

APPLICAZIONI DELLA TECNICA
LASER INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY (LIBS)
ALLA DETERMINAZIONE DEI METALLI
PESANTI NEI SUOLI

ROBERTO BARBINI, ROBERTA FANTONI, ANTONIO PALUCCI,
SERGIO RIBEZZO, FRANCESCO COLAO

ENEA - Divisione Fisica Applicata
Centro Ricerche Frascati, Roma

FRANCESCO CAPITELLI

Università degli Studi di Bari
Dipartimento di Biologia e Chimica Agroforestale ed Ambientale

Questo rapporto è stato preparato da: *Servizio Edizioni Scientifiche* - ENEA, Centro Ricerche Frascati, C.P. 65 - 00044 Frascati, Roma, Italia

I contenuti tecnico-scientifici dei rapporti tecnici dell'ENEA rispecchiano l'opinione degli autori e non necessariamente quella dell'Ente.

APPLICAZIONI DELLA TECNICA *LASER INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY (LIBS)* ALLA DETERMINAZIONE DEI METALLI PESANTI NEI SUOLI

Riassunto

Il LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) è una tecnica spettroscopica sperimentale che trova applicazione nell'analisi di campioni di interesse ambientale, quali suoli e rocce, ed industriale, come leghe metalliche. In questo rapporto sono presentati i risultati dell'applicazione della tecnica a campioni eterogenei di suoli certificati dal Joint Research Centre di Ispra (Varese) per la valutazione delle concentrazioni di metalli pesanti di interesse agronomico (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn).

Nella tecnica LIBS, un impulso laser d'alta potenza è focalizzato sul campione in modo da provocare sulla superficie dello stesso un piccolo volume di plasma. Le emissioni delle singole specie atomiche sono raccolte da fibra ottica e analizzate da un monocromatore e da un analizzatore ottico (iCCD). Il riconoscimento e l'assegnazione delle emissioni spettrali corrispondenti ai singoli elementi atomici permette di riconoscere la composizione elementare del campione e, mediante l'utilizzo di emissioni di campioni a concentrazione nota, di risalire alle concentrazioni dei singole specie del campione.

Il grande vantaggio di questa tecnica è che non è richiesto alcun trattamento del campione (come invece è il caso in tecniche spettroscopiche tradizionali quale l'ICP, Inductively Coupled Plasma, che richiede la mineralizzazione del campione tramite attacco acido con acqua regia), se non il semplice compattamento tramite pressa meccanica.

I risultati ottenuti dall'applicazione della tecnica LIBS al Centro Ricerche ENEA di Frascati sui campioni di suolo sono stati analizzati per confronto con i risultati ottenuti con una tecnica tradizionale quale l'ICP. Si osserva una sistematica sovrastima del valore LIBS rispetto a quello ICP, probabilmente imputabile alla differenze di matrice litologiche tra i campioni analizzati e quelli usati come riferimento. Il fenomeno è riconducibile all'effetto matrice, cioè la deviazione dalla linearità tra la concentrazione di un dato elemento e la sua intensità di riga, che deriva da variazioni locali della densità del plasma e ha come conseguenza principale la perdita di rappresentatività della composizione elementare del plasma rispetto al campione.

Sono state inoltre confrontate le RSD% (Deviazione Standard Relativa), che risultano sempre più elevate nella tecnica LIBS rispetto all'ICP, ed i coefficienti di correlazione (espressi come rapporto tra valore certificato e valore sperimentale, sia per LIBS che ICP), che risultano essere sensibilmente meno prossimi all'unità nel caso della tecnica LIBS rispetto all'ICP.

Per minimizzare l'effetto matrice, è stato introdotto un modello di correzione del valore analitico basato sul calcolo della temperatura sperimentale del plasma sia nel campione incognito che in quello di riferimento: i risultati ottenuti su alcuni campioni, che presentano un rapporto di correlazione col valore ICP sensibilmente migliore (0.93) rispetto al valore LIBS ottenuto senza correzione della temperatura (0.69), dimostrano l'efficacia del modello che, qualora noti tutti i parametri dell'equazione di Boltzmann per l'intensità sperimentale di riga spettrale, può essere applicato su tutti i campioni analizzati e per tutti gli elementi.

LASER INDUCED SPECTROSCOPY BREAKDOWN (LIBS) APPLICATION TO HEAVY METAL DETECTION IN SOILS

Abstract

LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) is a new spectroscopic technique suitable to the use in the analysis of samples of environmental interest, such as soils and rocks, and of industrial interest, such as alloys. Results dealing with the application of the technique to heterogeneous soil samples certified by Ispra Joint Research Centre in the contents of heavy metals (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn) with an agronomical interest are presented in this report.

In the LIBS technique, a high power laser beam is focused onto the sample in order to generate a small volume of plasma at its surface. Emissions from single atomic species are collected by a lens system coupled to an optical fiber bundle, dispersed on a monochromator and analyzed by an iCCD. The identification and the assignment of emission lines relevant to single atomic species allows to determine the sample elemental composition and, after calibration against reference samples, to perform quantitative analysis for a large number of species.

This technique requires no sample pre-treatment, apart from eventually compacting powders by mechanical press. This is a considerable advantage with respect to traditional spectroscopic techniques, such as the ICP (Inductively Coupled Plasma) which needs sample mineralization by acid attack.

Measurements performed on soil samples by means of the LIBS technique at ENEA Frascati were compared with the results obtained by ICP, which is considered a traditional technique for this kind of analysis. Results showed a general overestimation of the LIBS values with respect to the ICP ones, probably due to differences in lithologic matrix between the analyzed samples and the standard. The phenomenon is usually referred to the matrix effect, which is held responsible for the deviation from linearity between single element concentration and its row intensity. The effect is due to local plasma density variations and limit the correlation between the plasma elemental composition and the sample upon which the analytic use of LIBS technique relies.

RSD% (Relative Standard Deviation) for LIBS and ICP data have been compared. LIBS values appeared systematically higher than the ICP ones. Also the correlation coefficients, calculated as the ratio between certified value and experimental one, both for LIBS and ICP, were considerably less close to one for LIBS than for ICP.

In order to minimize the matrix effect, a model for correcting LIBS data by taking into account the plasma temperature experimentally determined both in the unknown and in the standard sample was introduced. Preliminary results showed a considerable improvement in the correlation coefficients for corrected LIBS data. Once the model validity is proven for different elements used in the plasma temperature determination, which is possible once known all the parameters of Boltzmann equation for experimental intensity spectral line, it is quite general and can be applied on all the samples and for all the elements.

Key words: laser, plasma, spectroscopy, soil, pollutant

INDICE

1 - INTRODUZIONE	p. 7
2 - LA SPETTROSCOPIA LIBS	p. 9
2.a - <i>Analisi qualitativa</i>	p. 11
2.b - <i>Analisi quantitativa</i>	p. 12
3 - CAMPIONI ESAMINATI	p. 14
4 - APPARATO SPERIMENTALE DELL'ENEA.....	p. 16
4.a - <i>Metodica analitica</i>	p. 20
4.a1 - Preparazione del campione.....	p. 20
4.a2 - Rette di taratura.....	p. 21
4.a3 - Scelta delle emissioni per ogni singolo metallo analizzato.....	p. 23
5 - RISULTATI E DISCUSSIONE	p. 30
5.a - <i>Effetto Matrice</i>	p. 34
6 - CONCLUSIONI	p. 40
BIBLIOGRAFIA	p. 43

APPLICAZIONI DELLA TECNICA LASER INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY (LIBS) ALLA DETERMINAZIONE DEI METALLI PESANTI NEI SUOLI

1 - INTRODUZIONE

In questi ultimi anni è emerso un notevole interesse nello studio degli elementi “metalli pesanti” del suolo. I suoli possono essere considerati infatti come uno dei più importanti serbatoi ambientali per elementi, soprattutto metalli pesanti, provenienti dalle molteplici attività umane, che vi possono arrivare seguendo numerosi percorsi. I maggiori apporti di elementi in traccia al suolo provengono dai fertilizzanti commerciali, ammendanti organici ed inorganici, acque di irrigazione e dalla deposizione atmosferica di elementi provenienti da emissioni industriali ed urbane e dal traffico. La circolazione di tali elementi nei suoli, nell'aria e nell'acqua inevitabilmente implica la loro immissione nella catena alimentare con forti conseguenze sulla salute dell'uomo (Senesi et al., 1999).

Il comportamento ed il destino dei metalli in ambiente terrestre ed acquatico dipende non solo dalle concentrazioni totali dei metalli solubili ed insolubili ma anche dalla loro relativa distribuzione e dalle loro forme chimiche e proprietà nelle fasi di soluzione e solide. La conoscenza del tipo e della concentrazione delle specie presenti è pertanto essenziale per decidere l'impatto dei metalli sull'ecosistema globale.

La distribuzione dei metalli nel suolo è estremamente complessa ed è governata da un insieme di reazioni che comprendono la complessazione con leganti organici ed inorganici, lo scambio ionico, processi di adsorbimento e desorbimento, precipitazione e dissoluzione di solidi ed equilibri redox ed acido-base (Senesi, 1992).

La conoscenza del contenuto totale dei metalli pesanti nei suoli assume in ogni caso un'importanza strategica. Emerge pertanto la necessità di sviluppare tecniche analitiche sempre più avanzate per la determinazione della concentrazione di tali metalli pesanti nei suoli in intervalli di concentrazione che vanno dalle ppm alle migliaia di ppm.

Una procedura tradizionale per l'analisi dei metalli pesanti presenti in un campione di suolo prevede generalmente quattro stadi:

1. Campionamento;
2. Trasporto del campione al laboratorio analitico;
3. Preparazione del campione e dissoluzione dei metalli in acidi minerali forti, (operazione che può richiedere da qualche ora a qualche giorno);
4. Determinazione analitica quantitativa dei metalli mediante varie tecniche, tra cui la spettroscopia di assorbimento atomico (SAA), e la spettroscopia Inductively Coupled Plasma (ICP).

In questo rapporto verranno brevemente accennati i vantaggi della tecnica ICP, il cui svantaggio più grave è quello di dover solubilizzare i metalli pesanti del suolo prima della loro immissione nel plasma. Tale svantaggio può essere superato attraverso l'utilizzo di una nuova tecnica, la LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy), che è in via di sviluppo in diversi laboratori. In questo caso il plasma è formato focalizzando un laser di opportuna frequenza ed intensità (ad esempio un Nd:YAG) direttamente sul campione di suolo da esaminare. Nell'interazione laser-materiale si forma il plasma, che in molti casi ha caratteristiche simili a quello dell'ICP. La conseguente analisi dello spettro di emissione permette di ottenere informazioni qualitative e quantitative sul contenuto in metalli del campione in esame (Radziemsky et al., 1983, Cremers, 1987, Barbini et al., 1997). L'apparecchiatura richiesta è relativamente semplice ed è inoltre adattabile all'analisi in situ di suoli anche in ambienti ostili e remoti (Cremers et al., 1995). La tecnica LIBS consente quindi di evitare l'operazione di dissoluzione dei metalli del campione in laboratorio, o addirittura, per le apparecchiature di campo, il trasporto del campione al laboratorio, nonché di eliminare la stessa fase di campionamento, operando direttamente l'analisi in situ. Un prototipo LIBS completamente automatizzato per lo studio dei suoli di Marte è allo studio nei laboratori di Los Alamos (Pini, 1999).

Le tecniche ICP e LIBS possono essere considerate applicazioni avanzate della tradizionale tecnica di analisi a fiamma. Il plasma è infatti assimilabile ad una fiamma ad alta temperatura (5000-10000 K), in cui il materiale viene atomizzato e parzialmente ionizzato. In queste condizioni, sia gli atomi neutri che quelli ionizzati assorbono energia e vengono portati a stati elettronici eccitati. Gli elettroni poi, decadendo su stati più interni, emettono energia generando un caratteristico spettro di emissione. L'analisi dello spettro fornisce informazioni qualitative e quantitative sulla concentrazione dei vari metalli presenti nel campione.

Mentre la spettroscopia ICP è già utilizzata in maniera standard nelle applicazioni all'analisi del suolo, la tecnica LIBS è tuttora allo stadio di sviluppo e tutta la sua potenzialità potranno essere evidenziate solo in futuro. Il plasma ICP e quello LIBS, benché generati in modo diverso, hanno caratteristiche comuni, essendo entrambi considerati plasmi in LTE (Local Thermodynamic Equilibrium) e come tali studiati. E' proprio sfruttando questa peculiarità che alcuni laboratori stanno sviluppando la tecnica LIBS senza preventiva calibrazione, una strada che, se percorribile, potrà rivoluzionare l'analisi dei metalli sia nei suoli che in altri materiali.

Lo scopo principale del presente studio è quello di valutare le potenzialità della tecnica LIBS per l'analisi di alcuni metalli pesanti nei suoli ed i suoi vantaggi (e svantaggi) rispetto ad una tecnica spettroscopica più tradizionale come l'ICP. A tale scopo una serie di campioni standard di suolo sono stati analizzati per gli elementi Cd, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Cu, Ti e Zn con la tecnica LIBS ed i risultati sono paragonati a quelli ottenuti con la tecnica ICP.

2 - LA SPETTROSCOPIA LIBS

La tecnica LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) per la determinazione della concentrazione di metalli nei suoli si basa sulla spettroscopia di emissione. Il campione eccitato con un laser di opportuna lunghezza d'onda ed energia, viene parzialmente ionizzato formando un plasma caldo in cui gli elementi si portano in LTE e iniziano un processo di emissione spontanea. Lo studio delle righe emesse, caratteristiche di ciascun elemento, consente la caratterizzazione del campione in analisi sia da un punto di vista qualitativo che quantitativo. Ogni elemento ha un caratteristico spettro di emissione. Il riconoscimento qualitativo della composizione di un campione sugli spettri registrati viene effettuato per confronto con gli spettri di emissione di elementi noti. Allo stesso tempo la misura quantitativa dell'intensità di una riga spettrale permette di risalire alla concentrazione della specie nel campione.

La formazione del plasma avviene per interazione del campo elettromagnetico dei fotoni incidenti con gli elettroni emessi dal materiale stesso, generati in conseguenza a processi di assorbimento multi-fotonico o fotoionizzazione diretta.

L'assorbimento multi-fotonico è un processo non collisionale in cui più fotoni del campo incidente vengono assorbiti dagli atomi sfruttando sia livelli reali (cioè spettroscopicamente esistenti), sia livelli virtuali creati dal campo stesso. Ad esempio, il fotone del laser Nd-YAG ha una energia di 1,17 eV, mentre l'energia per strappare un elettrone da un materiale (la cosiddetta funzione lavoro) è di circa 5 eV, cosicché il processo di fotoionizzazione multi-fotonica richiede l'assorbimento contemporaneo di 5 fotoni.

Nel plasma prodotto il riscaldamento degli elettroni avviene mediante il processo di "brehmstrahlung" inverso, gli elettroni assorbono energia (transizione free-free) in presenza di un terzo corpo (un atomo o uno ione). Il processo di "brehmstrahlung" diretto consiste invece nell'emissione di energia da parte di un atomo colpito da ioni o elettroni di elevata energia (Alonso e Finn, 1983).

Il riscaldamento del materiale può essere descritto in modo qualitativo considerando che i fotoni del laser sono assorbiti dagli elettroni della banda di valenza, per esempio, in un metallo. Quindi, gli elettroni eccitati, urtando tra di loro e con gli ioni del reticolo, convertono la loro energia cinetica in calore, riscaldando il materiale. Tale riscaldamento viene rallentato

da processi di cambiamento di fase, di fusione e di ebollizione che iniziano il processo di ablazione del materiale (Ciucci et al., 1996). Pertanto, la quantità di materiale espulso dipende dalla riflettività del campione e dalle sue caratteristiche termiche, quali conducibilità e capacità termica, tensione di vapore e calore latente di fusione e di evaporazione.

La fusione del materiale porta alla formazione di piccoli crateri la cui profondità e forma è anche influenzata da onde d'urto create dal plasma che si forma sulla materia ablata e che interagiscono con il materiale.

La formazione di tali crateri è di notevole importanza per materiali granulari (suoli, sabbie). In tale caso si possono raggiungere anche profondità dell'ordine del millimetro. La formazione di un cratere modifica il campione a disposizione del successivo impulso laser, variando in particolare la distanza tra il plasma ed il sistema ottico di raccolta del segnale. Inoltre nel processo si modificano anche le proprietà termiche e meccaniche del campione, poiché granuli piccoli vengono espulsi più facilmente di granuli grandi.

La tecnica LIBS preleva il segnale ottico nel regime di ricombinazione del plasma. Tipi tempi di acquisizione sono dell'ordine del μs di gran lunga superiori a quelli di formazione del plasma (1-10ns) di durata confrontabile all'impulso del laser.

Le concentrazioni limite rivelabili nella tecnica LIBS risultano per tutti i metalli inferiori alla soglia critica europea del rischio salute (Wisbrun et al., 1994), tranne per il cadmio. In quest'ultimo caso ciò è dovuto sia al ridotto numero di emissioni presenti negli spettri sia alla debole intensità delle medesime rispetto ad eventuali specie interferenti con emissioni loro prossime o sovrapposte. L'apparecchiatura strettamente necessaria per una spettroscopia LIBS è schematizzata in Fig. 1.

Essa consta di una fonte di energia (il laser beam in Fig.1), di un elemento disperdente (generalmente un monocromatore, nella figura schematizzato con un prisma) per separare le varie righe dello spettro di emissione, e di un rivelatore per misurarne l'intensità di ciascuna, in termini di numero di fotoni alla corrispondente lunghezza d'onda, ovvero come energia emessa.

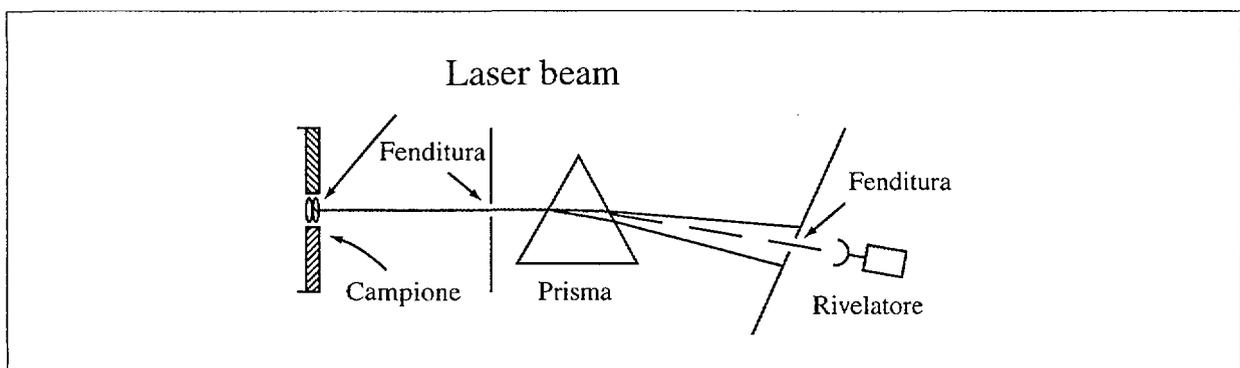


Fig. 1. Elementi base di un'apparecchiatura di tipo LIBS

2.a - Analisi qualitativa

L'analisi qualitativa si effettua registrando lo spettro di emissione del campione in esame, gli elementi del campione sono quindi identificati paragonando lo spettro di emissione del campione incognito con spettri precedentemente registrati di elementi noti. In generale, per quantità presenti in tracce, sono identificati negli spettri di emissione le cosiddette linee *RU* (*raies ultimes*), che possono essere considerate l'impronta di riconoscimento di un elemento. La mancanza di una di queste linee fa escludere la presenza di quell'elemento dal campione. La Tab. 1. riporta le linee *RU* dei metalli più noti.

