

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

FİZİK ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

**LAZER İLE OLUŞTURULAN PLAZMA SPEKTROSKOPİ
SİSTEMİNİN TASARIMI, ENDÜSTRİYEL VE BİYOLOJİK
UYGULAMALARI**

BELGİN GENÇ ÖZTOPRAK

KOCAELİ 2012

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

LAZER İLE OLUŞTURULAN PLAZMA SPEKTROSKOPİ
SİSTEMİNİN TASARIMI, ENDÜSTRİYEL VE BİYOLOJİK
UYGULAMALARI

BELGİN GENÇ ÖZTOPRAK


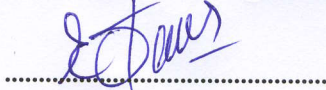

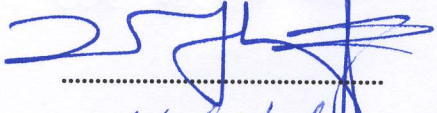
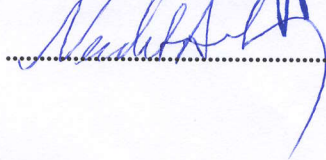
Prof.Dr. Arif DEMİR
Danışman, Kocaeli Üniv.

Doç.Dr. Elif KAÇAR
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.

Doç.Dr. Özcan GÜNDOĞDU
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.

Prof.Dr. Ufuk YILDIZ
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.

Prof.Dr. Necdet ASLAN
Jüri Üyesi, Yeditepe Üniv.


.....

.....

.....

.....

.....

Tezin Savunulduğu Tarih: 15.06.2012

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Doktora çalışmamın oluşmasında büyük pay sahibi olan, sabır ve titizlikle verdiği tüm emekler, geleceğe yönelik kazandırdığı bilimsel bakış açısı ve her yönüyle örnek alınacak bir insan olduğu için sayın hocam Prof. Dr. Arif DEMİR'e teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

Doktora tez çalışmamın başlangıcından itibaren desteklerini esirgemeyen ve büyük katkılar sağlayan sayın hocalarım Doç. Dr. Elif KAÇAR ve Doç. Dr. Özcan GÜNDOĞDU'ya teşekkürlerimi sunarım.

Karşılaştığım zorluklar karşısında yılmadan ilerlemem konusunda beni cesaretlendiren ve bilim adamlığının bir yaşam tarzı olduğunu gösteren sayın hocam Prof. Dr. Sinan BİLİKMEN'e teşekkür ederim.

Çalışmalarımı gerçekleştirdiğim Lazer Teknolojileri Araştırma ve Uygulama Merkezinin bugünkü durumuna gelmesinde emeği geçen herkese ve çalışmalarımnda her zaman desteklerini yanımda hissettiğim çalışma arkadaşlarım Erhan AKMAN, Murat GÜNEŞ, Levent CANDAN, Pınar DEMİR ve Mesure MUTLU ŞANLI'ya teşekkür ederim. Doktora tez çalışmam sırasında desteklerini esirgemeyen ve laboratuvarlarında gösterdikleri ev sahipliğinden dolayı sayın hocam Dr. O. Cenk AKTAŞ ve arkadaşım Çağrı Kaan AKKAN'a, Jeoloji Mühendisliği'nden sayın hocam Doç. Dr. İrfan YOLCUBAL ve Ayda DOĞRUL DEMİRAY'a, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği'nden sayın hocam Prof. Dr. Muzaffer ZEREN ve araştırmacılarından Serap GÜMÜŞ, Erdem KARAKULAK'a, Rıdvan YAMANOĞLU ve Hakan ATAPEK'e teşekkür ederim.

Doktora tez çalışmamın 2010/96'nolu proje kapsamında gerçekleşmesine büyük katkı sağlayan Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne, burs aldığım 109T272 nolu projeyi destekleyen TÜBİTAK'a ve Teknogirişim Sermayesi Desteği kapsamında 0404.TGSD.2010 proje ile tez çalışmamdaki deneysel aşamaların hız kazanıp, büyük ilerleme kaydetmesine katkı sağlayan Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı ve çalışanlarına teşekkürü bir borç bilirim.

Her zaman beni desteklediğini hissettirdiği, iyi ve kötü günlerimde yanımda olduğu için sevgili eşime minnettarım. Tüm çabam, canım babam ve anneme iyi bir evlat, Esin'im ve Selin'ime iyi bir abla, Özgür'üme iyi bir eş ve vatanıma iyi bir birey olmak için, umarım bir nebze de olsa başarılı olmuşumdur. Doktora çalışmam süresince her daim beni cesaretlendiren canım ailem, sizi çok seviyorum.

Tezimin bitmesini bekleyen sevgili ailem ve dostlarım, bu çok güzel bir başlangıç, her şey yeni başlıyor...

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ	iv
TABLolar DİZİNİ	vi
SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR	vii
ÖZET	x
ABSTRACT	xi
GİRİŞ	1
1. LIBS TEKNOLOJİLERİNDEKİ GELİŞMELER VE PLAZMA ORTAMLARI .. 3	
1.1. LIBS Teknolojisinde Kullanılan Sistemler	3
1.1.1. Lazerler	3
1.1.2. Detektör	8
1.1.3. UV-VIS-NIR Spektrometreler	8
1.1.4. Yazılım	10
1.1.4.1. Spektral çizgilerin belirlenmesi	10
1.1.4.2. Spektral verilerin ayrıştırılması ve sınıflandırılması	11
1.2. LIBS Uygulamaları	15
1.3. LIBS Teknolojisindeki Plazma Ortamlarının İncelenmesi	17
1.3.1. Lazer malzeme etkileşimi	17
1.3.2. Lazerle plazma oluşum mekanizmaları	19
1.3.3. Lazer plazma etkileşimi	20
1.3.4. Plazmada atomik süreçler	21
1.3.4.1. Sürekli yayılım	22
1.3.4.2. Spektral çizgi yayılımı	23
1.3.5. Lazerle oluşturulan plazmalarda denge koşulları	25
1.3.5.1. Koronal model	26
1.3.5.2. Çarpışmalı-ışımali denge modeli	27
1.3.5.3. Yerel termodinamik denge modeli	27
1.3.6. Plazma parametrelerinin incelenmesi	27
1.3.6.1. Spektral çizgi genişlemesi	28
1.3.6.2. Plazma sıcaklığı	29
1.3.6.3. Elektron yoğunluğu	32
1.3.6.4. Optik kalınlık ve kendinden soğurma etkisi	34
2. BAKİ-LIBS TASARIMI	35
2.1. LIBS Sistem Tasarımları	36
2.1.1. UV-VIS-NIR spektrometre optik tasarımı	36
2.1.2. Spektrometre mekanik tasarım	37

2.1.3. BAKİ LIBS yazılımı	42
2.1.3.1. Spektrometre kalibrasyonu	48
2.1.4. LIBS sisteminde kullanılan lazerin özellikleri	50
2.1.5. Odaklama sistemi	51
2.2. BAKİ-LIBS Sistemi Kurulumu	53
2.2.1. Çok kanallı spektrometrenin LIBS sistemine adaptasyonu	53
2.2.2. Lazerin LIBS sistemine adaptasyonu	54
2.3. BAKİ LIBS Deneyleri	55
2.3.1. BAKİ LIBS deney sistemi	55
2.3.2. Deneysel veri bankası	56
2.3.3. Lazerle kaynak edilen bakır numunenin kaynak bölgesinin BAKİ-LIBS sistemi ile derinlik çözünürlüklü analizi	60
3. BÖBREK TAŞININ LIBS SİSTEMİ İLE ANALİZİ	65
3.1. Mineralize Numune: Böbrek Taşı	65
3.2. Böbrek Taşı Sınıflandırma Çalışmaları	67
3.2.1. RT100-EC LIBS analizi	71
3.2.2. BAKİ-LIBS analizi	73
3.2.3. LIBS verilerinin XRD ve XRF analizleri ile kıyaslanması	75
3.2.4. LIBS böbrek taşı analizinde belirlenen elementler ve sınıflandırma	78
3.3. Heterojen Böbrek Taşlarının LIBS Tekniği ile Haritalanması	81
3.4. Böbrek Taşı Sertlik Analizi	83
3.4.1. Mekanik sertlik testi	85
3.4.2. LIBS ile sertlik ölçümü	87
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	92
KAYNAKLAR	96
KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER	110
ÖZGEÇMİŞ	114

