών συνθηκών στις οποίες λαμβάνει χώρα η ανάλυση κάποια από τα μειονεκτήματα αυτά διορθώνονται μερικώς.

### 1.6 Στόχος της εργασίας

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εντάσσεται σε έρευνα, η οποία διεξάγεται στο Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λέιζερ του Ιδρύματος Τεχνολογίας και έρευνας (ΙΗΔΛ-ΙΤΕ) και ειδικότερα στο Αναλυτικής Φασματοσκοπίας.

Στόχος της έρευνας είναι η ανάπτυξη αυτοματοποιημένης μεθόδου ανάλυσης μεταλλοϊόντων σε απόβλητα υδατικά διαλύματα τα οποία παράγονται σε βιομηχανικές διεργασίες καθαρισμού συστημάτων από επικαθήσεις αλάτων (π.χ. απομάκρυνση  $\text{CaCO}_3$ ,

CaSO<sub>4</sub> ή BaSO<sub>4</sub> από το εσωτερικό σωληνώσεων ή εναλλακτών θερμότητας). Ειδικότερα, εξαιρετικό ενδιαφέρον παρουσιάζει η δυνατότητα διεξαγωγής της ανάλυσης άμεσα και στο πεδίο, δηλαδή κατά τη διάρκεια της διαδικασίας καθαρισμού στη βιομηχανική μονάδα. Αυτό επιτρέπει την παρακολούθηση της διεργασίας σε πραγματικό χρόνο και μειώνει σημαντικά το χρόνο στον οποίο υπο-μονάδες τίθενται εκτός λειτουργίας, δηλαδή εκτός γραμμής παραγωγής.

Αντικείμενο της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας υπήρξε η κατάρτιση κατάλληλης πειραματικής διάταξης που θα υλοποιεί με αυτοματοποιημένο τρόπο τη διαδικασία προσδιορισμού της συγκέντρωσης ιόντων Ca<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> και Cu<sup>2+</sup>, σε υδατικά διαλύματα που παράγονται σε βιομηχανικούς καθαρισμούς. Στο πλαίσιο της εργασίας υλοποιήθηκε με επιτυχία πειραματική διάταξη LIBS για τη διεξαγωγή μετρήσεων και καταρτίστηκε πλήρης μεθοδολογία λήψης φασματικών δεδομένων από την πειραματική διάταξη και επεξεργασίας αυτών με σκοπό την εξαγωγή αποτελεσμάτων σχετικά με τις τιμές της συγκέντρωσης μεταλλοϊόντων σε υδατικά διαλύματα. Ο έλεγχος της πειραματικής διάταξης, της διαδικασίας μέτρησης καθώς και η επεξεργασία και ανάλυση των δεδομένων βασίστηκε στη χρήση του εικονικού λογισμικού Labview.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

# ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ/ΕΛΕΓΧΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ



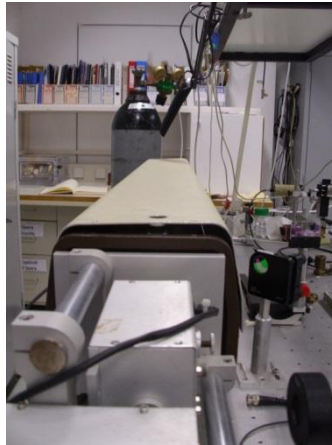
### Διάταξη μέτρησης

Για την υλοποίηση της αυτοματοποιημένης ανάλυσης με την τεχνική LIBS μεταλλοιδόντων Ca, Ba, Cu και Fe σε απόβλητα υδατικά διαλύματα χρησιμοποιήθηκε εργαστηριακή πειραματική διάταξη LIBS (στο ΙΗΔΛ-ΙΤΕ). Η υπάρχουσα διάταξη προσαρμόστηκε με κατάλληλες προσθήκες υπο-μονάδων ώστε να παρέχει τη δυνατότητα διεξαγωγής τυποποιημένων μετρήσεων βάσει σαφούς πρωτοκόλλου στοιχειακής ανάλυσης καθώς και καταγραφής, επεξεργασίας και παρουσίασης των αποτελεσμάτων στο χρήστη. Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα επιμέρους τμήματα της διάταξης LIBS και περιγράφεται η διαδικασία μέτρησης.

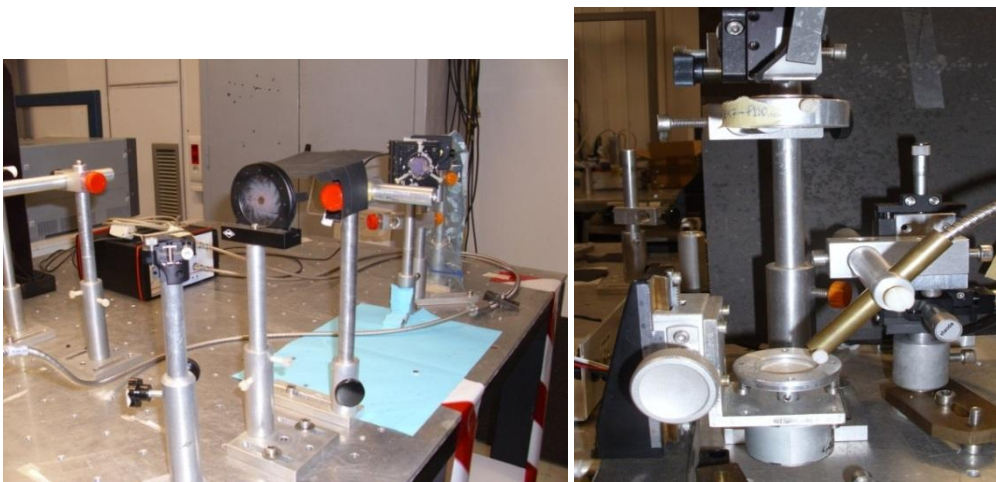
### Σφάλμα! Το αρχείο προέλευσης της αναφοράς δεν βρέθηκε.

Η πειραματική διάταξη LIBS, που αναπτύχθηκε απεικονίζεται τμηματικά στα παρακάτω σχήματα (**Εικόνα 3**, **Εικόνα 4**) ενώ τα επιμέρους τμήματα της διάταξης, τα οποία περιγράφονται αναλυτικά στη συνέχεια, είναι:

- ✓ παλμικό λέιζερ (Q-switched Nd:YAG).
- ✓ κατάλληλα οπτικά για την καθοδήγηση και εστίαση της δέσμης στην επιφάνεια του δείγματος.
- ✓ Δειγματοφορέας τοποθετημένος σε βηματικό κινητήρα για την αυτόματη αλλαγή της θέσης του δείγματος.
- ✓ φωτοδίοδος για την αποστολή σήματος στο φασματογράφο για το χρονισμό της διαδικασίας.
- ✓ οπτική ίνα για τη συλλογή της ακτινοβολίας εκπομπής πλάσματος.
- ✓ φασματογράφος για την ανάλυση/καταγραφή του φάσματος εκπομπής.
- ✓ βαθμονομημένος μετρητής της ενέργειας του παλμού λέιζερ (joulemeter).
- ✓ κάρτα διασύνδεσης και ελέγχου (Data Acquisition Device, NI USB-6009) για το σκανδαλισμό του λέιζερ και την περιστροφή του βηματικού κινητήρα.
- ✓ υπολογιστής και κατάλληλο λογισμικό για την αποθήκευση και επεξεργασία των φασμάτων.



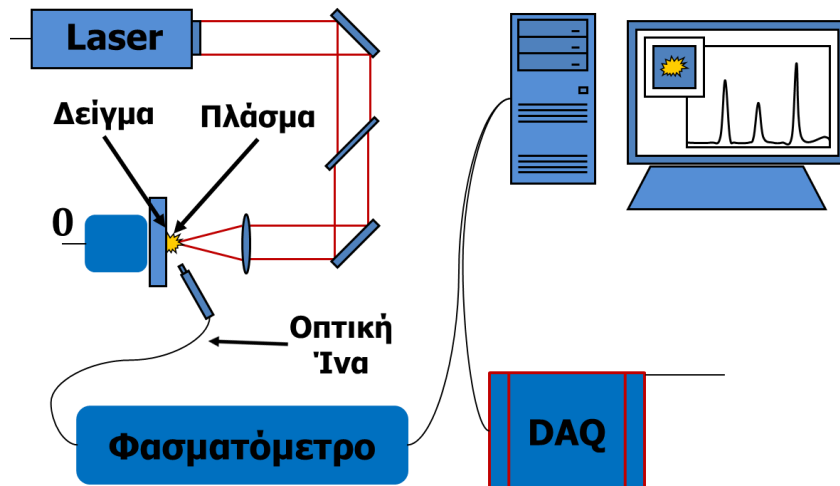
Εικόνα 3: Λέιζερ Nd: YAG



Εικόνα 4: Οπτικά μεταφοράς δέσμης, δειγματοφορέας και οπτική ίνα

Η διάταξη αυτή στήθηκε με κύριο στόχο την αυτοματοποίηση της διαδικασίας μέτρησης και εν συνεχεία εξαγωγής αποτελέσματος ανάλυσης. Το δείγμα (τμήμα διηθητικού ηθμού, που έχει διαβραχεί με το προς ανάλυση διάλυμα μεταλλοϊόντος) τοποθετείται στη βάση του δειγματοφορέα ο οποίος περιστρέφεται με τη βοήθεια βηματικού κινητήρα. Η ανάλυση πραγματοποιείται με την εστίαση παλμών από το λέιζερ στην επιφάνεια του δείγματος η οποία οδηγεί στη δημιουργία πλάσματος. Μέσω οπτικής ίνας συλλέγεται η ακτινοβολία εκπομπής πλάσματος, μεταφέρεται στο φασματόμετρο όπου και αναλύεται φασματικά και καταγράφεται και εν συνεχεία μέσω θύρας USB μεταφέρεται στον ηλεκτρονικό υπολογιστή, για την απεικόνισή του. Η ανάλυση διεξάγεται σε 10 διαφορετικές θέσεις του δείγματος με 15 παλμούς ανά θέση ώστε να παράγεται ένα αντιπροσωπευτικό φάσμα LIBS ως μέσος όρος ενός αριθμού φασμάτων. Η ενεργοποίηση τόσο του λέιζερ όσο του βηματικού κινητήρα πραγματοποιείται μέσω της Data Acquisition Device (NI USB-6009).

Όλη η παραπάνω διαδικασία αυτοματοποιήθηκε μέσω κατάλληλου προγράμματος που αναπτύχθηκε σε γλώσσα Labview απλοποιώντας τη λήψη μέτρησης και την επεξεργασία των δεδομένων. Ταυτόχρονα η αυτοματοποίηση παρέχει τη δυνατότητα χρήσης της από οποιοδήποτε μη εξειδικευμένο τεχνικό προσωπικό, γεγονός που αποτέλεσε στόχο της εργασίας. Η πειραματική διάταξη με τα επιμέρους τμήματά της καθώς και ο τρόπος σύνδεσης αυτών περιγράφονται σχηματικά στην **Εικόνα 5**.



Εικόνα 5: Σχηματικό Διάγραμμα Διάταξης LIBS

### 2.1.1 Λέιζερ NdYAG κρυστάλλου

Το εν λόγω λέιζερ, είναι λέιζερ στερεάς κατάστασης που λειτουργεί παλμικά, και παράγει παλμούς διάρκειας 10 ns σε μήκος κύματος  $\lambda=1064$  nm και με ρυθμό επανάληψης (repetition rate) 5Hz. Το ενεργό υλικό του ταλαντωτή είναι ιόντα  $\text{Nd}^{+3}$  (σε αναλογία περίπου 1%) σε κρύσταλλο υτρίου – αλουμινίου τύπου γρανάτη (“Yttrium – Aluminum – Garnet”,  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , YAG), που έχει τη μορφή ράβδου.

Η αρχή λειτουργίας ενός τυπικού Nd:YAG λέιζερ είναι η εξής: Μέσα σ’ ένα οπτικό αντηχείο (oscillator) λαμβάνει χώρα η διέγερση του κρυστάλλου, από φως που παράγεται από ειδικές λυχνίες έκλαμψης (flash lamps). Ακολουθεί η εξαναγκασμένη εκπομπή που ενισχύεται μέσω ανακλάσεων στα κάτοπτρα της κοιλότητας κατά μήκος του κρυστάλλου, που αποτελεί το ενεργό μέσο, μέχρι την κατάλληλη χρονική στιγμή, οπότε και ενεργοποιείται ένας οπτοηλεκτρονικός διακόπτης (Q – switching) και επιτρέπει την έξοδο του παλμού λέιζερ από την κοιλότητα. Ο κλειστός διακόπτης επιτρέπει την αναστροφή πληθυσμών χωρίς την εκπομπή ακτινοβολίας λέιζερ μέχρι μία ορισμένη χρονική στιγμή. Τότε η ενεργοποίησή του παράγει παλμό λέιζερ με υψηλή ένταση (αναφέρεται ως γιγαντιαίος παλμός) και χρονική διάρκεια  $\sim 10$ ns. Το λέιζερ λειτουργεί στη θεμελιώδη συχνότητα που αντιστοιχεί σε μήκος κύματος  $\lambda = 1064$  nm ενώ με τη χρήση κρυστάλλων με

μη γραμμικές οπτικές ιδιότητες, είναι δυνατός ο υποδιπλασιασμός (532 nm) και ο υποτριπλασιασμός (355 nm) του μήκους κύματος της θεμελιώδους ακτινοβολίας. Για ένα σταθερό μήκος κύματος, μεταβάλλοντας τη γωνιακή θέση των κρυστάλλων αυτών, είναι δυνατή η μεταβολή της ενέργειας του παλμού του λέιζερ.

Το λέιζερ του εργαστηρίου έχει τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:

- Ενεργό μέσω ταλαντωτή: NdYAG
- Μήκος κύματος: 1064nm
- Μέγιστη ενέργεια παλμού: 1 J (non-Q-switched), 600 mJ (Q-switched)
- Διάρκεια παλμού: 150 μs (non-Q-switched) —10 ns (Q-switched)

Στη διαδικασία λήψης των μετρήσεων το λέιζερ είχε ρυθμιστεί έτσι ώστε η ενέργεια παλμού να είναι ~30mJ/pulse

### 2.1.2 Οπτικά

Χρησιμοποιήθηκαν κάτοπτρα για τη σωστή ευθυγράμμιση της οπτικής δέσμης και κατάλληλος φακός εστίασης με εστιακό μήκος  $f=+110\text{mm}$  που παράγει εστιασμένη δέσμη διαμέτρου  $\sim 200 - 300 \mu\text{m}$ .

### 2.1.3 Φωτοδίοδος

Η φωτοδίοδος ουσιαστικά είναι μια συσκευή η οποία παράγει φωτορεύμα όταν φως προσπέσει σε αυτή. Είναι μια γραμμική ανιχνευτική συσκευή, ταχείας απόκρισης, που παρουσιάζει υψηλή κβαντική απόδοση και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ποικίλες εφαρμογές. Μια φωτοδίοδος μπορεί να λειτουργήσει με δύο τρόπους, φωτοαγωγή (reverse bias) ή φωτοβολταϊκή (zero bias). Η επιλογή της λειτουργίας εξαρτάται από τις απαιτήσεις της εφαρμογής σε ταχύτητα και το ποσό του ρεύματος διαρροής.

Με τη φωτοβολταϊκή μέθοδο, δεν εφαρμόζεται πόλωση στον ανιχνευτή. Σε αυτήν την περίπτωση ο ανιχνευτής θα είναι αργός και η τάση εξόδου εμφανίζει λογαριθμική σχέση ως προς την ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Στη φωτοαγωγή μέθοδο, ο ανιχνευτής είναι πολωμένος ανάστροφα. Σε αυτή την περίπτωση η έξοδος είναι ένα ρεύμα γραμμικό σε σχέση με την ισχύ της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.

Στο πείραμα η φωτοδίοδος είναι η DET36A/M της εταιρείας ThorLabs (**Εικόνα 6**).



**Εικόνα 6:** Φωτοδίοδος DET36A/M (ThorLabs)

Πρόκειται για έναν ανιχνευτή πυριτίου (Si Detector) με δυνατότητα χρήσης σε μήκη κύματος από 350-1100 nm και χρόνου ανόδου 14 ns . Η φωτοδίοδος είναι συνδεδεμένη με το φασματογράφο στον οποίο στέλνει σήμα σκανδαλισμού τη στιγμή που φθάνει ο πρώτος παλμός του λέιζερ.

#### **2.1.4 Οπτική ίνα**

Οι οπτικές ίνες είναι πολύ λεπτά νήματα από πλαστικό ή γυαλί, με διάμετρο της τάξης 5 – 1000  $\mu\text{m}$  και μεταφέρουν οπτική ακτινοβολία. Η λειτουργία τους βασίζεται στο φαινόμενο της ολικής ανάκλασης. Οι οπτικές ίνες χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες ανάλογα με το αν υποστηρίζουν έναν ή πολλούς ρυθμούς μετάδοσης: στις οπτικές ίνες απλού ρυθμού και στις οπτικές ίνες πολλαπλού τύπου αντίστοιχα.

##### ***Απλού ρυθμού (Single mode)***

Οι οπτικές ίνες απλού τύπου ή μονοτροπικές ίνες έχουν διαστάσεις μέχρι 10  $\mu\text{m}$ . Τα κύματα φωτός ταξιδεύουν σε ευθεία γραμμή και μπορούμε να στείλουμε δεδομένα σε μεγάλες αποστάσεις. Η μικρή αυτή διάμετρος του πυρήνα επιτρέπει τη διέλευση σε ένα περιορισμένο πλήθος ακτινών, ουσιαστικά μόνο σε ακτίνες που προσπίπτουν κάθετα στην επιφάνεια της διατομής τους. Οι ίνες αυτές χαρακτηρίζονται συνήθως ως ίνες με βηματική κατανομή.

##### ***Πολλαπλού ρυθμού (Multi mode)***

Οι οπτικές ίνες πολλαπλού τύπου ή πολυτροπικές ίνες έχουν διαστάσεις από 50 – 100  $\mu\text{m}$ , είναι πιο "χοντρές" από τις απλού τύπου, αλλά μπορούν να στείλουν ταυτόχρονα, σε ξεχωριστή διαδρομή, πολλά κύματα φωτός. Το κάθε κύμα φωτός, εισέρχεται στην οπτική ίνα υπό ελαφρώς διαφορετική γωνία σε σχέση με τα άλλα και ακολουθεί το δικό του μονοπάτι μέσα της, μέσω των διαδοχικών ανακλάσεων στα τοιχώματα της ίνας. Αυτό

συμβαίνει ταυτόχρονα με πολλά κύματα φωτός (όλα σε διαφορετική γωνία σε σχέση με τα άλλα) κι έτσι μπορούμε να στείλουμε την ίδια στιγμή, τεράστιο όγκο δεδομένων.

Η οπτική ίνα που χρησιμοποιήθηκε στην πειραματική διάταξη είναι πολλαπλού ρυθμού, οπότε μπορούν να σταλούν ταυτόχρονα πολλά μήκη κύματος. Η οπτική ίνα λαμβάνει το φάσμα της ακτινοβολίας από το πλάσμα το οποίο σχηματίστηκε και το μεταφέρει στο φασματογράφο. Τα επιπλέον χαρακτηριστικά της συγκεκριμένης οπτικής ίνας είναι ο πυρήνας της με διάμετρο τα 100  $\mu\text{m}$  και το συνολικό μήκος της που είναι 2 m. Επίσης είναι τύπου Solarization Resistant UV, η οποία χρησιμοποιήθηκε λόγω της καλής συμπεριφοράς της όσον αφορά τη διαπερατότητα στην περιοχή της υπεριώδους ακτινοβολίας. Για την ευκολία στη σύνδεσή της σε διάφορες συσκευές τα άκρα της αποτελούνται από δύο ακροδέκτες τύπου SMA.

### 2.1.5 Φασματογράφος

Για τη φασματική ανάλυση της ακτινοβολίας, που συλλέγεται χρησιμοποιήθηκε ένας κατάλληλος φασματογράφος, στην είσοδο του οποίου προσαρμόστηκε η οπτική ίνα. Στην περίπτωση του πειράματος χρησιμοποιήθηκε ο φασματογράφος Anaspec-2048-2-USB2. Πρόκειται ουσιαστικά για δύο φασματογράφους. Ο πρώτος λειτουργεί στην περιοχή του ορατού, 412-660 nm ενώ ο δεύτερος, οποίος χρησιμοποιήθηκε στην υπό εξέταση πειραματική διάταξη, λειτουργεί στην περιοχή του UV, 200-455 nm.

Το συγκεκριμένο φασματόμετρο έχει θύρα USB2 με ρυθμό δειγματοληψίας 500 φάσματα ανά δευτερόλεπτο και μεταφορά δεδομένων σε 2 msec, υποστηρίζοντας αναλογικές και ψηφιακές εξόδους. Επίσης έχει δυνατότητα επιλογής του χρόνου ολοκλήρωσης (integration time) από 1.050 msec έως 10 min (**Εικόνα 7**).



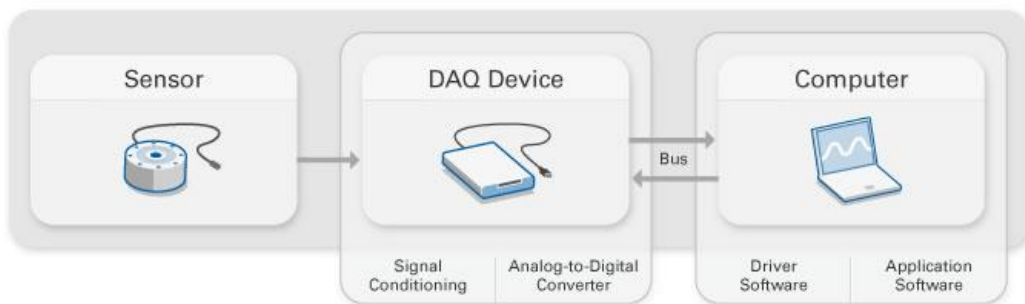
Εικόνα 7: Φασματογράφος

Στην περίπτωση του πειράματος έχει ορισθεί ως χρόνος καθυστέρησης  $t = 1.28 \mu\text{s}$  και ως χρόνος ολοκλήρωσης  $t = 1.050 \text{ ms}$ . Επιπλέον έχει διακριτική ικανότητα 0.2 nm κι ενσωματωμένο ένα γραμμικό ανιχνευτή CCD με 2048 pixels.

Η φωτοδίοδος ανιχνεύει τον παλμό από το λέιζερ (ορίζοντας έτσι τη χρονική στιγμή  $\tau = 0$ ) και στέλνει την εντολή στο φασματόμετρο για την έναρξη της μέτρησης.

### 2.1.6 Data Acquisition Device National Instruments USB-6009

Η κάρτα διασύνδεσης χρησιμοποιείται γενικά για τη μέτρηση ενός ηλεκτρικού ή φυσικού μεγέθους όπως τάση, ρεύμα, θερμοκρασία, πίεση, ήχος μέσω Η/Υ. Ένα σύστημα μέτρησης DAQ περιλαμβάνει τυπικά έναν αισθητήρα (ανιχνευτή) την κάρτα DAQ η οποία συλλέγει δεδομένα από τον αισθητήρα (ενώ έχει και τη δυνατότητα αποστολής εντολών προς ένα μετρητικό σύστημα) και προγραμματιζόμενο Η/Υ ο οποίος επικοινωνεί με την κάρτα DAQ, όπως φαίνεται στην **Εικόνα 8**.



**Εικόνα 8:** Σύστημα DAQ

Τα κυριότερα χαρακτηριστικά της συσκευής DAQ (**Εικόνα 9**) που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα είναι τα παρακάτω:



**Εικόνα 9:** DAQ Device

- 8 αναλογικές εισοδοι στα 12 ή 14 bits, έως 48 kSamples/s
- 12 TTL/CMOS ψηφιακές εισοδοι I/O
- χρονομετρητής 32 bit
- Ψηφιακή πυροδότηση (σκανδαλισμός)
- Τροφοδοσία μέσω θύρας USB



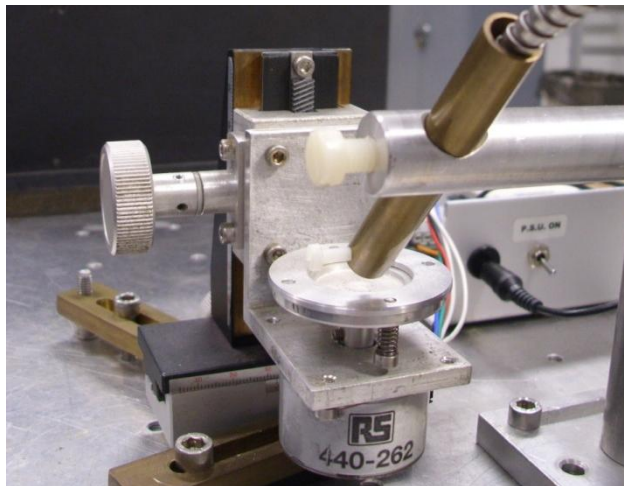
Με τη βοήθεια της συσκευής DAQ (NI USB-6009) πραγματοποιείται ο σκανδαλισμός (triggering) του λέιζερ και του βηματικού κινητήρα. Ουσιαστικά οι δύο αναλογικές έξοδοι της κάρτας διασύνδεσης χρησιμοποιούνται για την ενεργοποίηση των προαναφερθέντων.