Le linee *RU* nascono da transizioni elettroniche da uno stato eccitato allo stato fondamentale. All'aumento della concentrazione del metallo, aumenta anche il numero di atomi liberi non eccitati dell'elemento. Questi atomi liberi assorbono la radiazione alla stessa lunghezza d'onda delle linee *RU* emesse da altri atomi dello stesso elemento, poiché esse coinvolgono la stessa transizione. Tali linee di emissione possono quindi essere riassorbite dagli atomi vicini

Tab. 1. Lunghezze d'onda di linee *RU* per elementi metallici (Robinson, 1995)

El.	Linee <i>RU</i> (nm)	El.	Linee <i>RU</i> (nm)	El.	Linee <i>RU</i> (nm)
Ag	328.0	Co	345.3	Mo	379.8
	520.9		352.9		386.4
Al	396.1	Cr	425.4	Na	589.5
	394.4		520.6		568.8
As	183.1	Cs	852.1	Ni	341.4
	228.8		894.3		349.2
	237.0	Cu	324.7	P	253.5
Au	242.1		327.4		255.3
	280.2	Fe	358.1	Pb	405.7
B	249.7		379.1		363.9
	345.1	Ge	265.1	Pt	265.9
Ba	235.5		270.9		299.7
	553.5	Hg	185.0	Se	207.4
Be	234.8		253.6		473.1
	332.1	K	435.8	Si	474.2
Bi	306.7		776.4		288.1
	293.8	La	769.8	390.5	
C	229.6		624.9	Sn	317.5
	247.8	593.0	452.4		
Ca	442.6	Li	770.7	Sr	460.7
	443.4		610.3		483.2
Cd	228.8	Mg	285.2	Tl	498.1
	340.3		516.7		338.3
Ce	226.3	Mn	403.1	V	318.3
	404.0		403.4		437.9

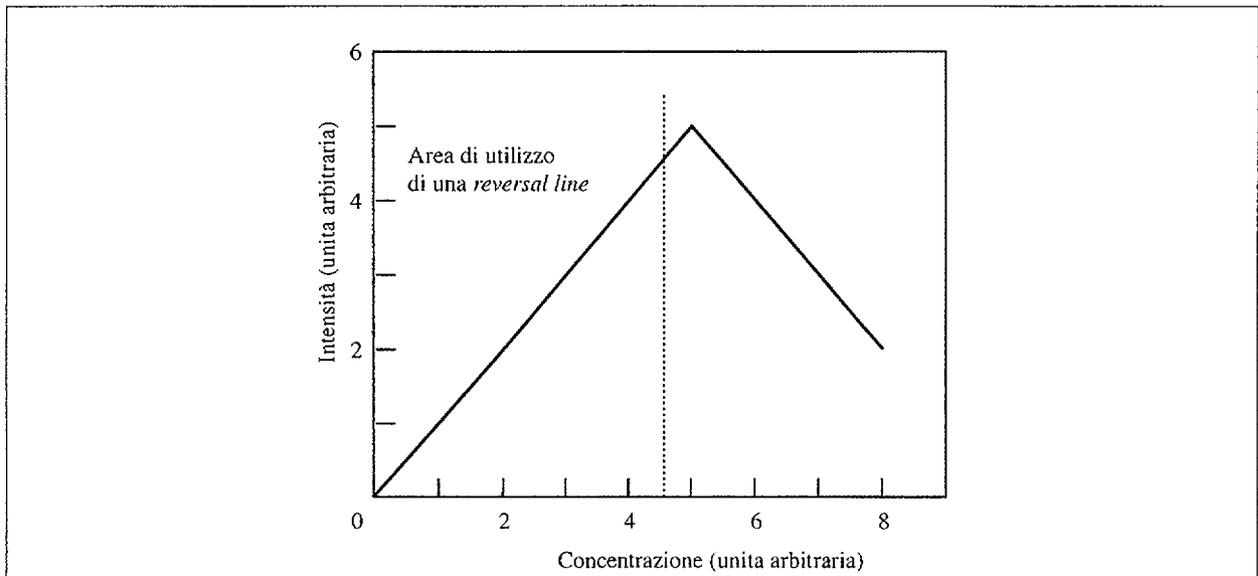


Fig. 2. Schematizzazione del fenomeno del reversal line

non eccitati, con un conseguente decremento globale nell'intensità di emissione. Questo fenomeno è schematizzato nella Fig. 2, dove l'intensità è riportata in funzione della concentrazione. Dal grafico si evince che all'aumentare della concentrazione dell'elemento l'intensità delle linee raggiunge un massimo e per poi diminuisce nuovamente. Le linee caratterizzate da questo tipo di comportamento si chiamano *reversal lines*. Ovviamente, esse possono essere usate per analisi quantitative solo a basse concentrazioni.

2.b - Analisi quantitativa

L'analisi quantitativa si ottiene dall'intensità di una o più righe, mediante la misura dell'energia delle emissioni considerate. Il sistema di dispersione usualmente usato è costituito da un reticolo, e il rivelatore è costituito da dispositivi di rivelazione luminosa. A basse concentrazioni si utilizzano *reversal lines*, mentre ad alte concentrazioni si utilizzano righe non reversibili ma meno intense. In ogni caso, per eseguire un'analisi quantitativa si deve tracciare la curva di taratura l'elemento considerato misurando l'intensità della riga prescelta a diverse concentrazioni note. Una volta ottenuta la curva di taratura, si misura l'intensità di quella riga nel campione incognito e si determina la sua concentrazione.

L'errore principale associato alle analisi quantitative è il cosiddetto effetto matrice, che dipende dalla presenza di uno o più componenti principali (costituenti la matrice) che influenzano notevolmente l'intensità di emissione degli elementi in traccia. Ad esempio, l'intensità di emissione di 50 ppm di ferro in un campione di sabbia, può essere 10 volte più elevata di quella proveniente da 50 ppm di ferro in un campione di sale. Nel caso particolare, il motivo di tale fenomeno, è dovuto al fatto che la composizione della matrice (sabbia o sale)

influenza la velocità di vaporizzazione del ferro. Per minimizzare questo effetto si possono trattare chimicamente i campioni per ridurli ad una matrice comune, ad esempio isolando il ferro da ogni campione e mescolandolo con una polvere inerte.

Il problema si complica ancor più quando per un dato campione non è noto il tipo di matrice. In questo caso, non è possibile in generale, determinare direttamente la concentrazione di un elemento dalla misura dell'intensità di una singola riga, anche perché l'effetto matrice dipende dall'impacchettamento fisico e dalla taglia granulometrica delle particelle. Nonostante le difficoltà legate all'effetto matrice, una misura quantitativa può ancora essere ottenuta utilizzando uno standard interno per drogare il campione. Lo standard interno deve avere le seguenti caratteristiche:

1. proprietà chimico-fisiche (punto di ebollizione e reattività chimica) simili all'elemento da determinare;
2. la lunghezza d'onda della riga di emissione di riferimento deve essere prossima a quella dell'elemento da determinare;
3. la sua concentrazione nel campione iniziale non drogato deve essere pari a zero (cioè non rivelabile);
4. la concentrazione di esso aggiunta al campione deve essere nello stesso range di quella dell'elemento da determinare.

In questo tipo di misure quantitative si effettua la determinazione dell'elemento incognito misurandone l'intensità relativa (I_x) e quella dello standard interno (I_{si}). Dalla conoscenza della concentrazione dello standard interno (C_{si}) si ricaverà quindi quella dell'elemento in questione (C_x) attraverso la relazione

$$C_x = C_{si} I_x / I_{si} \quad (1)$$

La validità della relazione (1) è fissata dal rispetto dei criteri suddetti per lo standard interno.

Un altro effetto da considerare nel LIBS, come nelle altre spettroscopie di emissione, è legato al cosiddetto *preburn time*, cioè al tempo necessario per stabilizzare il segnale. Le misure di intensità di emissione hanno significato solo per tempi superiori al *preburn time*. Ogni elemento ha un suo caratteristico *preburn time* che va determinato sperimentalmente, e che diminuisce in funzione della potenza di eccitazione. Poiché nella tecnica LIBS, effettuata con laser impulsati su molto tempi brevi, la potenza di eccitazione è elevata, il problema è poco rilevante.

Infine è opportuno sottolineare che la grande sensibilità del LIBS dipende dalle alte temperature raggiunte dagli elementi nel plasma creato dal laser. Infatti, la concentrazione c_n della specie eccitata con energia E_n (eV) aumenta esponenzialmente con la temperatura T (K), secondo la legge di Boltzmann

$$c_n = c_0 e^{-E_n/kT} \quad (2)$$

dove k è la costante di Boltzmann, c_0 è la concentrazione totale della specie, ed il termine $e^{-E_n/kT}$ prende il nome di fattore di Boltzmann.

In Tab. 2. sono riportati i fattori di Boltzmann relativi a tre stati energetici, corrispondenti a 10, 5 e 3 eV (Capitelli, 1999).

Dai dati in Tab. 2 si evince l'importanza della temperatura nell'influenzare la concentrazione delle specie eccitate, e quindi l'intensità della radiazione emessa.

Tab. 2. Fattori di Boltzmann relativi a tre stati energetici (10, 5 e 3 eV), in funzione della temperatura (Capitelli, 1999)

T (K)	10 eV	5 eV	3 eV
2000	$6,25406 \times 10^{-26}$	$2,50081 \times 10^{-13}$	$2,74694 \times 10^{-8}$
3000	$1,57558 \times 10^{-17}$	$3,96936 \times 10^{-9}$	$9,104 \times 10^{-6}$
4000	$2,50081 \times 10^{-13}$	$5,00081 \times 10^{-7}$	$1,65739 \times 10^{-4}$
5000	$8,28829 \times 10^{-11}$	$9,104 \times 10^{-6}$	$9,45234 \times 10^{-4}$
6000	$3,96936 \times 10^{-9}$	$6,30029 \times 10^{-5}$	0,00302
7000	$6,29366 \times 10^{-8}$	$2,50872 \times 10^{-4}$	0,00691
8000	$5,00081 \times 10^{-7}$	$7,07164 \times 10^{-4}$	0,01287
9000	$2,50696 \times 10^{-6}$	0,00158	0,02088
10000	$9,104 \times 10^{-6}$	0,00302	0,03074

3 - CAMPIONI ESAMINATI

Nel presente lavoro sono stati esaminati n° 21 campioni di suolo e n° 3 campioni di fanghi urbani di depurazione (WT), selezionati per la loro rappresentatività e per l'accertata certificazione delle concentrazioni degli elementi considerati, necessaria al fine di verificare la qualità, la precisione e l'accuratezza dei dati provenienti dall'applicazione della tecnica LIBS.

I campioni certificati di suolo utilizzati in questo lavoro sono i seguenti:

- 5 campioni della serie ES (ES 1, ES 2, ES 3, ES 4, ES 6);
- 11 campioni della serie SW (da SW 1 a SW 11);
- 3 campioni della serie BCR (BCR 17, BCR 475, BCR 1037);
- 2 campioni della serie CRM (CRM 142, CRM 143).

Nella Tab. 3. sono riferiti l'origine, la provenienza, il tipo di copertura vegetale e la classificazione FAO dei campioni di suolo esaminati.

I campioni della serie ES o Eurosoil sono suoli naturali caratteristici di alcune regioni europee e forniti dal Joint Research Centre (JRC) di Ispra (Varese). I campioni della serie SW sono suoli naturali provenienti da Dornach, Svizzera, e già utilizzati in uno studio comparativo finanziato dalla CEE "Comparative Evaluation of European Methods for Sampling and Sample Preparation of Soils (CEEM-Soil)", Project PL95-3090, Contract n° SMT4-CT96-2085. I campioni CRM sono costituiti da un "light sandy soil", naturale (CRM 142) ed ammendato con fanghi urbani di depurazione (CRM 143), e da tre replicati (BCR 17, 475 e 1037) di uno stesso campione di suolo ammendato con fanghi urbani di depurazione proveniente da Northampton, UK, forniti dal Joint Research Centre di Ispra (Varese).

Infine, i n° 3 campioni della serie WT (WT-L, WT-M e WT-H), forniti dall'ENEA CR Casaccia, sono fanghi urbani di depurazione che sono stati utilizzati per ottenere le calibrazioni per la tecnica LIBS dei metalli in tutti i campioni precedentemente illustrati.

Tab. 3. Origine, provenienza, tipo di copertura vegetale e classificazione FAO dei campioni di suolo esaminati

Campione	Origine	Provenienza	Copertura Vegetale	Class. FAO
<i>ES 1</i>	deposito marino	Sicilia (Italia)	prato	Vertic Cambisol
<i>ES 2</i>	deposito lacustre	Peloponneso (Grecia)	foresta latifoglie	Orthic Rendzina
<i>ES 3</i>	sed. glaciale (till)	Galles (U.K.)	pascolo	Dystric Cambisol
<i>ES 4</i>	loess	Normandia (Francia)	suolo arabile	Orthic Luvisol
<i>ES 6</i>	loess	Normandia (Francia)	suolo arabile	Orthic Luvisol
<i>SW 1</i>	loess - med. impasto	Dornach (Svizzera)	prato permanente	Stagnic Lixisol
<i>SW 2</i>	loess - med. impasto	Dornach (Svizzera)	prato permanente	Stagnic Lixisol
<i>SW 3</i>	loess - med. impasto	Dornach (Svizzera)	suolo arabile	Stagnic Lixisol
<i>SW 4</i>	loess - med. impasto	Dornach (Svizzera)	suolo arabile	Stagnic Lixisol
<i>SW 5</i>	calcare	Dornach (Svizzera)	suolo arabile	Rendzic Leptosol
<i>SW 6</i>	loess - med. impasto	Dornach (Svizzera)	prato permanente	Stagnic Lixisol
<i>SW 7</i>	loess - med. impasto	Dornach (Svizzera)	prato permanente	Stagnic Lixisol
<i>SW 8</i>	loess - med. impasto	Dornach (Svizzera)	suolo arabile	Stagnic Lixisol
<i>SW 9</i>	loess - med. impasto	Dornach (Svizzera)	suolo arabile	Stagnic Lixisol
<i>SW 10</i>	loess - med. impasto	Dornach (Svizzera)	foresta caduca	Stagnic Lixisol
<i>SW 11</i>	loess - med. impasto	Dornach (Svizzera)	foresta caduca	Stagnic Lixisol
<i>BCR 17</i>	n.d.	Northampton (UK)	n.d.	n.d.
<i>BCR 475</i>	n.d.	Northampton (UK)	n.d.	n.d.
<i>BCR 1037</i>	n.d.	Northampton (UK)	n.d.	n.d.
<i>CRM 142</i>	light sandy soil naturale	Spagna	n.d.	Arenosol
<i>CRM 143</i>	light sandy soil ammendato	Spagna	n.d.	Arenosol

Nota: n. d., informazioni non disponibili.

4 - APPARATO SPERIMENTALE DELL'ENEA

La Fig. 3 illustra in forma schematica l'apparato sperimentale LIBS dell'ENEA Centro Ricerche di Frascati, mentre la Tab. 4 riporta in dettaglio le caratteristiche tecniche delle varie unità costituenti il sistema. Il laser utilizzato è un laser Nd:YAG (Quanta System Handy), operante in terza armonica a 355 nm, con impulso di 5-10 nsec ed energia media di 20-30 mJ a 355 nm. Il fascio laser è convogliato sul campione tramite un sistema di sette specchi all'interno di un braccio meccanico, realizzato per le analisi LIBS in campagna. La corretta messa a fuoco del fascio è assicurata da una lente convessa con focale di 250 mm.

Il campione, precedentemente compattato mediante pressa meccanica ($P=7.5$ t), viene inserito in uno speciale portacampione realizzato in anticorodal (lega metallica a base di Al, Ni, Cr e Mn) e munito di un dispositivo meccanico che ne assicura l'altezza costante rispetto al piano di focalizzazione del fascio laser. Il portacampione è munito di un dispositivo elettrico che ne consente il movimento rotatorio attorno al proprio asse.