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. a) Çift atım LIBS plazmanın zamansal sürecine şematik bakış, b) gecikme ve ışık toplama süresini gösteren zaman aralığı.....	6
Şekil 1.2. Farklı çift-atım konfigürasyonları (a) eş eksenli, (b) birbirine dik tekrar ısıtmalı, (c) birbirine dik (d) çapraz ışın.....	7
Şekil 1.3. Lazer malzeme etkileşimi ana süreçler	18
Şekil 1.4. Lazer ile üretilen plazmada oluşan bölgeler	20
Şekil 1.5. Lazerle oluşturulan plazmadan şiddet yayılımı zamana göre değişimi.....	21
Şekil 1.6. Atom veya iyonlarda tabandan ve uyarılmış seviyelerden tipik elektronik geçişler ve sürekli-kesikli spektral çizgi yayılımlar.....	22
Şekil 1.7. a) Bremsstrahlung işlemi b)1-frenleme, 2-ters frenleme ışınması.....	23
Şekil 1.8. Lazerle oluşturulan plazmada bağlı-bağlı geçişlerin ışınma işlemlerinin ve Einstein katsayılarının şematik gösterimi	24
Şekil 1.9. Atmosfer basıncında metal yüzeyde lazerle üretilen plazma yayılımı şematik gösterimi.....	25
Şekil 2.1. LIBS tekniği yol haritası	35
Şekil 2.2. Optikwerks programı ile tasarlanan çapraz Czerny-Turner dizilimi.....	37
Şekil 2.3. Çapraz Czerny-Turner mekanik tasarımı.....	38
Şekil 2.4. a) Çapraz Czerny-Turner tasarımlı tek kanal, b) Çapraz Czerny-Turner tasarımlı çok kanal spektrometre solidworks tasarımı	40
Şekil 2.5. Sistemin mekanik aksamın oluşturulmasında kullanılan parçalar	41
Şekil 2.6. BAKİ çok kanallı spektrometre sistemi.....	41
Şekil 2.7. BAKİ spektrometre yazılım menüleri.....	42
Şekil 2.8. BAKİ spektrometre yazılım arayüzü	43
Şekil 2.9. BAKİ spektrometre kalibrasyon işleminde kullanılan Ocean Optics Civa-Argon kalibrasyon lambasına ait yayılım çizgileri	46
Şekil 2.10. a) 1200 line/mm iz yoğunluğuna sahip ızgara kullanılarak kalibrasyon işleminde civa-argon lambasının yayılım çizgileri, b) seri bağlanmış spektrometre dizilimi.....	47
Şekil 2.11. Spektral çizgilerin kalibrasyon aşamaları: a) spektral çizgilerin piksel sayısına göre değişimi, b) Ba çizgilerinin piksel sayısına göre dalga boyu değişimi gösteren lineer fonksiyonun grafiği c) kalibrasyonu yapılmış LIBS spektrumu	49
Şekil 2.12. Kalibre edilmiş BAKİ çok kanallı spektrometrenin Hg-Ar	50
Şekil 2.13. EKSPLA NL301HT Nd:YAG lazer optik ve elektrik şeması	51
Şekil 2.14. EKSPLA NL300 serisi lazerin ışın profili ve görüntüsü	51
Şekil 2.15. Odaklama sistemi solidworks katı çizimi ve fotoğrafı	52
Şekil 2.16. Nd:YAG lazerin BAKİ-LIBS sistemine adaptasyonu	54
Şekil 2.17. LIBS sistemi deneysel düzeneğinin şematik diyagramı	55
Şekil 2.18. BAKİ-LIBS malzeme analizi deney fotoğrafı	56
Şekil 2.19. BAKİ-LIBS saf alüminyum spektrumu	57

Şekil 2.20. BAKİ-LIBS saf mangan spektrumu.....	58
Şekil 2.21. BAKİ-LIBS saf demir spektrumu.....	58
Şekil 2.22. BAKİ-LIBS saf çinko spektrumu	59
Şekil 2.23. BAKİ-LIBS saf bakır spektrumu	59
Şekil 2.24. a) Lazerle kaynak deneyinde kullanılan bakır plaka kalınlıklarının şematik gösterimi, b) Stellite 6 ile beslenen dikiş kaynağının yüzey görünümü, c) kaynak edilmiş numunedeki kaynak bölgesi boyutları	61
Şekil 2.25. Lazerle kaynak bölgesinden alınan LIBS spektrumlarındaki normalize 238,48 nm Co ve 324,75 nm Cu spektral çizgilerinin derinlik profili.....	62
Şekil 2.26. Lazerle kaynak bölgesinden alınan LIBS spektrumlarında Co-Cu element oranlarının en yüksek sapma olan 2400. ve 31200. lazer atımındaki LIBS spektrumlar	63
Şekil 2.27. Lazerle kaynak edilen bakır plakaların kaynak hattındaki bir noktadan alınan EDX analizi	64
Şekil 3.1. Farklı tipte böbrek taşlarının fotoğrafları	66
Şekil 3.2. Kocaeli Üniversitesi üroloji bölümü hastalarının böbrek taşları	71
Şekil 3.3. Numune 1'in 200-900 nm dalgaboyu bölgesinde RT100-EC cihazı ile kaydedilen LIBS spektrumu.....	72
Şekil 3.4. Numune 4'ün 200-900 nm dalgaboyu bölgesinde RT100-EC cihazı ile kaydedilen LIBS spektrumu	72
Şekil 3.5. Numune 1'in 200-900 nm dalgaboyu aralığındaki BAKİ-LIBS spektrumu.....	74
Şekil 3.6. Böbrek taşı numunesinin 240-320 nm dalgaboyu bölgesinde BAKİ-LIBS cihazı ile kaydedilen LIBS spektrumu	75
Şekil 3.7. Böbrek taşlarını sınıflandırma a) PCA ve b) PLS-DA sonuçları	80
Şekil 3.8. Numune 1'deki bazı elementlerin uzaysal profilleri.....	82
Şekil 3.9. Numune 2'deki bazı elementlerin uzaysal profilleri	82
Şekil 3.10. Açık ameliyat ile çıkarılan bakalit içine alınmış ve parlatılmış heterojen böbrek taşlarına ait fotoğraflar	83
Şekil 3.11. Böbrek taşı tozlarına ait FTIR-ATR spektrumu	84
Şekil 3.12. Vicker mekanik sertlik testi şematik gösterimi	85
Şekil 3.13. Böbrek taşlarının Vickers sertlik testi değerleri	86
Şekil 3.14. LIBS spektrumunda belirlenen Mg iyonik-atomik çizgi şiddeti oranlarının Vickers sertlik değerlerini korelasyonu	90