### 2.1.7 Υπολογιστής και Λογισμικό

Για την υλοποίηση της αυτοματοποιημένης διάταξης απαραίτητη ήταν η χρήση Η/Υ ο οποίος μέσω θύρας USB συνδέθηκε με την κάρτα διασύνδεσης (DAQ συσκευή) καθώς και ο κατάλληλος συνδυασμός προγραμμάτων. Παράλληλα έγινε επιλογή και χρήση κατάλληλης γλώσσας προγραμματισμού με στόχο την καταγραφή/ επεξεργασία και περαιτέρω ανάλυση των μετρήσεων.

### 2.1.8 Stepper motor

Στη διάταξη χρησιμοποιήθηκε βηματικός κινητήρας με το αντίστοιχο drive board (σύστημα οδήγησης του κινητήρα), ο οποίος συνδέθηκε με την αναλογική είσοδο της DAQ συσκευής, τοποθετήθηκε κάτω από το δειγματοφορέα και προγραμματίστηκε με τέτοιο τρόπο ώστε να αλλάζει τη θέση του όταν ολοκληρώνεται η ακτινοβολή του δείγματος, σε δεδομένη θέση με 15 παλμούς λέιζερ. Η χρήση του βηματικού κινητήρα θεωρήθηκε αναγκαία διότι πάνω σε αυτόν τοποθετήθηκε ο δειγματοφορέας ο οποίος περιστρεφόταν σε χρονικά διαστήματα κατάλληλα ώστε να αποφευχθεί πιθανή καταστροφή του υπό μελέτη δείγματος, δεδομένου ότι το δείγμα τοποθετούνταν σε διηθητικό ηθμό, του οποίου η αντοχή επηρεαζόταν με τη συνεχή ρίψη παλμών σε αυτό (τρύπημα) **(Εικόνα 10)**.



Εικόνα 10: Βηματικός κινητήρας

## 2.2 Έλεγχος διάταξης και διαδικασία λήψης μέτρησης

Κατά τη διάρκεια του πειράματος πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις υγρών δειγμάτων γνωστών συγκεντρώσεων, με στόχο τον έλεγχο της ορθότητας της μεθόδου που επιλέχθηκε και της δημιουργίας καμπυλών βαθμονόμησης, τα οποία συνέβαλαν στην αυτοματοποίηση



της πειραματικής διαδικασίας μέσω του προγράμματος Labview.

Ο έλεγχος της διαδικασίας εκτέλεσης της ανάλυσης συνοψίζεται σε δύο τομείς:

#### Έλεγχος διάταξης

- Ρύθμιση της ενέργειας του παλμού του λέιζερ με χρήση εξασθενητή έντασης (attenuator) στην πειραματική διάταξη, έτσι ώστε να εξασφαλίζεται η σταθερότητα στην ενέργεια του παλμού.
- Βελτιστοποίηση του σήματος σε πρότυπο δείγμα, με σωστή εστίαση της δέσμης λέιζερ μέσω καθρεφτών, πρισμάτων και φακών εστίασης.
- Σύνδεση της κάρτας NI USB-6009 με τον υπολογιστή και επικοινωνία μέσω του προγράμματος Labview.
- Σύνδεση της κάρτας NI USB-6009 με το λέιζερ και το βηματικό κινητήρα για τον σκανδαλισμό (external triggering).
- Σύνδεση φασματογράφου με τον υπολογιστή για την καταγραφή των φασμάτων.
- Σύνδεση φωτοδιόδου με το φασματόμετρο.

#### Έλεγχος πειραματικής μέτρησης

Κατά τη διαδικασία των μετρήσεων χρησιμοποιήθηκαν δείγματα υδατικών διαλυμάτων που περιείχαν ιόντα Ca, Ba, Cu, Fe. Για καθένα από τα διαλύματα, με γνωστές συγκεντρώσεις των υπό μελέτη στοιχείων, πραγματοποιήθηκε η παρακάτω διαδικασία:

- Λήψη δείγματος ποσότητας 50 μl μέσω μικρο-πιπέτας micropette (20-200 μl) και κατάλληλου tip (200 μl) για την απομάκρυνση του δείγματος με σκοπό τη μεταφορά του σε διηθητικό φίλτρο από χαρτί (whatman 90 mm).
- Στέγνωμα του δείγματος με θερμό αέρα (heat gun) για την απομάκρυνση του νερού.
- Καθορισμός των διατάσεων του σημείου εστίασης (spot size) στο δείγμα της τάξης των 200 μm μέσω εστίασης του συγκλίνοντα φακού.
- Έναρξη της πυροδότησης του παλμικού λέιζερ Nd YAG (1064nm).
- Δημιουργία πλάσματος με τη σωστή επιλογή των κατάλληλων παλμών λέιζερ. Ουσιαστικά γίνεται ακτινοβολία με 15 παλμούς/θέση για 10 διαφορετικές θέσεις στο υπό μελέτη δείγμα με σκοπό τη βελτίωση της ακρίβειας και επαναληψιμότητας (στατιστικής) της μέτρησης. Στη συνέχεια, η ακτινοβολία του πλάσματος μεταφέρεται μέσω οπτικής ίνας στο φασματόμετρο. Συνολικά γίνεται λήψη 150 φασμάτων ανα δείγμα τα οποία εν συνεχεία αναλύονται μέσω των προγραμμάτων matlab και Origin.

- Από το σύνολο των παλμών που δέχεται καθένα από τα 10 σημεία χρησιμοποιούνται οι παλμοί από τον 5<sup>ο</sup> έως το 12<sup>ο</sup> διότι μετά από προκαταρκτικές μετρήσεις παρατηρήθηκε ότι σε αυτούς τους παλμούς η διακύμανση του σήματος είναι σχετικά μικρή.

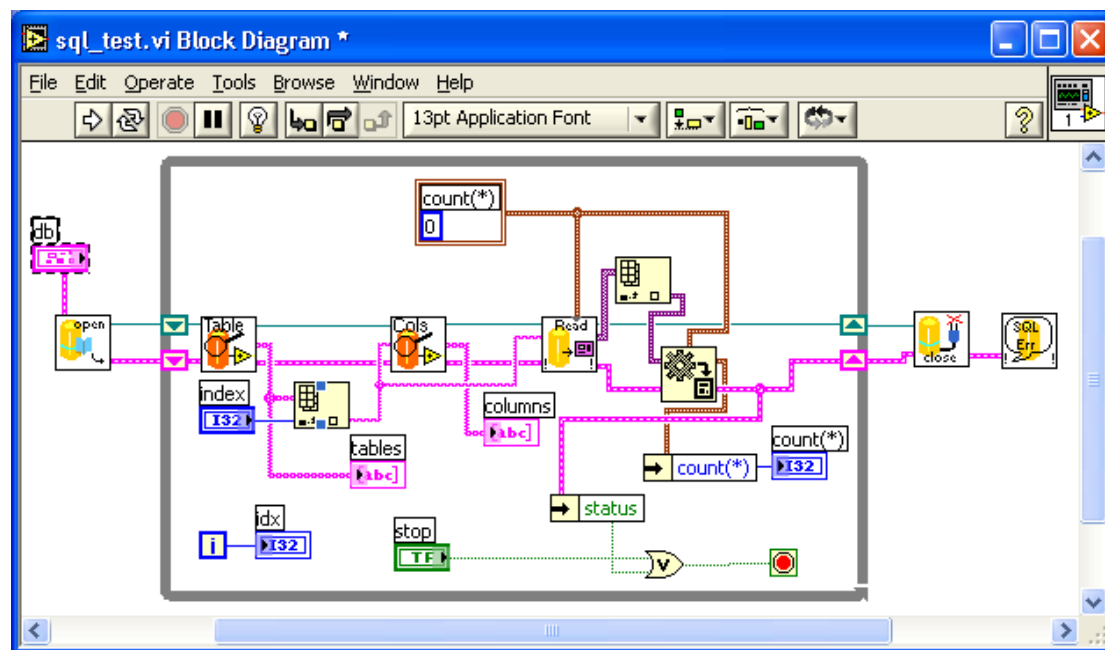
## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

### ΛΟΓΙΣΜΙΚΟ/ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΙΣΜΟΣ

### Λογισμικό

Για την εκτέλεση και ανάλυση των αποτελεσμάτων του πειράματος έγινε χρήση των ακόλουθων προγραμμάτων:

#### Labview



Εικόνα 11: Τυπικό block diagram μέσω της γλώσσας προγραμματισμού Labview

Το LabView είναι μια ευέλικτη και ισχυρή γλώσσα προγραμματισμού η οποία χρησιμοποιείται για:

- τη συλλογή δεδομένων
- την ανάλυση δεδομένων
- την προσομοίωση
- τον έλεγχο οργάνων και μετρήσεων μέσω υπολογιστή

Στηρίζεται στο γραφικό προγραμματισμό μέσω αντικειμένων συνεπώς στο γραφικό περιβάλλον του LabView ο προγραμματιστής δεν χειρίζεται κώδικα, αλλά γραφικά αντικείμενα, όπως κουμπιά, ενδείκτες, οθόνες ή τετραγωνίδια τα οποία παριστάνουν συναρτήσεις ή εκτελούν συγκεκριμένες λειτουργίες με τη μορφή υπορουτινών. Τα εικονίδια αυτά έχουν εισόδους και εξόδους και επιδέχονται προγραμματισμό των ιδιοτήτων τους.

Το όνομα LabView είναι το ακρωνύμιο των λέξεων «**L**aboratory **V**irtual **I**nstrument **E**ngineering **W**orkbench» (Σχεδιαστήριο για την Κατασκευή Εργαστηριακών Εικονικών

Οργάνων) κι αναπτύχθηκε κατά το τέλος της δεκαετίας του 80 από την εταιρία National Instruments (www.ni.com). Η εταιρεία αυτή ειδικεύεται σε:

- συστήματα συλλογής δεδομένων
- σε αισθητήρες
- αυτοματισμούς και
- λογισμικό μετρήσεων και ελέγχου

Προγραμματίζοντας με τα αντικείμενα που μας δίνει το περιβάλλον LabView δημιουργούμε τα λεγόμενα «εικονικά όργανα» (Virtual Instruments ή απλώς VIs). Το LabView χρησιμοποιεί γραφική γλώσσα για τον προγραμματισμό και τη δημιουργία εικονικών οργάνων η οποία ονομάζεται γλώσσα G. Είναι πάντως δυνατό να χρησιμοποιήσει κανείς το LabView σε απλό επίπεδο, χρησιμοποιώντας έτοιμα εικονικά όργανα, χωρίς να προχωρεί σε λεπτομέρειες με τη γλώσσα G.

Βασικό πλεονέκτημα της γλώσσας προγραμματισμού με LabView αποτελεί το γεγονός ότι διαθέτει έναν αριθμό από έτοιμα VIs και ορισμένα εικονίδια συναρτήσεων που επιτρέπουν την επικοινωνία με όλα τα γνωστά πρωτόκολλα μετάδοσης δεδομένων. Έτσι, υπάρχουν έτοιμες λειτουργίες που παρέχουν τη δυνατότητα της συλλογής και μετάδοσης δεδομένων μέσω της σειριακής θύρας του υπολογιστή, καθώς και μέσω της παράλληλης θύρας.

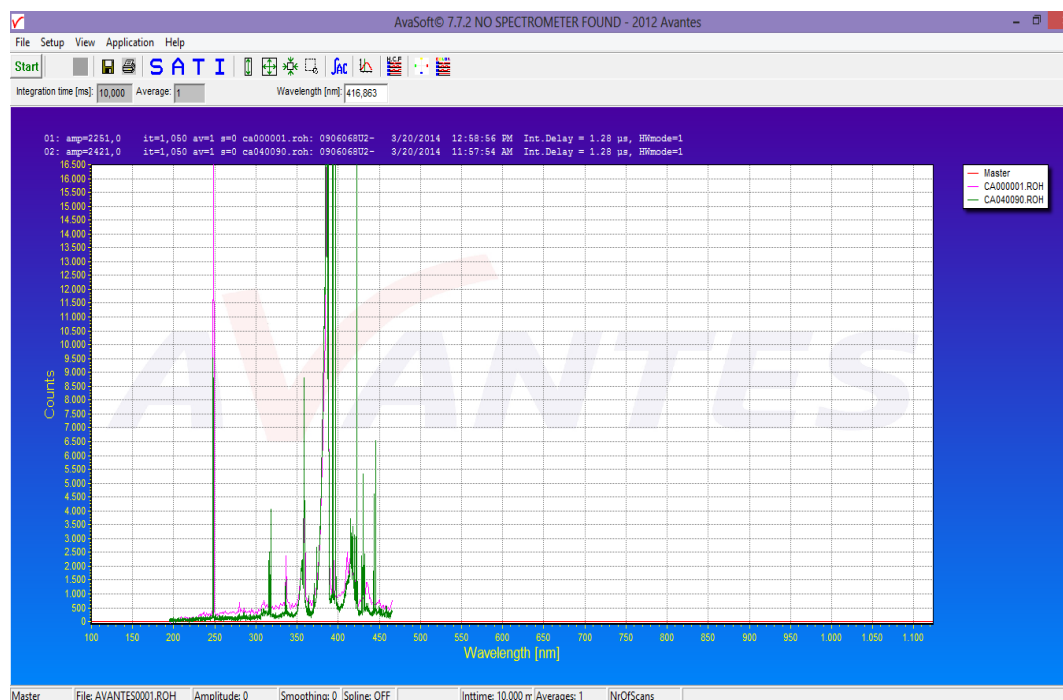
Ουσιαστικά με το πάτημα ενός εικονικού κουμπιού στην οθόνη, ενεργοποιείται ένας πραγματικός διακόπτης σε ένα εργαστηριακό όργανο. Σ' αυτήν ακριβώς τη δυνατότητα, που επεκτείνει την απλή προσομοίωση ώστε να γίνεται εφικτός ο έλεγχος αληθινών οργάνων, βρίσκεται και η δύναμη του LabView ως λογισμικού μετρήσεων κι ελέγχου.

Στο πείραμα το πρόγραμμα Labview αποτέλεσε βασικό εργαλείο για την υλοποίηση της πειραματικής διάταξης κι αυτοματοποίησης των επιθυμητών αποτελεσμάτων. Ουσιαστικά μέσω του προγράμματος αυτοματοποιήθηκε όλη η διαδικασία έτσι ώστε πατώντας απλώς κουμπιά στο interface του προγράμματος να εκτελείται το πείραμα.

### **Avasoft 7.7**

Το Avasoft είναι ένα πακέτο λογισμικού που κατά κύριο λόγο χρησιμοποιείται για τον έλεγχο όλων των φασματόμετρων της εταιρείας Avantes. Είναι χαρακτηριστικό ότι το Avasoft ετησίως αναβαθμίζεται προσφέροντας νέες επιλογές και δυνατότητες.

Στη συγκεκριμένη περίπτωση, το Avasoft χρησιμοποιήθηκε για την απεικόνιση των φασμάτων που συλλέχθηκαν στο φασματόμετρο και την περαιτέρω ανάλυσή τους, συμβάλλοντας στον προσδιορισμό των βέλτιστων φασματικών γραμμών των υπό μελέτη στοιχείων (**Εικόνα 12**).



**Εικόνα 12:** Απεικόνιση φάσματος LIBS δείγματος ιόντων Ca σε διηθητικό χαρτί στην περιοχή 200-455 nm.

### Matlab

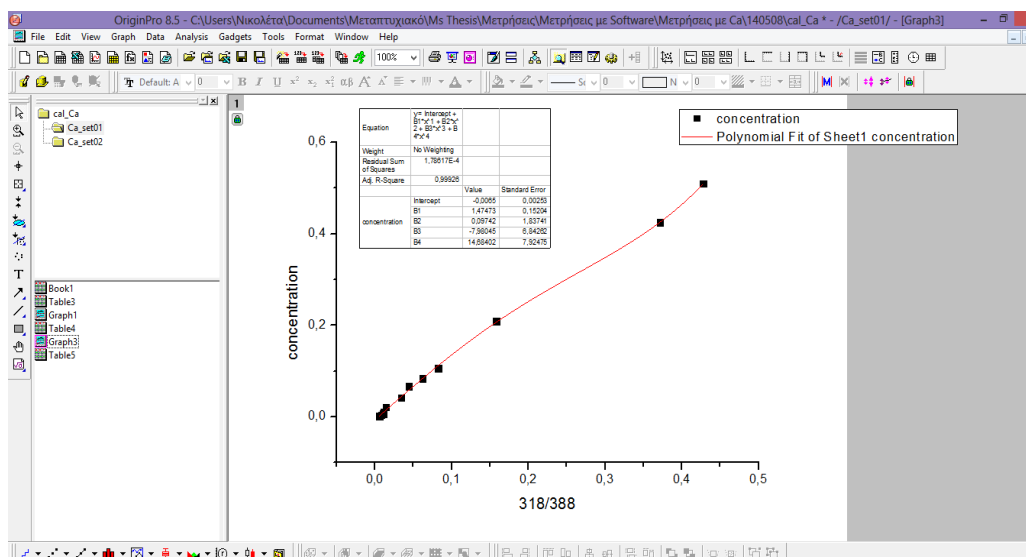
Το MATLAB (matrix laboratory) είναι ένα περιβάλλον αριθμητικής υπολογιστικής και μια γλώσσα προγραμματισμού, η οποία αποτελεί εργαλείο για την υλοποίηση πολλαπλών νέων εφαρμογών (στη μηχανική όραση, στον έλεγχο των συστημάτων αυτομάτου ελέγχου, στην ανάλυση μαθηματικών μοντέλων). Στον τομέα των γραφικών όσον αφορά τον μαθηματικό κλάδο μπορεί να υλοποιήσει συναρτήσεις πραγματικές, μιγαδικές, πεπλεγμένες συναρτήσεις δύο μεταβλητών και άλλες.

Στο πείραμα, το Matlab χρησιμοποιήθηκε στο στάδιο της ανάλυσης των αποτελεσμάτων, πριν την αυτοματοποίηση της διαδικασίας μέσω του προγράμματος Labview. Σκοπός ήταν η δημιουργία των καμπυλών βαθμονόμησης για το κάθε στοιχείο, έτσι ώστε μετέπειτα να εφαρμοστούν στην αυτοματοποιημένη διαδικασία ανάλυσης δειγμάτων ώστε να λαμβάνονται οι τελικές συγκεντρώσεις των στοιχείων του δείγματος.

### Origin 8.5

Το πρόγραμμα αυτό αποτελεί ένα λογισμικό πακέτο με ένα πλήρες γραφικό περιβάλλον για ανάλυση δεδομένων παρέχοντας μια σειρά από χαρακτηριστικά τα οποία μπορούν να ικανοποιήσουν τις ανάγκες των επιστημόνων και γενικότερα των μηχανικών.

Στην εκτέλεση του “project” χρησιμοποιήθηκε στην ανάλυση των αποτελεσμάτων για την απεικόνιση (δημιουργία γραφήματος) της καμπύλης βαθμονόμησης των στοιχείων Fe,Ca, Cu και Ba (**Εικόνα 13**).



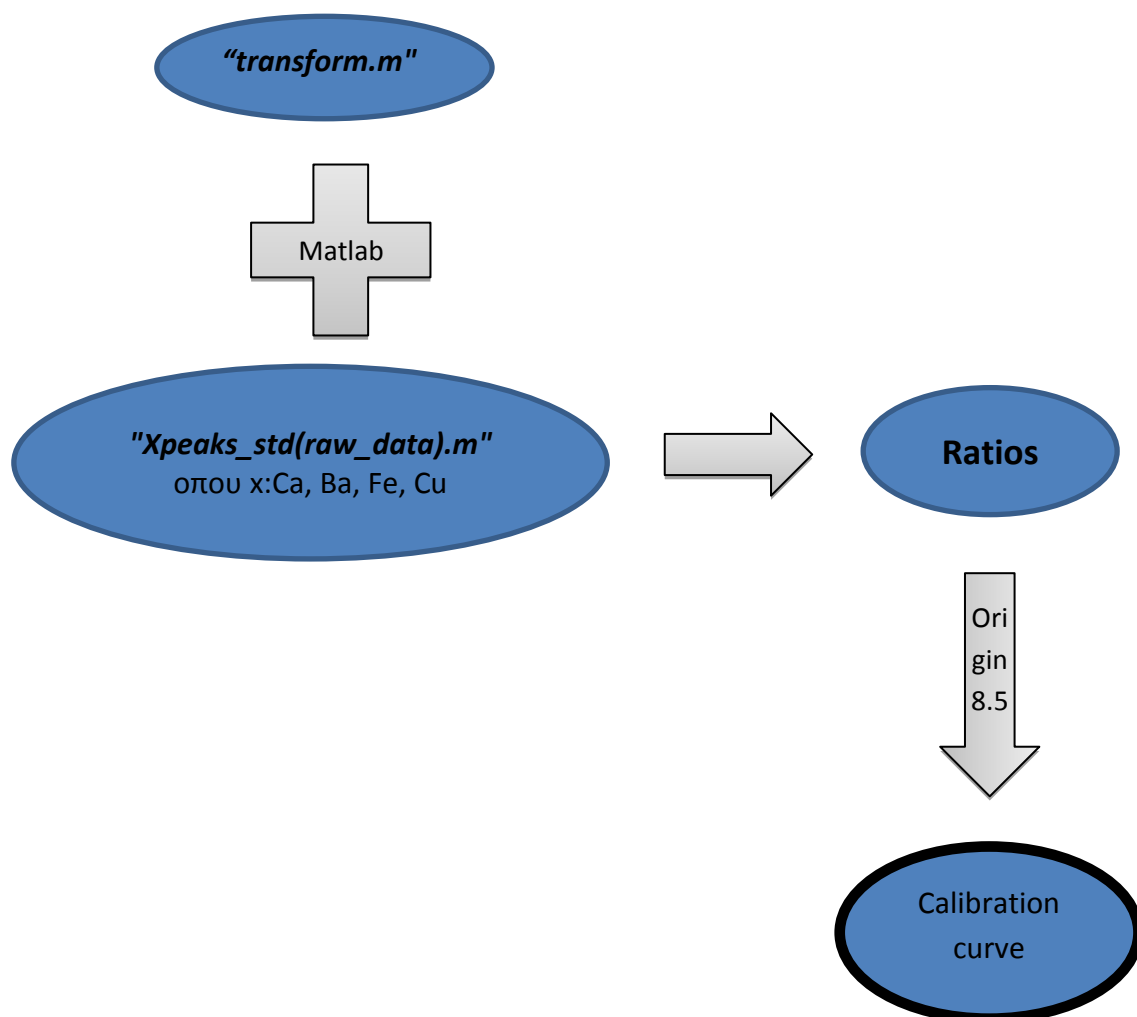
**Εικόνα 13:** Καμπύλη βαθμονόμησης για το στοιχείο του Ca με επιλογή φασματικής κορυφής στα 318 nm

### Προγραμματισμός -Αποτελέσματα

Μετά από την ολοκλήρωση της διαδικασίας ελέγχου της διάταξης και λήψης της πειραματικής μέτρησης, η οποία περιγράφεται στο 2<sup>ο</sup> κεφάλαιο, πραγματοποιήθηκε επεξεργασία και ανάλυση των μετρήσεων/αποτελεσμάτων, μέσω των προγραμμάτων που αναφέρθηκαν παραπάνω (**Εικόνα 14**).

Η πρώτη συνάρτηση με όνομα **transform** φροντίζει για τη σωστή εισαγωγή των φασμάτων στο περιβάλλον Matlab και τη δημιουργία ενός πίνακα ο οποίος περιέχει όλα τα φάσματα που έχουν καταγραφεί σε κάθε δείγμα. Στη συνέχεια η δεύτερη συνάρτηση η **Xpeaks\_std (raw\_data)** λαμβάνει ως είσοδο τον παραπάνω πίνακα και επιλέγει ανά 15 φάσματα αυτά τα οποία βρίσκονται στις θέσεις 5 έως 12. Δημιουργείται ένας καινούριος πίνακας ο οποίος περιέχει 80 συνολικά φάσματα, από τον οποίο προσδιορίζεται η ένταση των κορυφών των φασματικών γραμμών κάθε στοιχείου (Ca, Ba, Fe, Cu) όπως επίσης και της κορυφής CN για κάθε φάσμα. Στη συνέχεια υπολογίζεται ο λόγος των εντάσεων των κορυφών κάθε στοιχείου ως προς την κορυφή CN και η μέση τιμή τους καθώς και η τυπική τους απόκλιση. Τέλος, στο Origin εισάγονται οι λόγοι και οι τυπικές αποκλίσεις που προέκυψαν από ανάλυση πρότυπων δειγμάτων και δημιουργούνται γραφικές παραστάσεις των λόγων ως προς τη συγκέντρωση μεταλλοϊόντων στα πρότυπα δείγματα. Οι γραφικές παραστάσεις χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία καμπυλών βαθμονόμησης οι οποίες με τη σειρά τους

θα εφαρμοστούν στην αυτοματοποιημένη πλατφόρμα του Labview.