Il volume di plasma così ottenuto (Fig. 4) viene raccolto da un telescopio, che, tramite fibra ottica ($\theta = 100 \mu\text{m}$), porta il segnale ad un monocromatore TRIAX-550 della Jobin-Yvon-Spex (Horiba group) munito di tre reticoli da 1200, 2400 e 3600 g/mm, piano focale di 30 mm x 15 mm e fenditura di ingresso dall'apertura variabile da 10 a 100 μm . Il monocromatore è fornito di un analizzatore multicanale Andor ICCD della ORIEL Instruments, con intervallo dinamico di 18 bit, intervallo spettrale compreso tra 180 e 550 nm

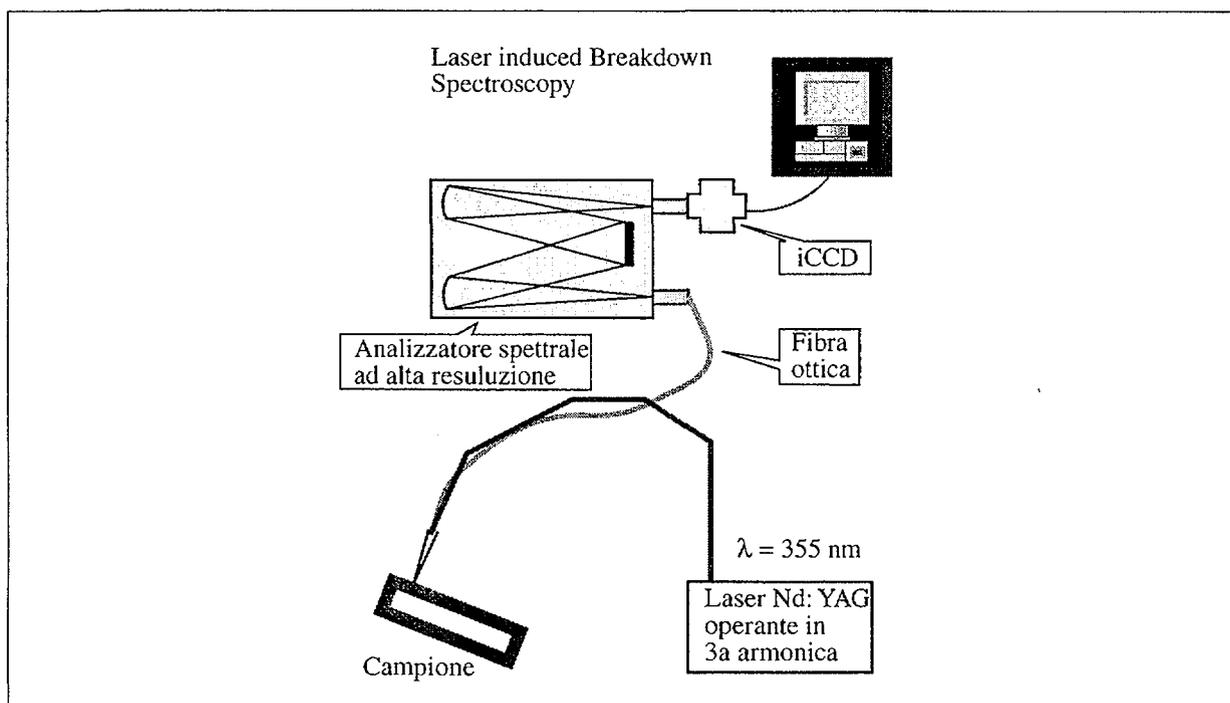


Fig. 3. Apparato LIBS (ENEA CR Frascati) (Fantoni et al., 1999, Barbini et al., 1999)

Tab. 4. Caratteristiche tecniche dell'apparato LIBS utilizzato

Sorgente		Analizzatore ottico	
Laser Nd:YAG	Quanta System	ICCD ANDOR	
ANDOR		Dimensione del pixel	25 μm
III armonica @ 355 nm		Pixel attivi	690x256
Energia	20-40 mj	Intervallo dinamico	18 bits
Durata dell'impulso	8 ns	Intervallo spettrale	180-550 nm
prf	10 Hz	Fosfori	P 43
		Unità di controllo	
Ricevitore Ottico		PC	Pentium 166 MHz
Fibra ottica	ORIEL	Controllo BUS	IEEE 488
F #	4	SW	LabView
Diametro	100 μm		
Numero di fibre	16		
Braccio mobile	EL. EN.	Prestazioni	
Specchi	7	Risoluzione tipica	9000 $\Delta\lambda/\lambda$
Lunghezza focale	25 cm	Tempo di acquisizione	3 min.
		Tempo di acquisizione	5 min.
Monocromatore	ISA Jobin-Ivon		
Controllo computerizzato	TRIAx 550		
Lunghezza	550 mm		
Torretta a triplo reticolo	1200-2400-3600 righe/mm		
F #	6,4		
Fenditura	10-100 μm		

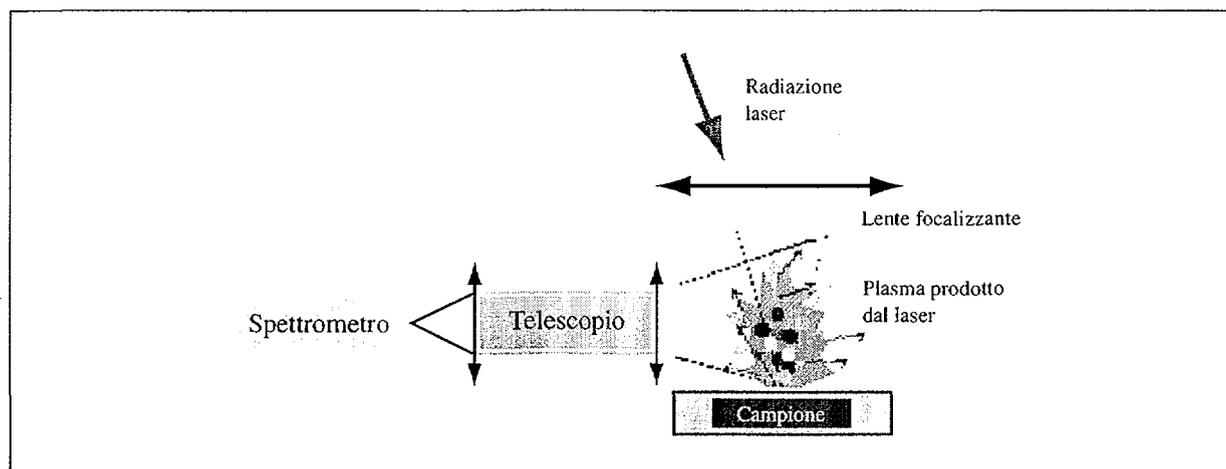


Fig. 4. Formazione del plasma nell'interazione laser-campione

e dimensione del pixel pari a 25 μm (attivi 690x256).

Il sistema LIBS è interfacciato con PC Pentium 166 MHz ed è controllato in laboratorio da software dedicato Andor operante in ambiente Windows 95/98.

La risoluzione spettrale complessiva è di $9000 \Delta\lambda/\lambda$, mentre i tempi di acquisizione e di elaborazione sono rispettivamente di 3 e 5 min. (per una media di 20 spettri) (Fantoni et al., 1999).

Il laser penetra nel campione in misura inversamente proporzionale al suo coefficiente di assorbimento $\alpha_\lambda(\text{cm}^{-1})$, per cui la profondità raggiunta è dell'ordine di α_λ^{-1} (cm). L'efficienza dell'interazione è tanto maggiore quanto minore è la lunghezza d'onda del laser con una legge del tipo $\lambda^{-2} - \lambda^{-3}$. Il risultato netto dell'interazione è la formazione ed il riscaldamento del plasma a temperature comprese nell'intervallo 6000-12000 K. I valori tipici della massa di campione che passa allo stato di plasma variano da 1 a 100 μg .

Lo spettro LIBS (Spettro di Breakdown Laser-Indotto) è caratterizzato dalla presenza di intense righe di emissione di atomi e ioni eccitati, formatisi nel plasma, che si espandono e rilassano rapidamente nell'atmosfera circostante.

Mentre gli spettri LIBS di atomi e ioni leggeri sono spostati verso l'UV più lontano ($<3000 \text{ \AA}$), e quindi non rilevabili se non in scariche effettuate ed analizzate sotto vuoto, gli spettri di atomi e ioni pesanti, come tutti i più importanti metalli nel suolo (Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Mn, Ni, Zn, Ti, ecc.), ricadono nel campo del Visibile (4000-7000 \AA). Analogamente, gli elementi maggiori (Si, Al, K, Mg, Na, Ca) ricadono anche nel campo del Visibile - near UV (3000-7000 \AA).

Tipici esempi di spettri LIBS sono riportati nelle figure seguenti. In particolare la Fig. 5 riporta uno spettro LIBS di un campione di Fe puro, mentre le Fig. 6, Fig. 7 e Fig. 8 riportano, rispettivamente, spettri LIBS di NiCr, Zn e Cr.

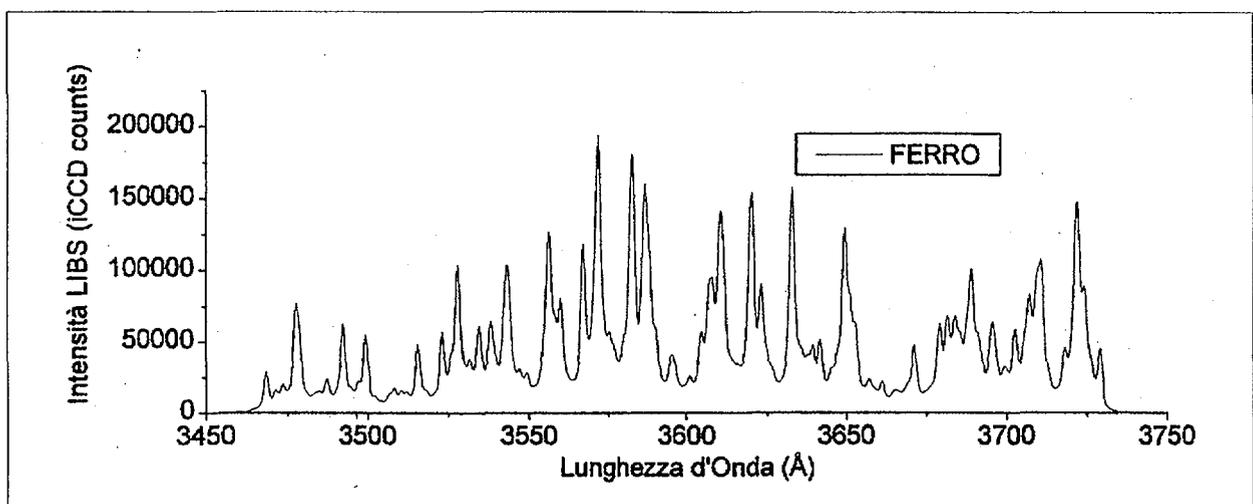


Fig. 5. Spettro LIBS di un campione di Fe puro

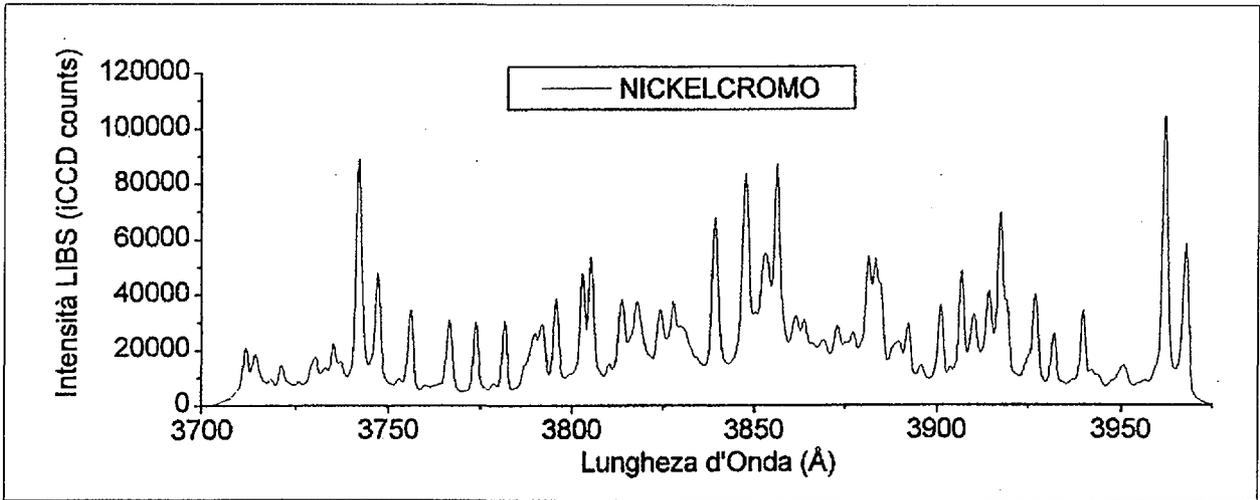


Fig. 6. Spettro LIBS di un campione di NiCr

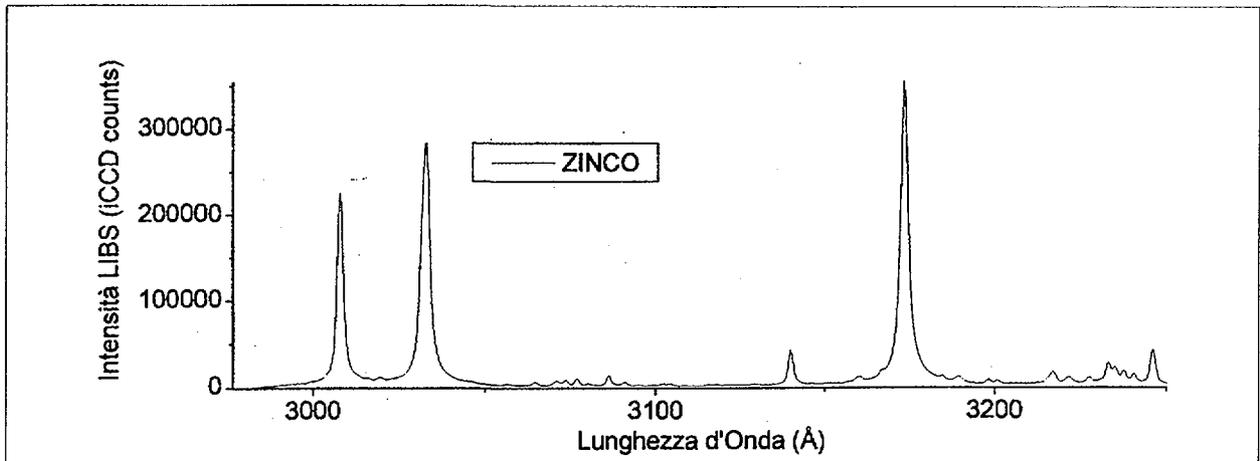


Fig. 7. Spettro LIBS di un campione di Zn puro

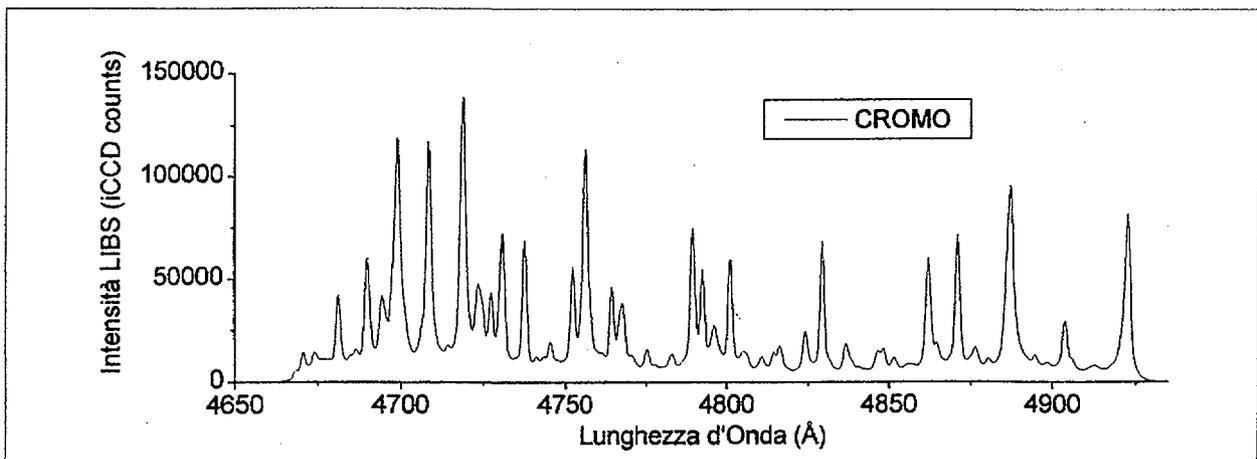


Fig. 8. Spettro LIBS di un campione di Cr puro

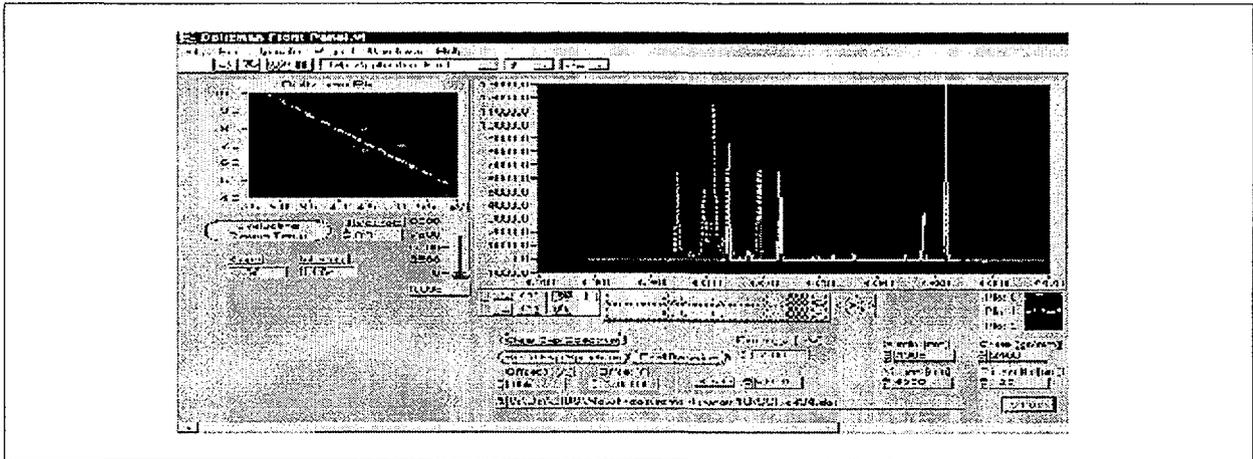


Fig 9. Software dedicato per l'analisi spettrale (ENEA CR Frascati)

Dopo l'acquisizione gli spettri LIBS vengono analizzati tramite codici di calcolo specifici per identificare le singole emissioni a partire da database di spettroscopia noti in letteratura (NIST electronic database), e valutare correttamente intensità e linea di base. Ciò consente di effettuare l'analisi chimica quantitativa una volta approntata la retta di taratura con i campioni di riferimento.

Una fase importante del lavoro presente ha riguardato la messa a punto di un software di analisi spettrale operante in linguaggio Labview, in grado di simulare tutte le emissioni spettrali dei vari elementi, di ottenere direttamente le analisi quantitative dei campioni incogniti e di conoscere le temperature del plasma dei vari elementi (Fig. 9).

4.a - Metodica analitica

4.a1 - Preparazione del campione

Al fine di ottenere la massima riproducibilità della misura è necessaria una grande cura nella preparazione del campione.

La metodica seguita prevede il prelievo di un'aliquota di 1.5 g, rappresentativa del campione di suolo, omogeneizzato e setacciato a 0.2 mm. Il campione viene compattato in una pressa meccanica per circa 10 sec alla pressione di 7500 Kg/cm². In questo modo si forma una pasticca cilindrica, dal diametro di 13 mm ed altezza di 8 mm, adatta all'analisi LIBS. Per ogni singolo campione sono state preparate tre repliche.