TABLolar DİZİNİ

Tablo 1.1. LIBS için kullanılan lazerlerin özellikleri	4
Tablo 1.2. LIBS için kullanılan lazerlerin özellikleri	13
Tablo 1.3. Lazer malzeme etkileşimi zaman süreçleri.....	19
Tablo 2.1. Bakır plaka ve Stellite 6 tozunun sertlik, yoğunluk, erime sıcaklığı ve kimyasal bileşimi	62
Tablo 3.1. Böbrek taşlarının XRD ve XRF analiz sonuçları.....	76
Tablo 3.2. RT100-EC LIBS ve BAKİ-LIBS cihazları ile kaydedilen böbrek taşı LIBS spektrumlarında gözlenen yayılım çizgileri.....	77
Tablo 3.3. Böbrek taşı numunelerinde spektral çizgi şiddeti oranı analizi	79
Tablo 3.4. Böbrek taşı numunelerinden alınan FTIR-ATR spektrum sinyallerine genel bakış.....	84

SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR

A	: Yüzey soğurması
A_{ji}	: Kendiliğinden geçiş katsayısı
Al	: Alüminyum
a	: Gelen ışının ızgara normali ile yaptığı açı
α	: Soğurma katsayısı
b	: Kırılan ışının ızgara normali ile yaptığı açı
c	: Işık Hızı
C	: Karbon
C_{ij}	:Çarpışmalı uyarma katsayısı
Cl	: Klor
Ca	: Kalsiyum
Co	: Kobalt
Cu	: Bakır
d	: Izgaranın yiv yoğunluğu
Δt	: Işık toplama süresini gösteren zaman aralığı
E	: Elektrik alan
F	: Lazer akısı
Fe	: Demir
fs	: Femtosaniye
f_{ij}	: Salınım şiddetinin soğurumu
f/#	: f sayısı
G	: Gaunt faktörü
h	: Planck sabiti
H	: Hidrojen
I	: Lazer şiddeti
I_0	: Soğurulan lazer şiddeti
K	: Potasyum
k_B	: Boltzman sabiti
ξ	: Serbest-bağlı süreklilik düzeltme faktörü
λ	: Dalgaboyu
M_a	: Yayılan elemente ait atom kütlesi
N	: Azot
n	: Kırınım derecesi
n_e	: Elektron yoğunluğu
Ni	: Nikel
Na	: Sodyum
N_D	: Debye küresindeki parçacık sayısı
ν	: Frekans
M	: Element kütlesi
Mg	: Magnezyum

Mn	: Mangan
ns	: Nanosaniye
n_i	: İyon yoğunluğu
O	: Oksijen
P	: Fosfor
P	: Yüzeye uygulanan güç
Pb	: Kurşun
ps	: Pikosaniye
R_v	: Rydberg sabiti
S	: Kükürt
Si	: Silikon
σ_0	: Spektral geçişin merkez dalga sayısı
Sr	: Stronsiyum
t	: Zaman
Γ	: Spektral çizgi profilinin yarı maksimumdaki tam genişliği
θ	: Elmas uçtaki prizmanın tepe camı
ω	: Açısal frekans

Kısaltmalar

ANN	: Artificial neural networks (yapay sinir ağları)
ArF	: Argon florür
BAKİ-LIBS	: Bilimsel araştırmalar ile kolektif icat-lazerle oluşturulan plazma spektroskopi cihazı
CCD	: Charge coupled detector (yük çiftlenimli cihaz)
CID	: Charge-injection device (yük enjeksiyonlu cihaz)
CM	: Coronal model (koronal model)
COM	: Kalsiyum okzalat monohidrat
COD	: Kalsiyum okzalat dihidrat
CO ₂	: Karbon dioksit
CRM	: Collisional radiative model (çarpışmalı ışımali model)
DFA	: Diskriminant fonksiyonel analizi
ESWL	: Extracorporeal shock wave lithotripsy (ultrasonik ses ile taş kırma)
FTIR-ATR	: Kızılaltı spektroskopi tekniği
HAP	: Hidroksiapatit
HCA	: Hierarchical cluster analysis (kümeleme analizi)
ICA	: Independent component analysis (bağımsız bileşen analizi)
ICCD	: Intensified charge coupled detector (şiddetlendirilmiş çiftlenimli cihaz)
IPDA	: Şiddetlendirilmiş (yükseltgenmiş) fotodiyod diziler
KrF	: Kripton florür
LATARUM	: Lazer teknolojileri araştırma ve uygulama merkezi
LDA	: Lineer diskriminant analizi
LIBS-LIPS	: Laser-induced breakdown spectroscopy (lazerle oluşturulan plazma spektroskopisi)
LOES	: Lazer optik yayılım spektroskopisi

LSS	: Laser spark spectroscopy (lazer kıvılcım spektroskopisi)
LTE	: Local thermodynamic equilibrium (yerel termodinamik denge)
MAPH	: Magnezyum amonyum fosfat
MCP	: Micro channel plate (mikro kanallı tabaka)
MLR	: Multi linear regresion (çoklu lineer değişim testi)
MNC	: Normalize koordinat metodu
Nd:YAG	: Neodyum yitrium alüminyum garnet
Nd:YLF	: Neodyum yitrium lityum florür
NIR	: Near infrared (yakın kızılaltı)
NIST	: National institute of standards and technology
PCA	: Principal component analysis (temel bileşen analizi)
PCR	: Principle component regression (temel bileşen testi)
PDA	: Photo diode array (fotodiyod diziler)
PLS-DA	: Partial least square discriminant analysis (kısmi en küçük kareler diskriminant analizi)
PMT	: Photo multuplier tube (foto çoğaltıcı tüp)
Q-switch	: Q-anahtarlamalı
SIMCA	: Soft independent modeling of class analogy (sınıf benzetimli yumuşak bağımsız modelleme)
UV	: Ultraviolet (morötesi)
ÜA	: Ürik asit
VIS	: Visible (Görünür)
VSD	: Vickers sertliği
XeCl	: Ksenon klorür (excimer)
XRD	: X-ışını difraksiyonu
XRF	: X-ışını floresans tekniği
3B	: 3 boyutlu

LAZER İLE OLUŞTURULAN PLAZMA SPEKTROSKOPİ SİSTEMİNİN TASARIMI, ENDÜSTRİYEL VE BİYOLOJİK UYGULAMALARI

ÖZET

Lazerle oluşturulan plazma spektroskopisi (LIBS) endüstriyel ve biyolojik malzemelerdeki elemental bileşiminin spektral ölçümüne olanak verir. Yüksek çözünürlükte çok kanallı spektrometre ve spektral analiz kısmı tasarlanarak malzeme analizine yönelik tasarlanan BAKİ-LIBS sistemi Kocaeli Üniversitesi Lazer Teknolojileri Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde (LATARUM) yerli bir cihaz olarak geliştirildi. Bu doktora tezinde, LIBS'in endüstriyel bir uygulaması olan bakır metallerin lazer ile kaynak edilmesindeki verimliliği arttırmak için eklenen stellite 6 tozunun bakır metali içindeki elemental bileşimi ve difüzyonu belirlendi. Bakır metallerin lazerle kaynak edilen bölgedeki elementler ve stellite 6 tozunun nüfuz ettiği derinlik yüksek çözünürlükte çok kanallı CCD spektrometre ve nanosaniye (ns) Nd:YAG lazer kullanılan BAKİ-LIBS sistemi analizi ile belirlendi. Biyolojik bir uygulama olan böbrek taşları da BAKİ-LIBS ile analiz edildi. bileşimindeki elementlerin analizi ve böbrek taşı sınıflandırma çalışmaları element oranı, PCA ve PLS-DA metodları kullanılarak gerçekleştirildi. Heterojen yapıdaki farklı tipteki böbrek taşlarının bileşiminde bulunan elementlerin çizgi yayını karakteristikleri taşların farklı noktalarından belirlenerek, elementlerin uzaysal dağılımları incelendi. Böbrek taşlarının sınıflandırılmasında C, H, Ca, Mg, ve P elementlerinin spektral çizgi şiddet oranları kullanıldı. Organik bileşenli böbrek taşı tiplerinin belirlenmesi için en önemli faktörün hidrojenin karbona oranı (H/C) olduğu sonucuna varıldı. Farklı tipte böbrek taşlarını sınıflandırarak için ayrıca temel bileşenler analizi (PCA) ve kısmi en küçük kareler ayrıştırma analizi (PLS-DA) gibi geniş bir spektral bölgede çok değişkenli sınıflandırma ve ayrıştırma teknikleri de kullanıldı. Böbrek taşlarının sertliği mekanik Vickers testi ile ölçüldü ve elde edilen sonuçların Mg II/Mg I spektral çizgi şiddet oranları kullanılarak gerçekleştirilen BAKİ-LIBS sertlik testi ile çok iyi uyum sağladığı sonucuna varıldı.