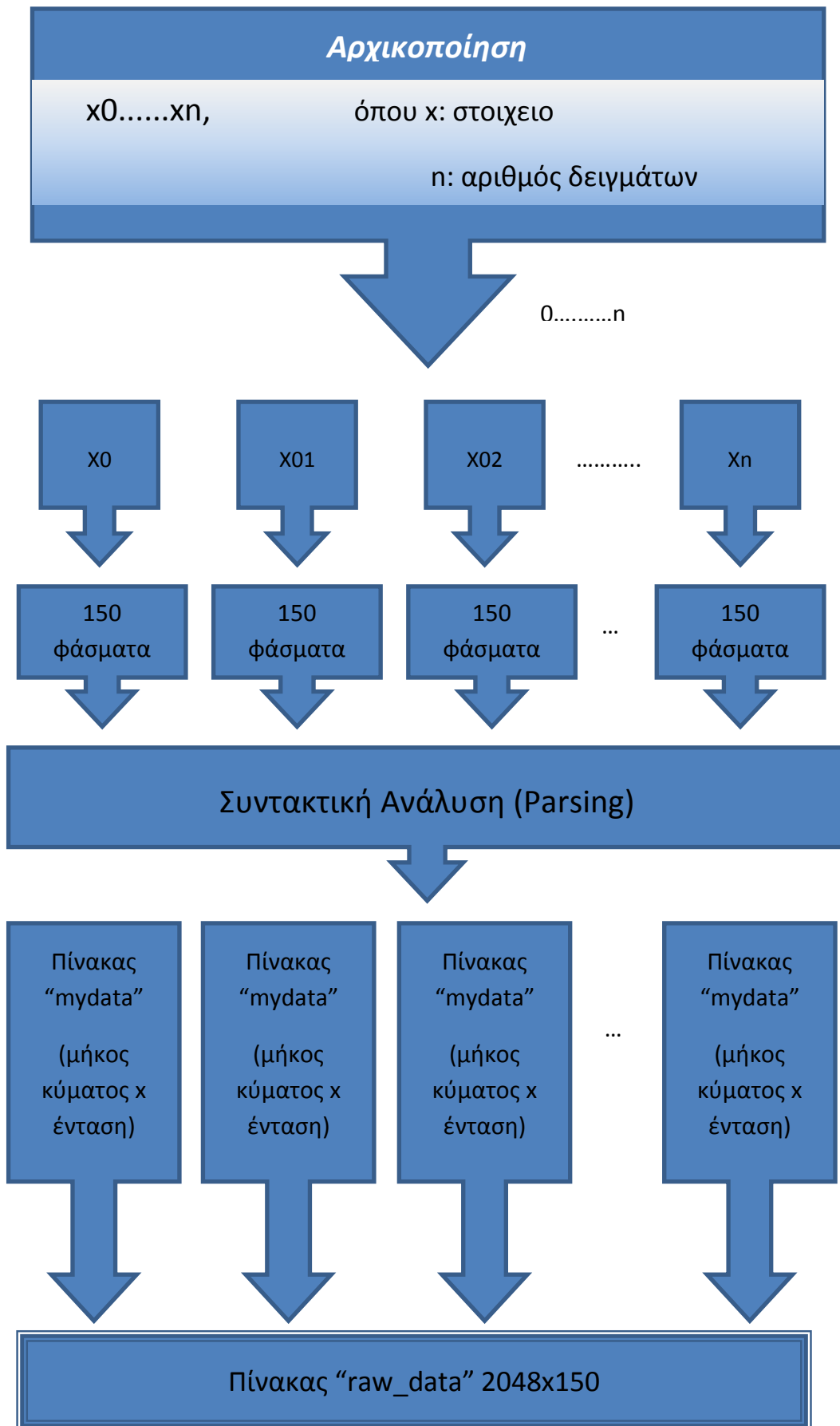


**Εικόνα 14:** Διάγραμμα διαδικασίας εύρεσης καμπύλης βαθμονόμησης με τη χρήση των προγραμμάτων Matlab, Origin.

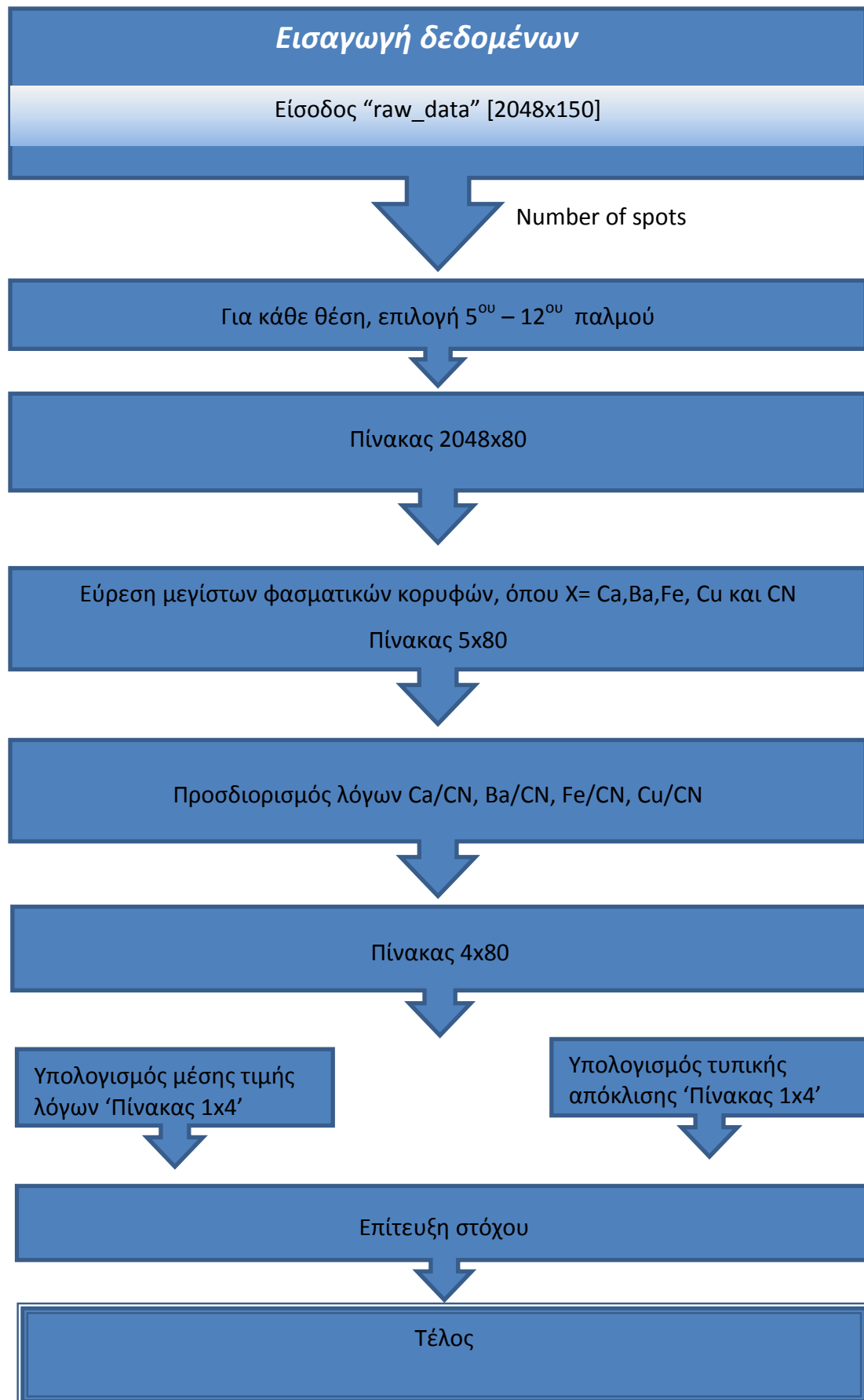
Οι δύο συναρτήσεις που δημιουργήθηκαν συνδυάστηκαν με τέτοιο τρόπο ώστε τα αποτελέσματα αυτών να δώσουν τους επιθυμητούς λόγους κι εν συνεχεία τις καμπύλες βαθμονόμησης.

Στην **Εικόνα 15**, **Εικόνα 16** περιγράφονται αναλυτικά οι παραπάνω συναρτήσεις.





Εικόνα 15: Διάγραμμα ροής αρχικοποίησης



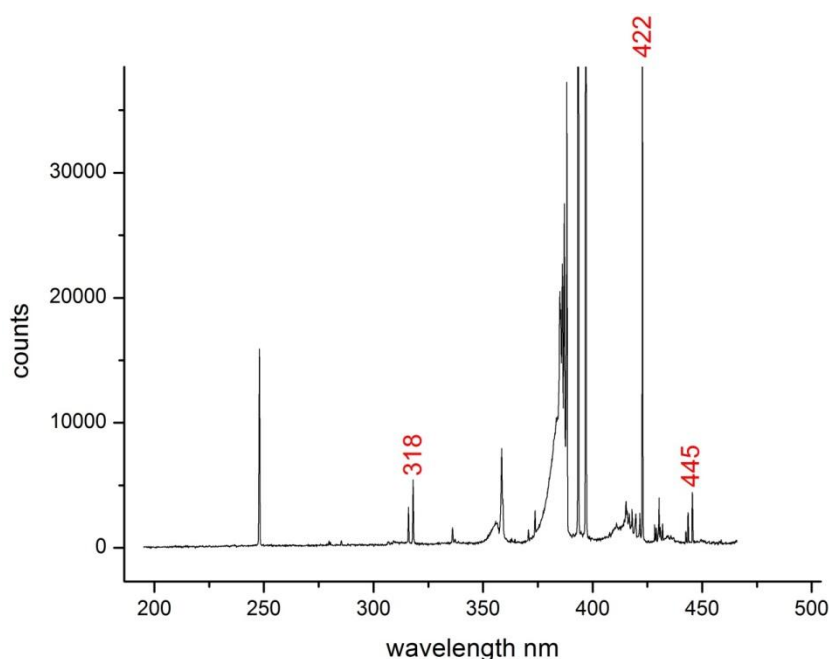
Εικόνα 16: Διάγραμμα ροής εισαγωγής δεδομένων

Η επιλογή των κατάλληλων φασματικών κορυφών και η εν συνεχεία ανάλυσή τους ήταν πολύ σημαντική διότι με βάση αυτές τις πληροφορίες δημιουργήθηκαν οι καμπύλες βαθμονόμησης οι οποίες εφαρμόστηκαν κατά την αυτοματοποιημένη λειτουργία της ανάλυσης μέσω του προγράμματος Labview.

Παρακάτω παρατίθενται γραφήματα μέσω των οποίων δικαιολογείται η επιλογή της κατάλληλης φασματικής κορυφής για όλα τα υπό μελέτη στοιχεία.

#### Στοιχείο Ca

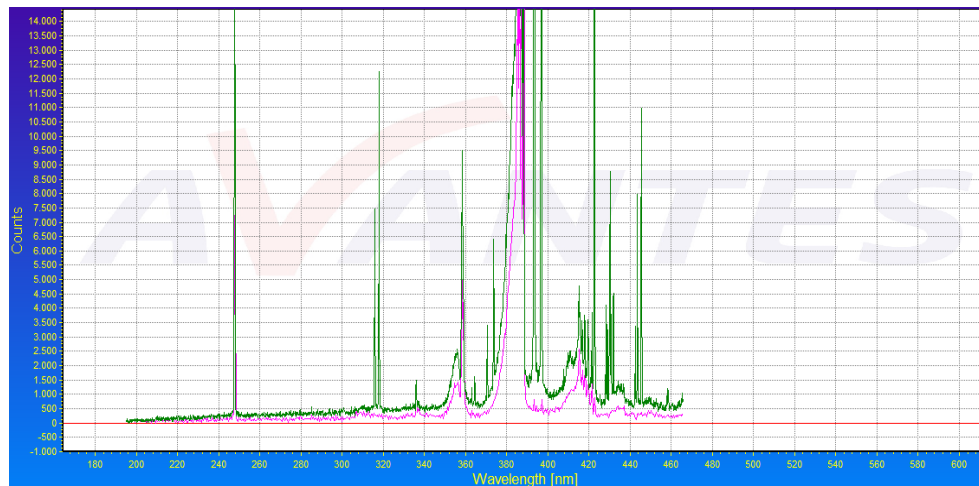
Από τη γραφική παράσταση του φάσματος μεταλλοϊόντων Ca στην περιοχή 195-460nm, έγινε εντοπισμός των υποψήφιων φασματικών γραμμών Ca για χρήση στη διαδικασία βαθμονόμησης. Από αυτές επιλέχθηκαν η κορυφή στα 318 nm και η κορυφή στα 422 nm λόγω του ότι δεν φθάνουν σε κορεσμό σε μεγάλες συγκεντρώσεις κι έχουν ικανοποιητική ένταση σε χαμηλές συγκεντρώσεις (**Διάγραμμα 1**).



**Διάγραμμα 1:** Φάσμα LIBS μεταλλοϊόντων Ca

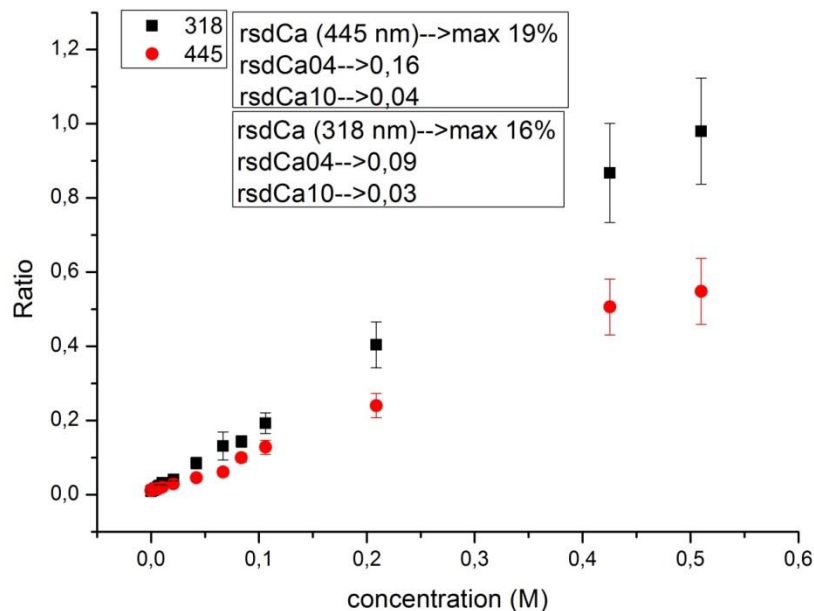
Οπότε τα βήματα που ακολουθήθηκαν ήταν τα ακόλουθα:

- Μετατροπή των αρχείων των φασμάτων τύπου ROH τα οποία έχουν ληφθεί από το φασματόμετρο σε ASCII αφαιρώντας τα αντίστοιχα headers διότι περιέχουν πληροφορία η οποία δεν είναι χρήσιμη.
- Anasoft\_display saved graph: απεικόνιση φάσματος κι εντοπισμός των φασματικών γραμμών του Ca που περιέχονται στο φάσμα που λαμβάνεται από το φασματόμετρο (**Εικόνα 17**).



Εικόνα 17: Απεικόνιση φάσματος LIBS μεταλλοίωντων Ca (Avasoft)

- Εισαγωγή των trt δεδομένων στο matlab αρχικά για τη μετατροπή τους σε πίνακα και στη συνέχεια τη χρήση συνάρτησης η οποία λαμβάνει ως όρισμα τον πίνακα αυτόν και δίνει ως αποτέλεσμα το λόγο της επιλεγμένης φασματικής γραμμής ως προς τη γραμμή CN.
- Απεικόνιση της φασματικής γραμμής ως προς την κορυφή του CN καθώς και των τιμών της σχετικής τυπικής απόκλισης για κάποια δείγματα μέσω του προγράμματος Origin **(Διάγραμμα 2)**.



Διάγραμμα 2: Μεταβολή συγκέντρωσης σε σχέση με το λόγο (Ca/CN)

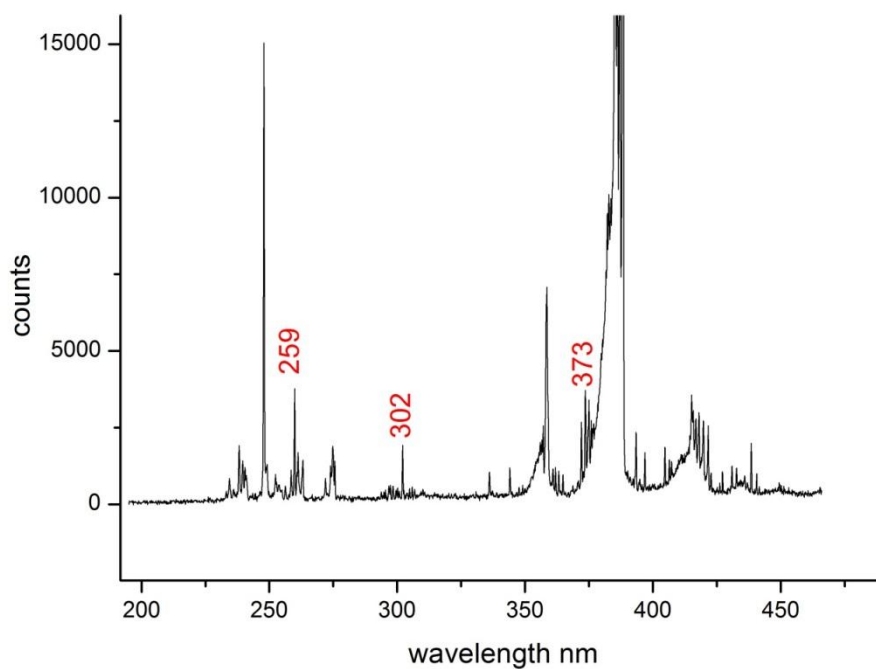
Μετρήθηκαν οι σχετικές τυπικές αποκλίσεις για δύο διαφορετικά δείγματα Ca και παρατηρήθηκε ότι η μέση τιμή της σχετικής τυπικής απόκλισης για την περίπτωση του Ca στα 318 nm είχε χαμηλότερη τιμή, της τάξης του 16% όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 2, και

για αυτό το λόγο επιλέχθηκε κι εν συνεχεία με βάση αυτή, δημιουργήθηκε η καμπύλη βαθμονόμησης για το στοιχείο του Ca.

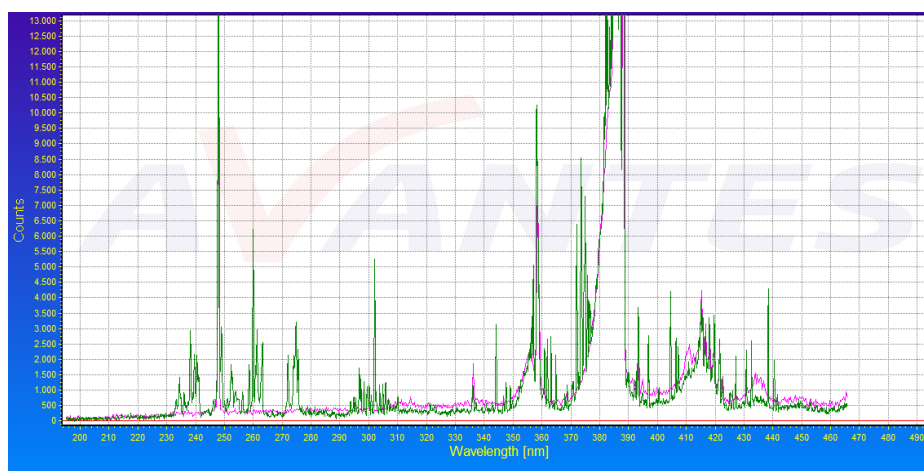
### Στοιχείο Fe

Από τη γραφική παράσταση του φάσματος μεταλλοϊόντων Fe στην περιοχή 195-460nm, έγινε εντοπισμός των υποψήφιων φασματικών γραμμών Fe για χρήση στη διαδικασία βαθμονόμησης. Από αυτές επιλέχθηκαν η κορυφή στα 259 nm και η κορυφή στα 302 nm.

(Διάγραμμα 3, Εικόνα 18, Διάγραμμα 4).

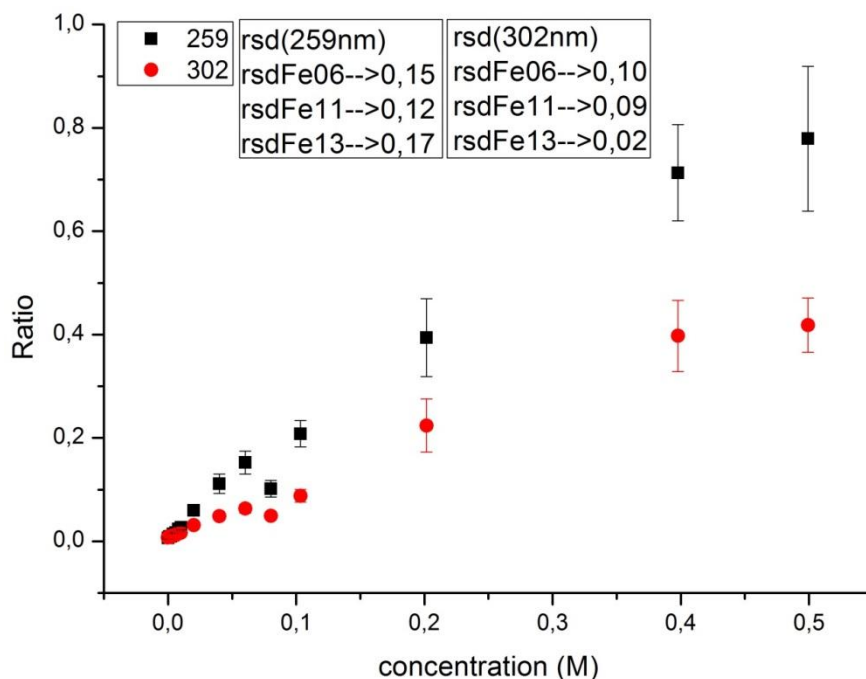


Διάγραμμα 3: Φάσμα LIBS μεταλλοϊόντων Fe



Εικόνα 18: Απεικόνιση φάσματος LIBS μεταλλοϊόντων Fe (Anasoft)

Στη συνέχεια υπολογίσθηκαν οι αντίστοιχοι λόγοι και οι σχετικές τυπικές αποκλίσεις τους και δημιουργήθηκε το παρακάτω γραφήμα.

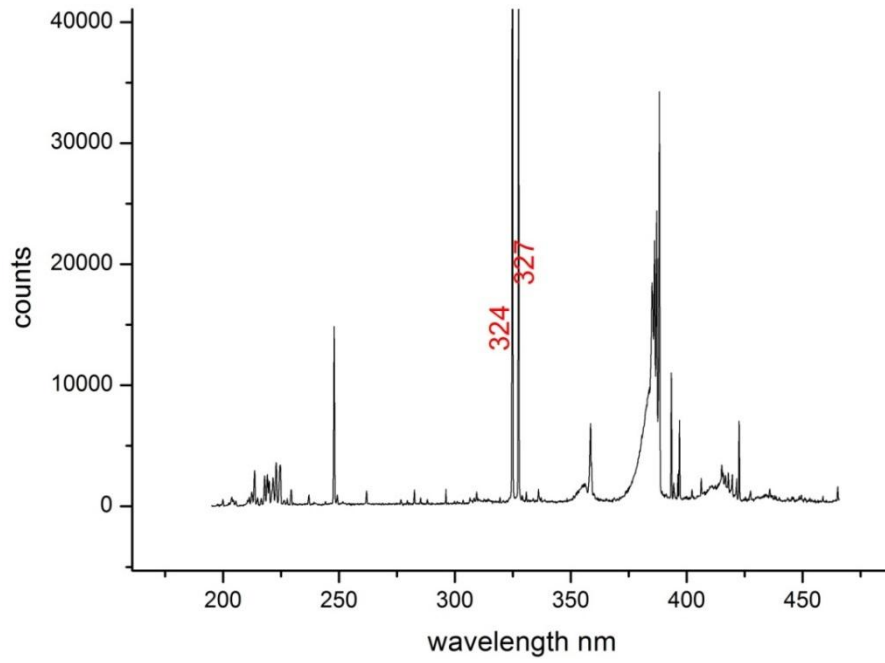


**Διάγραμμα 4:** Μεταβολή συγκέντρωσης σε σχέση με το λόγο Fe/CN

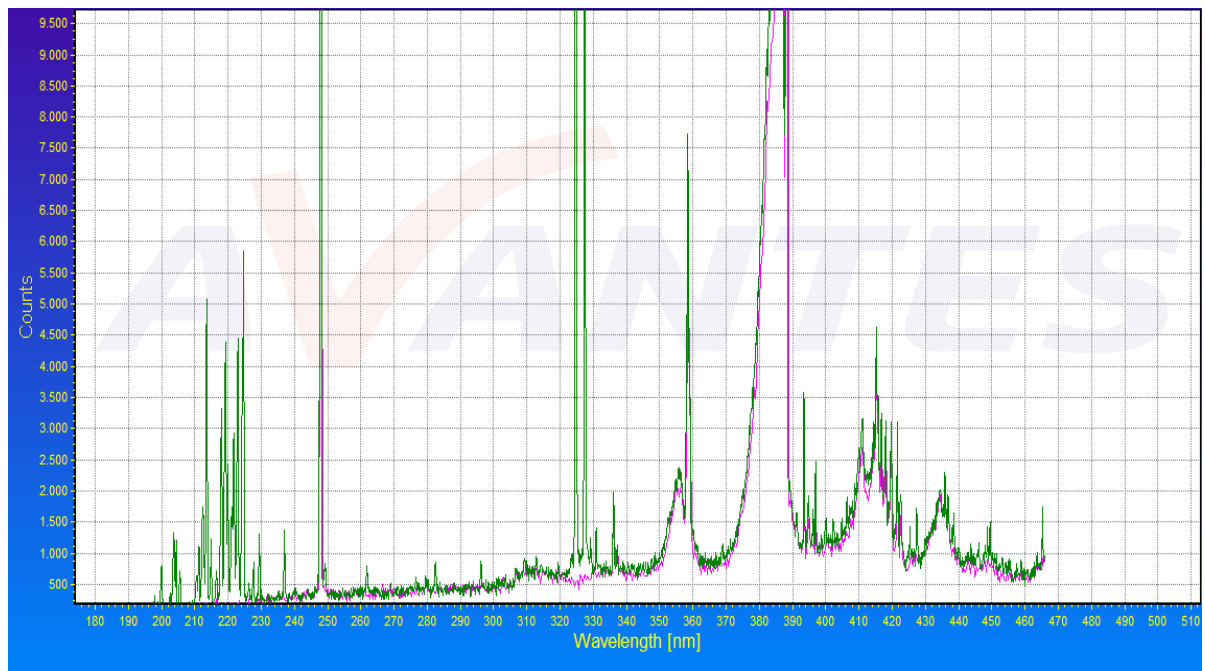
Μετρήθηκαν οι σχετικές τυπικές αποκλίσεις για τρία διαφορετικά δείγματα Fe διαφορετικών συγκεντρώσεων το καθένα και παρατηρήθηκε ότι η σχετική τυπική απόκλιση για την περίπτωση του Fe, παρουσίαζε χαμηλότερες τιμές στα 302 nm όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 4.