4.a2 - Rette di taratura

Per ottenere informazioni quantitative dagli spettri LIBS, occorre preparare per ogni singolo elemento chimico da analizzare una retta di calibrazione, utilizzando campioni aventi la stessa matrice litologica ma diverso tenore in metalli pesanti (rispettivamente alto, medio e basso) (Capitelli et al., 1999). Allo scopo sono stati scelti i tre campioni di fanghi di depurazione WT-L, WT-M e WT-H, che hanno mostrato una buona linearità tra intensità di emissione e concentrazioni note. Ad esempio, in Fig. 10 e Fig. 11 sono mostrate alcune porzioni degli spettri LIBS di questi campioni di riferimento, mentre nella Fig. 12 sono presentate le corrispondenti rette di taratura.

La scelta delle righe di emissione da usare nelle determinazioni dei singoli elementi ha rappresentato un momento critico nel corso dell'analisi LIBS. Diversi fattori sono stati considerati:

- eventuale presenza di emissioni interferenti di altri elementi,
- presenza di rumore di fondo eccessivo mascherante le emissioni deboli,
- eventuale presenza di righe troppo intense con tendenza alla saturazione,

La scelta, infine, è stata basata sui database di spettroscopia (NIST electronic database) reperiti in letteratura, ovvero confrontando le emissioni utilizzate per altri metodi spettroscopici di analisi chimiche, come l'ICP o l'assorbimento atomico.

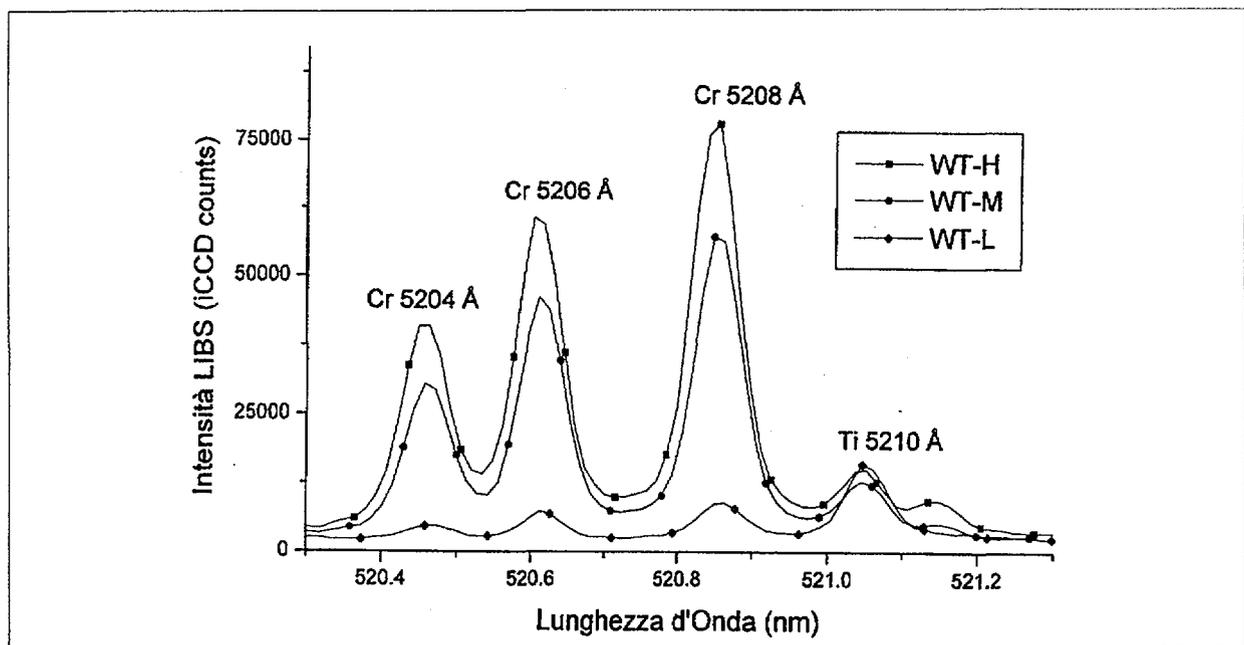


Fig. 10. Spettri LIBS per campioni certificati: cromo. Valori certificati di Cr: WT-L, 79 ppm; WT-M, 939 ppm; WT-H, 1340 ppm

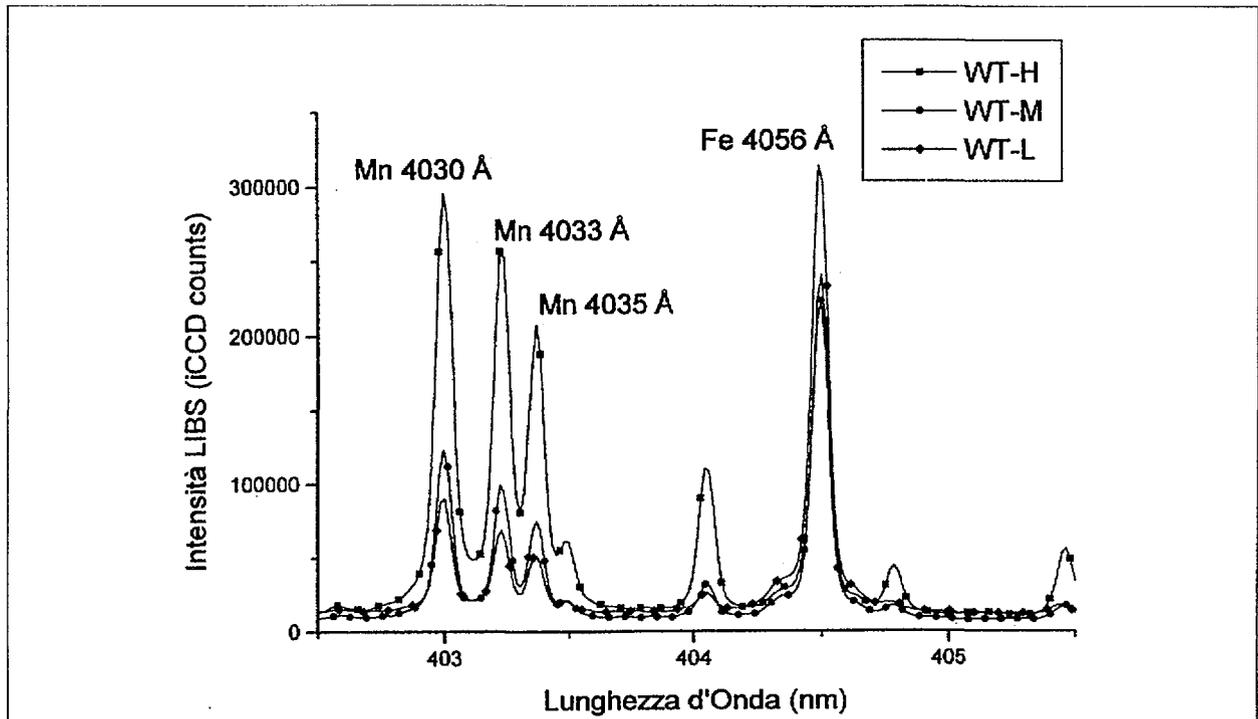


Fig. 11. Spettri LIBS per campioni certificati: manganese e ferro. Valori certificati di Mn: WT-L, 390 ppm; WT-M, 942 ppm; WT-H, 3660 ppm. Valori certificati di Fe: WT-L, 17400 ppm; WT-M, 17000 ppm; WT-H, 17000 ppm

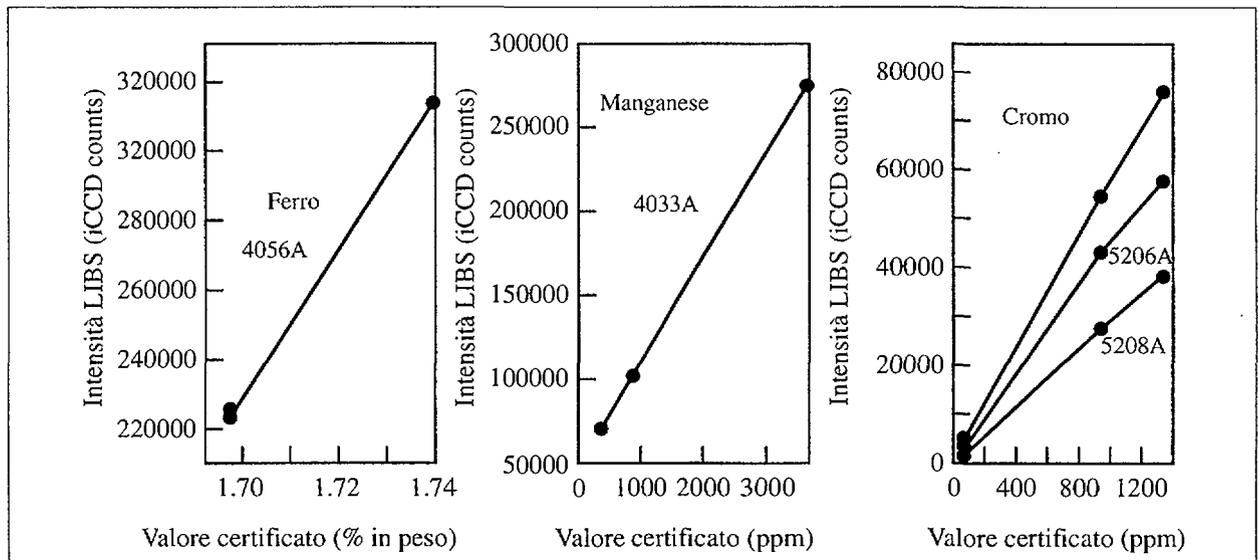


Fig. 12. Rette di taratura: intensità LIBS in funzione della concentrazione certificata (campioni WT-L, WT-M, WT-H)

Stabilita per ogni singolo elemento la riga di emissione da considerare, sono state effettuate misure su tre repliche di ogni campione. Il valore della concentrazione finale è stato calcolato dalla media pesata dei valori delle tre singole ripetizioni, secondo la relazione

$$C = \frac{\sum \left(\frac{c_i}{\sigma_i^2} \right)}{\sum \frac{1}{\sigma_i^2}} \quad (3)$$

dove C è il valore medio finale della concentrazione della specie atomica considerata, c_i è il valore della singola ripetizione, e σ_i è la deviazione standard associata al valore medio della concentrazione.

In alcuni casi, come ad esempio il Mn, sono state considerate più emissioni della stessa specie atomica. Questa metodologia, applicabile quando la disponibilità di un gran numero di righe di emissione, comporta un miglioramento dal punto di vista statistico, in quanto il valore medio finale della concentrazione è calcolato sulla base di una σ^2 calcolata dalla relazione

$$\sigma^2 = \frac{1}{\sum \frac{1}{\sigma_i^2}} \quad (4)$$

dove σ_i è la deviazione standard associata al singolo valore della concentrazione proveniente da ciascuna riga di emissione. Nonostante il valore della deviazione standard si abbassi notevolmente in questo caso, permane però il rischio che emissioni interferenti su alcune delle righe scelte condizionino il valore finale della stima quantitativa. In caso di emissioni multiple, quindi, l'operatore dovrà compiere uno studio dettagliato di ogni singola emissione della specie in questione, prima di operare la scelta metodologica.

4.a3 - Scelta delle emissioni per ogni singolo metallo analizzato

4.a3.1 - Cromo

Per l'analisi del Cr è stato scelto inizialmente il tripletto a 5204, 5206 e 5208 Å (Fig. 13), in quanto queste tre emissioni risultano tra le più intense, sia dai database, che dalla letteratura (Robinson, 1995, Capitelli et al., 1998), che da precedenti prove condotte all'ENEA (Barbini et al., 1994).

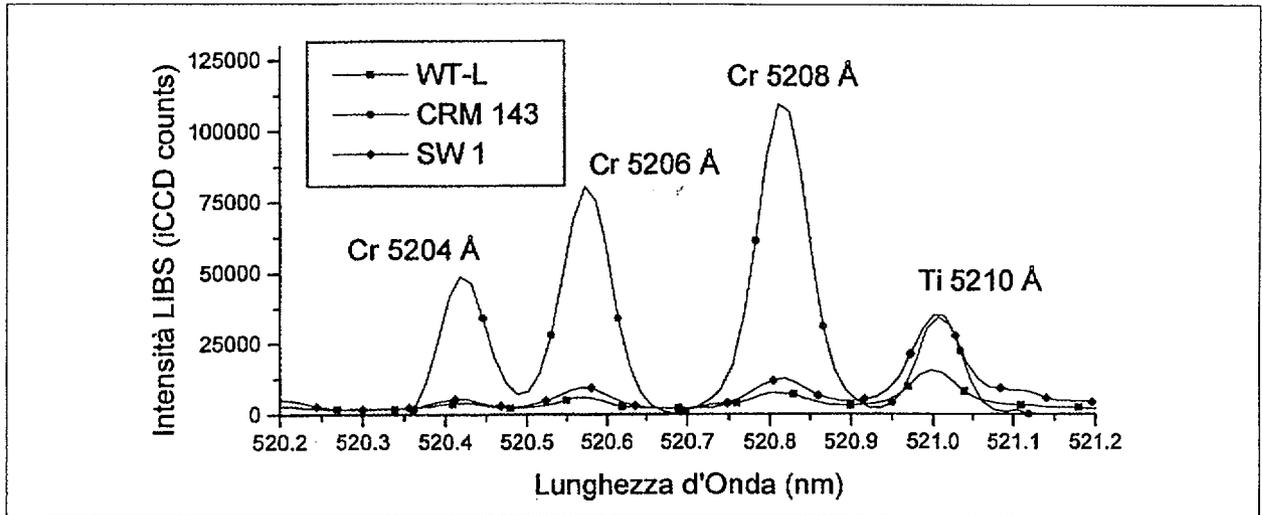


Fig. 13. Scelta delle lunghezze d'onda utilizzata per il cromo: $\lambda=5204, 5206$ e 5208 \AA

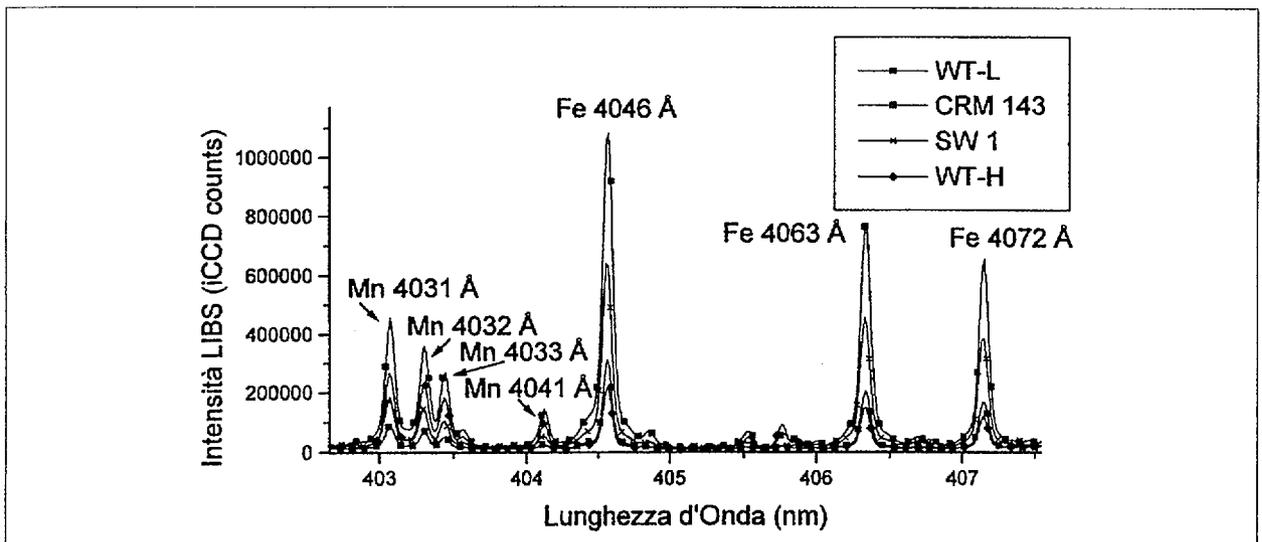


Fig. 14. Scelta delle lunghezze d'onda utilizzate per il ferro: $\lambda=4046, 4063$ e 4072 \AA

Successivamente a prove effettuate su tutti i campioni, tra le tre emissioni quella a 5204 \AA è stata scartata perché non garantiva la ripetitività del dato analitico per matrici a basso contenuto in cromo.

4.a3.2 - Ferro

Tra tutte le specie analizzate il ferro presenta il maggior numero di emissioni, la maggior parte delle quali utilizzabili per una stima quantitativa. Dopo diverse prove preliminari per varie righe di emissione, è stato infine scelto il tripletto a $\lambda=4046, 4064$ e 4072 \AA (Fig. 14).

Su queste righe possono causare interferenze minori le emissioni del Pb a 4058 Å e del Ti a 4078 Å. Quest'ultima in realtà si sovrappone ad un'altra emissione del Fe, a $\lambda=4078$ Å, causandone l'esclusione come emissione utile per la stima quantitativa del Fe. Nella stessa regione spettrale (Fig. 14) si riscontra anche la presenza di un tripletto di Mn (4031, 4032 e 4033 Å), già noto in letteratura (Robinson, 1995) ma che non causa problemi di interferenza.

4.a3.3 - Manganese

Per la determinazione del manganese sono state usate una serie di righe che cadono nella regione spettrale che va da 4750 Å a 4850 Å, tra cui $\lambda=4754$ Å, $\lambda=4766$ Å, $\lambda=4727$ Å, $\lambda=4783$ Å, $\lambda=4823$ Å (Fig. 15.). In questa regione sono presenti numerose emissioni che costituiscono potenziali interferenti, quali quelle dovute al Ti, a $\lambda=4727$ Å, $\lambda=4758$ Å, $\lambda=4759$ Å, $\lambda=4766$ Å $\lambda=4810$ Å, allo Zn a $\lambda=4811$ Å ed al Ni a $\lambda=4756$ Å. Comunque, tutte queste emissioni, ed altre di intensità minore, dovute ad esempio al Na, Si e K, che risultano appena distinguibili dalla linea di base, e non comportano quindi significative interferenze con le emissioni del Mn, ad eccezione dell'emissione del Ti a $\lambda=4766$ Å, che va a sovrapporsi proprio al Mn ($\lambda=4766$ Å) (Fig. 15). Pertanto, l'emissione a 4766 Å del Mn, che ha mostrato la tendenza a sovrastimare i valori rispetto alle altre quattro, non è stata considerata.