Anahtar kelimeler: Derinlik Analizi, LIBS, Malzeme Analizi, Sertlik Analizi, Sınıflandırma.

DESIGN OF THE LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY SYSTEM, INDUSTRIAL AND BIOLOGICAL APPLICATIONS

ABSTRACT

Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) provides a spectral measure of elemental composition in industrial and biological materials. BAKİ-LIBS system with a high resolution multichannel spectrometer and spectral analysis software was developed at Laser Technologies Research and Application Center (LATARUM), Kocaeli University. This thesis reports an interesting industrial application of LIBS in order to determine the elemental composition and diffusion of Stellite 6 powder evaluating quality of the laser welding of copper plates. The elements in laser weld joints of copper plates were analysed with BAKİ-LIBS, utilizing a high resolution multi-channel CCD spectrometer and a nanosecond pulse Nd:YAG laser, providing a depth profile of elemental composition of the penetrated region. As a biological application, various types of kidney stones were analysed with BAKİ-LIBS and classified by using element ratio, Principal Component Analysis (PCA) and Partial Least Squares Discriminant Analysis (PLS-DA) methods. Heterogeneous kidney stones were analyzed by LIBS emission lines; characteristic of elements present in different types of kidney stones, taken at different locations on the stones, producing elemental mapping. The classification of the stones were conducted using the spectral line intensity ratios of C, H, Ca, Mg and P elements. It was found that the ratio of hydrogen (H) to carbon (C) was an important indicator of organic compounds such as uric acid. Also, PCA and PLS-DA of broadband LIBS spectra were employed for classifying different types of kidney stones. The hardness of the kidney stones was measured with traditional Vickers hardness test and was computed in good correlation from LIBS spectral line intensity ratio of MgII lines to MgI line.

Keywords: Depth Analysis, LIBS, Material Analysis, Hardness Test, Classification.

GİRİŞ

Lazer ve dizi detektör teknolojilerinin son elli yıldaki gelişimi analitik atomik spektroskopi alanındaki lazerle oluşturulan plazma spektroskopisi (LIBS-LIPS), lazer kıvılcım spektroskopisi (LSS) veya lazer optik yayınım spektroskopisi (LOES) olarak da adlandırılan tekniğin gelişimine de öncülük etmektedir. LIBS tekniği numune üstünde çok küçük bir alana (μm) odaklanan düşük enerjili lazer atımı ile malzeme buharlaştırılarak plazma elde edilmesini ve plazmadaki uyarılmış parçacıklardan yayılan spektrumu kullanarak nitel ve nicel bilgi almak için kullanılan analitik atomik spektroskopi tekniğidir. Bu doktora tezinde, BAKİ-LIBS sistemi için yüksek çözünürlükte 200-1100 nm dalgaboyu aralığında ölçüm alabilen çok kanallı spektrometre ve spektral analiz kısmı tasarlanarak malzeme analizine yönelik yerli bir cihaz geliştirildi.

1. bölümde, LIBS teknolojisinde kullanılan lazer, spektrometre ve detektörlerdeki son gelişmeler ve kullanılan sistemler hakkında bilgiler verildi. LIBS sistem tasarımları ve spektral analiz aşamaları anlatıldı. Lazer malzeme etkileşimi, lazerle plazma oluşum mekanizmaları, lazer plazma etkileşimleri, plazmadaki atomik işlemler, lazerle oluşturulan plazmalarda denge koşulları ve plazma parametrelerinin incelenmesi ile ilgili genel fiziksel bilgiler verildi.

2. bölümde, LIBS sisteminin tasarım aşamaları ve BAKİ-LIBS sisteminde bulunan spektrometre ve yazılıma ait ayrıntılı tasarım bilgileri verildi. Çok kanallı spektrometrede kullanılan kanallardan birinin optik ve mekanik tasarımları sunuldu. Mekanik tasarım ile ilgili yapılan bilgisayar çalışmaları verildi. Malzeme analizi ölçümlerindeki kesinliği arttırmak ve hata payını minimuma indirmek için sistem kalibrasyon aşamaları incelenmiş ve gerekli düzeltme eğrileri yazılıma eklenmiştir. Spektrometre yazılımında dalgaboyu kalibrasyonu gerçekleştirilmiş ve çok kanallı spektrometrelerden alınan spektrumlar tek bir spektrumda birleştirilmiştir. Yazılım kütüphanesine eklenen NIST veri bankasına ek olarak saf elementlere ait BAKİ-LIBS spektrumları yazılıma eklendi. BAKİ-LIBS sistemi çalışmasını ve spektral veri

analizini kontrol eden yazılım özellikleri verildi. Yazılım ile gerçekleştirilen spektrometrenin kalibrasyon aşamaları anlatıldı. BAKİ-LIBS sisteminde kullanılan lazerin teknik özellikleri ve çizimleri verildi. Odaklama sistemi ve odaklamada dikkat edilmesi gereken parametreler anlatıldı. Sistemin birbirine adaptasyonunu veren BAKİ-LIBS sisteminin kurulum aşamaları ayrıntılı olarak gerekli şekil ve resimlerle anlatıldı. BAKİ-LIBS sistemi deney koşulları ve yazılımdaki element veri bankasına ek olarak kaydedilen saf elementlere ait LIBS spektrumları gösterildi. BAKİ-LIBS sisteminin endüstriyel işleme sonrası (lazerle kaynak) analizine yönelik inceleme çalışmasında derinlik analizi gerçekleştirildi. Bakır metallerin lazer ile kaynak edilmesindeki verimliliği arttırmak için eklenen stellite 6 tozunun kaynak bölgesindeki malzeme analizi ve stellite 6 tozunun nüfuz ettiği derinlik BAKİ-LIBS analizi ile belirlendi.

3. bölümde, vücudumuzdaki mineral elementlerinin oluşturduğu böbrek taşının yapısı ve böbrek taşı çeşitleri gösterildi. Böbrek taşlarının hastadan alınma yöntemleri hakkında bilgi verildi. LIBS ile yapılan ölçümler, böbrek taşı analizinde kullanılan deneysel sistemlerin parametreleri hakkında bilgi verildi. Gözlenen elementler, taş sınıflandırılması ile bağlantıları ve haritalama çalışması için gerçekleştirilen elementlerin uzaysal dağılım profilleri verildi. LIBS ile yeni alınan yazılım ile yapılan sınıflandırma ilgili sonuçlar verildi. Böbrek taşı sertliği ile ilgili yapılan Vickers ve BAKİ-LIBS sertlik testi korelasyon sonuçları tartışıldı.

4. bölümde BAKİ-LIBS sistemi ile elde edilen analiz sonuçları, çözülmesi gereken sorunlar ve gelecekteki kullanım alanlarına yönelik araştırma konuları sunuldu.