#### Στοιχείο Cu

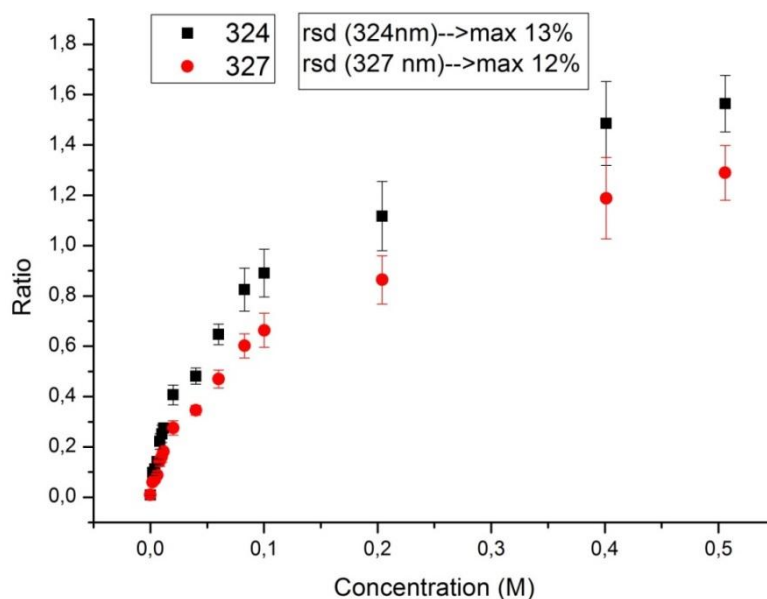
Ομοίως στην περίπτωση του Cu μέσω της γραφικής παράσταση του φάσματος μεταλλοιδίων Cu, έγινε εντοπισμός των υποψήφιων φασματικών γραμμών Cu για χρήση στη διαδικασία βαθμονόμησης. Από αυτές επιλέχθηκαν η κορυφή στα 324 nm και η κορυφή στα 327 nm (**Διάγραμμα 5, Εικόνα 19, Διάγραμμα 6**).



Διάγραμμα 5: Φάσμα LIBS μεταλλοϊόντων Cu



Εικόνα 19: Απεικόνιση φάσματος LIBS μεταλλοϊόντων Cu (Avasoft)

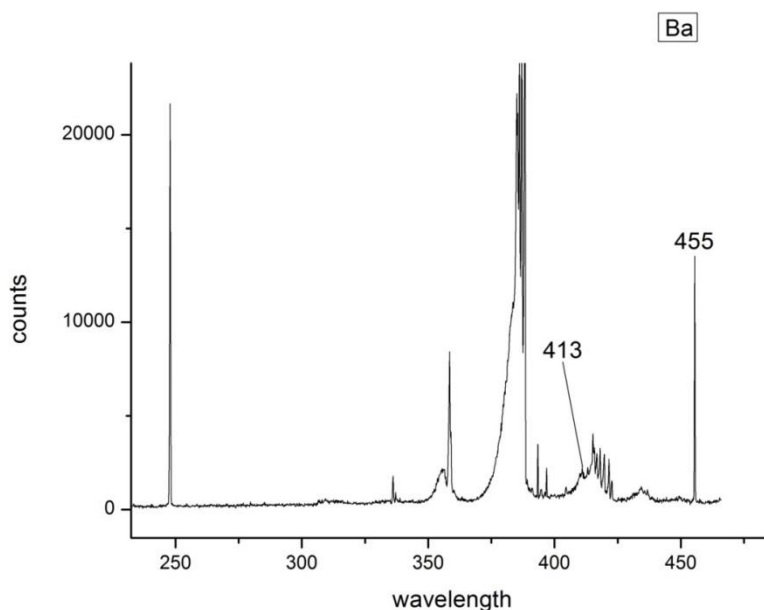


**Διάγραμμα 6:** Μεταβολή συγκέντρωσης σε σχέση με το λόγο Cu/CN

Από το **Διάγραμμα 6** παρατηρείται ότι οι μέση τιμή των σχετικών τυπικών αποκλίσεων για τις δύο φασματικές γραμμές παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά όμως επιλέχθηκε η φασματική κορυφή στα 327 nm διότι είναι πιο έντονη.

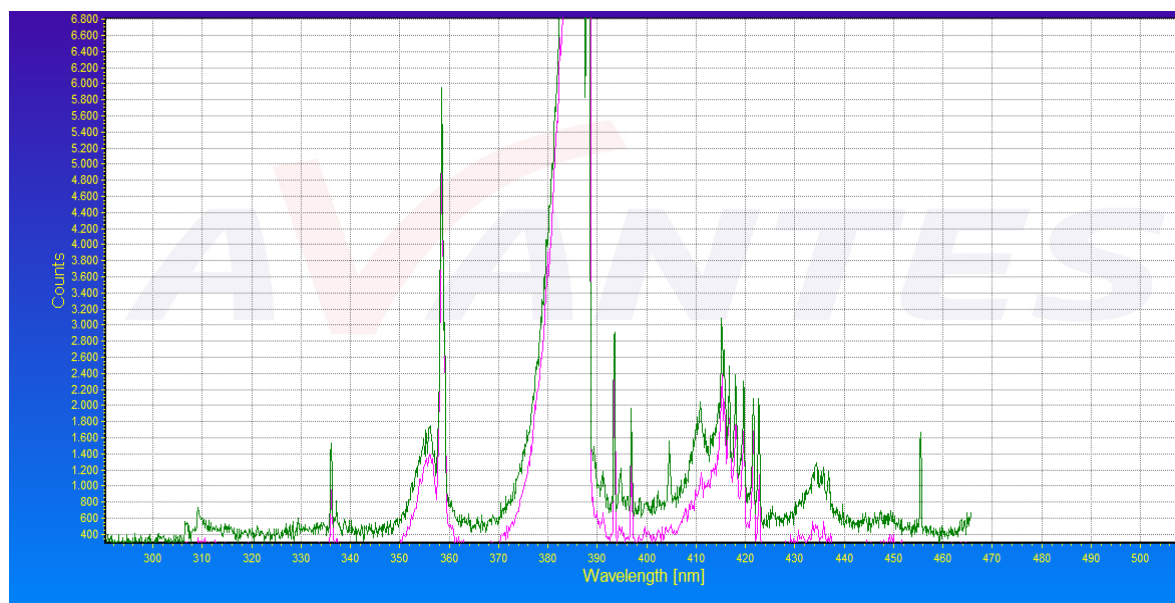
#### Στοιχείο Ba

Ομοίως στην περίπτωση του Ba μέσω της γραφικής παράσταση του φάσματος μεταλλοϊόντων Ba, έγινε εντοπισμός των υποψήφιων φασματικών γραμμών Ba για χρήση στη διαδικασία βαθμονόμησης. Από αυτές επιλέχθηκαν η κορυφή στα 413 nm και η κορυφή στα 455 nm (**Διάγραμμα 7, Εικόνα 20, Διάγραμμα 8**).

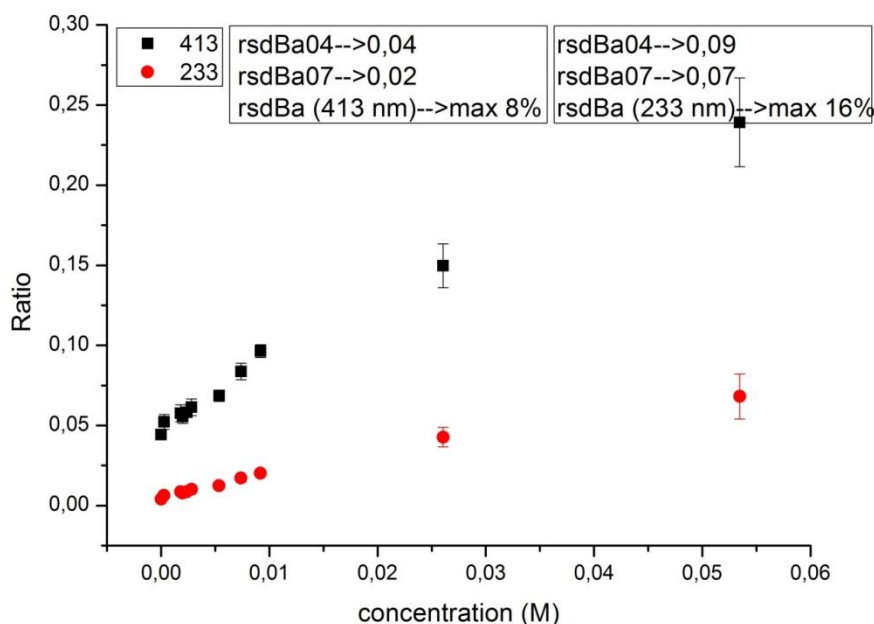


**Διάγραμμα 7:** Φάσμα LIBS μεταλλοϊόντων Ba





Εικόνα 20: Απεικόνιση φάσματος LIBS μεταλλοίωντων Ba (Avasoft)



Διάγραμμα 8: Μεταβολή συγκέντρωσης σε σχέση με το λόγο Ba/CN

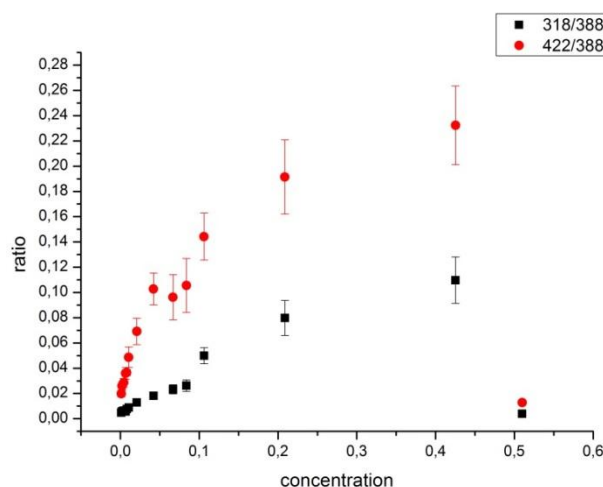
Παρατηρήθηκε μελετώντας τις σχετικές αποκλίσεις σε δύο διαφορετικά δείγματα Ba διαφορετικών συγκεντρώσεων το καθένα ότι η μέγιστη τιμή της σχετικής τυπικής απόκλισης καθώς και οι επιμέρους σχετικές τυπικές αποκλίσεις στο πλήθος των δειγμάτων που μελετήθηκαν εμφανίζεται στην περίπτωση της φασματικής κορυφής στα 233 nm και για αυτό το λόγο απορρίφθηκε.

Πρέπει να σημειωθεί ότι για την οριστική επιλογή της φασματικής γραμμής στο σύνολο των στοιχείων, υπήρχαν αρκετές υποψήφιες και με αρκετό ενδιαφέρον όμως σημαντικό ρόλο έπαιξε και το γεγονός ότι το λέιζερ που θα χρησιμοποιούνταν στην εφαρμογή κάλυπτε το φάσμα ανάμεσα 200-450nm.

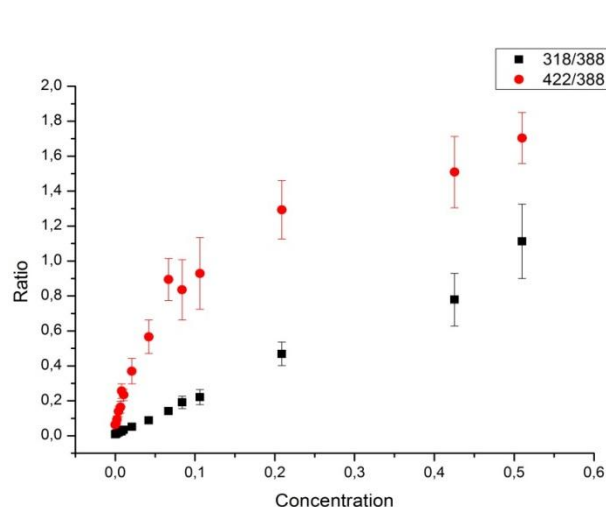
### Σύγκριση Μεθόδων

Όπως έχει αναφερθεί για την ανάλυση και τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των μεταλλοιδόντων σε υδατικά διαλύματα χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος των μεγίστων των εντάσεων των φασματικών κορυφών. Δοκιμάστηκε όμως για σύγκριση των αποτελεσμάτων και η μέθοδος της ολοκλήρωσης των εντάσεων των φασματικών κορυφών από όπου παρατηρήθηκε ότι τα αποτελέσματα δεν είχαν σημαντική διαφοροποίηση. Παρακάτω παρατίθενται τα γραφήματα που προέκυψαν σε διαλύματα με Ca με τις δύο διαφορετικές μεθόδους (Διάγραμμα 9).

#### Μέθοδος μεγίστων



#### Μέθοδος ολοκλήρωσης



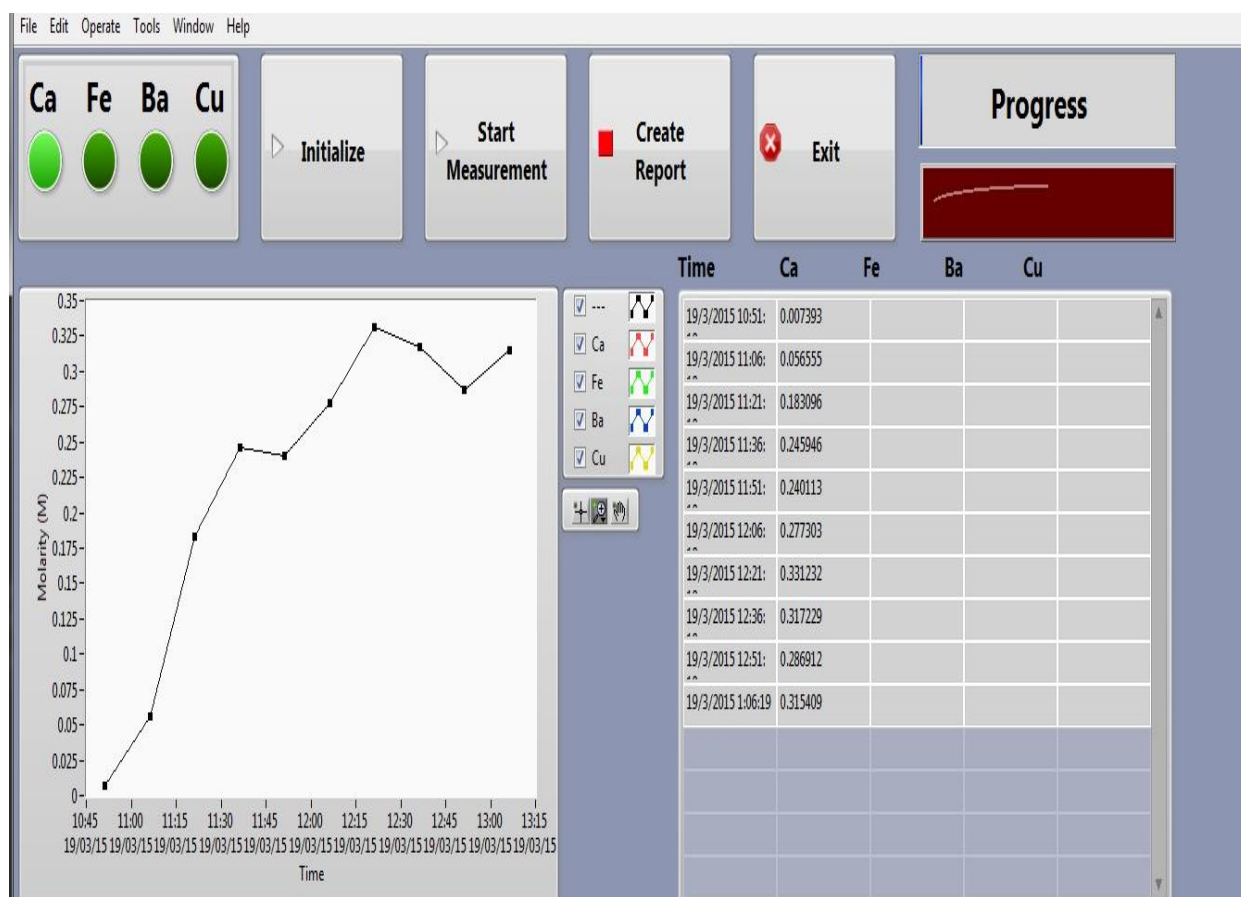
Διάγραμμα 9: Μεταβολή συγκέντρωσης σε σχέση με το λόγο Ca/CN

### Ανάλυση λογισμικού Labview

Για την υλοποίηση της τυποποιημένης διαδικασίας ανάλυσης δημιουργήθηκε πρόγραμμα στο Labview με πληθώρα υπορουτίνων έχοντας ως στόχο την αυτοματοποίηση της πειραματικής διαδικασίας. Η κάθε ρουτίνα εκτελεί συγκεκριμένη διαδικασία και ο συνδυασμός αυτών είχε ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός απλού “interface” μέσω του οποίου ο καθένας να είναι σε θέση να χειριστεί τη διάταξη για ανάλυση. Οι υπάρχουσες υπορουτίνες έχουν ήδη εφαρμοστεί στο σύστημα και δουλεύουν πίσω από το “interface”. Στο παρακάτω σχήμα αναπαρίστανται το interface του προγράμματος που δημιουργήθηκε, του οποίου βασικό χαρακτηριστικό είναι η απλότητα στη χρήση. Στα ακόλουθα βήματα περιγράφεται η διαδικασία λειτουργίας για τη λήψη των επιθυμητών μετρήσεων:

- Ενεργοποίηση του ‘Initialize’ (αρχικοποίηση) όπου δίνεται η δυνατότητα να ενεργοποιηθούν τα στοιχεία Ca, Fe, Ba και Cu και να μηδενισθούν πιθανές τιμές που έχουν αποθηκευθεί στο σύστημα από προηγούμενες μετρήσεις.

- Ενεργοποίηση του 'Start Measurement' (έναρξη μετρήσεων) όπου ξεκινάει το σύστημα να δουλεύει. Ουσιαστικά οι ρουτίνες που έχουν στηθεί ενεργοποιούνται με την έναρξη κι αρχίζουν να λαμβάνονται μετρήσεις.
- 'Progress' είναι η πρόοδος της όλης διαδικασίας με τη μπάρα να γεμίζει μέχρι να ολοκληρωθεί η διαδικασία. Σε περίπτωση που η μπάρα δεν γεμίσει σημαίνει ότι πιθανότατα κάποιος από τους παλμούς έχει χαθεί.
- Γράφημα που αναπαριστά την καμπύλης διάλυσης, δηλαδή τη μεταβολή της συγκέντρωσης σε συνάρτηση με το χρόνο, καθώς κι αντίστοιχος πίνακας με αποθηκευμένες τις αντίστοιχες τιμές.
- Αναπαράσταση των στοιχείων με διαφορετικά χρώματα έτσι ώστε να είναι διακριτές οι καμπύλες διάλυσης για το καθένα ξεχωριστά.
- 'Create Report' (δημιουργία αναφοράς) όπου αποθηκεύονται όλα τα στοιχεία που συνθέτουν την καμπύλη βαθμονόμησης και τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν για περαιτέρω επεξεργασία.
- 'Exit' (έξοδος) ουσιαστικά πραγματοποιείται η έξοδος από το σύστημα.



Εικόνα 21: Labview 'Interface' του λογισμικού αυτόματης ανάλυσης που αναπτύχθηκε

Στην πραγματικότητα στο πρόγραμμα, χωρίς αυτό να είναι εμφανές στον τελικό χρήστη, υλοποιούνται πληθώρα ρουτινών και υπορουτινών οι οποίες έχουν προγραμματισθεί μέσω του εικονικού προγράμματος Labview.

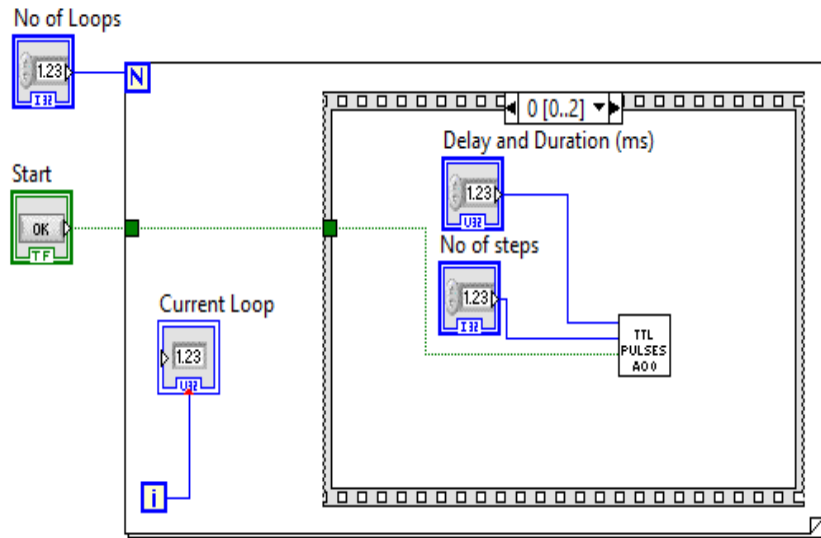
Μια από τις βασικές ρουτίνες αποτέλεσε η ρουτίνα η οποία ήταν υπεύθυνη για τον προγραμματισμό της κάρτας DAQ NI USB 6009. Χρησιμοποιήθηκαν οι 2 αναλογικές έξοδοι από τις οποίες η μία για το βηματικό κινητήρα και η άλλη για την ενεργοποίηση του λέιζερ. Ουσιαστικά υλοποιήθηκαν οι παρακάτω καταστάσεις.

- **Κατάσταση 0:** Ενεργοποίηση του βηματικού κινητήρα
- **Κατάσταση 1:** Ορισμός χρονοκαθυστερήσης
- **Κατάσταση 2:** Ενεργοποίηση λέιζερ

Ορίσθηκαν οι AO.0 (analog output στο port 0) ως έξοδο για το βηματικό κινητήρα και η AO.1 (analog output στο port 1) ως έξοδο για το λέιζερ. Η διαδικασία για την ενεργοποίηση του κινητήρα και του λέιζερ πραγματοποιήθηκε με μια ολοκληρωμένη δομή αλληλουχίας (stacked sequence structure), ουσιαστικά από τρεις συνεχόμενες και καλά καθορισμένες καταστάσεις.

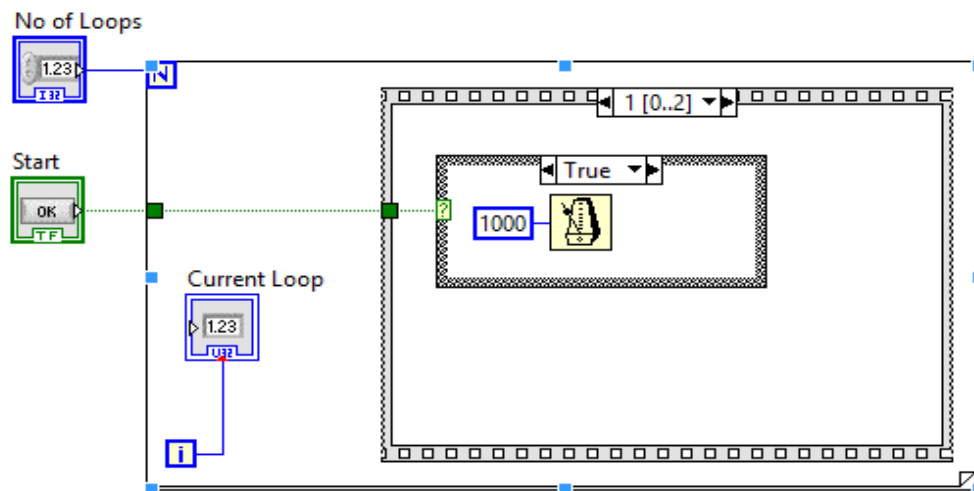
Παρακάτω παρατίθενται οι υπορουτίνες που δημιουργήθηκαν κι εν συνεχεία εφαρμόστηκαν. Όλες οι καταστάσεις υλοποιήθηκαν τόσες φορές όσες καθορίστηκαν από το No of Loops που αποτελεί είσοδο στη δομή αλληλουχίας που δημιουργήθηκε και ορίσθηκε 10 φορές. Επίσης είσοδο αποτελεί το κουμπί start (έναρξη) μέσω του οποίου ενεργοποιείται η ρουτίνα.

Αρχικά η διαδικασία ξεκινάει με το μοτέρ, την AO.0 όπου ορίζει τον αριθμό των βημάτων του βηματικού κινητήρα ο οποίος έχει βήμα  $3,75^\circ$  και για κάθε βήμα (8 στο σύνολο) έχει καθυστέρηση 100 msec. Τα στοιχεία αυτά έχουν ορισθεί από το δημιουργό του προγράμματος και μπορούν να διαφοροποιηθούν ανάλογα με τις απαιτήσεις του πειράματος. Συνολικά το μοτέρ διαγράφει για το σύνολο των επαναλήψεων  $300^\circ$ . Η προαναφερθείσα διαδικασία περιγράφεται στην **Εικόνα 22**.