4.a3.4 - Nickel

Sono state effettuate prove preliminari per operare la scelta delle emissioni del Ni, considerando inizialmente quelle a 3414 e 3492 Å, che, secondo i database, sono le emissioni

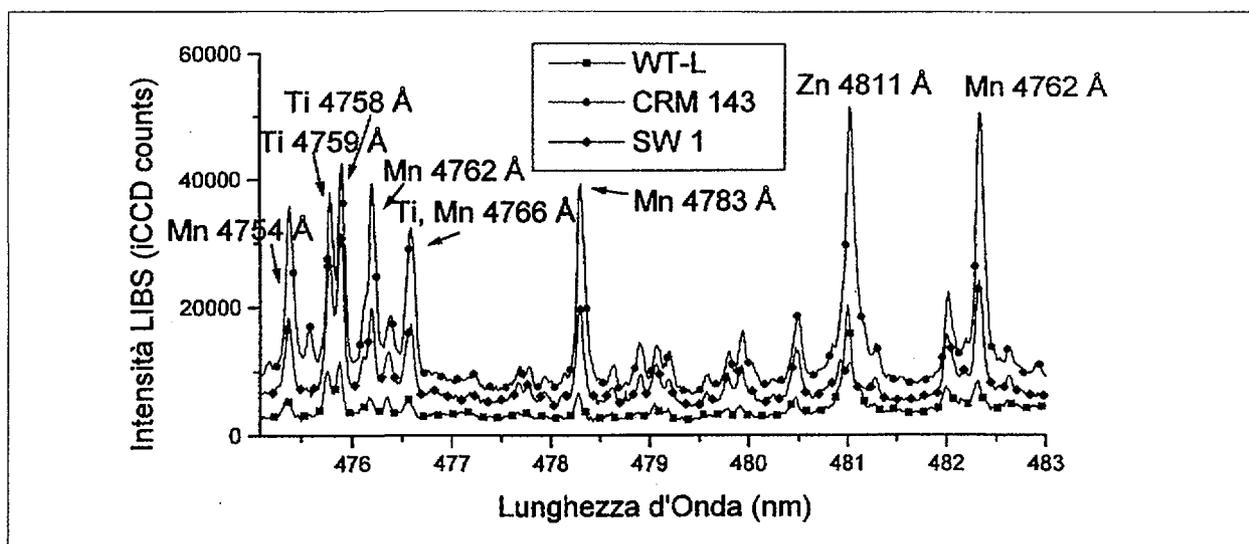


Fig. 15. Scelta della lunghezza d'onda utilizzate per il manganese: $\lambda=4754$ Å, $\lambda=4727$ Å, $\lambda=4783$ Å, $\lambda=4823$ Å (Capitelli, 1999)

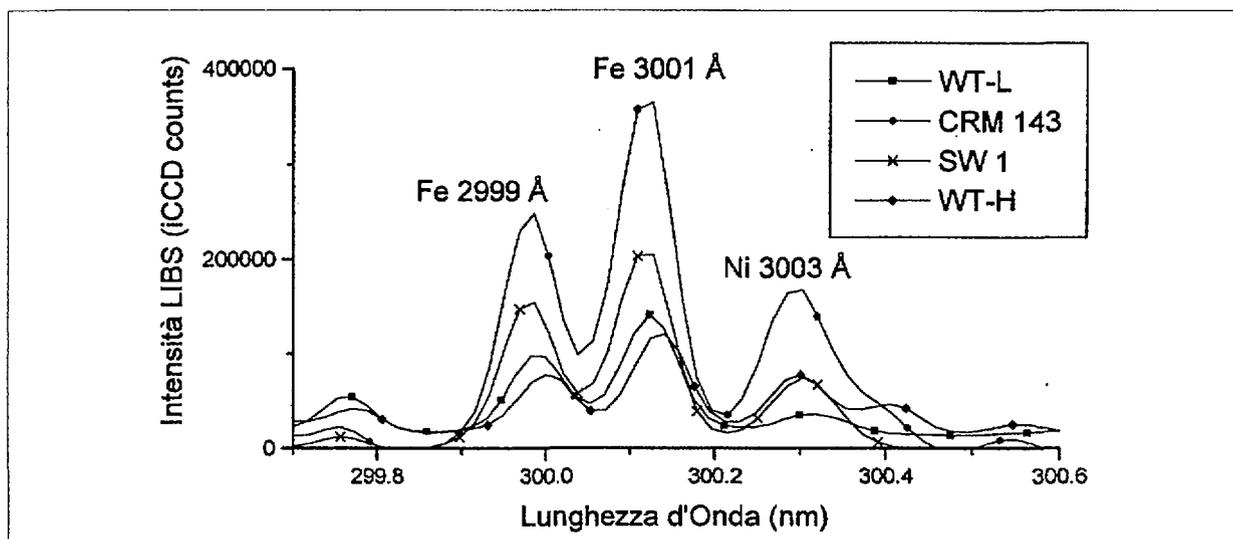


Fig. 16 Scelta della lunghezza d'onda utilizzata per il nickel: $\lambda=3003 \text{ \AA}$

più intense. Le intensità di queste emissioni si sono rivelate però inutilizzabili perché troppo deboli. E' stata quindi scelta per il Ni l'emissione a $\lambda=3003 \text{ \AA}$, che ha come unico interferente l'emissione del Fe a $\lambda=3001 \text{ \AA}$, che tuttavia è sufficientemente risolta da non compromettere l'analisi del picco del Ni (Fig. 16).

4.a3.5 - Piombo

Anche per il Pb sono state effettuate prove preliminari a $\lambda=2801, 2823, 2833, 2873, 3572, 3639, 3683, 3739$ e 4057 \AA , che nei database risultano essere le emissioni più intense del Pb (Cremers, 1986; Robinson, 1995). La scelta operata è stata la $\lambda=4057 \text{ \AA}$, con un'intensità soddisfacente anche per i campioni a bassa concentrazione di Pb. Tra le possibili emissioni interferenti ci sono quella del Mn a $\lambda=4055 \text{ \AA}$, e, più lontano, quella del Fe a $\lambda=4063 \text{ \AA}$ (Fig. 17), che comunque non hanno dato problemi di rilievo nell'analisi del Pb.

4.a3.6 - Rame

Per il rame sono state effettuate prove preliminari a $\lambda=5105 \text{ \AA}$. Questa lunghezza d'onda però non è risultata adeguata, poiché nei campioni a bassa concentrazione il segnale si confondeva spesso con il rumore di fondo rendendo impossibile la determinazione dell'elemento. Prove successive hanno mostrato che a $\lambda=3274 \text{ \AA}$ (Robinson, 1995) si ottenevano risultati migliori, per cui quest'ultima riga è stata scelta per l'analisi del rame. L'unica specie che presentava un'emissione nelle sue vicinanze è il Ti II (Ti^+) ($\lambda=3272$ e 3279 \AA), che però non interferiva (Fig. 18).

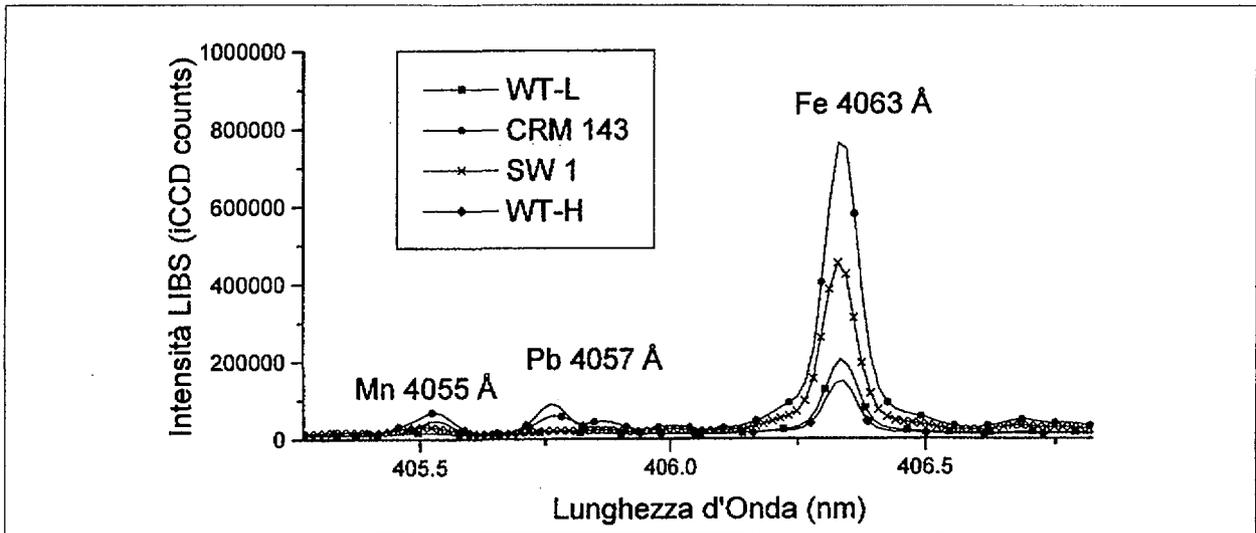


Fig. 17. Scelta della lunghezza d'onda utilizzata per il piombo: $\lambda=4057 \text{ \AA}$

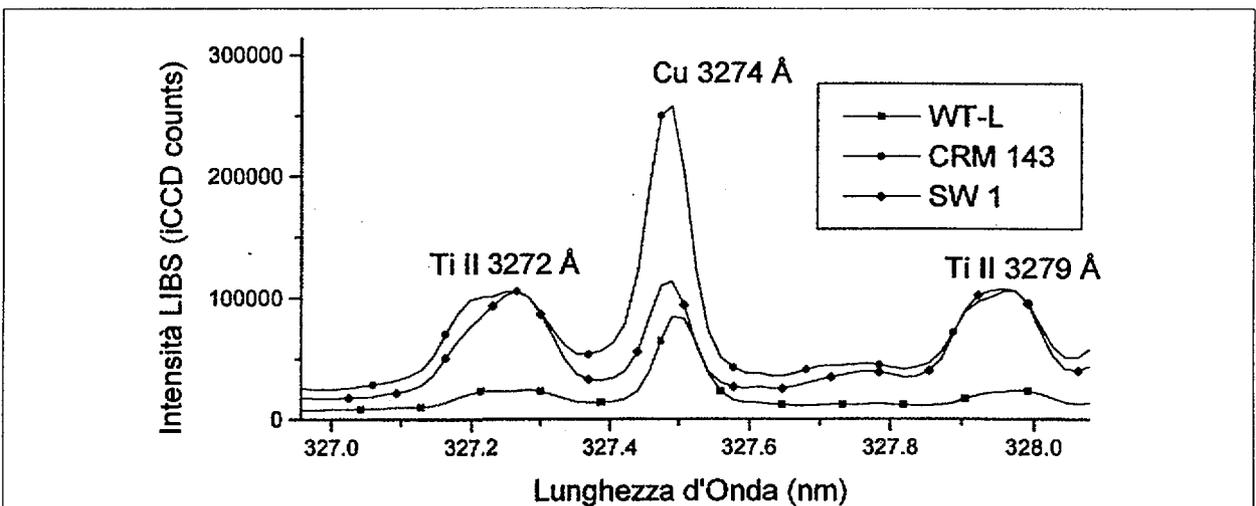


Fig. 18. Scelta della lunghezza d'onda utilizzata per il rame: $\lambda=3274 \text{ \AA}$

4.a3.7 - Zinco

Per lo zinco sono state effettuate prove preliminari a $\lambda=6359 \text{ \AA}$ ed a $\lambda=4811 \text{ \AA}$, ma in entrambi i casi la presenza di un'emissione attigua di Ti, rispettivamente a $\lambda=6360 \text{ \AA}$ ed a $\lambda=4812 \text{ \AA}$, ha reso inutilizzabili queste righe di emissione. La riga dello Zn a $\lambda=4680 \text{ \AA}$, ha presentato lo stesso problema a causa dell'interferenza della riga a $\lambda=4682 \text{ \AA}$, sempre da parte del Ti. Infine, è stata utilizzata la riga a $\lambda=4722 \text{ \AA}$ dello Zn, in quanto, l'emissione più vicina, quella del Mn a $\lambda=4727 \text{ \AA}$ non interferiva (Fig. 19).

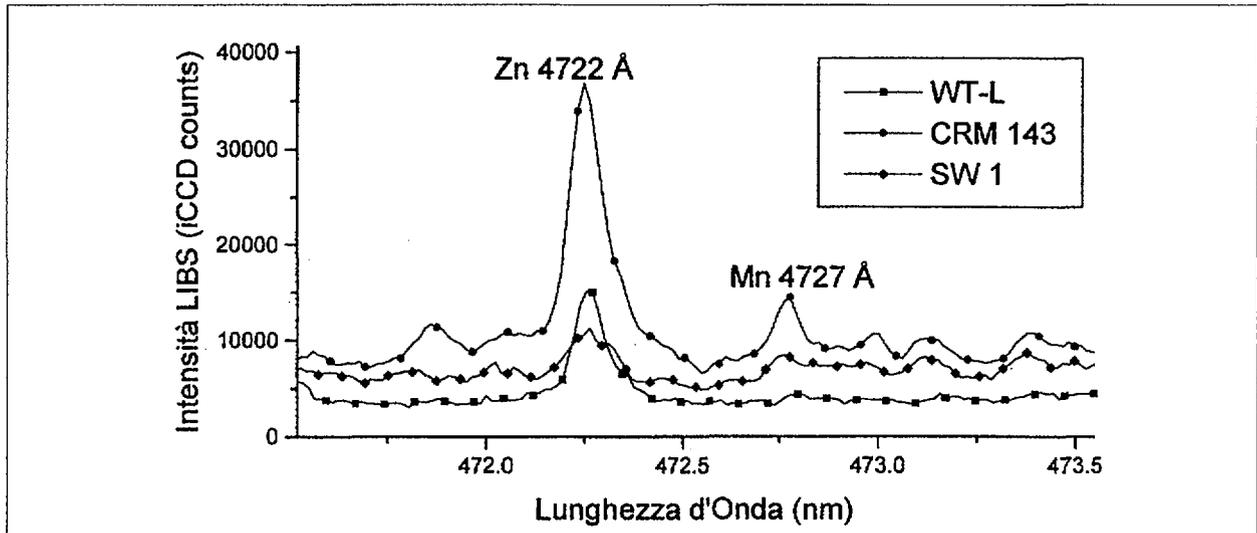


Fig. 19. Scelta della lunghezza d'onda utilizzata per lo zinco: $\lambda=4722 \text{ \AA}$

4.a3.8 - Altri elementi

Numerose emissioni di **titanio** sono state riconosciute negli spettri. In particolare, il doppietto di emissioni a 4758 e 4759 Å (Fig. 15) è l'unico che non interferisce con altre specie atomiche. Non è stato tuttavia possibile effettuare analisi quantitative in quanto non sono disponibili valori certificati per questo elemento negli standard disponibili.

Sul **cadmio** sono state condotte molte prove allo scopo di individuare un'emissione in grado di essere utilizzata anche per i campioni a bassa concentrazione di questo elemento. Sono state provate le $\lambda=2288$ e 3403 \AA , presenti nel database Thermo Jarrel Ash dell'ICP, nonché le righe note in letteratura (Robinson, 1995) a $\lambda=3610$ e 5059 \AA (Barbini et al., 1994) e a $\lambda=6438 \text{ \AA}$ (NIST electronic database). Nessuna di queste lunghezze d'onda ha però fornito risultati soddisfacenti, in quanto le emissioni risultavano non rilevabili per i campioni a bassa concentrazione di Cd. Infatti la concentrazione limite del Cd per la LIBS è risultata pari a 30 ppm (Wisbrun et al., 1994), mentre la maggior parte dei campioni utilizzati nel presente rapporto presenta tenori in Cd dell'ordine di 2-10 ppm (valori certificati di letteratura ed ottenuti con la tecnica ICP). Nelle presenti condizioni di laboratorio è stato possibile osservare alcune righe del Cd solo utilizzando cristalli di CdS (Fig. 20).

L'analisi con la tecnica LIBS di altri elementi presenti in traccia nel suolo, fra cui Hg, Ba, Sr e V, è stata tentata nel corso di questo lavoro, ma necessita di ulteriori approfondimenti. Sono state effettuate anche analisi di costituenti maggiori, fra i quali Mg, Si, Ca, K e Na. In particolare, sono stati ottenuti risultati promettenti per il silicio, utilizzando un gruppo di emissioni di Si, rispettivamente a $\lambda=2507, 2514, 2516, 2519, 2524$ e 2528 \AA (Fig. 21), e per