1. LIBS TEKNOLOJİLERİNDEKİ GELİŞMELER VE PLAZMA ORTAMLARI

Lazerle oluşturulan plazma spektroskopisi veya lazerle oluşturulan bozunum spektroskopisi (Laser Induced Breakdown Spectroscopy-LIBS) optik yayınım spektroskopisi temeline dayanmaktadır. LIBS tekniği ile spektroskopik analiz, lazer ışını ve malzeme arasındaki etkileşimi içermektedir. Literatürde ilk araştırma sonuçlarının yayınlandığı 1962 yılından bugüne kadar lazerle oluşturulan plazma spektroskopisi tekniği; endüstriyel uygulamalar da, sağlık alanındaki pek çok biyolojik uygulamada kullanılan LIBS sistemleri tasarım, kompakt yapı ve veri analizi aşamasında önemli ölçüde ilerleme kaydetmektedir [1]. Lazer, spektrometre ve diğer elektronik cihazların gelişimine bağlı olarak LIBS cihazları ticari olarak büyük gelişim göstermekte, laboratuvar tipi cihazların yanı sıra taşınabilir ve uzaktan analiz cihazları üretilmektedir [2-7]. LIBS tekniğinde sistem tasarımları geliştirmenin yanı sıra teknik üstünde yapılan temel araştırmalar ve spektral analize dayanan deneysel ve teorik metodlar geliştirilmeye devam etmektedir. Bu tez kapsamında lazer ile kaynak bölgesinin ve böbrek taşlarının analiz etmek amacı ile gerçekleştirilen yüksek çözünürlüklü LIBS sistemine yönelik son yıllarda yapılan teknolojik gelişmeler anlatılacaktır. Plazma ortamları, atomik spektral çizgilerle ilgili genel bilgiler verilecektir.

1.1. LIBS Teknolojisinde Kullanılan Sistemler

1.1.1. Lazerler

LIBS teknolojilerinin gelişmesinde kompakt ve yüksek güçlü atımlı lazer sistemine gereksinim duyulmaktadır. Kompakt Nd:YAG veya Nd:YLF lazerleri LIBS için oldukça kullanışlıdır. LIBS tekniğinde UV dalgaboyunda ve kısa atım süreli lazerleri kullanma eğilimi başlamıştır. Excimer lazer ve CO₂ lazer de yeni tekniklerle üretilmektedir fakat bu lazerler LIBS tekniğinde daha az sıklıkla kullanılmaktadır.

Lazerle oluşturulan plazma spektroskopisi çalışmalarında en çok tercih edilen lazer çeşitleri Tablo 1.1’de görülmektedir [8]. LIBS çalışmalarında Nd:YAG lazerin daha fazla tercih edilmesinin en önemli nedenleri arasında; karmaşıklıktan uzak basit bir lazer sistemi olması, kolayca çalıştırılabilmesi, yüksek verimliliği ve düşük maliyetleri yer almaktadır. Bu nedenle, biyomedikal numuneler de dahil olmak üzere pek çok farklı LIBS uygulamasında Nd:YAG lazer kullanılmaktadır.

Tablo 1.1. LIBS için kullanılan lazerlerin özellikleri [8]

Çeşidi	Dalgaboyu (nm)	Atım Genişliği (ns)	Tekrarlama Oranı (Hz)	LIBS uygulamaları ile ilgili yorumlar
Nd:YAG	Temel 1064 Harmonikleri 532,355,266	6-15 4-8	20	1. Temel dalgaboyu harmonik dalgaboylarına kolayca ayrıştırılabilir. 2. Küçük cihaz tasarımları için çok kompakt şekilde kullanılabilir. 3. İyi ışın kalitesi mümkündür. 4. Tek üniteye çift atım ünitesine sahiptir. 5. Flaş pompalı veya diyod pompalı kullanılabilir
Excimer	XeCl 308 KrF 248 ArF 194	20	200	1. Gazların periyodik değişimi gereklidir. 2. Işın kalitesi Nd:YAG lazerden daha azdır. 3. Yalnızca UV dalgaboyu sağlar.
CO ₂	10600	200 (1000 ns takip kenarı)	200	1. Gazların veya gaz akışının periyodik değişimi gerekir. 2. Pek çok metal içine iyi derecede bağlanmaz. 3. Işın kalitesi Nd:YAG lazerden daha azdır.
Diyot	1064	<1ns	1-10 k	1. İyi mod ve ışın kalitesi 2. Atımdan atıma yüksek atım kararlılığı 3. Yüksek tekrarlama oranı ~10 kHz

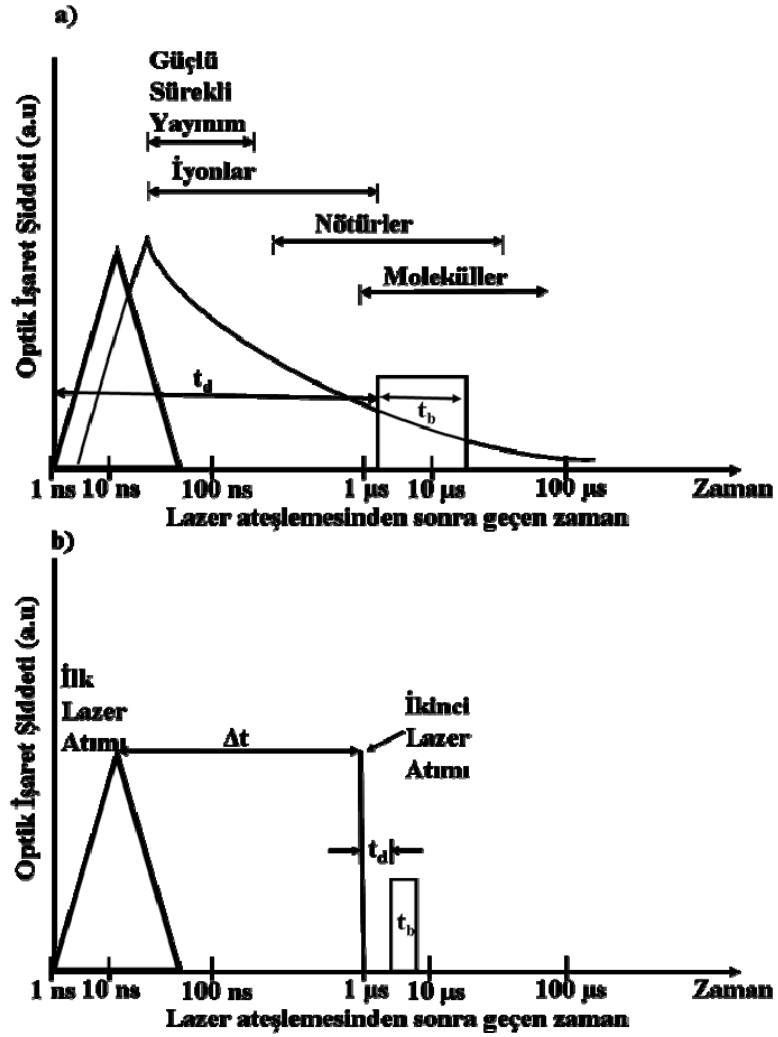
İlk LIBS deneyi 1962 yılında Brech and Cross tarafından 50 ns atımlı 694 nm dalgaboyuna sahip Ruby lazeri kullanılarak gerçekleştirildi [1, 9]. Daha sonraki yıllarda, Nd:YAG lazerin temel dalgaboyu olan 1064 nm, özel numuneler için artan enerjinin avantaj sağlayacağı durumlarda kullanılan pasif harmonik üretme

teknikinde kristal kullanılarak (532, 355 veya 266 nm dalgaboyundaki) daha kısa dalga boylarına dönüştürülerek LIBS için kullanılmaya başlandı [9, 10]. Genelde, 1064 nm kullanılır, çünkü bu dalgaboyu en yüksek güç yoğunluğunu sağlar. Diğer tip lazerler, aralarında en fazla dikkat çeken, 10.6 µm dalgaboyundaki atımlı CO₂ lazer ve (dalgaboyu 193, 248 ve 308 nm olan) excimer lazerler LIBS'de kullanılmaya başlandı [11]. Katı hal lazerleri ile karşılaştırıldığında, bu lazerler daha fazla bakım (gazdaki değişimlerden dolayı) ve özel optik materyaller gerektirir. Çünkü dalgaboyları sırasıyla uzak kızılaltı ve mor ötesi bölgededir. Bu sebeple bu lazerler çok sık kullanılmamaktadır.