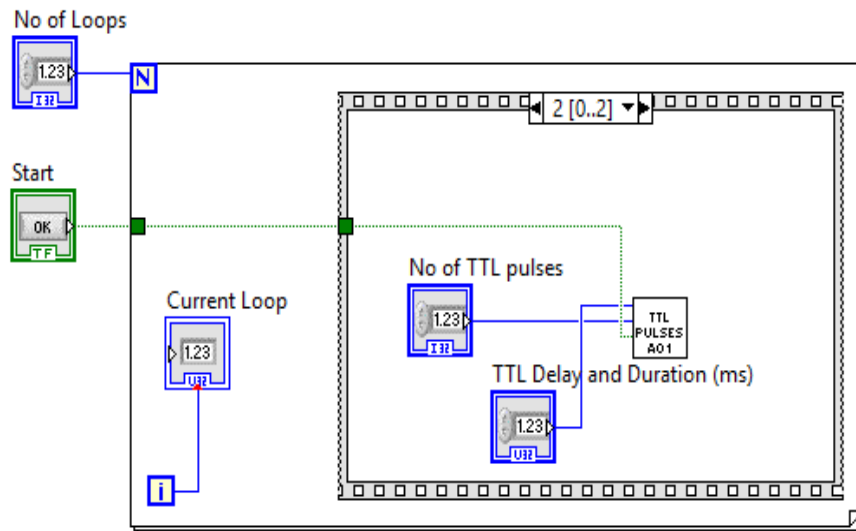
Εικόνα 22: Analog Output 0\_Stepper Motor

Στη συνέχεια στην **Εικόνα 23** ορίζεται η κατάσταση ένα (1) σύμφωνα με την οποία ορίζεται μια χρονοκαυστέρηση από την κατάσταση 0 στην κατάσταση 2 της τάξης του 1sec. Η συγκεκριμένη χρονοκαυστέρηση θα μπορούσε να παραλειφθεί όμως ο ορισμός της στη συγκεκριμένη διαδικασία εξασφαλίζει ότι έχει ολοκληρωθεί η περιστροφή του μοτέρ πριν το σύστημα μεταβεί στην επόμενη του κατάσταση που είναι η ενεργοποίηση του λέιζερ.



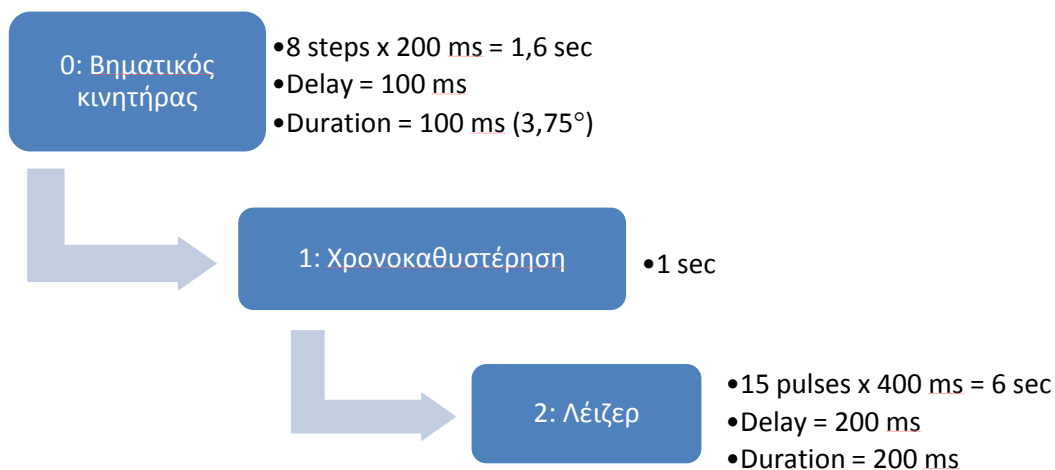
Εικόνα 23: Ορισμός Χρονοκαυστέρησης

Η τελευταία κατάσταση περιγράφεται με την κατάσταση δύο (2), όπως φαίνεται στην **Εικόνα 24** στην οποία ενεργοποιείται η Analog Output 1 όπου καθορίζει τον αριθμό των παλμών για κάθε επανάληψη. Πρόκειται για 15 παλμούς με διάρκεια και καθυστέρηση τα 200 msec.



Εικόνα 24: Analog Output 1\_Laser

Η χρονική εξέλιξη των παραπάνω ρουτινών περιγράφεται στην **Εικόνα 25**.

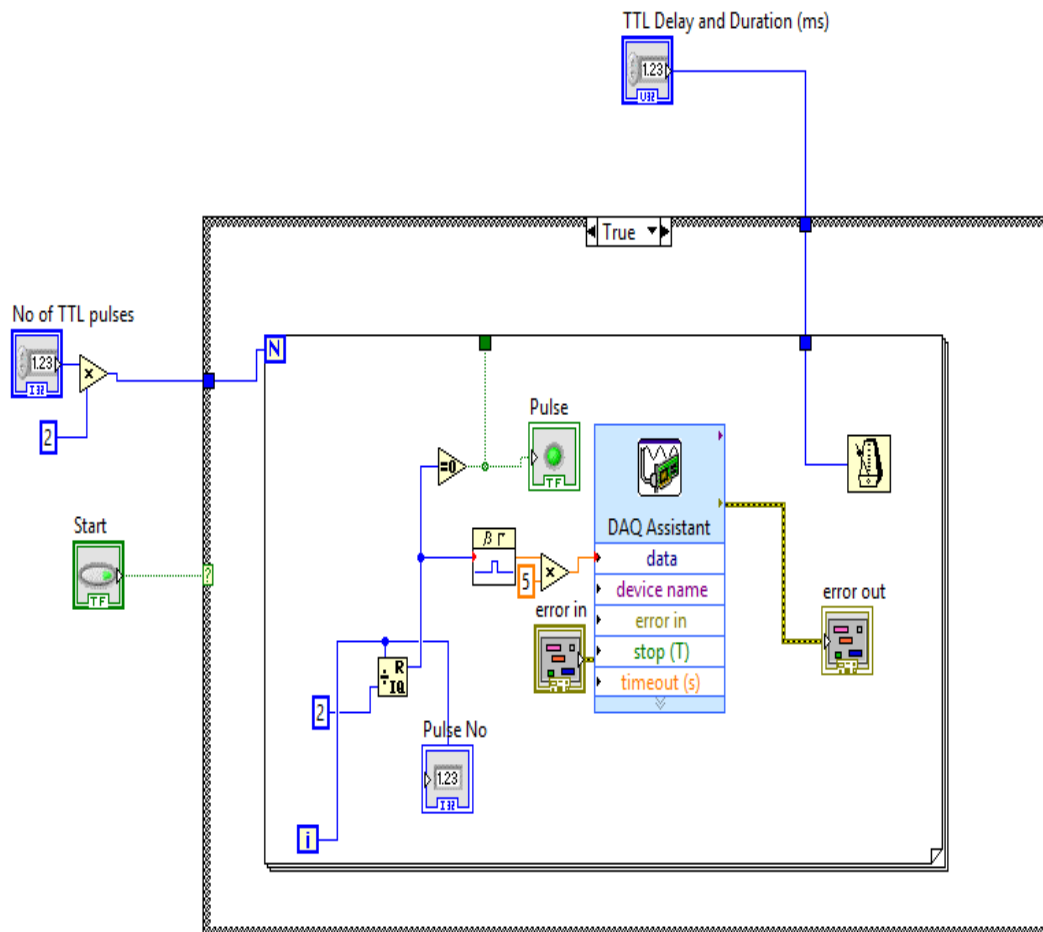


Εικόνα 25: Χρονική εξέλιξη ρουτινών

Το stacked sequence structure περιέχει μια υπορουτίνα η οποία εκτελείται τόσο στην κατάσταση 0 όσο και στην κατάσταση 1, που είναι αντιστοίχως η TTL pulses 0 και η TTL pulses 1. Κάνουν ακριβώς την ίδια λειτουργία μόνο που η πρώτη αναφέρεται στο βηματικό κινητήρα ενώ η δεύτερη στο λέιζερ. Αναλυτικά περιγράφεται στην **Εικόνα 26**.

Αποτελείται από ένα case structure το οποίο ενεργοποιείται από ένα διακόπτη start. Έχει δύο επιλογές 'true' ή 'false', όπου με την ενεργοποίηση του διακόπτη το case structure μπαίνει σε κατάσταση true. Έχει δυο εισόδους η μια είναι ο αριθμός των TTL παλμών ενώ η άλλη είναι η διάρκεια και καθυστέρηση του TTL παλμού, όπου στη συγκεκριμένη

περίπτωση έχει επιλεγεί να είναι ακριβώς η ίδια. Αυτό ορίζεται από το δημιουργό του προγράμματος και μπορεί να μεταβληθεί σε περίπτωση που επιθυμείται οι τιμές της καθυστέρησης και της διάρκειας του παλμού να είναι διαφορετικές. Πραγματοποιείται ένα for Loop του οποίου το loop count είναι διπλάσιο του αριθμού των παλμών διότι κάθε φορά πρέπει να ορίζεται το 'άνοιγμα' και το 'κλείσιμο' του παλμού. Για κάθε επανάληψη (iteration), η καθυστέρηση και η διάρκεια του TTL παλμού είναι η ίδια και καθορισμένη από τον προγραμματιστή.



Εικόνα 26: Ανάλυση TTL pulses ( 0 1)

Με το start ξεκινάει η διαδικασία κι αρχίζει το σύστημα να στέλνει παλμούς σκανδαλισμού. Αναλυτικά:

- Ο παλμός εισάγεται σε μια Quotient & Remainder function η οποία αποτελείται από δύο εισόδους  $x$  και  $y$  και δύο εξόδους από τις οποίες χρησιμοποιείται η μια από τις δύο, η " $x-y*\text{floor}(x/y)$ ".

- Παρατηρείται ότι όταν  $i=2\dots14$  (ζυγός αριθμός) η έξοδος από τη συνάρτηση είναι μηδέν οπότε το μόνο που συμβαίνει είναι να ενεργοποιείται προαιρετικά το λαμπάκι Pulse.
- Όταν  $i=1,3,7\dots15$  (μονός αριθμός) τότε η συνάρτηση δίνει πάντα 1 οπότε εισάγεται στη συνάρτηση spike(x) όπου πολλαπλασιασμένη με το 5 δίνει αποτέλεσμα 1.5Volt που είναι η τάση η οποία εισάγεται στην κάρτα Daq για την ενεργοποίησή της.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

# Η ΤΕΧΝΙΚΗ LIBS ΣΤΗΝ ΑΝΑΛΥΣΗ ΥΓΡΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ

### **Καμπύλες βαθμονόμησης**

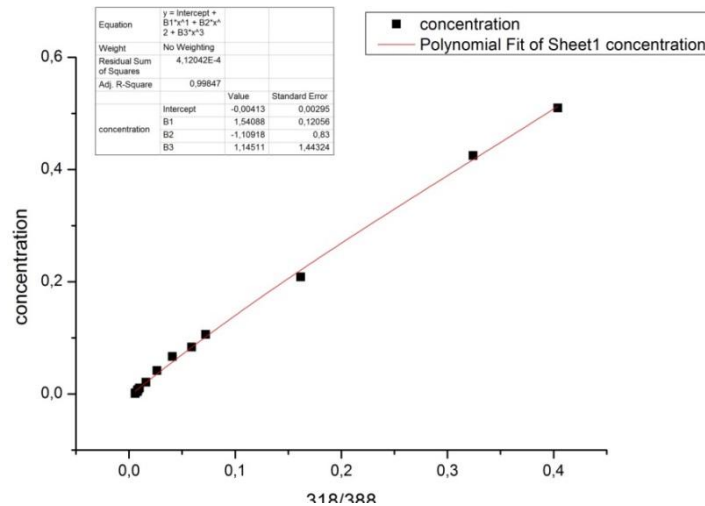
Μετά την επιλογή της κατάλληλης φασματικής κορυφής ακολούθησε η δημιουργία σωστών καμπυλών βαθμονόμησης με στόχο την μετέπειτα εφαρμογή τους στο περιβάλλον του Labview. Σκοπός είναι να επιτυγχάνεται ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης στοιχείων Ca, Ba, Fe Cu που περιέχουν τα δείγματα με όσο το δυνατόν μεγαλύτερη ακρίβεια κι αξιοπιστία.

Γενικά, η επιτυχία αξιόπιστων αποτελεσμάτων απαιτεί καλή διαδικασία βαθμονόμησης. Η καμπύλη βαθμονόμησης είναι μια γενική μέθοδος για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης μιας ουσίας σε ένα άγνωστο δείγμα, συγκρίνοντας το άγνωστο με ένα σύνολο τυποποιημένων δειγμάτων γνωστής συγκέντρωσης. Συνεπώς, πραγματοποιείται προσαρμογή (fitting) μιας κατάλληλης μαθηματικής συνάρτησης στα πειραματικά δεδομένα. Η πλέον εύχρηστη συνάρτηση βαθμονόμησης είναι η γραμμική (linear) η οποία διέρχεται από την αρχή των αξόνων και είναι εφαρμόσιμη σε ευρεία δυναμική περιοχή συγκεντρώσεων. Στην πράξη όμως συχνά εμφανίζονται αποκλίσεις από την ιδανική γραμμή βαθμονόμησης. Στη συγκεκριμένη περίπτωση χρησιμοποιήθηκαν κατά κύριο λόγο πολυωνυμικές συναρτήσεις διότι παρατηρήθηκε ότι με τη χρήση αυτών οι αποκλίσεις περιορίζονταν σε ικανοποιητικό βαθμό.

Παρακάτω παρατίθενται τα γραφήματα με τις καμπύλες αναφοράς για τα διαφορετικά στοιχεία.

### **Καμπύλη βαθμονόμησης Ca**

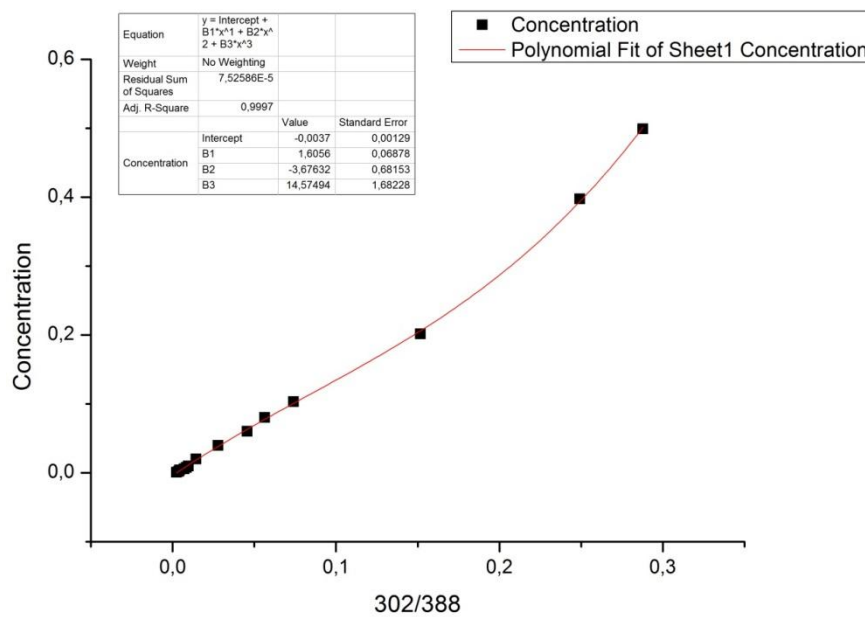
Μετά από δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν και λαμβάνοντας ως δεδομένα τις πειραματικές μετρήσεις δημιουργήθηκε η καμπύλη βαθμονόμησης για το Ca, η οποία προέκυψε με την προσαρμογή (fitting) ενός πολυωνύμου 3<sup>ου</sup> βαθμού. Επιλέχθηκε η συγκεκριμένη συνάρτηση μετά από δοκιμές διότι τα αποτελέσματά της παρουσίαζαν τις μικρότερες αποκλίσεις. Στο **Διάγραμμα 10** παρατίθενται η καμπύλη βαθμονόμησης για το στοιχείο του Ca.



Διάγραμμα 10: Καμπύλη βαθμονόμησης Ca

**Καμπύλη βαθμονόμησης Fe**

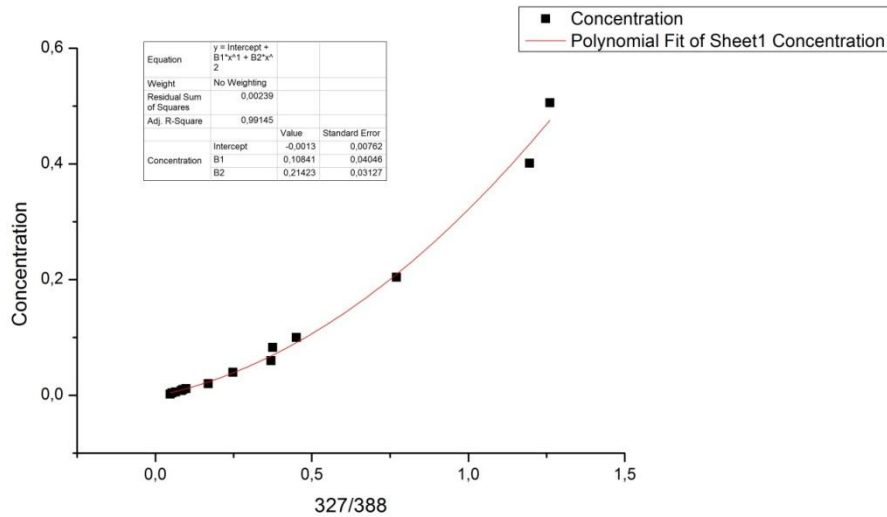
Με την ίδια προσέγγιση σχεδιάστηκε η καμπύλη βαθμονόμησης για το στοιχείο του Fe, όπου και σε αυτή την περίπτωση επιλέχθηκε μια πολυωνυμική συνάρτηση 3<sup>ου</sup> βαθμού. Στο **Διάγραμμα 11** παρατίθενται η καμπύλη βαθμονόμησης για το στοιχείο του Fe.



Διάγραμμα 11: Καμπύλη βαθμονόμησης Fe

### Καμπύλη βαθμονόμησης Cu

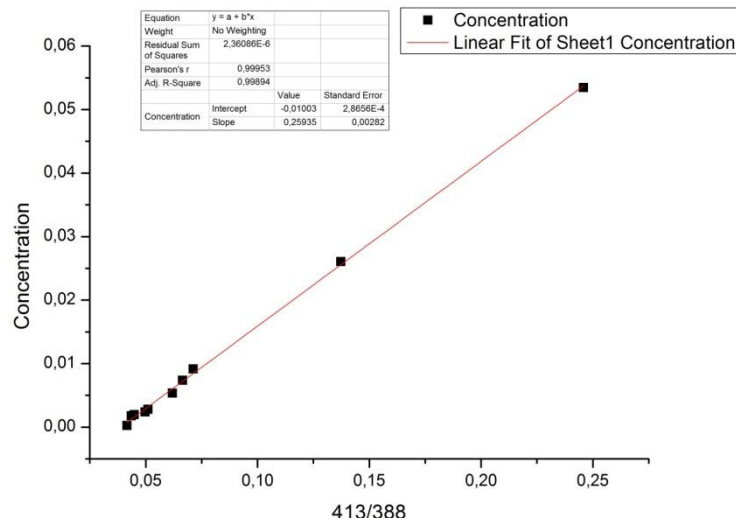
Για την επιλογή της καταλληλότερης καμπύλης βαθμονόμησης για την περίπτωση του Cu πραγματοποιήθηκαν επίσης διάφορες δοκιμές, επιλέχθηκε όμως συνάρτηση 2<sup>ου</sup> βαθμού διότι ήταν περισσότερο ικανοποιητική. Στο παρακάτω σχήμα παρατίθενται η καμπύλη βαθμονόμησης για το στοιχείο του Cu. Παρατηρείται κάποια απόκλιση στις μεγάλες συγκεντρώσεις το οποίο θα αναλυθεί σε παρακάτω ενότητα.



Διάγραμμα 12: Καμπύλη βαθμονόμησης Cu

### Καμπύλη βαθμονόμησης Ba

Στην περίπτωση του Ba η καμπύλη βαθμονόμησης βρέθηκε να είναι πιο απλή δηλαδή γραμμική (linear), η οποία ουσιαστικά διέρχεται από την αρχή των αξόνων και η οποία συνήθως αποτελεί πρώτη επιλογή όταν πρόκειται να δημιουργηθούν καμπύλες βαθμονόμησης. Η γραμμική εξάρτηση μεταξύ μεγεθών είναι πάντα πιο απλή για οποιαδήποτε περαιτέρω ανάλυση ή επεξεργασία. Στο **Διάγραμμα 13** παρατίθενται η καμπύλη βαθμονόμησης για το στοιχείο του Ba.



Διάγραμμα 13: Καμπύλη βαθμονόμησης Ba

### Μέθοδος διάλυσης – Σύγκριση με τη μέθοδο LIBS

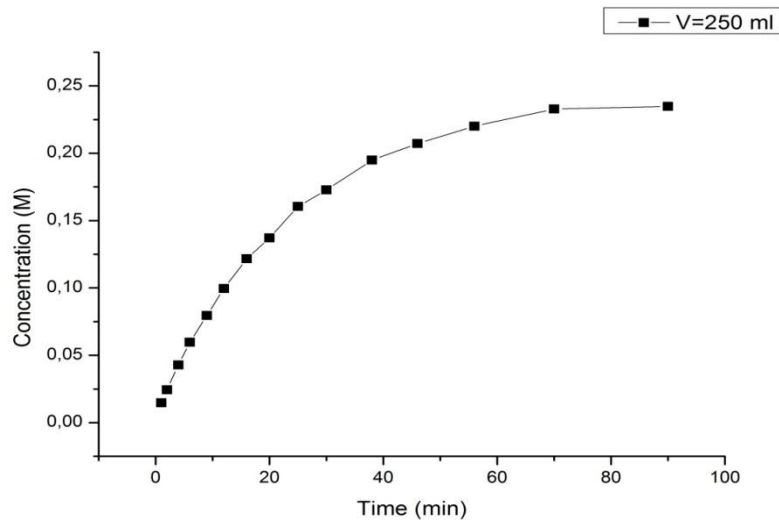
Μετά την ολοκλήρωση των καμπυλών βαθμονόμησης για τα τέσσερα διαφορετικά στοιχεία, ακολούθησε η εφαρμογή τους στο Labview, για τον έλεγχο της ορθότητας των ίδιων των καμπυλών αλλά και ολόκληρης της πειραματικής διαδικασίας. Ένα τρόπο για να ελεγχθεί όλη η διαδικασία αποτέλεσε η σύγκριση της διάλυσης με τη μέθοδο της μάζας σε σχέση με τα αποτελέσματα που προέκυπταν με τη μέθοδο LIBS. Ουσιαστικά αυτό που πραγματοποιήθηκε ήταν η προσομοίωση της διαδικασίας σε πραγματικό χρόνο (real time).

### Διαδικασία διάλυσης με τη μέθοδο της μάζας

Ένας εύκολος τρόπος για ελέγχους και συγκρίσεις αποτέλεσε η διάλυση CaCO<sub>3</sub> σε διάλυμα με νερό και διαλύτη. Τα βήματα που ακολουθήθηκαν για την εκτέλεση της διαδικασίας και τα οποία πραγματοποιήθηκαν στο χημείο του ΙΤΕ είναι τα ακόλουθα:

- Επιλογή καθαρού μαρμάρου (κρύσταλλος  $\text{CaCO}_3$ ).
- Προσδιορισμός του βάρους του μαρμάρου.
- Δημιουργία διαλύματος σε ογκομετρικό σωλήνα συνολικού όγκου 250 ml με 225ml νερό και 25ml διαλύτη.
- Διαδικασία βρασμού του διαλύματος έως τους  $80^\circ \text{C}$  και διατήρηση της θερμοκρασίας σε αυτό το επίπεδο με τη βοήθεια ενός σταθεροποιητή θερμοκρασίας.
- Εναπόθεση του μαρμάρου στο διάλυμα όταν  $\theta=80^\circ \text{C}$ .
- Έναρξη διαδικασίας διάλυσης.
- Αφαίρεση του μαρμάρου από το διάλυμα σε τακτά χρονικά διαστήματα στην αρχή της διαδικασίας ανά λεπτό και στη συνέχεια σε αραιά χρονικά διαστήματα μέχρι τον κορεσμό. Ζύγισμα του μαρμάρου σε κάθε αφαίρεσή του από το διάλυμα.
- Διατήρηση του συνολικού όγκου του διαλύματος στα 250 ml κατά τη διάρκεια του πειράματος με συμπλήρωμα της κατάλληλης ποσότητας απιονισμένου νερού όπου αυτό κρινόταν απαραίτητο.
- Συνέχιση διαδικασίας και ζύγισμα του μαρμάρου σε κάθε αφαίρεση από το διάλυμα έως ότου παύσει η μάζα του να μεταβάλλεται καθώς τότε έχει επέλθει ο κορεσμός.
- Μετά από κάθε μέτρηση λήψη ποσότητας 50 μl μέσω μικρο - πιπέτας micropette (20-200 μl) και τοποθέτησή της σε κατάλληλο διηθητικό ηθμό το οποίο χρησιμοποιήθηκε στη συνέχεια για τις μετρήσεις LIBS.
- Διάρκεια διαδικασίας εκτέλεσης περίπου 100 min.
- Μέτρηση της μάζας μαρμάρου και αντίστοιχου χρόνου κάθε φορά που αφαιρείται το μάρμαρο από το διάλυμα, στοιχεία απαραίτητα για τη δημιουργία της καμπύλης διάλυσης, της μεταβολής δηλαδή της συγκέντρωσης σε σχέση με το χρόνο.