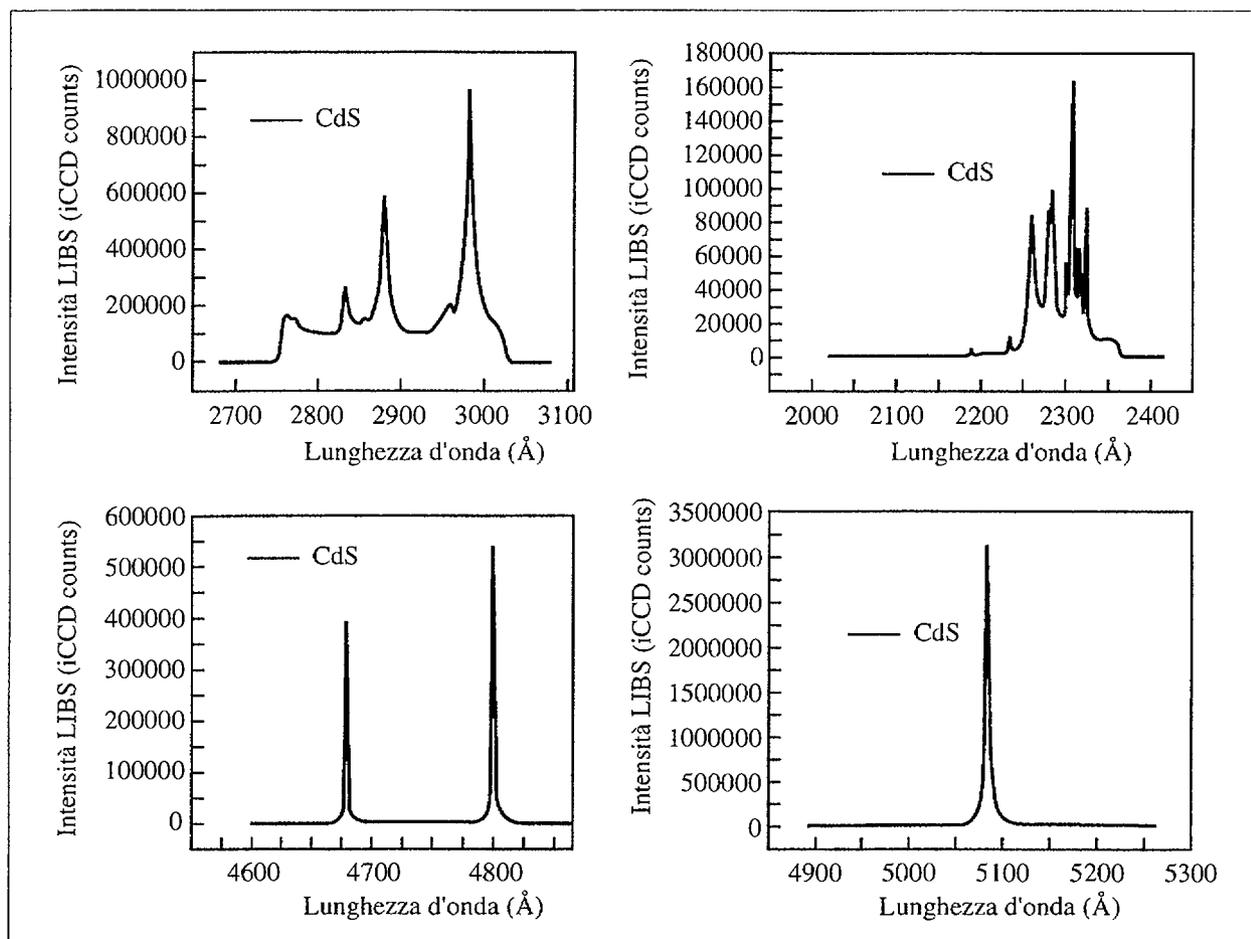


Fig. 20. Emissioni di Cd osservate su cristalli di CdS

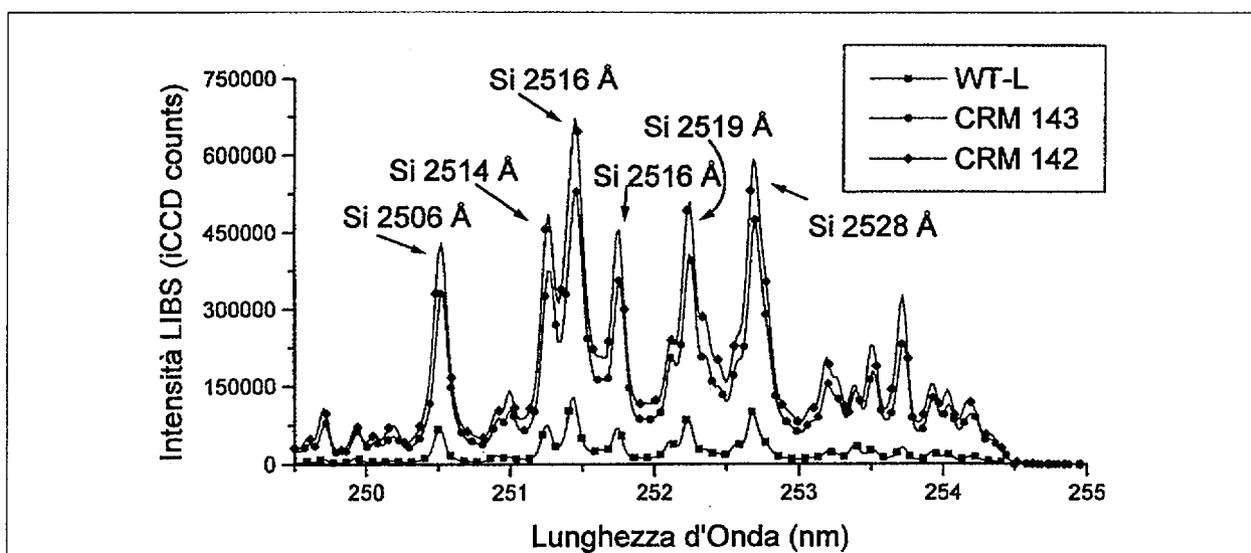


Fig. 21. Righe di emissioni del Si

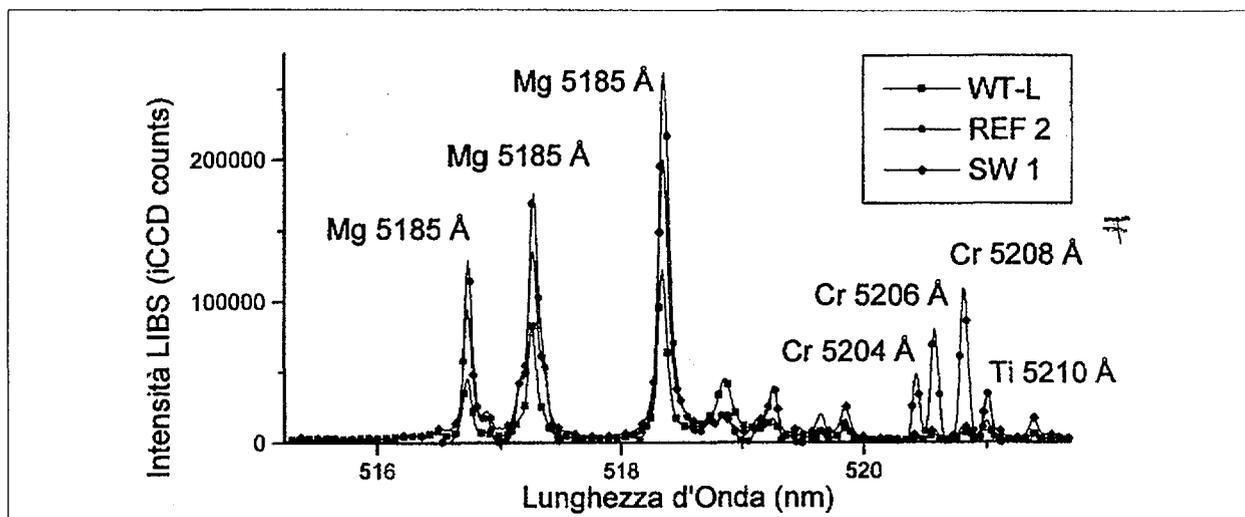


Fig. 22. Righe di emissione del Mg

il Mg sul tripetto a $\lambda=5169, 5174$ e 5185 \AA (Fig. 22). In quest'ultimo caso, stata riscontrata la presenza di un'emissione del Fe che disturba il segnale del Mg a $\lambda=5174 \text{ \AA}$, sicché quest'ultima emissione è da escludere per l'analisi quantitativa.

5 - RISULTATI E DISCUSSIONE

Nell'analisi dei campioni considerati i coefficienti di correlazione, calcolati come il rapporto tra la concentrazione certificata dell'elemento e quella determinata con la tecnica LIBS, sono riportati nella Tab. 5. Questi coefficienti sono risultati sempre minori dell'unità variando da un minimo di 0.33 per il Mn ad un massimo di 0.93 per lo Zn. Ciò indica una generale sovrastima dei valori ottenuti con la tecnica LIBS rispetto ai valori certificati. Tale sovrastima è evidente anche negli istogrammi dei dati, relativi alle concentrazioni degli elementi ottenute con la tecnica LIBS ed i corrispondenti valori certificati, riportati in Fig. 23 e Fig. 24.

Tab. 5. Coefficienti di correlazione, e valori medi della Deviazione Standard Relativa per gli elementi analizzati

Elemento	Correlazione	RSD %
Cr	0.39	1.64
Cu	0.44	9.11
Fe	-	3.02
Mn	0.33	5.56
Ni	0.78	14.18
Pb	0.46	5.32
Zn	0.93	11.55

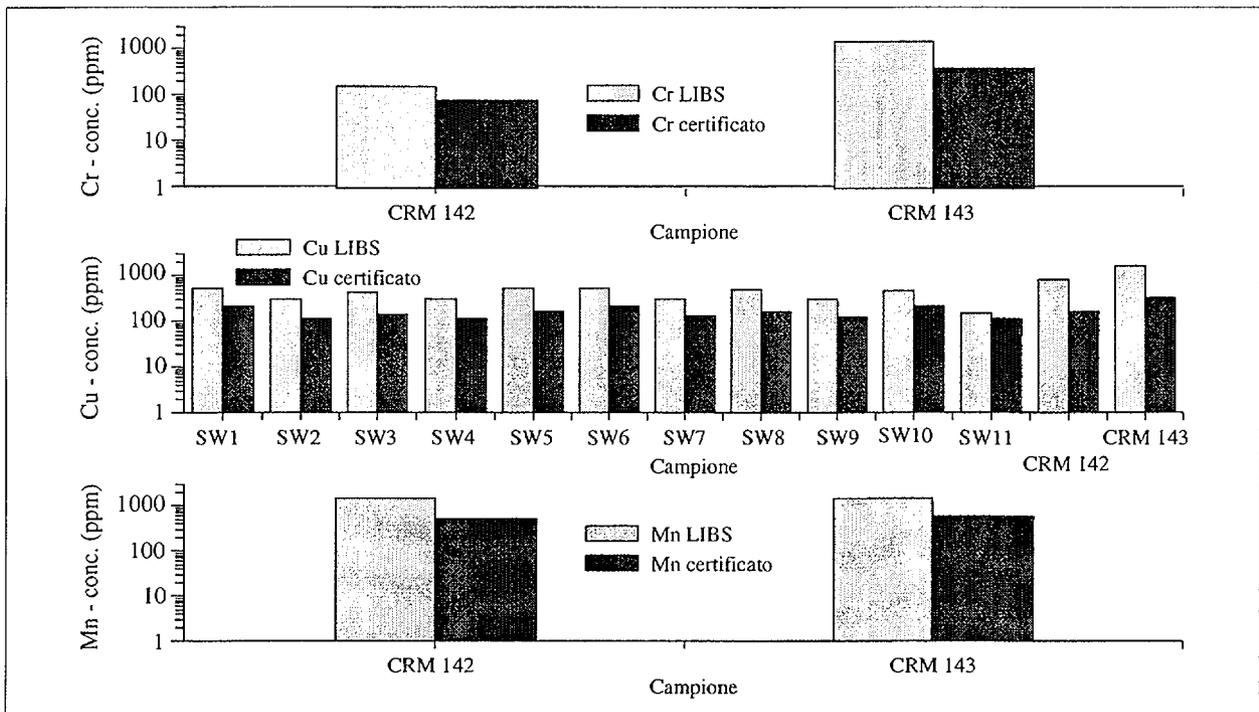


Fig. 23. Istogrammi rappresentativi delle concentrazioni di Cr, Cu e Mn (in ppm) ottenute nei campioni con la tecnica LIBS rispetto alle concentrazioni certificate, e corrispondenti deviazioni standard del valore analitico. I valori sono stati calcolati su tre ripetizioni di ogni singolo campione

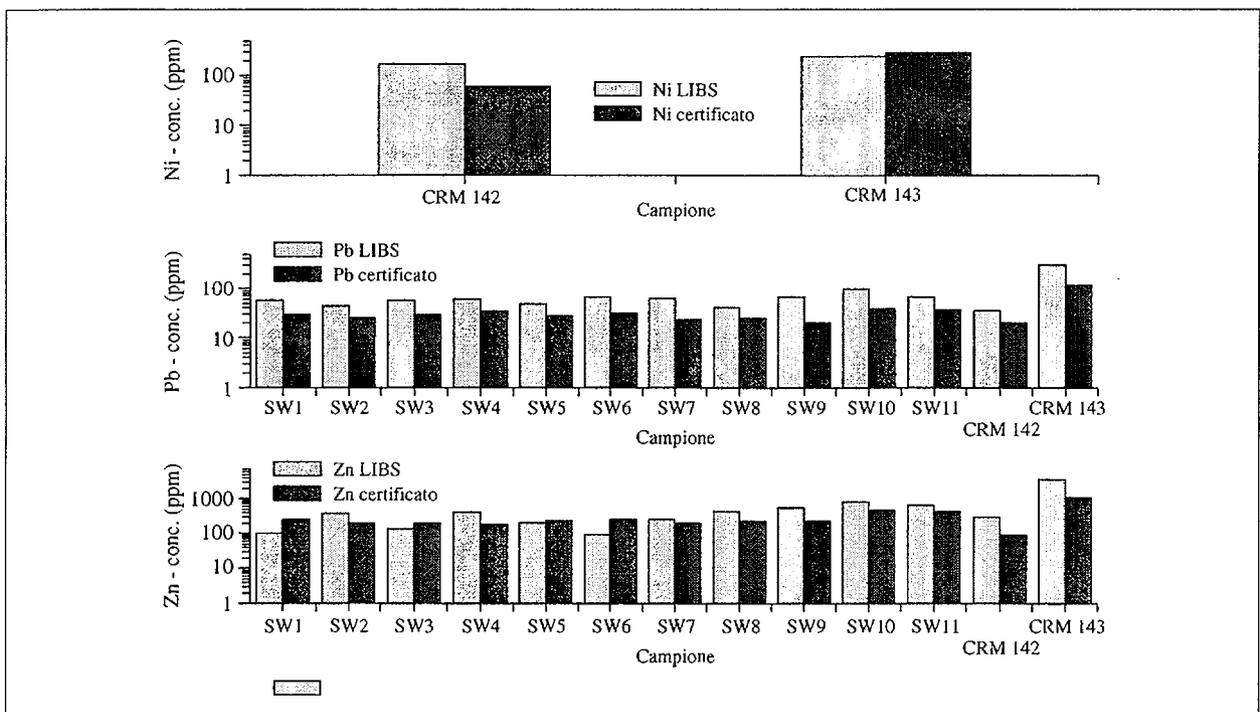


Fig. 24. Istogrammi rappresentativi delle concentrazioni di Ni, Pb e Zn (in ppm) ottenute nei campioni con la tecnica LIBS rispetto alle concentrazioni certificate, e corrispondenti deviazioni standard del valore analitico. I valori sono stati calcolati su tre ripetizioni di ogni singolo campione

Nella stessa Tab. 5. sono indicati i valori medi della RSD (Deviazione Standard Relativa) calcolati su tutti gli elementi analizzati con la tecnica LIBS. La RSD media varia da un minimo di circa 2 % per il Cr ad un massimo del 14 % per il Ni. Risulta che i valori di %RSD ottenuti nel presente lavoro sono confrontabili a quelli ottenuti in precedenza (Cremers, 1987, Wisbrun et al., 1994) ed in alcuni casi migliori.

Nelle Tab. 6. e Tab. 7. Sono riportati i valori delle concentrazioni degli elementi analizzati, con la tecnica LIBS, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn, per tutti i campioni.

In Fig. 25 sono invece riportati gli istogrammi corrispondenti alle determinazioni di alcuni elementi traccia, Cu, Mn, Fe, Zn, Cr e Ni, e di elementi maggiori, Si e Mg, in campioni di sedimento di fondale antartico prelevato nel mare di Ross durante la XIIIa Campagna Antartica Italiana. I risultati delle analisi condotte sugli elementi maggiori sono preliminari, tuttavia la risposta appare efficace. I valori delle concentrazioni di Fe e Mg sono, rispettivamente, dell'ordine dell'1 % e del 60 %, in buon accordo con analoghi valori su sedimenti sabbiosi riportati in letteratura.

Tab. 6. Concentrazioni di Cr, Cu, Mn (in ppm) e Fe (% in peso), e deviazioni standard corrispondenti, determinate con la tecnica LIBS nei campioni analizzati

Campione	Cr	Cu	Fe	Mn
ES 1	139.1±29.0	21.4±4.0	4.91±0.43	272.9±56.8
ES 3	133.2±6.0	72.2±8.1	3.55±0.18	4014.3±237.0
ES 4	186.8±3.0	47.7±7.6	3.29±0.09	2148.2±145.0
ES 6	197.9±12.0	8.3±0	3.31±0.10	1676.9±100.0
SW1	209.1±2.0	190.8±16.6	2.86±0.09	1151.6±21.0
SW2	183.8±0	121.2±5.3	3.22±0.09	970.3±36.0
SW3	183.5±0	155.2±15.1	3.31±0.10	1167.3±51.0
SW4	198.5±2.0	128.5±3.9	3.43±0.08	1280.5±64.0
SW5	192.8±4.0	186.7±20.9	2.51±0.07	1472.0±44.9
SW6	149.1±1.0	200.6±22.7	2.52±0.07	3482.5±225.0
SW7	170.6±5.0	121.5±9.9	3.30±0.09	893.4±19.2
SW8	185.7±1.0	172.6±11.6	2.53±0.07	1244.2±36.9
SW9	215.2±4.0	119.3±11.1	3.12±0.06	1091.4±31.0
SW10	191.4±2.0	167.7±28.2	3.53±0.12	1003.5±41.0
SW11	236.8±2.0	63.8±7.7	3.49±0.09	740.9±25.1
BCR 17	5070.0±169.0	571.2±97.0	2.25±0.08	373.7±30.0
BCR 475	5225.9±166.0	507.6±26.0	2.46±0.05	470.1±49.3
BCR 1037	5340.5±172.0	453.5±31.7	2.04±0.04	423.7±26.0
CRM 142	171.8±11.0	260.9±4.6	3.92±0.06	2585.6±70.0
CRM 143	1557.2±60.0	485.3±18.5	4.10±0.06	2440.6±110.3

I dati del campione ES 2 non sono disponibili.

Tab. 7. Concentrazioni di Ni, Pb e Zn (in ppm), e corrispondenti deviazioni standard associate, determinate con la tecnica LIBS nei campioni analizzati (Capitelli, 1999)

Campione	Ni	Pb	Zn
ES 1	1308.7±118.0	181.8±18.0	584.0±10.1
ES 3	635.3±141.0	205.4±28.0	609.4±64.8
ES 4	628.0±133.0	79.6±5.0	540.3±3.9
ES 6	1463.1±53.0	101.2±5.0	525.9±81.5
SW1	134.9±20.0	76.1±2.0	101.6±20.1
SW2	174.6±16.0	58.3±2.0	371.3±61.7
SW3	151.9±32.0	77.3±1.0	139.1±23.3
SW4	167.9±33.0	86.3±1.0	415.7±35.1
SW5	176.8±11.0	66.4±3.0	207.0±10.7
SW6	104.6±20.0	90.1±4.0	93.4±14.7
SW7	142.2±9.0	86.2±3.0	256.8±68.3
SW8	164.2±7.0	56.3±2.0	421.5±54.1
SW9	663.3±72.0	91.5±3.0	535.4±33.8
SW10	424.5±77.0	135.9±3.0	788.6±167.9
SW11	797.3±145.0	93.1±3.0	632.7±49.6
BCR 17	330.4±50.0	788.8±87.0	1857.6±104.3
BCR 475	391.5±45.0	826.5±107.0	2364.7±115.5
BCR 1037	346.6±90.0	662.9±13.0	1581.4±193.1
CRM 142	177.5±25.0	46.8±2.0	290.7±51.5
CRM 143	242.9±32.0	475.7±39.0	3439.8±160.2

Dati del campione ES 2 non disponibili.