LIBS teknikinde, atım süresi de plazma oluşumu ve özelliklerini, böylece de analitik sonuçları etkiler. LIBS ölçümlerinde yaygın kullanılan flaş pompalı ve Q-anahtarlamalı Nd:YAG katı hal lazerleri 6-15 ns arasında atım genişliğine sahiptir. Bu lazerler lazer plazma üretmek için gerekli güçteki lazer atımlarının güvenilir ve uygun kaynaklarıdır. Çok kısa atımlı lazerler olarak da adlandırılan femtosaniye (fs) lazerler kullanılarak da son on yılda pek çok fs LIBS uygulaması gerçekleşmiş ve yeni çalışmaların sayısı artmaktadır. Femtosaniye lazerlerdeki gelişmelere bağlı olarak, kendinden mod-kilitli Ti:Safir lazerler kullanılarak LIBS uygulamaları gerçekleştirildi [12, 13]. LIBS sisteminde numune üstüne fs lazer uygulandığında, bu zaman süresi maddenin sabit termal birleşme zamanından (yaklaşık 1 pikosaniye (ps)) daha kısa olduğunda, plazma oluşumuna izin veren mekanizma ısıl ayrışma üzerinden çoklu foton iyonlaşmasına baskındır [14]. LIBS uygulamaları için ns lazer ile fs uygulamaları karşılaştırıldığında, bu sonuçlar yüksek aşınma verimliliği, daha düşük maksimum ve plazma sıcaklığında daha hızlı azalma olduğunu göstermektedir [15, 16]. Bu avantajlara ek olarak, atım enerjisi çok kısa sürede ulaştığında, daha düşük aşınma eşik enerjilerinde daha yüksek şiddetler kazanılır [17]. LIBS deneylerinde onlarca fs ile yüzlerce fs arasında atım uzunlukları kullanılarak da çalışmalar yapılmaktadır. Femtosaniye lazerler LIBS tekniğinin doğasındaki bazı sınırların üstesinden gelmiş olmasına rağmen, yüksek fiyatları, karmaşık çalışmaları, yüksek güç gerektirmeleri ve teknik eleman tecrübesi gerektirmeleri LIBS teknikinde yoğun olarak kullanımını sınırlamaktadır.

Tek-atım konfigürasyonu LIBS tekniğinin başlangıçtan beri bilinen ve en çok uygulanan lazer düzeneğidir. Tek-atım düzeneği laboratuarda olduğu kadar saha

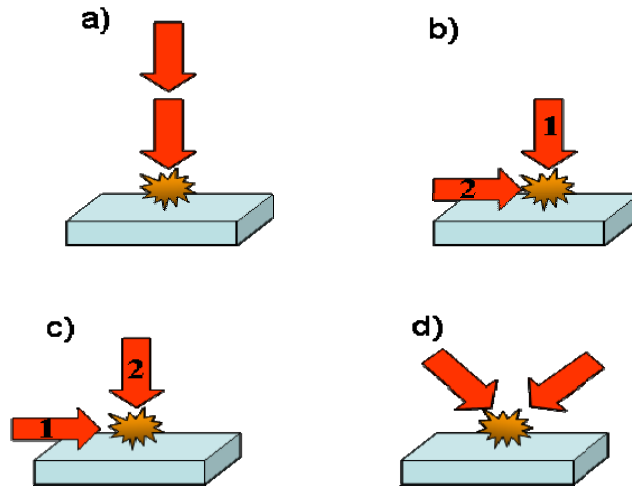
uygulamalarında da tek lazer yeterli olduğu için ağırlığı az olması ve odaklama özelliklerinden dolayı uzaktan analiz ve taşınabilir LIBS sistemlerinde daha çok tercih edilmektedir. LIBS araştırmalarında çift atım modunda da çalışılmaktadır, bu tek lazer ile çift atımlı LIBS gerçekleştirildiği gibi 2 ayrı lazerle de çift atımlı LIBS yapılabilmektedir. Tek lazer atımı ile oluşan LIBS plazmanın zamansal sürecinin şematik gösterimi Şekil 1.1a)'da görülmektedir. Çift lazer atımı ile başlayan LIBS plazmanın zamansal geçişinin şematik gösterimi Şekil 1.1b)'de görülmektedir.



Şekil 1.1. a) Çift atım LIBS plazmanın zamansal sürecine şematik bakış, b) gecikme ve ışık toplama süresini gösteren zaman aralığı (Δt ; 2 lazer atımı arasındaki süre) [8]

Çift-atım LIBS tekniğinde, ilk lazer atımından sonra gecikme ile uygulanan ikinci lazer atımı ilk lazer atımı tarafından üretilen plazmanın olduğu bölgeyi bazen de

numune yüzeyini tekrar uyarır [18]. Çift-atım uyarmasının verimliliği için atımlar arasında uygun ayırma olması gerektiği konusunda literatürde çalışmalar bulunmaktadır. Çift-atım uygulaması iki lazer kaynağı ve süre geciktirme üretici gibi bazı elektronik cihazlar kullanılarak lazere atımlararası zaman verilerek, tetikleme uygulaması kontrolü ile edilerek uygulanabildiği gibi, atımlar arası düşük ayırma gerektiren durumlarda yüksek frekanslı tek lazer ve ışın bölücü (beam splitter) optik geciktirme sağlayan sistemler kullanılarak da uygulanabilmektedir [19, 20]. Çift-atımlı LIBS tekniği lazer atımının ilerleme yönü ve zamansal bölümleri ile ilgili oluşturulan farklı geometrik düzenekler de uygulanabilmektedir (Şekil 2.2) [18, 21]. St-Onge ve grubu 2 farklı Nd:YAG lazer sistemi kullanarak eş eksenli düzenekte Nd:YAG lazer harmonikleri ile çift-atım çalışması gerçekleştirerek (UV + NIR, NIR + UV ve NIR + NIR) ve tek atım sonuçları ile karşılaştırıldığında çift-atım tekniğinin çok daha yüksek yayılım şiddeti oluşturduğunu gösterdiler [24]. Scaffidi ve grubu çift-atım tekniğini kullanarak ns atım ardından fs atım göndererek hem birbirine dik yönde ön aşındırma hem de eş eksenli düzenekte çalışma gerçekleştirdiler [25, 26].



Şekil 1.2. Farklı çift-atım konfigürasyonlarının şematik gösterimi: (a) eş eksenli, (b) birbirine dik tekrar ısıtmalı, (c) birbirine dik ön aşındırma ve (d) çapraz ışın (oklar lazer ışınının ilerleme yönünü, sayılar da lazer ışınının uygulama sırasını gösterir) [23]

1.1.2. Detektörler

Fotodiyod diziler, (PDA), yük-çiftlenimli cihazlar (CCD) ve yük enjeksiyonlu cihazlar (CID) gibi dizi detektörler cihazın odak düzleminde oluşan sürekli spektrumu kaydetmek için spektrograf ile birlikte kullanılmaktadır. PMT/PD ve PDA/CCD/CID cihazları arasında büyük farklar vardır. PMT ve PD cihazları ns zaman çözünürlüklerinde cihaz üstüne gelen ışığın zamansal değişimini gösterebilen yüksek hızlı detektörlerdir. PDA/CCD/CID cihazları ise ışık toplamalı cihazlardır, bu özellikleri zamanın bir periyodu boyunca gelen ışığı toplamalarını sağlar [8, 27].