Έχοντας τα παραπάνω στοιχεία δημιουργήθηκε η καμπύλη διάλυσης  $\text{CaCO}_3$  με τη μέθοδο της μάζας όπως φαίνεται στο **Διάγραμμα 14**.

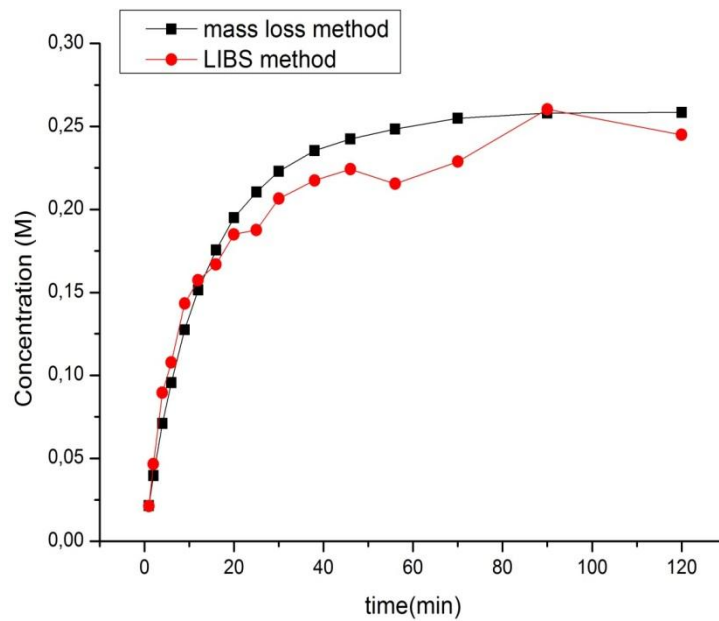


**Διάγραμμα 14:** Καμπύλη διάλυσης με τη μέθοδο της μάζας

Στη συνέχεια, σε πειραματικό επίπεδο πραγματοποιήθηκε η μέθοδος LIBS στα δείγματα τα οποία είχαν δημιουργηθεί όπου μέσω του προγράμματος Labview σχηματίστηκε άμεσα η καμπύλη διάλυσης.

Μετά το πέρας των πειραματικών μετρήσεων πραγματοποιήθηκε μέσω Origin 8.5 η σύγκριση των πειραματικών δεδομένων με σκοπό την αναπαράσταση των καμπυλών διάλυσης για τις δύο διαφορετικές μεθόδους και τη σύγκριση αυτών, **Διάγραμμα 15**.

Από το διάγραμμα παρατηρείται ότι τα αποτελέσματα από την εφαρμογή των δύο διαφορετικών μεθόδων διάλυσης είναι αρκετά ικανοποιητικά, υπάρχει μικρή απόκλιση στις τιμές των συγκεντρώσεων, κι αυτό συμβαίνει μόνο στην περίπτωση των υψηλών συγκεντρώσεων. Το θετικό αυτό αποτέλεσμα επικυρώνει την αποτελεσματικότητα της αυτοματοποιημένης μεθόδου που ακολουθήθηκε, καθιστά ουσιαστικά έγκυρη την όλη πειραματική διαδικασία.



**Διάγραμμα 15: Σύγκριση καμπυλών διάλυσης μεταξύ μεθόδου LIBS και μεθόδου της μάζας**

### Επαναληψιμότητα

Για την αξιοπιστία της μεθόδου μελετήθηκε η επαναληψιμότητα των μετρήσεων. Πραγματοποιήθηκαν με τα ίδια διαλύματα μετρήσεις με τη μέθοδο LIBS όπως έχει ήδη περιγραφεί σε προηγούμενο κεφάλαιο. Δημιουργήθηκαν διαφορετικά σετ μετρήσεων για κάθε διάλυμα τα οποία μετρήθηκαν την ίδια ημέρα καθώς και σε διαφορετικές ημέρες με στόχο τον έλεγχο της αξιοπιστίας του συστήματος που στήθηκε. Ο παραπάνω έλεγχος πραγματοποιήθηκε σε διαλύματα που περιείχαν τα τέσσερα υπό μελέτη στοιχεία.

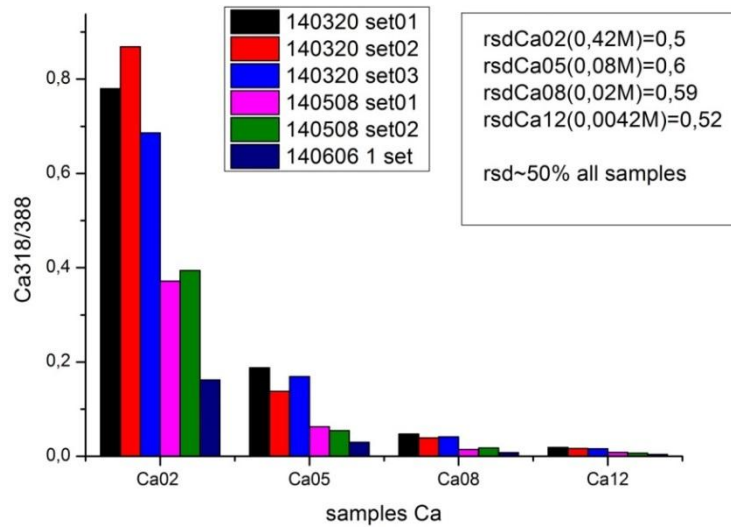
### Στοιχείο Ca

Για την περίπτωση του Ca προέκυψε το **Διάγραμμα 16** στο οποίο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν σε χρονικό διάστημα τριών μηνών περίπου. Για τη σύγκριση κι εξαγωγή συμπερασμάτων όσον αφορά την επαναληψιμότητα των μετρήσεων χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα με Ca διαφορετικής συγκέντρωσης το καθένα από αυτά. Χρησιμοποιήθηκαν τα πρότυπα διαλύματα Ca02, Ca05, Ca08 και Ca12 τα οποία μετρήθηκαν με τη μέθοδο LIBS.

Μελετώντας τις σχετικές τυπικές αποκλίσεις για τα τέσσερα διαφορετικά δείγματα, διαφορετικών συγκεντρώσεων το καθένα, παρατηρήθηκε ότι η μέση τιμή της σχετικής τυπικής απόκλισης άγγιξε το 50%, τιμή η οποία δεν είναι καθόλου ικανοποιητική. Παρατηρήθηκε από το διάγραμμα μικρή απόκλιση στις συγκεντρώσεις των διαλυμάτων που μετρήθηκαν την ίδια ημέρα συγκριτικά με αποτελέσματα διαφορετικών ημερών.



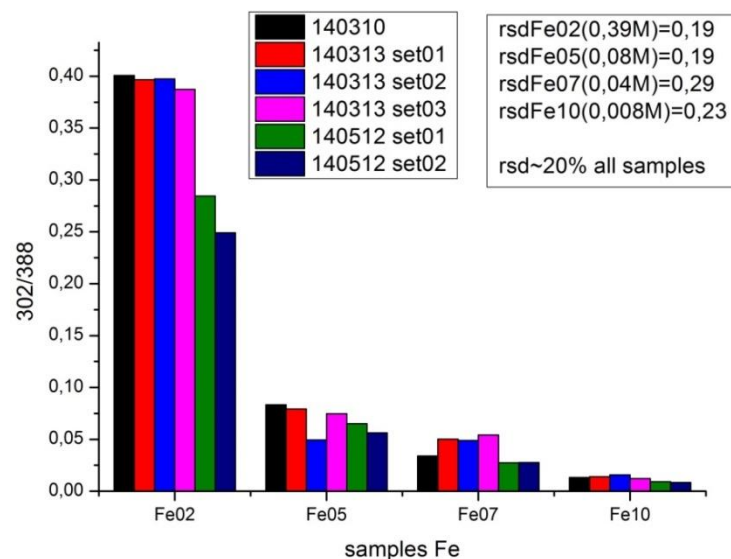
Συγκεντρωτικά, σε διαλύματα με μεγάλες συγκεντρώσεις η επαναληψιμότητα των μετρήσεων δεν είναι ικανοποιητική σε σχέση με διαλύματα Ca στα οποία η συγκέντρωση είναι μικρή. Εκεί τα αποτελέσματα είναι αρκετά αξιόπιστα λόγω του μεγάλου βαθμού επαναληψιμότητάς τους.



Διάγραμμα 16: Γράφημα μεταβολής συγκέντρωσης δειγμάτων Ca

**Στοιχείο Fe**

Για την περίπτωση του Fe προέκυψε το **Διάγραμμα 17** στο οποίο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν σε χρονικό διάστημα δύο μηνών περίπου, όπου χρησιμοποιήθηκαν τα πρότυπα διαλύματα Fe02, Fe05, Fe07 και Fe10 τα οποία μετρήθηκαν με τη μέθοδο LIBS. Τα αποτελέσματα ήταν ικανοποιητικά διότι η απόκλιση κυμάνθηκε για το σύνολο των δειγμάτων περίπου στο 20%.

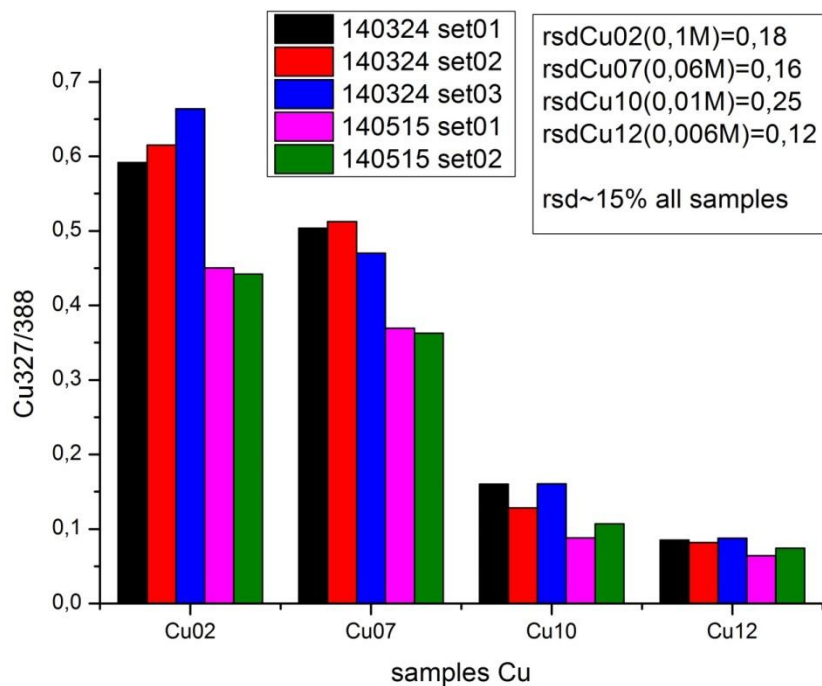


Διάγραμμα 17: Γράφημα μεταβολής συγκέντρωσης δειγμάτων Fe

Στην περίπτωση του FeO<sub>2</sub> με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση υπάρχει μεγάλη συνέπεια στην επανάληψη των μετρήσεων σε σχέση με τα διαλύματα του Ca. Η διαφοροποίηση σε μετρήσεις της ίδιας ημέρας είναι πολύ μικρή αλλά το αξιοσημείωτο είναι ότι οι μετρήσεις που ελήφθησαν σε διαφορετικούς μήνες είναι αρκετά καλές.

### Στοιχείο Cu

Για τα διαλύματα που περιείχαν Cu μελετήθηκε ο βαθμός επαναληψιμότητας των αποτελεσμάτων, για το σύνολο τεσσάρων διαφορετικών δειγμάτων, με διαφορετική συγκέντρωση το καθένα, σε δύο διαφορετικές ημέρες με χρονική διάρκεια δύο μηνών μεταξύ των μετρήσεων και τα αποτελέσματα ήταν αρκετά ικανοποιητικά, με σχετική τυπική απόκλιση της τάξης του 15% στο σύνολο των δειγμάτων.



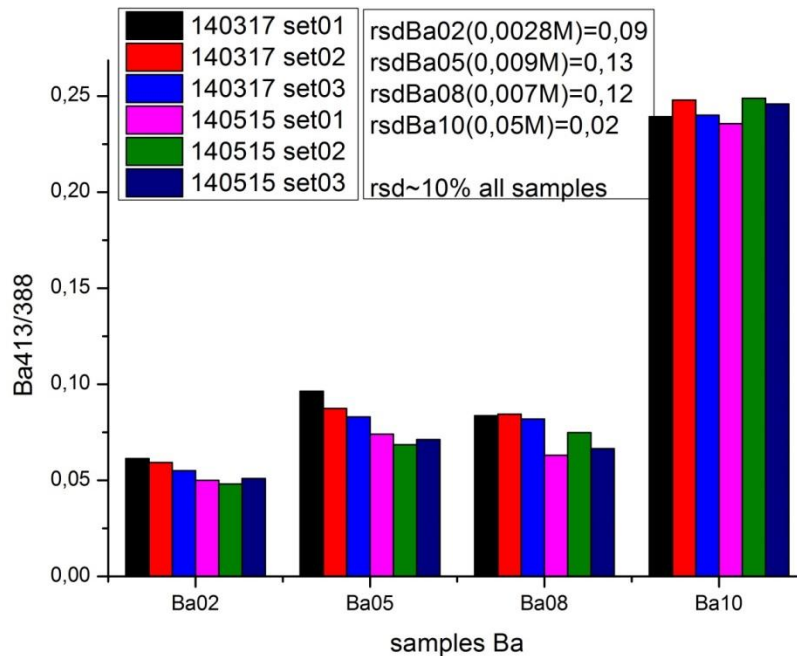
Διάγραμμα 18: Γράφημα μεταβολής συγκέντρωσης δειγμάτων Cu

Σε γενικές γραμμές πρόκειται για ικανοποιητικά αποτελέσματα σε σχέση πάντα με την επαναληψιμότητα.

### Στοιχείο Ba

Για τα διαλύματα που περιείχαν Ba μελετήθηκε ο βαθμός επαναληψιμότητας των αποτελεσμάτων, για το σύνολο τεσσάρων διαφορετικών δειγμάτων, με διαφορετική συγκέντρωση το καθένα, σε δύο διαφορετικές ημέρες με χρονική διάρκεια δύο μηνών

μεταξύ των μετρήσεων και τα αποτελέσματα ήταν πολύ καλά με τη σχετική τυπική να αγγίζει το 10% για το σύνολο των δειγμάτων.



**Διάγραμμα 19: Γράφημα μεταβολής συγκέντρωσης δειγμάτων Ba**

Αξίζει να σημειωθεί ότι τα αποτελέσματα για τα τέσσερα στοιχεία Ca, Ba, Fe, και Cu προέρχονται στο σύνολό τους από αρχικές πειραματικές μετρήσεις, για αυτό το λόγο σε κάποιες περιπτώσεις οι σχετικές τυπικές αποκλίσεις είναι υψηλές.

### Σχόλια-Συμπεράσματα

Ο στόχος της παρούσας εργασίας ήταν η δημιουργία μιας αυτοματοποιημένης διάταξης LIBS με τη δυνατότητα μέτρησης της συγκέντρωσης μεταλλοϊόντων Ca, Fe, Cu και Ba σε υδατικά διαλύματα. Στο πλαίσιο εκπόνησης της εργασίας πραγματοποιήθηκαν τα παρακάτω:

- αναπτύχθηκε εργαστηριακό πρωτότυπο
- έγινε μελέτη για την επιλογή των κατάλληλων φασματικών κορυφών για τα μεταλλοϊόντα Ca, Fe, Cu και Ba
- αναπτύχθηκε μεθοδολογία για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης
- αναπτύχθηκε λογισμικό για την αυτοματοποίηση της διαδικασίας προσδιορισμού της συγκέντρωσης
- ελέγχθηκε η αποτελεσματικότητα του λογισμικού που δημιουργήθηκε με σύγκριση μεθόδων

- έγινε έλεγχος της αξιοπιστίας και της ακρίβειας των αποτελεσμάτων με τη μελέτη της επαναληψιμότητας των μετρήσεων

Όπως προκύπτει από τις δοκιμές το ολοκληρωμένο σύστημα μετράει ικανοποιητικά σε εύρος συγκεντρώσεων από  $10^{-3}$  έως  $10^{-1}$  M γεγονός που καταδεικνύει ότι η τεχνική LIBS μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε αυτοματοποιημένες διατάξεις για την μέτρηση στοιχείων σε διαλύματα. Το λογισμικό που χρησιμοποιήθηκε για τη λειτουργία της αυτοματοποιημένης διάταξης την καθιστούν ελκυστική για κάθε χρήστη. Η ικανότητα χειρισμού της από οποιονδήποτε χωρίς αυτό να προϋποθέτει κάποια εξειδίκευση την καθιστά πρωτοποριακή και καινοτόμα στο είδος της και ιδιαίτερα χρήσιμη για την βιομηχανία αφού πλέον δεν χρειάζονται απαιτητικές και χρονοβόρες εργαστηριακές αναλύσεις.

Παρόλα αυτά χρειάζεται περαιτέρω διερεύνηση με στόχο την βελτίωση της επαναληψιμότητας των μετρήσεων στις περιπτώσεις εκείνες όπου η συγκέντρωση του υπό μελέτη στοιχείου στο διάλυμα ήταν μεγάλη.

Πιθανοί λόγοι της απόκλισης όσον αφορά την επαναληψιμότητα των μετρήσεων είναι:

- Μεταβολή της εστίασης της οπτικής ίνας, λόγω του ότι ο εργαστηριακός εξοπλισμός ήταν διαθέσιμος και για άλλες εφαρμογές.
- Σταθερότητα της ενέργειας του λέιζερ.
- Μη ομοιόμορφη διαβροχή του χαρτιού με το κάθε διάλυμα.
- Επιλογή διηθητικού ηθμού (filter paper).

Τέλος η κατασκευή πλήρως φορητού συστήματος σε συνδυασμό με τη βελτιστοποίηση των αποτελεσμάτων αποτελούν τα επόμενα βήματα για περαιτέρω έρευνα.

**Βιβλιογραφία**

- [1] Sergio M., Umberto P., Laser – Induced Breakdown Spectroscopy
- [2] Hahn D., Omenetto N., Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Part I, Review of Basic Diagnostics and Plasma – Particle interactions: Still challenging Issues within the analytical Plasma Community
- [3] Hahn D., Omenetto N., Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Part II, Review of Instrumental and Methodological Approaches to Material Analysis and Applications to Different Fields
- [4] Γιακουμάκη Α., 2008, Ανάπτυξη οπτικών και φασματοσκοπικών διατάξεων λέιζερ για το χαρακτηρισμό και την ανάλυση υλικών σε αρχαιολογικά αντικείμενα και έργα τέχνης, Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Κρήτης
- [5] Κοτζαγιάννη Μ., 2014, In-Situ Ταχεία και μη- διαταρακτική διαγνωστική διαδικασιών καύσης και των προϊόντων με φασματοσκοπία πλάσματος επαγόμενο από λέιζερ (LIBS), Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών
- [6] Μιχαλάκου Α., 2008, Μελέτη κι εφαρμογές πλάσματος επαγόμενου από laser στην αέρια και συμπυκνωμένη ύλη, Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών
- [7] Καστανά Μ., 2007, Πειραματική μελέτη του πλάσματος που παράγεται από αλληλεπίδραση laser με γραφίτη, Μεταπτυχιακή εργασία, Πανεπιστήμιο Πατρών
- [8] 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 laser induced breakdown spectroscopy spectra, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 87, 2013, 86-91, <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2013.05.008>.

Παρουσίαση



Τεχνολογικό  
Εκπαιδευτικό  
Ίδρυμα  
Κρήτης



ITE  
Ίδρυμα Τεχνολογίας & Έρευνας

**ΠΡΟΗΓΜΕΝΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΥΤΟΜΑΤΙΣΜΟΥ ΚΑΙ ΡΟΜΠΟΤΙΚΗΣ**

---

**«Ανάπτυξη αυτοματοποιημένης διάταξης και λογισμικού για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης μετάλλων Ca, Ba, Fe και Cu σε υγρά με την τεχνική LIBS».**

*Νικολέτα Κορομηλά*

*Ηράκλειο, 23 Απριλίου 2015*


Προηγμένα Συστήματα Παραγωγής Αυτοματισμού και Ρομποτικής	<b>Στόχοι</b>	Προσδιορισμός της συγκέντρωσης ιόντων μετάλλων σε υγρά με LIBS
---	---------------	--


---


**Στόχος μεταπτυχιακής εργασίας**


Κατάρτιση κατάλληλης πειραματικής διάταξης που θα υλοποιεί με αυτοματοποιημένο τρόπο τη διαδικασία προσδιορισμού της συγκέντρωσης ιόντων  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  και  $Cu^{2+}$ , σε υδατικά απόβλητα που παράγονται σε βιομηχανικούς καθαρισμούς.




Προηγμένα Συστήματα Παραγωγής Αυτόματου και Ρομποτικής	<b>Περίγραμμα εργασίας</b>	Προδιορισμός της συγκέντρωσης ιόντων μετάλλων σε υγρά με LIBS
		
<b><u>Ανάπτυξη διάταξης μέτρησης (Hardware)</u></b>		
<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Πειραματική διάταξη βασιζόμενη στην τεχνική LIBS</li> <li>➤ Οργανολογία / ηλεκτρονικά εξαρτήματα - Διασύνδεση</li> </ul>		
<b><u>Κατάρτιση πρωτόκολλου μέτρησης</u></b>		
<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Λήψη και επεξεργασία φασματικών δεδομένων</li> <li>➤ Καμπύλες βαθμονόμησης</li> </ul>		
<b><u>Λογισμικό (Software)</u></b>		
<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Ανάπτυξη λογισμικού για τον έλεγχο της πειραματικής διάταξης, της διαδικασίας μέτρησης, επεξεργασίας και ανάλυσης των δεδομένων (Labview)</li> </ul>		


Προηγμένα Συστήματα Παραγωγής Αυτόματου και Ρομποτικής	<b>Περιγραφή μεθόδου LIBS</b>	Προδιορισμός της συγκέντρωσης ιόντων μετάλλων σε υγρά με LIBS
		
<b><u>Βασική αρχή της τεχνικής LIBS</u></b>		
<p>Η φασματοσκοπία πλάσματος επαγόμενου από λέιζερ (Laser Induced Plasma Spectroscopy, LIPS ή Laser Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS) είναι μία τεχνική φασματοσκοπίας ατομικής εκπομπής η οποία χρησιμοποιείται για τη διεξαγωγή στοιχειακής ανάλυσης υλικών.</p>		

<p>Προηγμένα Συστήματα Παραγωγής Αυτόματου και Ρομποτικής</p>	<p>Περιγραφή μεθόδου LIBS</p>	<p>Προσδιορισμός της συγκέντρωσης ιόντων μετάλλων σε υγρά με LIBS</p>
		
<p><b><u>Πλεονεκτήματα της τεχνικής LIBS</u></b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ δυνατότητα ταυτόχρονης μελέτης και ανίχνευσης διαφορετικών στοιχείων</li> <li>➤ απαίτηση μόνο οπτικής επαφής με το υπό ανάλυση δείγμα</li> <li>➤ ελάχιστη ανάλυση υλικού (μικρο-καταστρεπτική τεχνική)</li> <li>➤ δυνατότητα επιτόπιας ανάλυσης με φορητές διατάξεις</li> <li>➤ ικανότητα ανάλυσης στερεών, υγρών και αέριων δειγμάτων</li> </ul> <p><b><u>Μειονεκτήματα</u></b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ μειωμένη ευαισθησία</li> <li>➤ ακρίβεια</li> <li>➤ επαναληψιμότητα</li> </ul>		

<p>Προηγμένα Συστήματα Παραγωγής Αυτόματου και Ρομποτικής</p>	<p>Περιγραφή μεθόδου LIBS</p>	<p>Προσδιορισμός της συγκέντρωσης ιόντων μετάλλων σε υγρά με LIBS</p>
		
<p style="text-align: center;"><b><u>Εφαρμογές τεχνικής LIBS</u></b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ επιτόπια στοιχειακή ανάλυση υλικών σε πραγματικό χρόνο</li> <li>➤ εξ αποστάσεως αναλύσεις επικίνδυνων ή τοξικών υλικών</li> <li>➤ έλεγχος της μόλυνσης του περιβάλλοντος (π.χ. τοξικά μέταλλα)</li> <li>➤ ανάλυση και διαχωρισμός ανακυκλώσιμων υλικών</li> <li>➤ έλεγχος και παρακολούθηση βιομηχανικών διεργασιών</li> <li>➤ μελέτη έργων τέχνης και αρχαιολογικών αντικειμένων</li> </ul>		



Προηγμένα Συστήματα Παραγωγής Αυτόματου και Ρομποτικής	<b>Βιομηχανική εφαρμογή</b>	Προδιορισμός της συγκέντρωσης ιόντων μετάλλων σε υγρά με LIBS
--	-----------------------------	---



**Με την τεχνική LIBS παρέχεται δυνατότητα διεξαγωγής ανάλυσης :**

- σε πραγματικό χρόνο
- στο πεδίο
- με εργαστηριακή ακρίβεια


**Επιτυγχάνεται**

- έλεγχος προόδου της διαδικασίας καθαρισμού (διάλυσης)
- μείωση χρόνου και κόστους