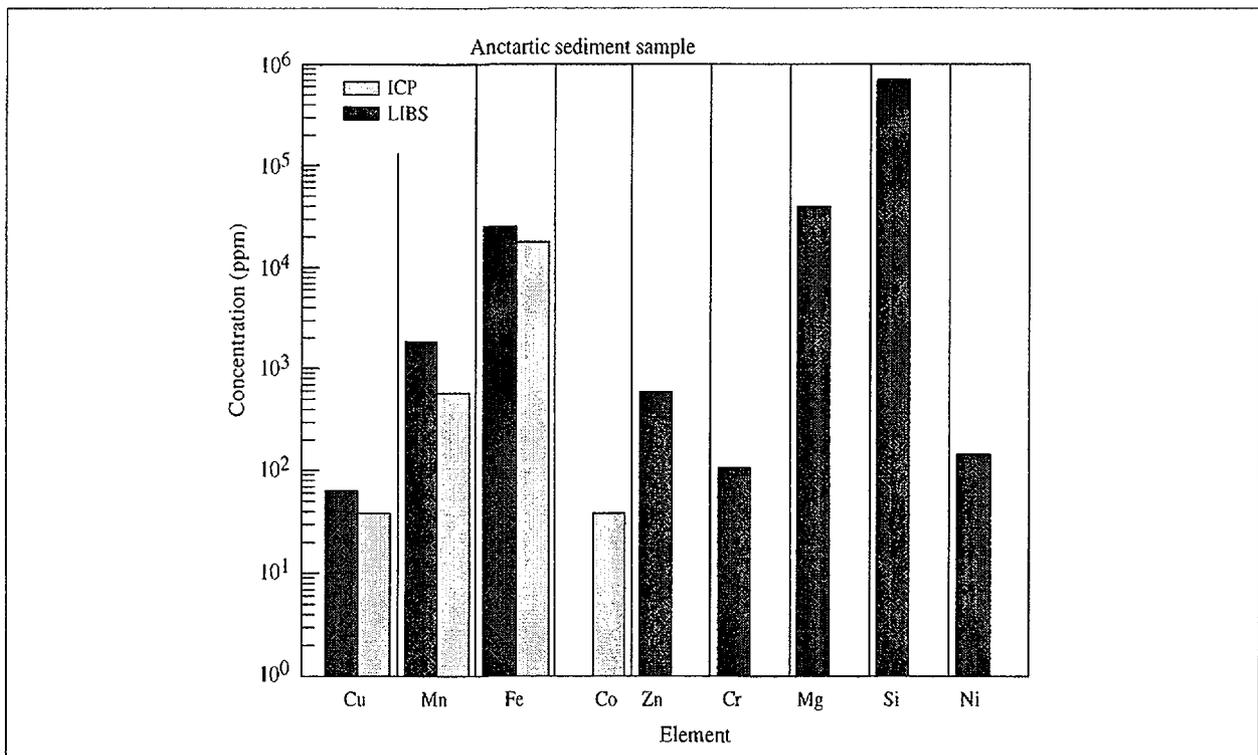


Fig. 25. Istogrammi corrispondenti alle determinazioni di diversi elementi in un sedimento di fondale antartico prelevato nel mare di Ross durante la 13a Campagna Antartica Italiana

Tab. 8. Elementi analizzati alla tecnica LIBS, numero accertato delle loro emissioni e le concentrazioni limite rivelabili (LR)

Elemento	N° emissioni LIBS	LR+	LR*	RSFU	RSA
Cd	5	>100	30	100	2
Cr	30	30	10	900	100
Cu	20	30	20	1200	100
Fe	40	500	-	-	-
Mn	20	100	-	-	-
Ni	5	30	20	200	50
Pb	10	50	10	800	60
Zn	10	30	30	2500	200
Ti	20	-	-	-	-

(+) presente lavoro

(*) Wisbrun et al., 1994.

Nella Tab. 8 viene presentato un quadro riassuntivo di tutti gli elementi analizzati alla tecnica LIBS all'ENEA Frascati, il numero accertato delle loro righe di emissione utili e le concentrazioni limite rivelabili (LR). Queste ultime risultano in soddisfacente accordo con valori precedentemente ottenuti in altri laboratori (Wisbrun et al., 1994). Nella stessa Tab. 8 vengono presentate le soglie europee di rischio salute dei metalli pesanti nei fanghi urbani di depurazione (RSFU) ed in agricoltura (Wisbrun et al., 1994).

5.a - Effetto Matrice

La differenza tra i valori ottenuti con la tecnica LIBS e quelli certificati può probabilmente imputarsi alla diversa matrice litologica dei campioni analizzati e di quelli utilizzati come riferimento. Il problema più importante è pertanto riferibile all'effetto matrice, ed in particolare al volume di plasma prodotto dall'interazione laser-campione. Quest'ultima comporta la vaporizzazione e l'atomizzazione solo di una ristretta regione della superficie del campione, con la formazione di una *plume* calda consistente in materiale estruso e plasma atmosferico (Piepmeier, 1986), come schematizzato in Fig. 26.

A parità di ogni altra condizione, i volumi di plasma estrusi risultano alquanto variabili, dipendendo marcatamente, oltre che dalla granulometria del campione, anche dalle sue proprietà termiche che ne determinano il riscaldamento, la fusione e la vaporizzazione della superficie. Gli effetti di tali variazioni di volume si ripercuotono sull'intensità dell'emissione e quindi delle righe ottenute nello spettro LIBS.

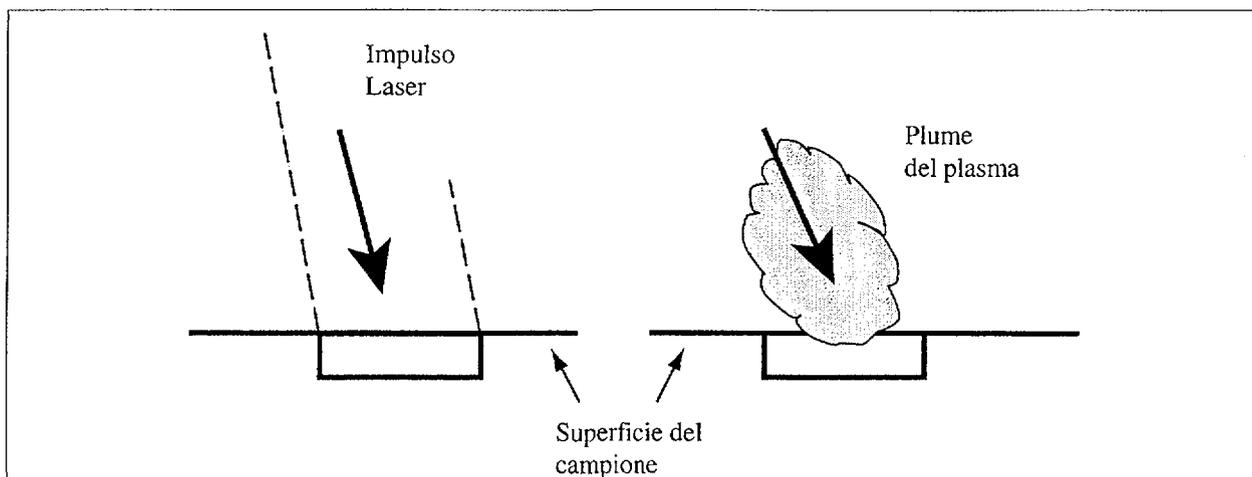


Fig. 26. Interazione laser-campione e formazione del plasma

Inoltre, il plasma tende ad allontanarsi rapidamente dal piano focale di osservazione, a causa dell'aumento della profondità del cratere durante il susseguirsi degli impulsi laser, determinando così una ulteriore riduzione della sua densità, e quindi dell'intensità delle emissioni. Una correzione dell'effetto del volume può essere effettuata normalizzando l'intensità del segnale al volume stimato del cratere formatosi sulla superficie del campione.

Questo aspetto può essere meglio compreso osservando al microscopio i crateri formatisi sperimentalmente dopo 50 e 100 impulsi laser sui campioni WT-L e SW 5 (Fig. 27) ove sono evidenti le differenze in volume da campione a campione.

Un sostanziale miglioramento nell'elaborazione dei dati sperimentali per l'analisi quantitativa è stato recentemente ottenuto da Barbini et al. (1999) modificando l'equazione dell'intensità di una riga spettrale in modo da tenere conto della differenza di temperatura del plasma tra il campione e lo standard di riferimento. L'intensità di riga I_{α} , riferita alla transizione $k \rightarrow i$ per la specie α , è espressa come

$$I_{\alpha} = C_{\alpha} \frac{g_k A_{ki} e^{-E_k / kT}}{U_{\alpha}(T)} \quad (4)$$

in cui C_{α} rappresenta la concentrazione della specie, E_k e g_k sono, rispettivamente, l'energia ed il peso statistico del livello superiore, A_{ki} è la probabilità di transizione, $U_{\alpha}(T)$ è la funzione di ripartizione della specie, k è la costante di Boltzmann e T è la temperatura del plasma. Esprimendo la concentrazione della specie in particelle/cm³, l'intensità emessa è espressa in fotoni/(sec·cm³).

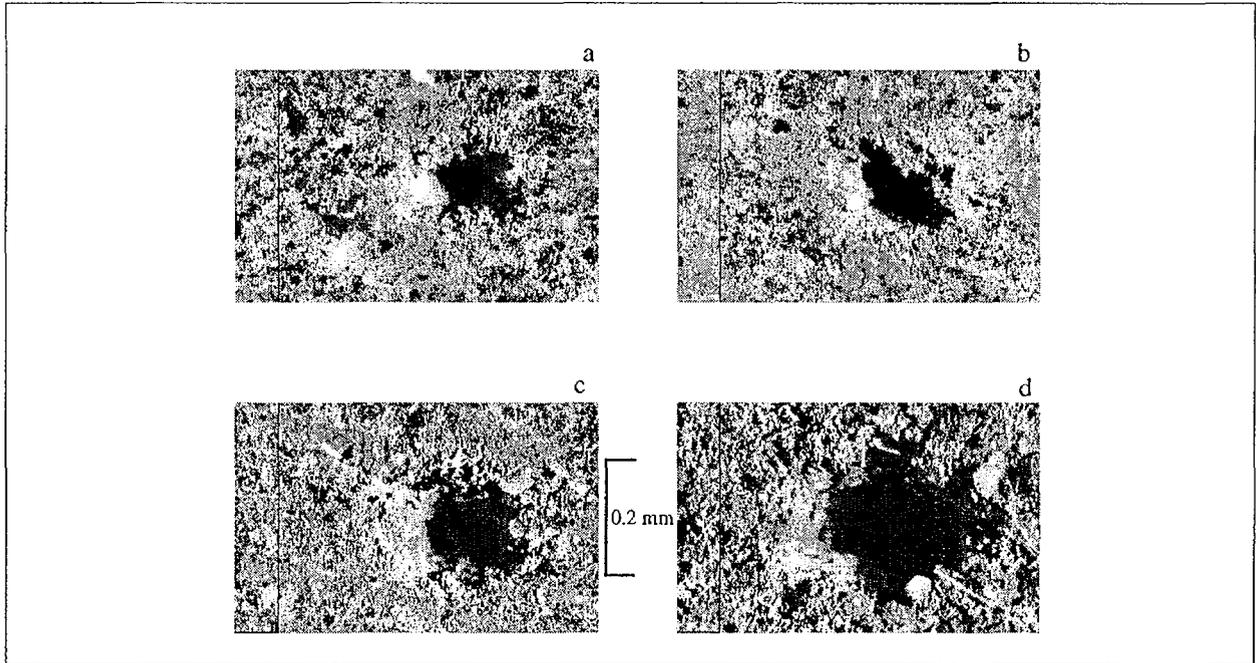


Fig. 27. Crateri corrispondenti al materiale ablato per il campione SW 5 dopo 50 (a) e 100 (b) impulsi laser ed il campione WT-L dopo 50 (c) e 100 (d) impulsi laser. Ingrandimenti: 160x

Poiché è noto che l'efficienza del sistema sperimentale di misura influenza l'intensità della riga, è opportuno adattare l'eq. (4) nella forma

$$I'_{\alpha} = FC_{\alpha} \frac{g_k A_{ki} e^{-E_k / kT}}{U_{\alpha}(T)} \quad (5)$$

dove I'_{α} rappresenta l'intensità integrale misurata per la riga ed F è un parametro che dipende dalle condizioni sperimentali.

Poiché l'eq. (5) per il campione di riferimento corrisponde a

$$I'_{\text{ref}} = FC_{\text{ref}} \frac{g_k A_{ki} e^{-E_k / kT_{\text{ref}}}}{U(T_{\text{ref}})} \quad (6)$$

operando il rapporto delle intensità campione/riferimento otteniamo

$$C_{\alpha} = C_{\text{ref}} \frac{I'_{\alpha} e^{-E_k / [k(1/T_{\alpha} - 1/T_{\text{ref}})]}}{I'_{\text{ref}} U(T_{\alpha}) / U(T_{\text{ref}})} \quad (7)$$

Per calcolare C_a , si dovrà quindi sia calcolare T e T_{ref} tramite un Boltzmann plot per la specie nel campione e nel riferimento (Fig. 28), che conoscere la C_{ref} e le funzioni di ripartizione $U(T)$ delle diverse specie.

Questo metodo di calcolo è stato applicato per la determinazione del Fe in alcuni dei campioni esaminati, utilizzando le funzioni di ripartizione del Fe riportate da Buccolieri et al., 1999. I risultati ottenuti, riportati nella Tab. 9, appaiono in migliore accordo con i valori rilevati mediante la tecnica ICP. Infatti, i rapporti di correlazione tra il dato ICP e quello LIBS, passano mediamente da un valore di 0.69 a 0.93. Ciò conferma che la correzione operata ai valori LIBS per il fattore Boltzmann della temperatura risulta efficace nell'ottenere valori più vicini a quelli certificati con la tecnica ICP e a ridurre il peso dell'effetto matrice nel confronto fra campione incognito e standard di riferimento.

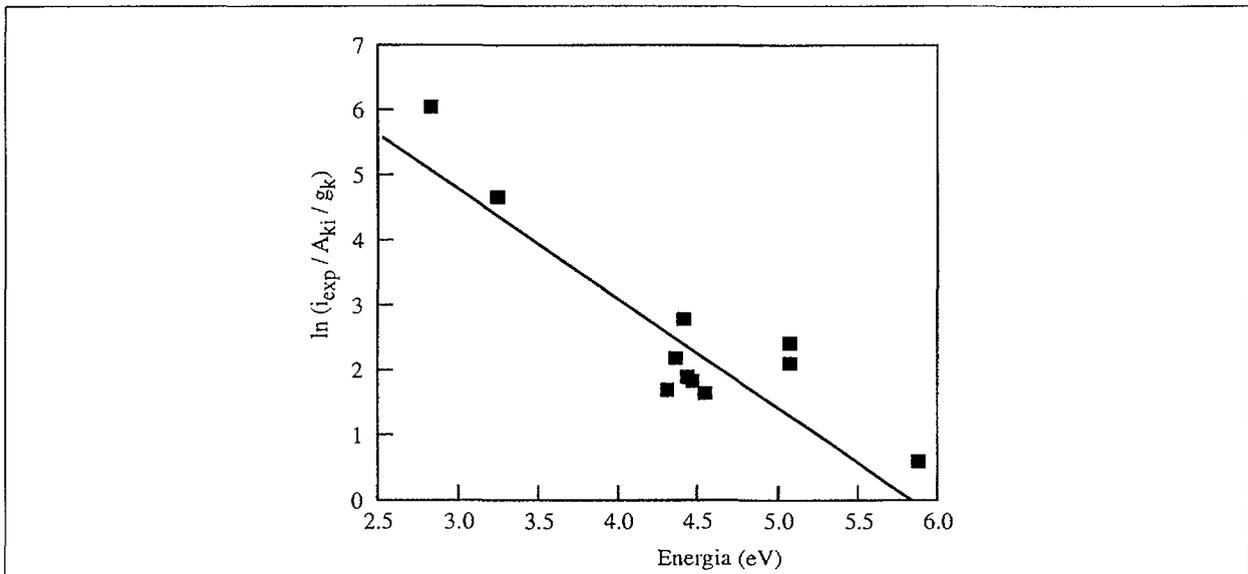


Fig. 28. Boltzmann plot del campione WT-L (Barbini et al., 1999)

Tab. 9. Valori della concentrazione (% in peso) di ferro determinati in alcuni campioni con la tecnica LIBS senza e con correzione della temperatura, confrontati ai corrispondenti valori certificati con la tecnica ICP (Barbini et al., 1999)

Campione	Temp. plasma (°K)	Fe (%peso) LIBS	Fe (%)LIBS corr.	Fe (%peso)ICP
BCR 17	7150	2.25	1.81	1.46
BCR 1037	6900	2.04	2.04	2.19
ES 3	7200	3.55	2.75	2.37
ES 4	7600	3.29	1.87	1.85
CRM 142	7500	3.92	2.45	2.43
CRM 143	7400	4.10	2.76	2.45

Negli istogrammi di Fig 29. e Fig. 30 sono confrontate le concentrazioni degli elementi misurate nei vari campioni mediante le tecniche ICP e LIBS. Nel confronto con i dati certificati, le concentrazioni ottenute con tecnica LIBS risultano in generale più alte di quelle ottenute con la tecnica ICP. Le differenze riscontrate tra i dati LIBS ed ICP dipendono sia dal tipo di campione esaminato che dall'elemento preso in considerazione. In generale, i campioni che mostrano differenze più marcate nelle concentrazioni di elementi determinate con le due tecniche sono quelli della serie ES e CRM ed alcuni della serie SW.

Sempre a scopo comparativo, nella Tab. 10 sono riportati i coefficienti di correlazione tra i dati certificati e quelli ottenuti tramite ICP (cert./ICP) ovvero tramite LIBS (cert./LIBS), ed i coefficienti tra i rispettivi dati sperimentali (ICP/LIBS). Si nota che la correlazione tra le due tecniche risulta buona per il Fe, lo Zn ed il Cu, mentre peggiora per il Ni.