LIBS ölçümleri plazmadan yayılan ışığın zamana bağlı olarak yayılım süresine göre uygun zaman aralığında uygulanır. Plazmanın oluşumundan sonraki 0-1 µs arasındaki ilk zamanlarda oluşan spektral olarak geniş dağaboyu aralığındaki sürekli ışık yayılımını kayıt etmemek önemlidir. Bu ölçüm, dizi detektörlerin önünde mikrokanallı tabaka (MCP) kullanılarak yeteneği artırılan PDA/CCD/CID cihazları ile yapılmaktadır. MCP bileşeni ışık anahtarı gibi davranarak, boş zamanda, arkasında buluna detektörün ışığı almasını önler. Aktif olduğunda, MCP gelen ışığı elektrona çevirerek (1000 defa) yükseltir ve PDA/CCD/CID tarafından belirlenecek ışığa tekrar çevirir. Artırılan ışık sinyali hassas foto yüzeye çarpar. Plazma ışığının zaman çözünürlüklü belirlenmesinde plazma oluşumundan sonraki uygun zamanda MCP açılıp kapatılarak ölçüm gerçekleştirilir. MCP bulunduran dizi cihazlar şiddetlendirilmiş detektör (ICCD, IPDA) olarak adlandırılır [28, 29]. Son yıllarda LIBS sistem tasarımlarında PMT detektörlerin yanı sıra dizi ve matris CCD detektörler yaygın olarak kullanılmaktadır.

1.1.3. UV-VIS-NIR spektrometreler

Morötesi, görünür bölge ve yakın kızılaltını ölçen spektrometreler ışınma, yayılım, soğurma, geçirme ve yansıtma gibi değişen ölçümler için ideal ölçüm cihazlarıdır. Görünür bölge spektrometresinde kullanılan ızgara, kullanılacağı tasarıma göre yansıtıcı veya geçirici [39, 40] olabilir. Czerny-Turner dizilimi kullanılan görünür bölge spektrometresinde yansıtıcı ızgara kullanılır. Özellikle görünür bölge spektrometreleri ışınları paralel hale getirerek dalga boylarına ayırma işlemi için monokromatör kullanır. Monokromatörlerde düzlem ve iç bükey ızgara olmak üzere iki çeşit ızgara kullanılır. Dispersiyon (dağılım) ve difraksiyon (kırınım) yalnızca ışık

paralel ise kontrol edilebilir. Monokromatör düz ızgaraya sahip ise ışığı toplamak ve odaklamak için yardımcı optik parçalara (ayna, mercek) ihtiyaç duyar. İç bükey ızgaraya sahip monokromatörler ışınları kendileri odaklarlar, bu yüzden morötesi bölgede tercih edilirler. Çünkü kullanılan yardımcı optikler camdır ve morötesi ışığı soğurur. Eğer morötesi bölgede ölçüm yapılması isteniyorsa, iç bükey ızgara kullanımı daha uygundur. Fakat, iç bükey ızgara tüm dalga boylarında birinci dereceden eğriliklere sahiptir. Bu eğrilikler spektrumdaki çizgilere etki edecektir. Bu nedenle alınan spektrumdan yapılan hesaplamaların kesinliği azalacaktır. Görünür bölge spektrumunu almak için düz ızgara kullanımı tercih edilmektedir.

LIBS çalışmalarında spektral verilerin analiz edilmesinde kullanılan Littrow [30], Monk-Gillieson [31], Ebert-Fastie [32], Czerny-Turner [33], Paschen-Runge ve Echelle gibi farklı tasarımlara sahip spektrometreler kullanılmaktadır. Bu dizilimlerin haricinde kullanım alanına özel tasarlanmış daha farklı tasarımlar da yapılmıştır [34], fakat düz ızgara kullanan ve uygulama alanı nedeni ile en çok kullanılan dizilim tipi Czerny-Turner dizilimidir. Echelle spektrometre LIBS tekniği için yüksek çözünürlük ve geniş band analiz açısından avantajlı olduğu için tercih edilmektedir [35]. Czerny-Turner spektrometreler genel olarak dar dalgaboyu aralığında bantda bir kaç özel elemente odaklanılan yüksek çözünürlükte analizlerde kullanılmaktadır. Basit bir tasarıma sahip ve oldukça kullanışlı şekilde üretilebilmektedirler. Bu nedenle taşınabilir LIBS sistemlerine talebin artması Czerny-Turner tasarımının tercih edilmesini de arttırmaktadır.

Body and Chadwick 200-900 nm dalgaboyu spektral bölgesinde senkronize çalışan çok kanallı spektrometre sistemini geniş band spektrum kaydetmek ve LIBS uygulamalardaki maliyeti azaltmak için tasarlamıştır. Aynı zamanda çalışmalarında, çok kanallı spektrometre sisteminin C ve H gibi elementleri içeren organik bileşiklere sahip heterojen yapıdaki kömür analizinde kullanılabileceğini gösterdiler [36]. Myers ve grubu fiber spektrometre ve taşınabilir LIBS sistemini kullanarak deri dokusundaki malignan (kanserojen doku) ve diğer olağandışı yüzeyleri yerinde belirlediler, yapılan çalışmalara göre analiz tekniğinin biyomedikal uygulama alanlarındaki gelişmeler tekniğin yerinde analiz ve hızlı analiz avantajları düşünüldüğünde ümit vaat edicidir [37, 38].

1.1.4. Yazılım

LIBS bilgisayar yazılımları genellikle deney sisteminin kurulumu ve spektrometrenin çalışmasını kontrol etmek için kullanılmaktadır [37]. Bilgisayar yazılımlarının kütüphanesinde bulunan saf elementlere ait spektrumlar ile bilinmeyen spektruma ait veriler karşılaştırılır ve spektral çizgilerin hangi elementlere ait olduğu belirlenir. Ayrıca, LIBS yazılımlarının pek çoğu spektroskopik verileri karşılaştırarak zıtlıkları otomatik olarak belirleyen matematiksel algoritmalara sahiptir. Böylece, elemental bileşimleri birbirine çok benzeyen numuneleri ayırıştırma ve sınıflandırma yapmaya olanak sağlar [38-42].

1.1.4.1. Spektral çizgilerin belirlenmesi

LIBS spektrumlarındaki spektral çizgilerin belirlenmesi element analizinde oldukça önemlidir. Rezonans ve sıradışı uyarılma mekanizmaları altında oluşan yayınım çizgileri denge değerlerinden bir kaç kat sapan şiddette geçişlere neden olmaktadır. Çizgi şiddeti veya çizgi profil alanı kullanılarak spektral çizgilerin belirlenmesi, fit işlemi ve korelasyon analizini içeren LIBS spektral analizlerine geleneksel yaklaşım; spektral girişimler düşük ise elemental kompozisyon için güvenilir kalibrasyon sonuçları sağlamaktadır. Ancak, mineral numunelerinin LIBS spektrumları dalgaboyu birbirine yakın spektral çizgilerin bir karışımıdır ve analiz için uygun özellikleri tespit etmek, özellikle iz elementlerini belirlemek çok çaba gerektirir.