**Σημαντικά χαρακτηριστικά**

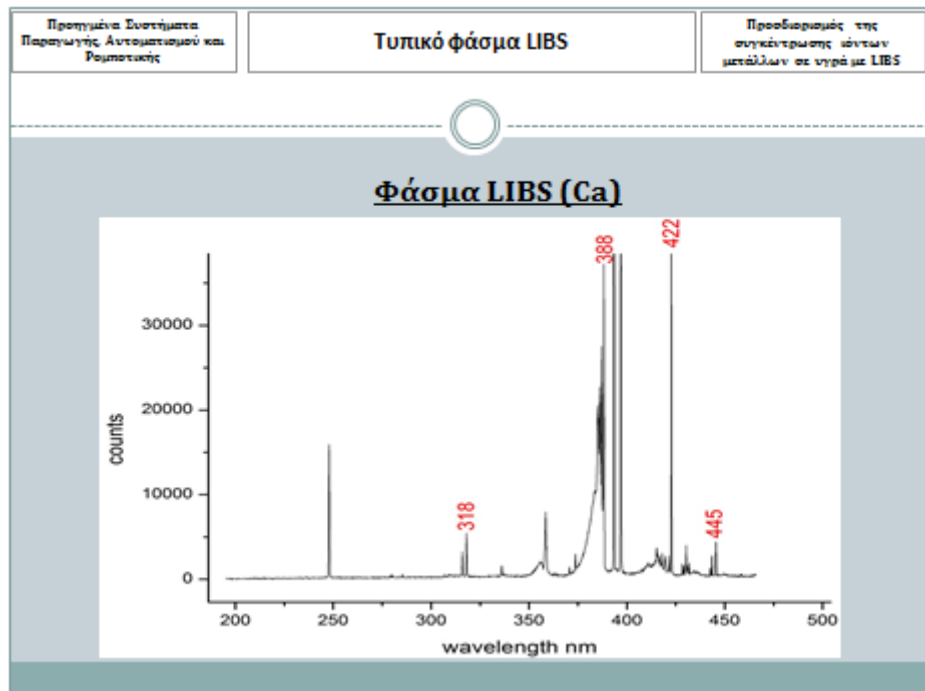
- Φορητότητα - εύκολη προσαρμογή σε μετρήσεις πεδίου
- Χρήση από μη εξειδικευμένο προσωπικό

Προηγμένα Συστήματα Παραγωγής Αυτόματου και Ρομποτικής	<b>Περιγραφή μεθόδου LIBS</b>	Προδιορισμός της συγκέντρωσης ιόντων μετάλλων σε υγρά με LIBS
--	-------------------------------	---

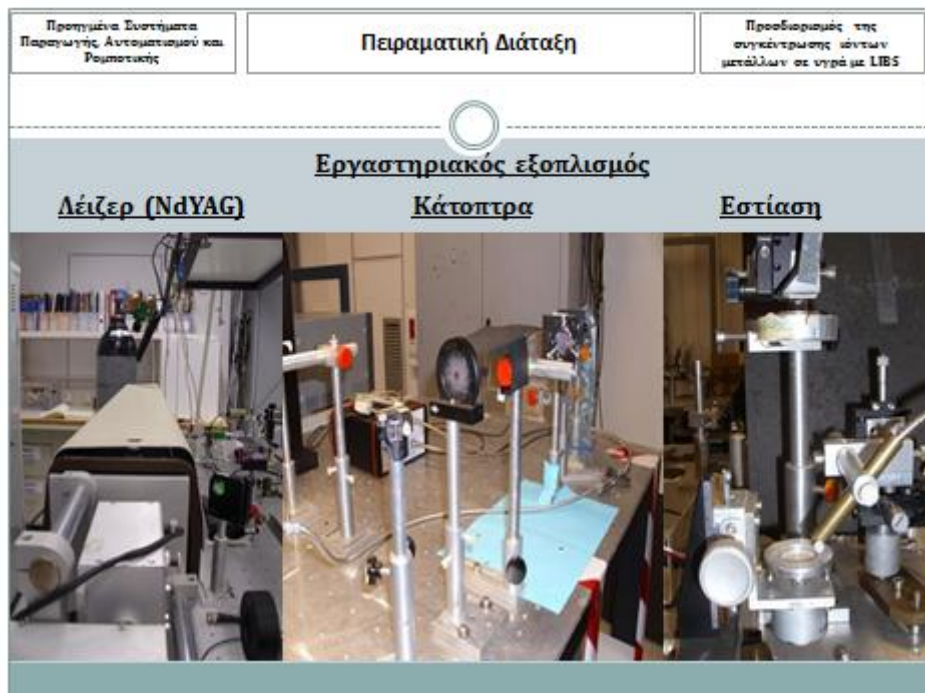
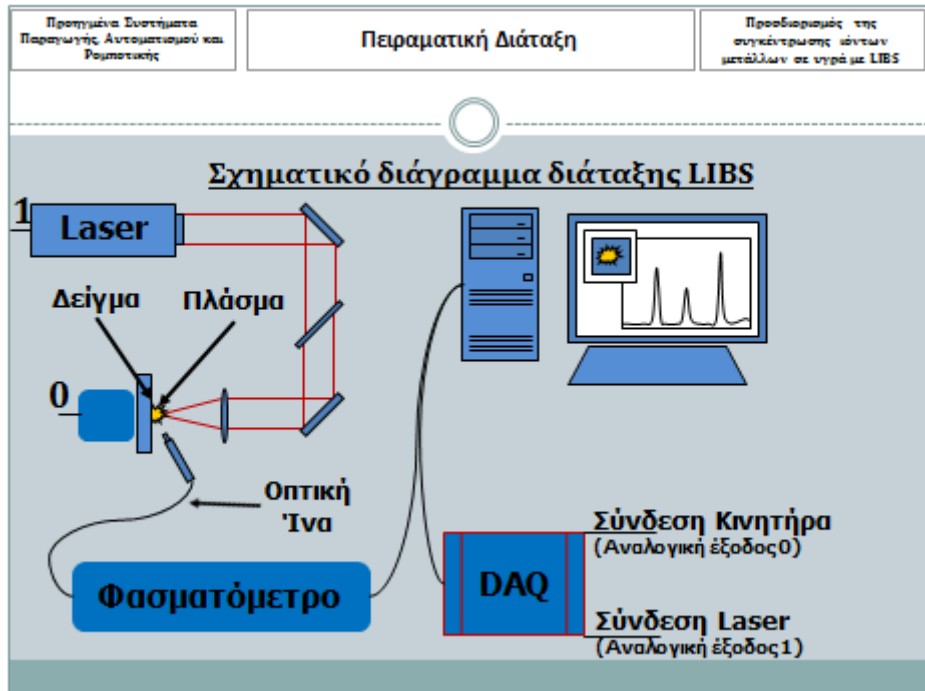


**Βήματα μέτρησης με LIBS**

- ακτινοβολία δείγματος-στόχου (στερεάς, υγρής ή αέριας κατάστασης )  
με εστιασμένη δέσμη παλμικού λέιζερ υψηλής έντασης
- απορρόφηση οπτικής ενέργειας από το υλικό
- ισχυρή διέγερση στην περιοχή ακτινοβολήσης
- φωτοαποδόμηση (ablation) του υλικού σε άτομα (ουδέτερα ή ιοντισμένα)  
και ηλεκτρόνια
- πλάσμα



- |  |                            |   |
|--|----------------------------|---|
| Προηγμένα Συστήματα<br>Παραγωγής Αυτόματου και<br>Ρομποτικής | <b>Πειραματική Διάταξη</b> | Προδιορισμός της<br>συγκέντρωσης ιόντων<br>μετάλλων σε υγρά με LIBS |
|--|----------------------------|---|
- 
- ### Βασικά τμήματα διάταξης LIBS
- παλμικό λέιζερ (Q-switched Nd:YAG,  $\lambda = 1064 \text{ nm}$ ,  $\tau = 10 \text{ ns}$ ,  $E = 30 \text{ mJ}$ )
  - οπτικά: καθοδήγηση και εστίαση της δέσμης στην επιφάνεια του δείγματος
  - φωτιόδοδος: αποστολή σήματος στο φασματογράφο για το χρονισμό της διαδικασίας
  - οπτική ίνα: συλλογή της ακτινοβολίας εκπομπής πλάσματος
  - φασματογράφος : ανάλυση/καταγραφή του φάσματος εκπομπής (200–450 nm)
  - Data Acquisition Device (NI USB-6009): σκανδαλισμό της παλμογεννήτριας και την περιστροφή του βηματικού κινητήρα
  - βηματικός κινητήρας : αλλαγή της θέσης του δείγματος



Προηγμένα Συστήματα Παραγωγής Αυτόματου και Ρομποτικής	<b>Διαδικασία Λήψης Μετρήσεων</b>	Προσδιορισμός της συγκέντρωσης ιόντων μετάλλων σε υγρά με LIBS
--	-----------------------------------	--

○

**Πρωτόκολλο ανάλυσης**

- Λήψη υδατικού διαλύματος ποσότητας 50 μl μέσω μικρο-πιπέτας (20-200 μl) και κατάλληλου tip (200 μl)
- Διαβροχή διηθητικού χαρτιού με το υδατικό διάλυμα
- Στέγνωμα του δείγματος με θερμό αέρα (υγρό → στερεό)
- Τοποθέτηση δείγματος στο δειγματοφορέα
- Έναρξη της πυροδότησης του παλμικού λέιζερ Nd YAG ( $\lambda = 1064 \text{ nm}$ )
- Ανάλυση σε 10 θέσεις με 15 παλμούς λέιζερ ανά θέση
- Καταγραφή φασμάτων
- Ανάλυση δεδομένων – προσδιορισμός συγκέντρωσης μεταλλοϊόντος

Προηγμένα Συστήματα Παραγωγής Αυτόματου και Ρομποτικής	<b>Διαδικασία Λήψης Μετρήσεων</b>	Προσδιορισμός της συγκέντρωσης ιόντων μετάλλων σε υγρά με LIBS
--	-----------------------------------	--

○



**Πρωτόκολλο ανάλυσης**

- Λήψη υδατικού διαλύματος ποσότητας 50 μl μέσω μικρο-πιπέτας (20-200 μl) και κατάλληλου tip (200 μl)
- Διαβροχή διηθητικού χαρτιού με το υδατικό διάλυμα
- Στέγνωμα του δείγματος με θερμό αέρα (υγρό → στερεό)
- Τοποθέτηση δείγματος στο δειγματοφορέα
- Έναρξη της πυροδότησης του παλμικού λέιζερ Nd YAG ( $\lambda = 1064 \text{ nm}$ )
- Ανάλυση σε 10 θέσεις με 15 παλμούς λέιζερ ανά θέση
- Καταγραφή φασμάτων
- Ανάλυση δεδομένων – προσδιορισμός συγκέντρωσης μεταλλοϊόντος

Προηγμένα Συστήματα Παραγωγής Αυτόματου και Ρομποτικής	<b>Διαδικασία Λήψης Μετρήσεων</b>	Προδιορισμός της συγκέντρωσης ιόντων μετάλλων σε υγρά με LIBS
--	-----------------------------------	---

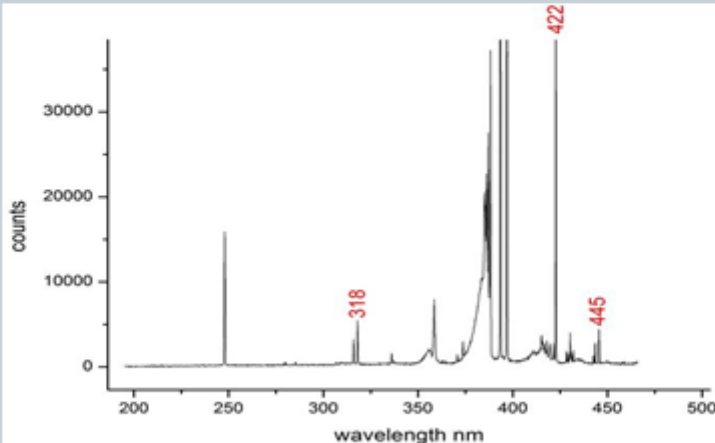
**Διαβροχή διηθητικού χαρτιού**

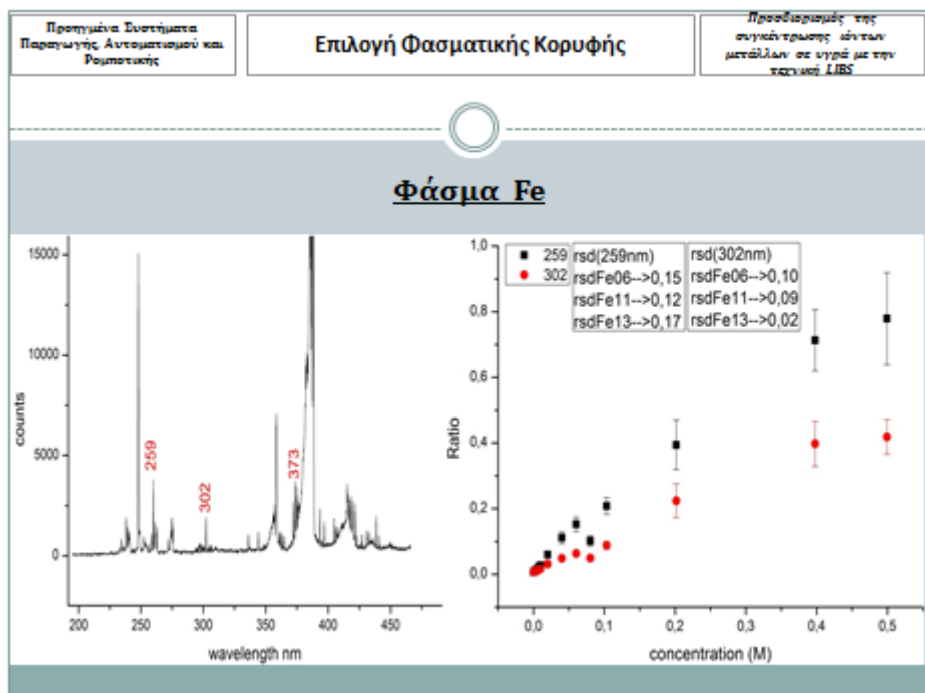
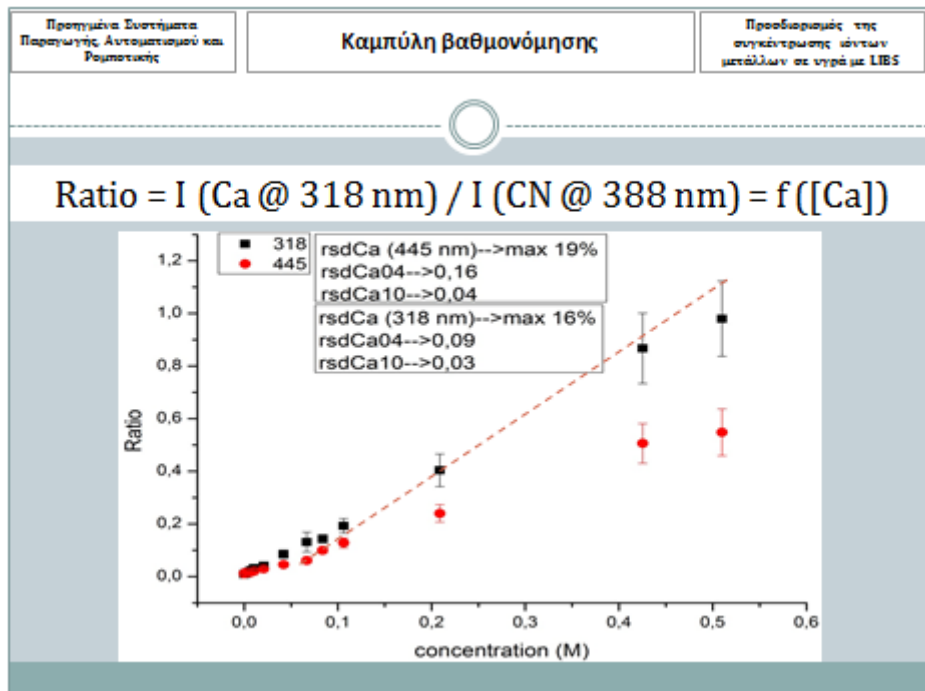
**Αποτύπωση 10 θέσεων στο χαρτί**

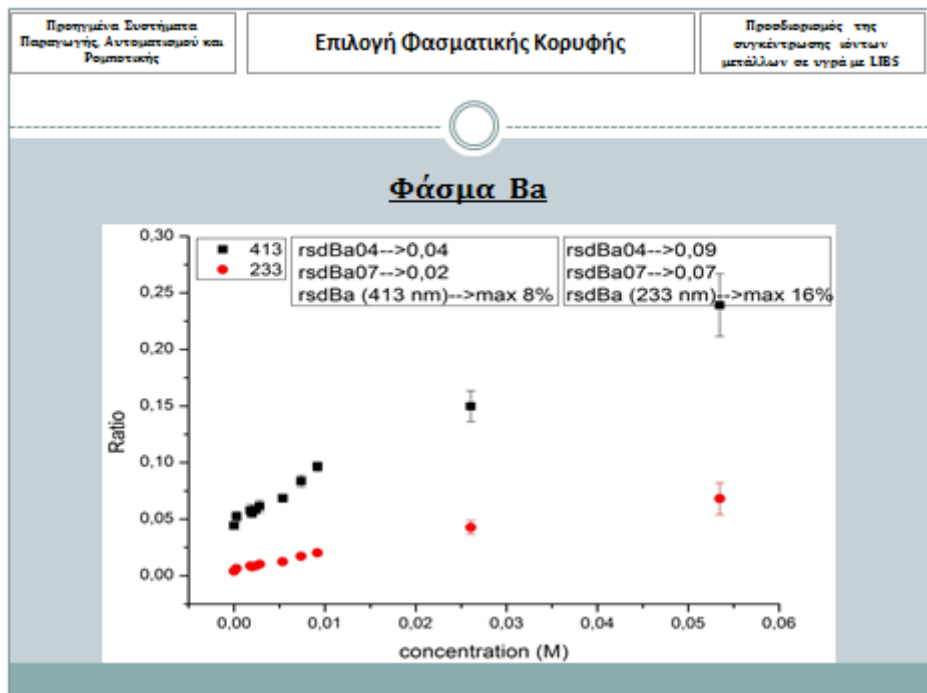
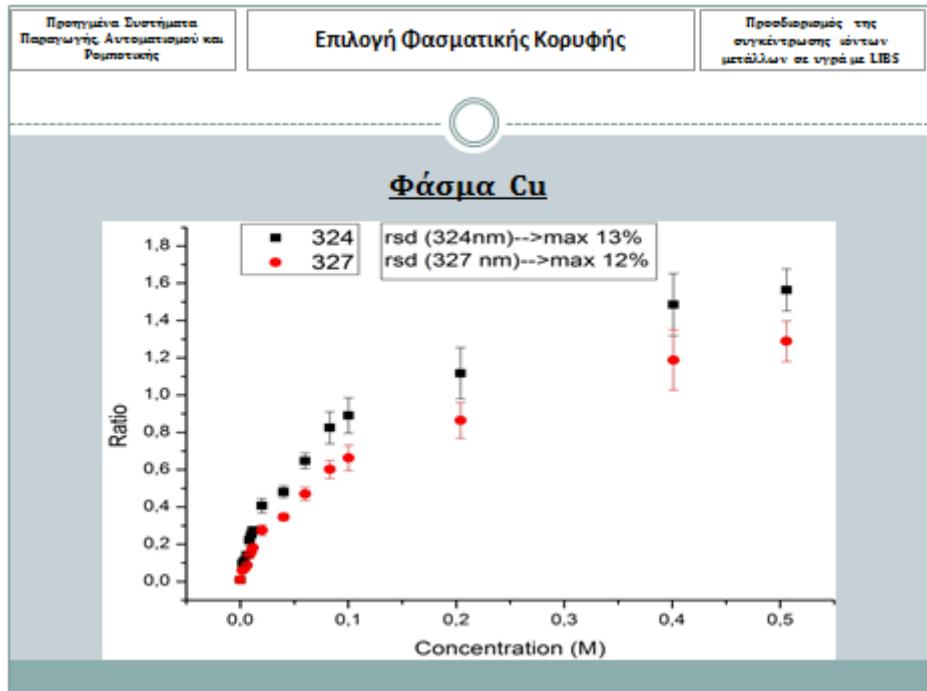



Προηγμένα Συστήματα Παραγωγής Αυτόματου και Ρομποτικής	<b>Επιλογή Φασματικής Κορυφής</b>	Προδιορισμός της συγκέντρωσης ιόντων μετάλλων σε υγρά με LIBS
--	-----------------------------------	---


**Επιλογή φασματικής κορυφής Ca στα 318nm**








Προηγμένα Συστήματα Παραγωγής Αυτόματου και Ρομποτικής	<b>Διαδικασία Λήψης Μετρήσεων</b>	Προσδιορισμός της συγκέντρωσης ιόντων μετάλλων σε υγρά με LIBS
--	-----------------------------------	--



**Πρωτόκολλο ανάλυσης**

- Λήψη υδατικού διαλύματος ποσότητας 50 μl μέσω μικρο-πιπέτας (20-200 μl) και κατάλληλου tip (200 μl)
- Διαβροχή διηθητικού χαρτιού με το υδατικό διάλυμα
- Στέγνωμα του δείγματος με θερμό αέρα (υγρό → στερεό)
- Τοποθέτηση δείγματος στο δειγματοφορέα
- Έναρξη της πυροδότησης του παλμικού λέιζερ Nd YAG ( $\lambda = 1064 \text{ nm}$ )
- Ανάλυση σε 10 θέσεις με 15 παλμούς λέιζερ ανά θέση
- Καταγραφή φασμάτων
- Ανάλυση δεδομένων – προσδιορισμός συγκέντρωσης μεταλλοϊόντος

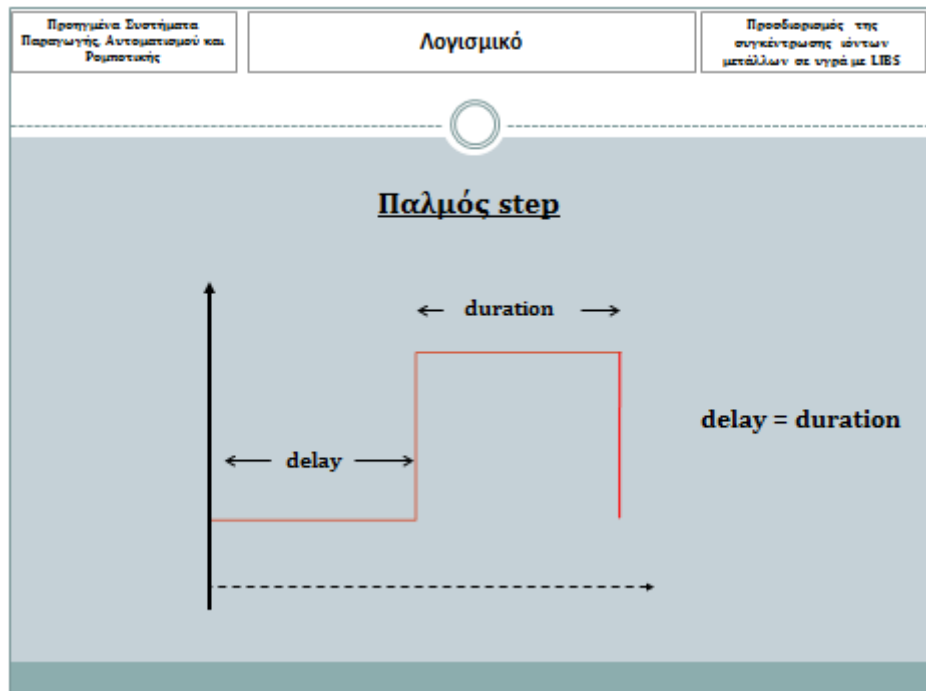
Προηγμένα Συστήματα Παραγωγής Αυτόματου και Ρομποτικής	<b>Λογισμικό</b>	Προσδιορισμός της συγκέντρωσης ιόντων μετάλλων σε υγρά με LIBS
--	------------------	--




**Χρήση Labview**

- Έλεγχος και συγχρονισμός (λέιζερ, μοτέρ)
- Καταγραφή φασμάτων και επεξεργασία
- Γραφική απεικόνιση
- Εξαγωγή αποτελέσματος ανάλυσης