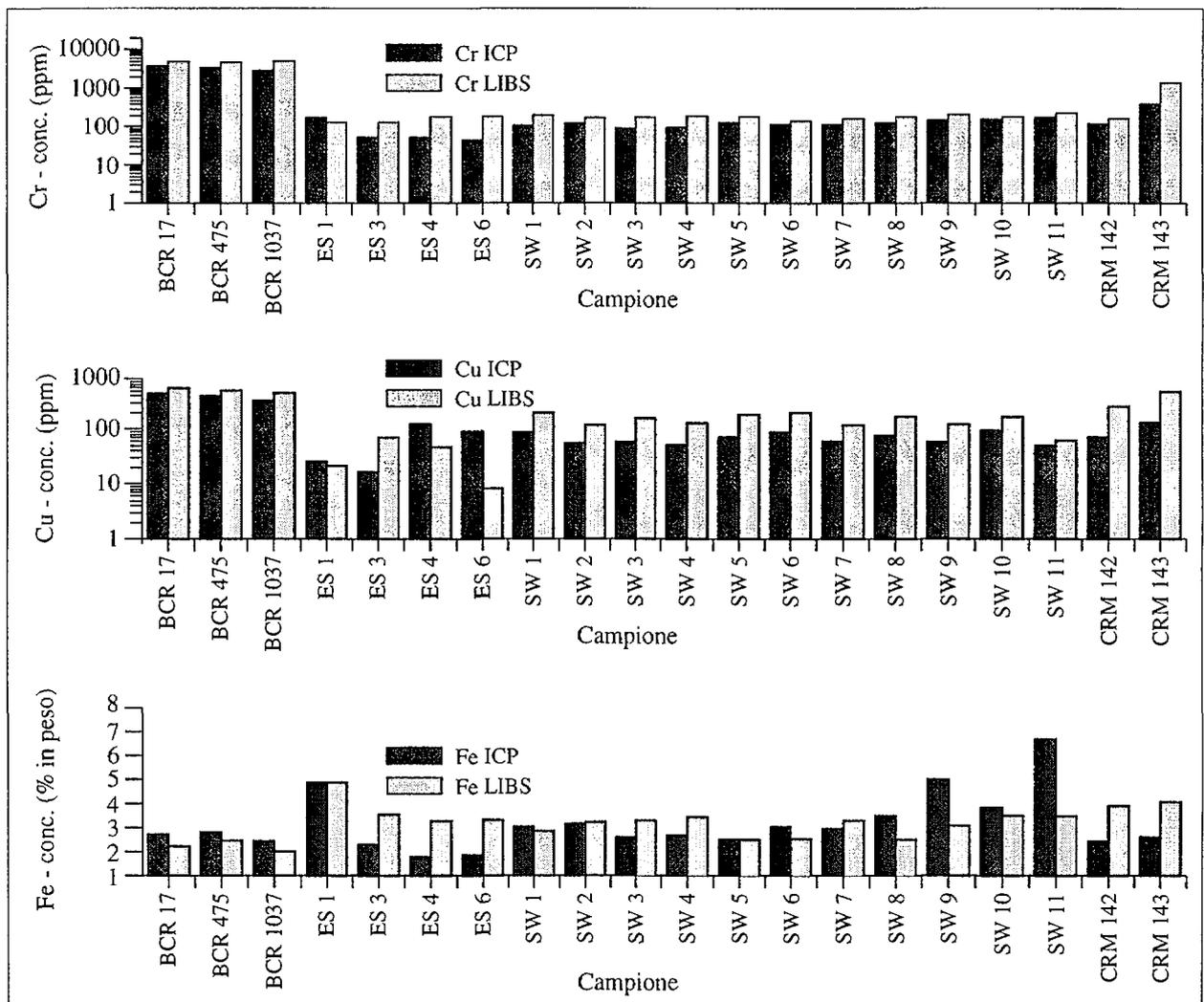


Fig. 29. Istogrammi di confronto tra i valori delle concentrazioni di Cr, Cu (in ppm) e Fe (% in peso), ottenuti con la tecnica ICP e con la tecnica LIBS, con corrispondenti deviazioni standard

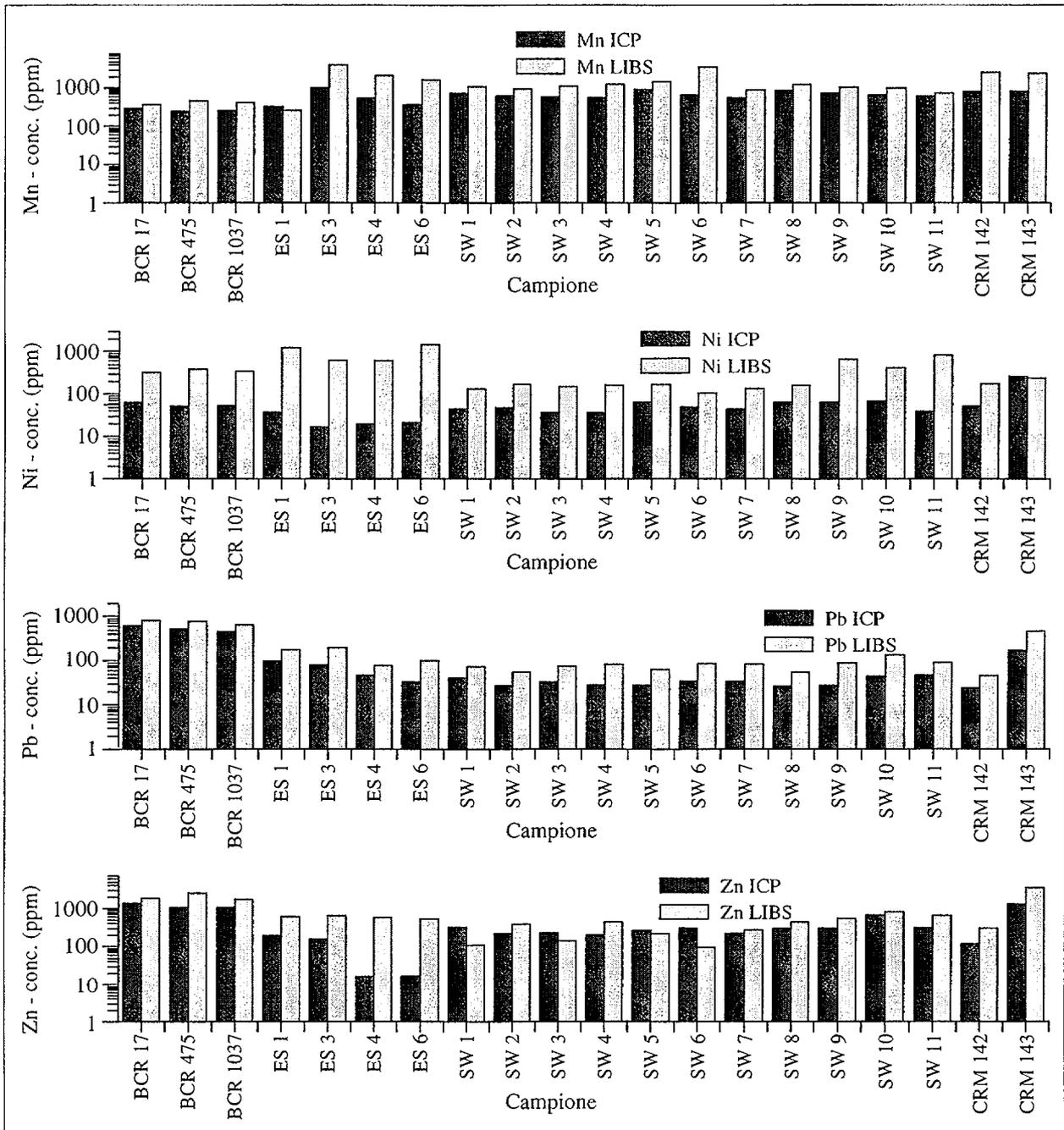


Fig. 30. Istogrammi di confronto tra i valori delle concentrazioni di Mn, Ni, Pb e Zn (in ppm) ottenuti con la tecnica ICP e con la tecnica LIBS, con corrispondenti deviazioni standard

Nella Tab. 11 sono confrontati i valori medi delle %RSD calcolate per i vari elementi dai dati ottenuti mediante le due tecniche. Per i dati LIBS notiamo dei valori di %RSD sempre più alti di quelli ICP, tranne nel caso del Cr per cui i valori sono simili.

Tab 10. Coefficienti di correlazione tra i dati Cert./ICP, Cert./LIBS e ICP/LIBS. Tra parentesi è indicato il numero di campioni sul quale è stato calcolato il coefficiente

Elemento	Cert./ICP	Cert./LIBS	ICP/LIBS
Cd	0,46	--	--
Cr	0,98	0,39	0,65
Cu	0,96	0,44	1,16
Fe	1,03	--	1,02
Mn	0,97	0,33	0,57
Ni	1,12	0,78	0,25
Pb	1,01	0,46	0,47
Zn	0,88	0,93	0,84

Tab. 11. Valori medi della Deviazione Standard Relativa (%RSD) per i vari elementi analizzati con la tecnica ICP e la tecnica LIBS. (Calcolati su tutti i campioni analizzati)

Elemento	%RSD _(LIBS)	%RSD _(ICP)
Cd	-	2,51
Cr	1,64	1,43
Cu	9,11	1,00
Fe	3,02	1,01
Mn	5,56	0,89
Ni	14,18	0,79
Pb	5,32	2,26
Ti	-	1,35
Zn	11,55	1,00

6 - CONCLUSIONI

Nel presente lavoro sono state analizzate le concentrazioni di alcuni metalli in differenti suoli certificati utilizzando le tecniche ICP e LIBS, con lo scopo principale di verificare la possibilità di utilizzo della tecnica LIBS per analisi quantitativa. Tale tecnica infatti potrebbe infatti apportare, in linea di principio, modifiche notevoli ed innovative all'analisi dei metalli nel suolo eliminando alcuni svantaggi che si incontrano nell'uso di altre tecniche analitiche, ICP inclusa, quali il campionamento, il trasporto e la preparazione del campione e la solubilizzazione dei metalli per attacco acido.

I risultati ottenuti appaiono incoraggianti, anche se il confronto effettuato con i risultati ICP, in termini di accuratezza e sensibilità, appare ancora a vantaggio di quest'ultima tecnica. Bisogna notare tuttavia che la tecnica ICP può considerarsi oggi una tecnica "matura" grazie al contributo di ricercatori provenienti da diverse discipline, soprattutto chimica e fisica,

mentre la tecnica LIBS è ancora relativamente giovane che, nonostante la sua relativa semplicità le sue elevate potenzialità, necessita ancora di ulteriori ed estesi approfondimenti sia a livello teorico che sperimentale.

Molti problemi debbono essere ancora risolti e superati per rendere la tecnica LIBS competitiva con le altre tecniche analitiche per le analisi dei metalli. In particolare, il controllo della *plume* causata dall'ablazione laser ed il meccanismo di interazione laser-materiale e laser-plasma debbono essere ancora completamente chiariti sia a livello teorico che sperimentale. Inoltre, variabilità fisica del sistema suolo impedisce tuttora di ottenere risultati di accuratezza paragonabile a quella ottenibile con l'ICP. L'analisi LIBS dei metalli nel suolo è molto complicata proprio per le notevoli differenze che si incontrano tra suolo e suolo, per cui, i problemi legati all'effetto matrice necessitano ancora di studi approfonditi ed estesi, al fine di essere eliminati, o almeno minimizzati. A tal proposito appare opportuno ricordare che sinora i migliori risultati dell'applicazione della tecnica LIBS allo studio del suolo sono stati ottenuti da Wisbrun et al. (1994) su un numero limitato di campioni. D'altro canto, è confortante che l'applicazione della tecnica a sistemi più semplici, quali leghe ternarie e quaternarie, ha dato risultati molto soddisfacenti in termini di analisi quantitativa (Ciucci et al., 1999).

Attualmente, la tecnica LIBS, come altre tecniche analitiche, deve far uso di curve di calibrazione ovvero di standard interni per raggiungere risultati quantitativi. Comunque il lavoro riportato da Ciucci et al. (1999) sta dando un grande impulso allo sviluppo della tecnica nel tentativo di eliminare la fase di costruzione delle rette di taratura. Inoltre, ci si attende che risultati di studi successivi sulla definizione della condizione LTE (Local Thermodynamic Equilibrium) nei plasmi LIBS possano migliorare notevolmente i fattori di merito di questa tecnica.

La intrinseca semplicità della tecnica LIBS e la realizzazione di prototipi di sistemi compatti LIBS in configurazione da campo, con braccio meccanico e monocromatore trasportabile, come quello realizzato all'ENEA, contribuiscono a prospettive di utilizzo del LIBS per l'analisi diretta di suoli ed affioramenti rocciosi in siti ostili e remoti, quali l'Antartide. Inoltre, i progetti per prototipi LIBS adatti a prospezioni geologiche interplanetarie, quali quello dedicato allo studio del suolo di Marte, aprono notevoli prospettive di sviluppo in campo spaziale.

E' importante segnalare inoltre che il LIBS è adatto all'analisi non solo in siti dove non è possibile il campionamento da parte di un operatore, ma anche dove non è consentito alterare sensibilmente il campione. A questo proposito, sono in fase preliminare di studio interessanti applicazioni della tecnica all'analisi quali-quantitative del deterioramento e dell'alterazione di

monumenti ed alla ricognizione di mine e del loro tipo nel terreno. In tutti questi casi la LIBS potrebbe risultare l'unica tecnica applicabile.

Infine, appare importante segnalare che è allo studio anche una tecnica mista LIBS-ICP, denominata Laser-Ablation ICP (LA-ICP), che utilizza il laser per preparare un aerosol del campione da introdurre nella torcia dell'ICP, e che mira, in prospettiva, ad utilizzare i vantaggi di entrambe le tecniche (Todoli e Mermet, 1998).

In conclusione, i risultati del presente lavoro mostrano che la tecnica LIBS applicata a suoli di diversa natura può essere considerata allo stato attuale solo una tecnica semiquantitativa (Capitelli, 1999), che presenta però prospettive concrete di sviluppo ed affinamento in una tecnica analitica più matura con molteplici vantaggi rispetto alle tecniche attualmente in uso per l'analisi dei metalli nel suolo e sistemi complessi affini (sedimenti, fanghi, ceneri).

BIBLIOGRAFIA

Alonso M., Finn. E.J., 1983. *Elementi di fisica per le università: Vol II, campi ed onde*. Addison-Wesley Publishing Company, Reading (Ed. It.: Masson S.p.A., Milano), 365.

Barbini R., Colao F., Fantoni R., Palucci A., Capitelli F., Provenzano M.R., Senesi N., 1999. *A compact Laser Induced Breakdown Spectroscopy instrument for analysis of heavy metals in soils*. OSA (Optical Society of America) Annual Meeting, Santa Clara, USA.

Barbini R., Colao F., Fantoni R., Palucci A., Capitelli, F., 1999. *Application of Laser Induced Breakdown Spectroscopy to the analysis of metals in soils*. Appl. Phys. A. 69, 175.

Barbini R., Colao F., Fantoni R., Palucci A., Ribezzo S., van der Steen H.J.L., Angelone M., 1997. *Semi-quantitative time resolved LIBS measurements*. Applied Physics B 65, 101.

Barbini R., Fantoni R., Palucci A., Colao F., Ribezzo S., 1994. *Riconoscimento di metalli pesanti e molecole complesse in ambiente di discarica mediante LIBS*. Elettroottica '94, Pavia.

Capitelli F., 1999. *Applicazione delle tecniche a plasma LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) ed ICP (Inductively Coupled Plasma) alla determinazione di elementi "metalli pesanti" in suoli di diversa natura*. Tesi di Dottorato in Chimica Agraria (XII Ciclo), Università degli Studi di Bari.

Capitelli F., Provenzano M.R., Brunetti G., Senesi N., Colao F., Fantoni R., Palucci A., 1998. *Applicazioni della tecnica LIBS all'analisi di metalli pesanti nel suolo*. XVI Conv. Nazionale della SICA (Società Italiana di Chimica Agraria), Ravello, 32.

Capitelli F., Provenzano M.R., Brunetti G., Senesi N., Colao F., Fantoni R., Palucci A., 1999. *Analisi dei metalli "pesanti" nei suoli tramite la tecnica LIBS*. XVII Conv. Nazionale della SICA (Società Italiana di Chimica Agraria), Portoferraio, 60.

Ciucci A., Corsi M., Palleschi V., Rastelli A., Salvetti A., Tognoni E., 1999. *A new procedure for quantitative analysis by laser induced breakdown spectroscopy*. Appl. Spectrosc. 53, 960.

Ciucci A., Palleschi V., Rastelli S., Barbini R., Colao F., Fantoni R., Palucci A., Ribezzo S., van der Steen H.J.L., 1996. *Trace pollutants in soil by a time-resolved laser induced breakdown spectroscopy technique*. Applied Physics B, 63, 185.

Cremers D.A., 1987. *The Analysis of Metals at a Distance Using Laser Induced Breakdown Spectroscopy*. Applied Spectroscopy 41, 4.

Cremers D.A., Barefield II J.E., Koskelo A.C., 1995. *Remote Elemental Analysis by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy using a Fiber-Optic Cable*. Applied Spectroscopy 49, 857.

Fantoni R., Barbini R., Colao F., Palucci A., Capitelli F., Provenzano M.R., Senesi N., 1999. *Laser Induced Breakdown Spectroscopy as a tool for the detection of heavy metals in soil*. 31th EGAS, Marseille, France, 81.

Kabata-Pendias A., Pendias H, 1992. *Trace Elements in Soils and Plants*. CRC Press, Boca Raton.

NIST electronic database, <http://physlab.nist.gov/PhysRefData/contents-atomic.html>

Piepmeier E.H., 1986. *Laser Ablation for Atomic Spectroscopy*. Analytical Application of Laser, Piepmeier E.H. (Ed.), Wiley, New York.

Pini R.C., 1999. *Laser Sampler Takes Aim at Mars*. Photonics Spectra , June 1999.

Radziemsky L.J., Loree T.R., Cremers D.A., 1983. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): A New Spectroscopical Technique*. Optical and Laser-Remote Sensing, Killinger D.K. and Mooradian A. (Eds.). Springer-Verlag, New York .Cap. 7.3.

Robinson J.R., 1995. *Undergraduate Instrumental Analysis*. Dekker, New York.

Senesi G.S., Baldassarre G., Senesi N., Radina B., 1999. *Trace element inputs into soils by anthropogenic activities and implications for human health*. Chemosphere 39, 343.

Senesi N., 1992. *Metal-Humic Substance Complexes in the Environment. Molecular and Mechanistic Aspects by Multiple Spectroscopic Approach*. Biogeochemistry of Trace Metals, D. C. Adriano (Ed.), Lewis, Boca Raton, Cap. 16, 430.

Todoli J.-L., Mermet J.-M., 1998. *Study of polymer ablation products obtained by ultraviolet laser ablation--inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*. Spectrochimica Acta Part B 53, 1645.

Wisbrun R., Schechter I., Niessner R., Schroeder H., Kompa K.L., 1994. Detector for Trace Element Analysis of Solid. Environmental Samples by Laser Plasma Spectroscopy. Anal. Chem. 66, 2964.

Edito dall' **ENEA**
Unità Comunicazione e Informazione
Lungotevere Grande Ammiraglio Thaon di Revel, 76 - 00196 Roma
Sito Web <http://www.enea.it>

Stampa Laboratorio Tecnografico - C.R. Frascati
Finito di stampare nel mese di dicembre 2000