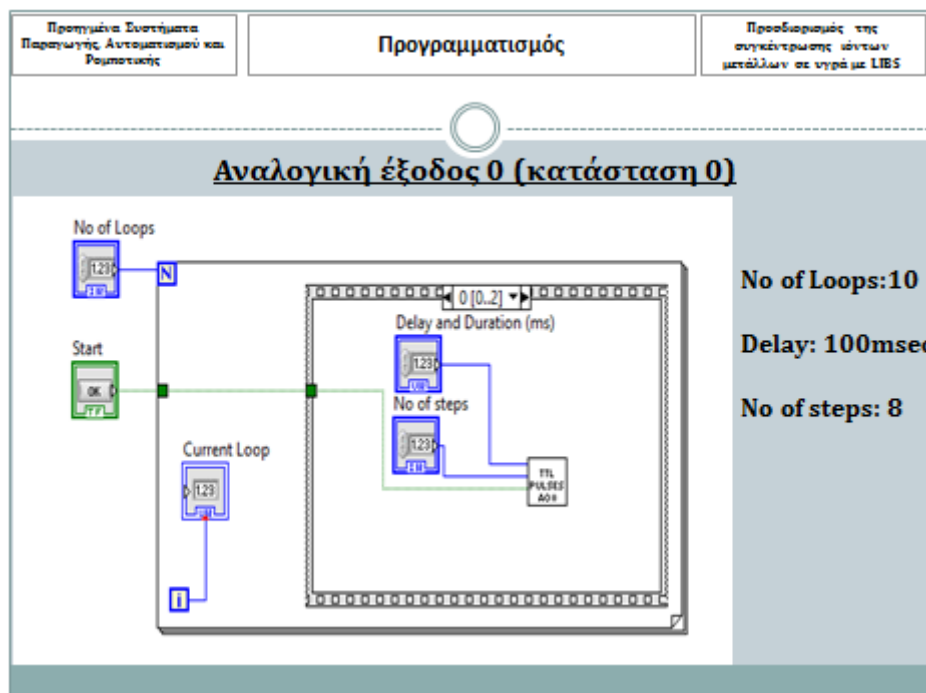
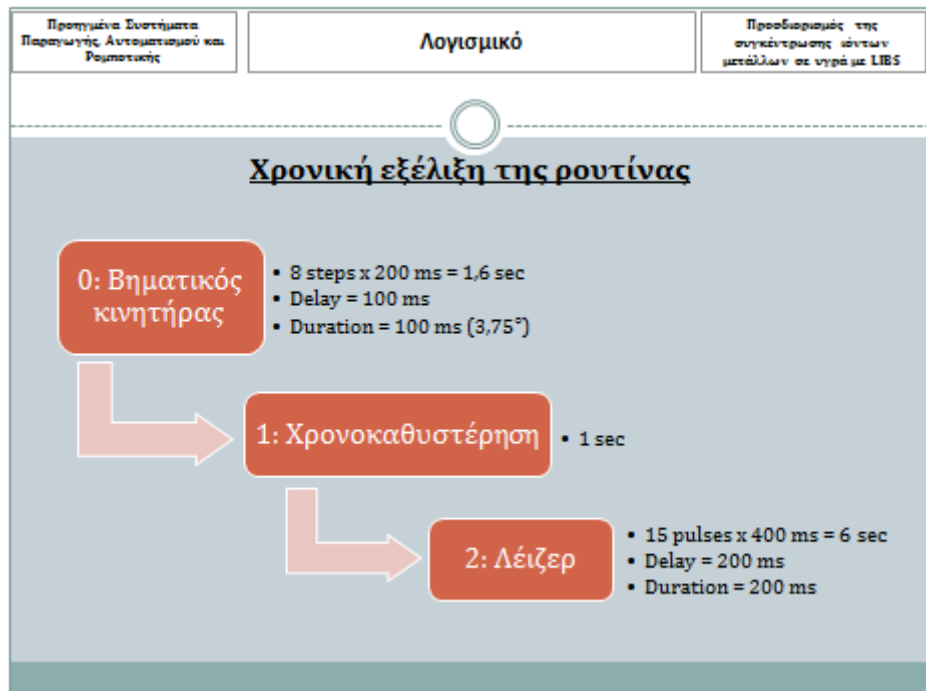
Προηγμένα Συστήματα Παραγωγής Αυτοματισμού και Ρομποτικής	Λογισμικό	Προσδιορισμός της συγκέντρωσης όντων μετάλλων σε υγρά με LIBS
---	-----------	---

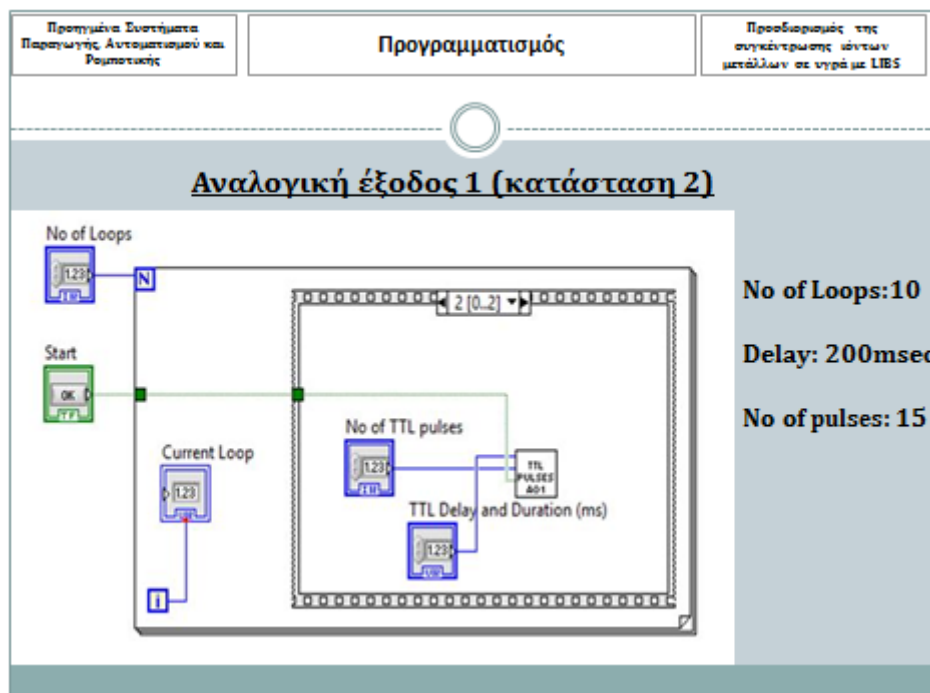
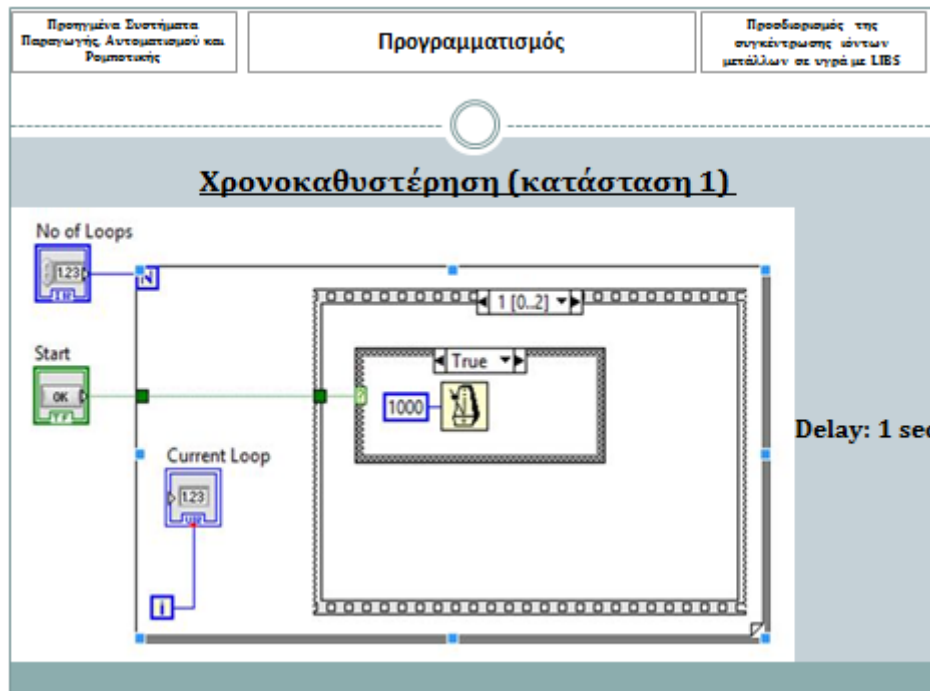


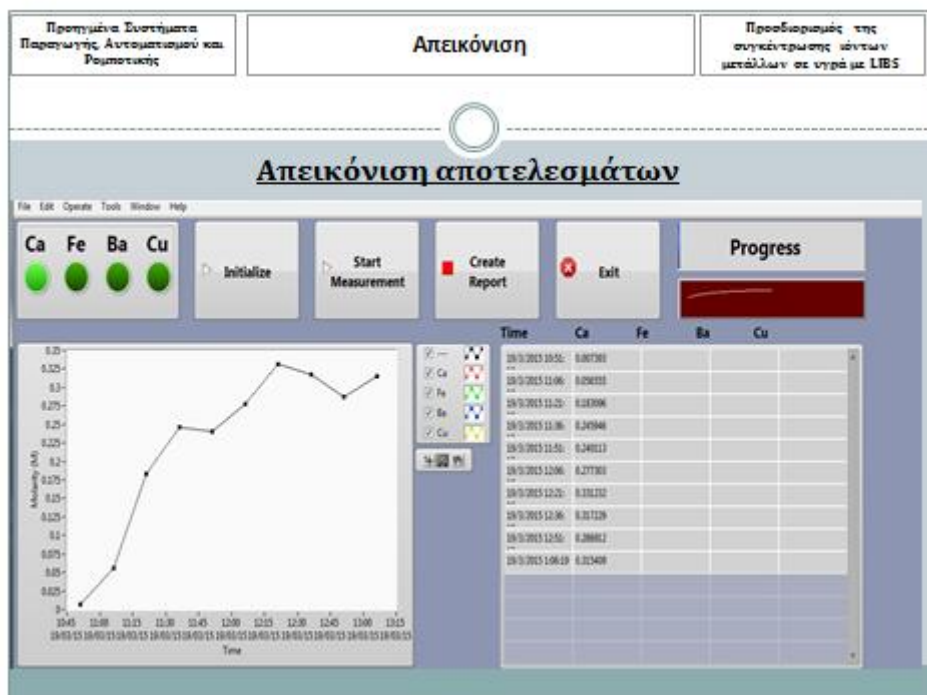
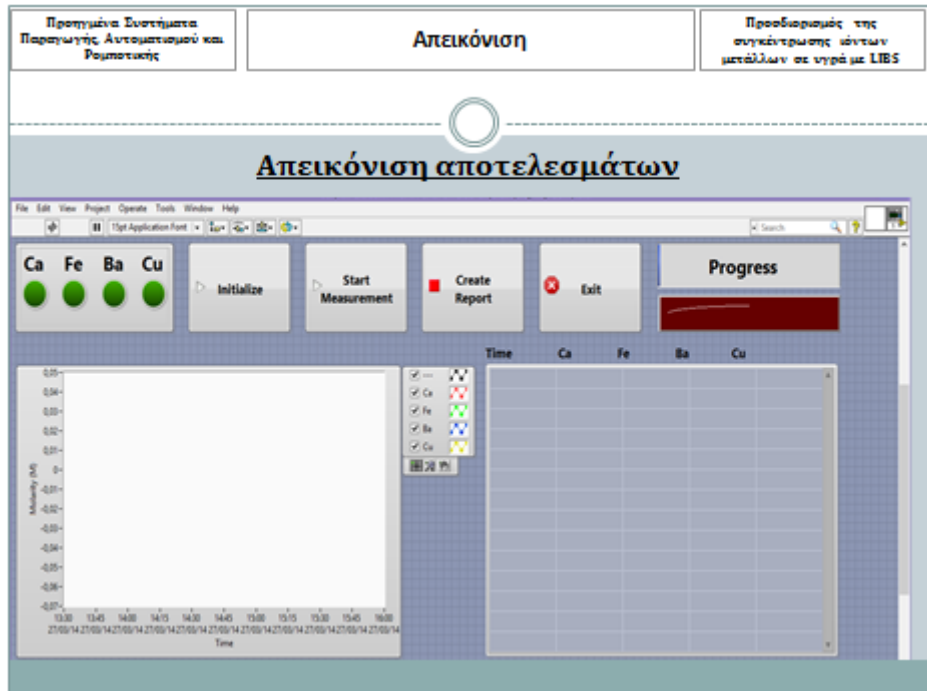
### Ρουτίνα προγραμματισμού της DAQ Device

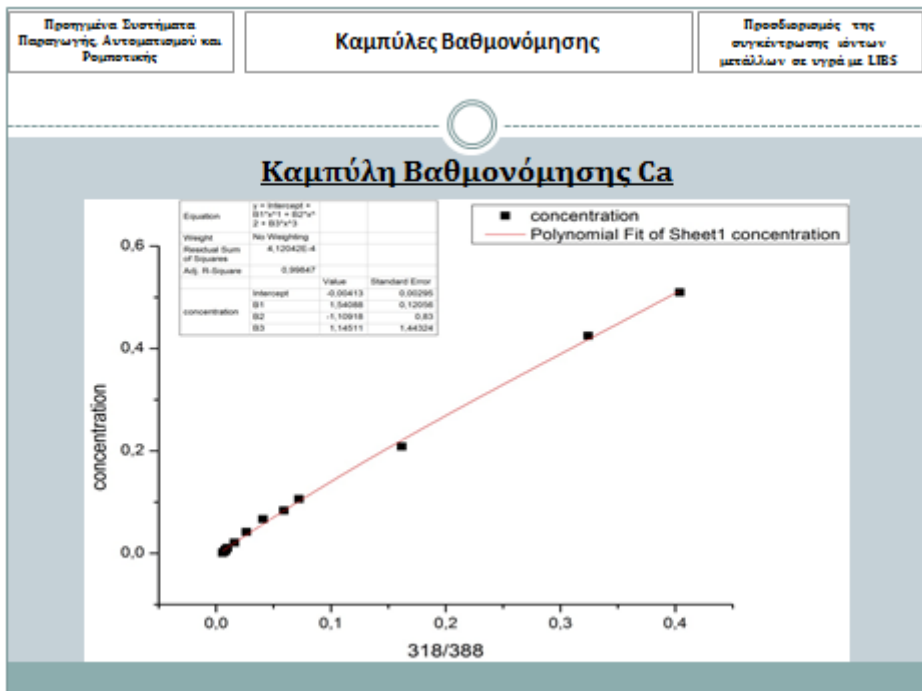
Εκτέλεση ρουτίνας αποτελούμενη από τρεις συνεχόμενες και καλά καθορισμένες καταστάσεις

- **Κατάσταση 0:** Ενεργοποίηση του βηματικού κινητήρα
- **Κατάσταση 1:** Ορισμός χρονοκαθυστέρησης
- **Κατάσταση 2:** Ενεργοποίηση λείζερ









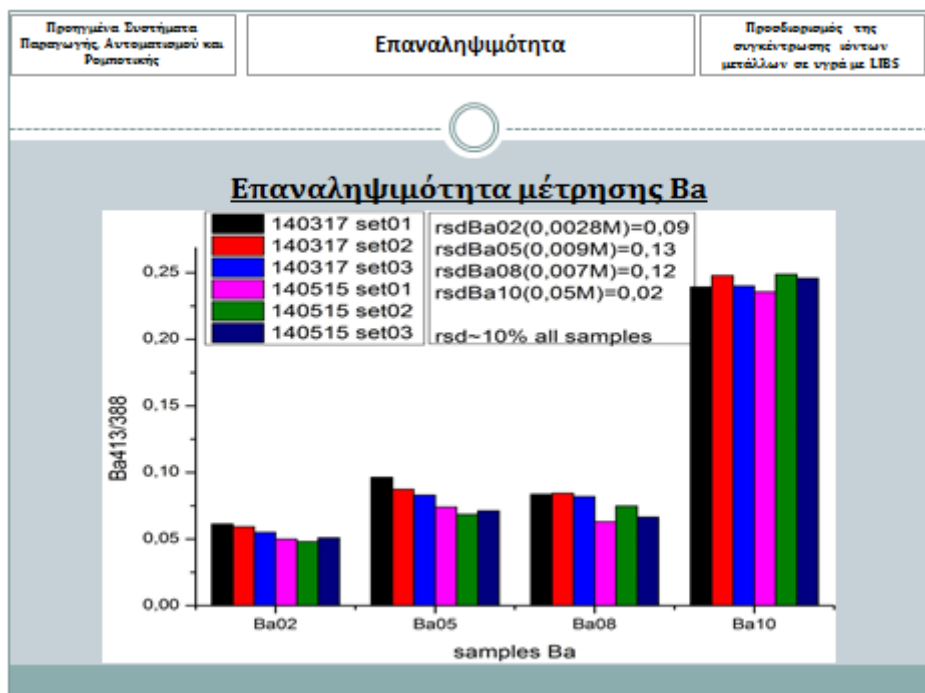
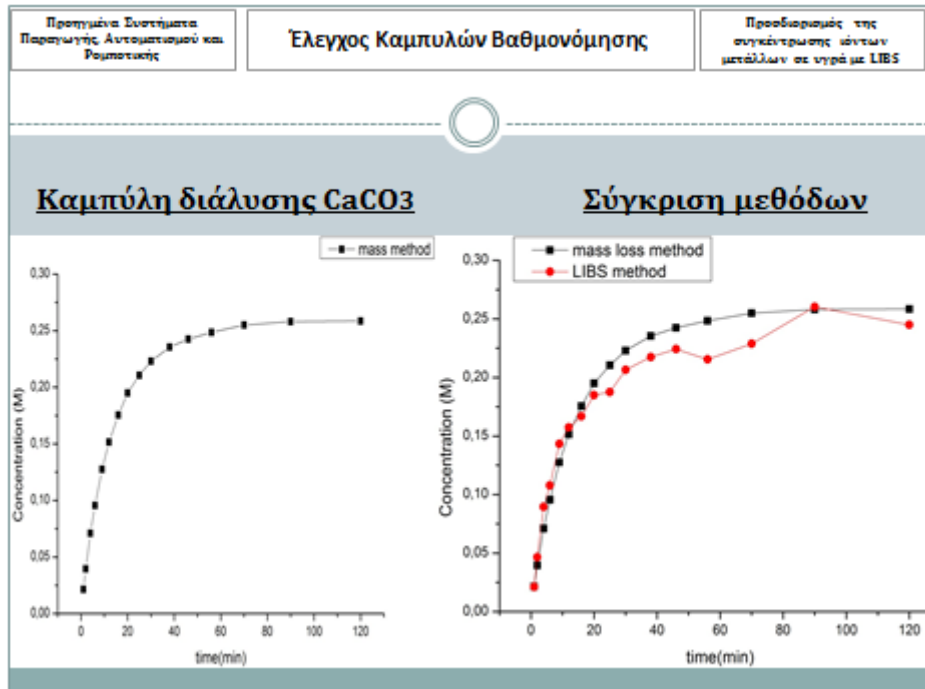
- Προηγμένα Συστήματα Παραγωγής Αυτόματου και Ρομποτικής

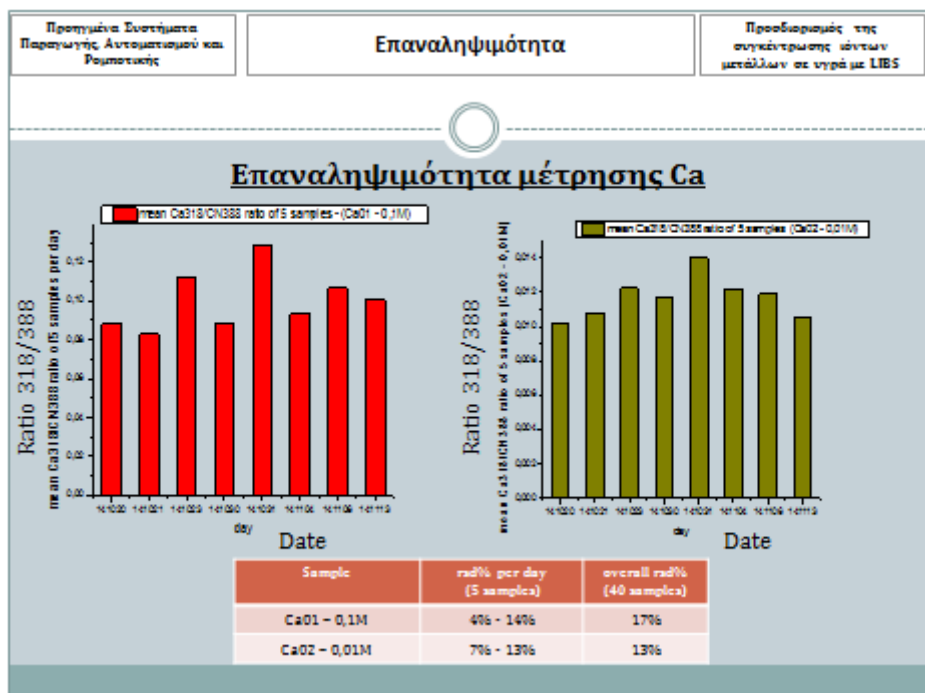
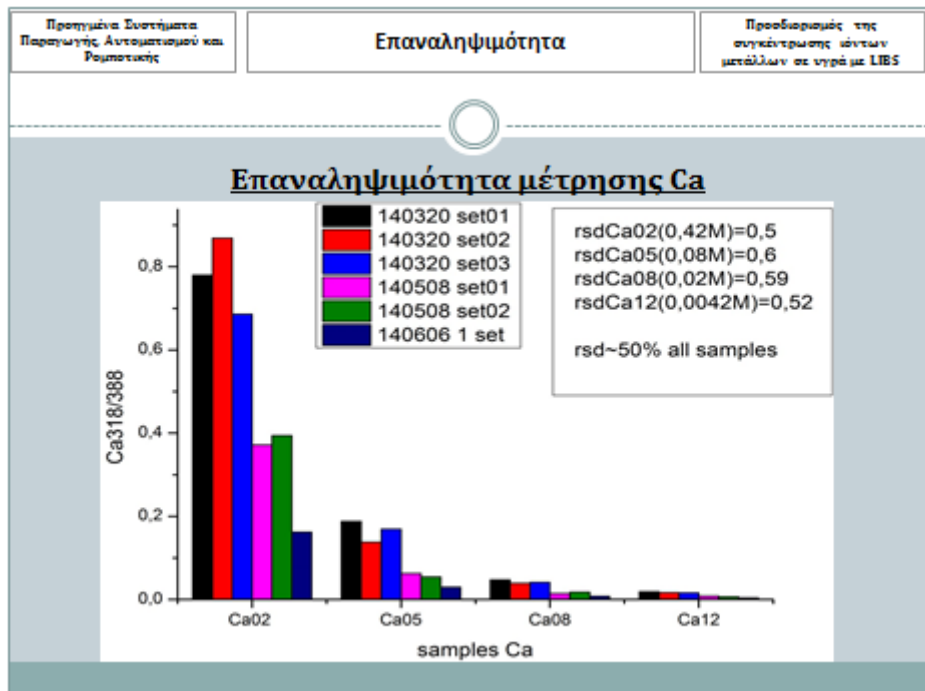
Έλεγχος Καμπυλών Διάλυσης

Προδιορισμός της συγκέντρωσης ιόντων μετάλλων σε υγρά με LIBS
- 
- ### Προσομοίωση Διάλυσης
- Τα βήματα που ακολουθήθηκαν για την εκτέλεση της διαδικασίας της διάλυσης είναι:
- επιλογή καθαρού μαρμάρου,  $\text{CaCO}_3$
  - μέτρηση βάρους του μαρμάρου
  - διάλυμα συνολικού όγκου 250 ml με 225 ml νερό και 25 ml διαλύτη
  - θέρμανση σε  $80^\circ\text{C}$
  - εναπόθεση του μαρμάρου στο διάλυμα όταν  $\theta = 80^\circ\text{C}$ .
  - έναρξη διαδικασίας διάλυσης

<p>Προηγμένα Συστήματα Παραγωγής Αυτόματου και Ρομποτικής</p>	<p><b>Έλεγχος Καμπυλών Διάλυσης</b></p>	<p>Προσδιορισμός της συγκέντρωσης ιόντων μετάλλων σε υγρά με LIBS</p>
○		
<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ αφαίρεση του μαρμάρου από το διάλυμα σε τακτά χρονικά διαστήματα μέχρι τον κορεσμό</li> <li>➤ ζύγισμα του μαρμάρου σε κάθε αφαίρεσή του από το διάλυμα.</li> <li>➤ διατήρηση του συνολικού όγκου του διαλύματος στα 250 ml</li> <li>➤ συνέχιση διαδικασίας και ζύγισμα του μαρμάρου σε κάθε αφαίρεση από το διάλυμα έως τον κορεσμό</li> <li>➤ λήψη ποσότητας 50 μl μέσω μικρο-πιπέτας (20-200 μl) και τοποθέτησή της σε κατάλληλο διηθητικό χαρτί (LIBS)</li> <li>➤ διάρκεια διεργασίας διάλυσης : ~ 100 min</li> </ul>		


<p>Προηγμένα Συστήματα Παραγωγής Αυτόματου και Ρομποτικής</p>	<p><b>Έλεγχος Καμπυλών Διάλυσης</b></p>	<p>Προσδιορισμός της συγκέντρωσης ιόντων μετάλλων σε υγρά με LIBS</p>
○		
<p><b><u>Εναπόθεση μαρμάρου - Θερμανση - Διάλυση</u></b></p>		
		







Προηγμένα Συστήματα Παραγωγής Αυτοματισμού και Ρομποτικής	<b>Συμπεράσματα</b>	Προδιορισμός της συγκέντρωσης ιόντων μετάλλων σε υγρά με LIBS
---	---------------------	---



**Επίτευξη των βασικών στόχων**

- Μέτρηση συγκέντρωσης μεταλλοϊόντων με την τεχνική LIBS
- Εργαστηριακή πρωτότυπη διάταξη
- Αυτοματοποιημένη μεθοδολογία

**Στόχοι - Προοπτικές**

- Βελτίωση της ακρίβειας και επαναληψιμότητας της μέτρησης
- Αξιόπιστη εφαρμογή μεθόδου και οργάνου από μη εξειδικευμένο προσωπικό

Προηγμένα Συστήματα Παραγωγής Αυτοματισμού και Ρομποτικής	<b>Ευχαριστίες</b>	Προδιορισμός της συγκέντρωσης ιόντων μετάλλων σε υγρά με LIBS
---	--------------------	---



- ☺ Καθηγητή κ. Δημήτριο Άγγλο
- ☺ Καθηγητή κ. Εμμανουήλ Κουδουμά
- ☺ Καθηγητή κ. Στρατή Γεωργίου
- ☺ Παναγιώτη Σιώζο
- ☺ Μιχάλης Τσαγκαράκης - ομάδα εργασίας κ. Άγγλου

...και εσάς!!