Analiz için seçilen çizgiler bağıl olarak şiddetli ve anlaşılabilir girişimlere sahipse daha kayda değer sonuçlar elde edilebilir. LTE koşulu ve optik ince plazma koşulu gibi henüz tam olarak doygunluğa ulaşmamış plazma dinamiklerinden kaynaklanan kuşku azaltabilecek analiz için spektral çizgi çizgilerin nasıl seçileceği konusunda tartışmalar sürmektedir. Seçilecek çizgiler uygun işaret-gürültü oranına sahip olmalıdır [43]. Bu amaçla seçilen çizgiler aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır [29]:

- çalışılan spektral aralıkta güçlü şiddet vermeli,
- diğer çizgiler ile minimum örtüşme sağlamalı,
- minimum kendinden soğuruma sahip olmalı,
- detektör piksellerinde doyum olmaması gerekmektedir.

Plazma sıcaklığındaki küçük değişimleri Boltzman terimindeki hassaslığı azaltmak için benzer uyarılmış enerji seviyesi ve birbirine çok yakın spektral çizgi seçimleri önerilir [44]. Bunun en önemli sebebi, yakın dalgaboyundaki spektral çizgilerin sistemdeki optiklere ve CCD detektörün verdiği yanıt benzer değişkenlik göstermesidir, böylece spektral çizgi oranı alırken hesaplamada optik etki terimi ihmal edilebilmektedir. Özellikle, çok kanallı spektrometre sonuçları dikkate alındığında, aynı kanaldan alınan spektral çizgilerin tercih edilmesi önerilmektedir. Aragon ve grubunun çalışmasına göre uyarılmış enerji seviyeleri arasındaki fark 1.5 eV'dan daha az olan çizgilerin seçimi daha iyi sonuçlar vermektedir [45].

Düşük geçiş olasılığına sahip olan spektral çizgilerin seçimi tekrar foton soğurumundan daha az etkilendiği için tercih edilmektedir, fakat düşük işaret gürültü oranı gösteren çok düşük çizgi şiddetleri olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, foton soğurumundan kaynaklanan belirsizliği ve şiddeti dengeli seçmek gerekmektedir. Düşük şiddette çizgi seçimi detektör tepkisinin de doğrusal olmasını sağlar. Spektral çizgi seçimindeki diğer bir karmaşıklık ise LIBS spektral çizgilerinin pek çoğunda oluşan genişleme ve bir çizginin diğer çizgi üstüne binmesidir. Spektral çizgi seçimindeki bu problem ayrıştırılamayan spektral çizgileri çoklu çizgi fit işlemleri kullanılarak çözülmektedir. Aragon ve çalışma grubu LIBS spektrumlarında spektral çizgi düzeltilmesi için en iyi sonucun Voight fit işlemi ile gerçekleştirildiğini gösterdi [45]. Ayrıca, en uygun sonucu elde etmek için en iyi çözülmüş spektral çizgi seçilmesi ve gürültüden kaynaklanan spektral çizgi tabanları çıkarılarak maksimum spektral çizgi şiddetleri ile belirlenebileceği gösterdi. Bununla birlikte, spektral çizgileri belirlemek amacı ile bilgisayar destekli yeni programlar geliştirilmektedir [46, 47].

1.1.4.2. Spektral verilerin ayrıştırılması ve sınıflandırılması

Veri analizleri spektral çizgi şiddetleri veya şiddet oranlarının doğrudan karşılaştırılması ve değişik analitik metodlar ile elde edilen tüm spektrum boyunca 2 ana kategoriye bölünebilir [47]. Tek çizgi şiddetlerinin veya çizgi şiddet oranlarının karşılaştırılmasını temel alan ayrıştırma ve çok değişkenli analiz yöntemleri tercih edilmektedir. Analitik kimya ve işlem teknolojilerinden iyi bilinen, spektral çizgilerin bağıl şiddetinin ölçülmesini temel alan oran ölçüm yöntemi yaygın olarak

kullanılmaktadır, fakat birbirine çok benzer numunelerde çoğu kez kabul edilebilir sınıflandırma sonuçları sağlamamaktadır. Tüm bunların üstesinden gelmek ve elde edilen verileri tam ölçüde kullanmak için çok değişkenli kemometrik algoritmalar kullanılmaktadır [49]. Kemometri, 1970'li yıllardan bugüne kimya uygulamalarında kimyasal verilerin analizleri için istatistik ve matematiksel yöntemler ile birlikte bilgisayar ve yazılımların kullanıldığı uygulamalardır. Kemometrik yöntemler, analitik kimyada karmaşık numunelerin hızlı, doğru, kesin ve güvenilir analizinde sonuçlara ulaşmak için esnek ve çok yönlü çözümler sunduğu için tercih edilmektedir. Kemometrik analizdeki tüm spektrumu temel alan ayrıştırma analizi iki veya daha fazla spektrum arasındaki ilişkiyi temel almaktadır. Bu sayede çoklu element karşılaştırılması yapılabilmektedir. Çok değişkenli istatistiksel metodlar numuneler arasındaki farkı ayırt etmenin bir yolu olarak farklılıkları temsil eden kriterli çoklu değişkenleri temel alan numunelerin karşılaştırılmasına izin verir.

LIBS tekniğinin çalışabilir seviyede bileşenleri belirleyen deneysel bir cihaz olarak kullanılabilmesi için bir veya birkaç spektral çizginin şiddet oranını kullanarak bileşenin stokiyometrisinin belirlenmesi ve önceden belirlenmiş ilgilenilen referans malzemenin bilinmeyen spektruma eşleştirilmesi gerekmektedir. Stokiyometrik analizlerden önce spektral verilerde taban çıkarması, filtreleme, gürültü düzeltilmesi ve spektral çizgilerin normalize işlemleri gibi ön aşamalar uygulanır [50]. LIBS temelinde bir element belirleme tekniği olduğu için benzer elementlere sahip bileşiklerin moleküler bileşimlerini belirlemek zordur. Bağlı stokiyometrik oranlardan alınan bazı moleküler bilgiler bağlı atomik yayınım çizgilerinden elde edilebilir, fakat mikrop plazma oluşumu altında yatan nonlineer işlemlerin oldukça karmaşık yapısından dolayı zor bir analizdir. Bu nedenle, elemental bileşimleri birbirine çok benzeyen numuneleri ayırtmak ve sınıflandırmak için son yıllarda kemometrik analiz yöntemleri kullanılmaktadır [51].

LIBS verileri matris etkisinin üstesinden gelmek için istatistik yaklaşımlar ile analiz edilmektedir. Analitik verilerin işlenmesinde, istatistik ve uygulamalı matematik kemometrinin temel aracı olarak kullanılmaktadır. Kemometrik analizlerdeki sinyallerin işlenmesini içeren ön işlemler; düzleştirme (smoothing), filtreleme, türev ve integrasyon için kullanılan algoritmalar ile gerçekleştirilir. Kemometrik uygulamaların çoğu karmaşık hesaplamalar içermektedir. Kemometrik

hesaplamalarda genellikle EXCEL, MATLAB ve diğer paket programlar kullanılmaktadır. Literatürde LIBS tekniğinde kullanılan kemometrik metodlar Tablo 1.2’de görülmektedir.

Tablo 1.2. LIBS tekniğinde kullanılan kemometrik metodlar [52]

Nitel	Nicel
Lineer veya Kademeli Korelasyon	Lineer veya Kademeli Korelasyon
Normalize Koordinat Metodu (MNC)	Çoklu Lineer Değişim Testi (MLR)
k- En Yakın Komşu Metodu	Temel Bileşen Testi (PCR)
Kümeleme Analizi (CA,HCA)	Kısmi En Küçük Kareler (PLS)
Bağımsız Bileşen Analizi (ICA)	Yapay Sinir Ağları (ANN)
Temel Bileşen Analizi (PCA)	
Sınıf Benzetimli Yumuşak Bağımsız Modelleme (SIMCA)	
Diskriminant Fonksiyonel Analizi (DFA)	
Lineer Diskriminant Analizi (LDA)	
Kısmi En Küçük Kareler Diskriminant Analizi (PLS-DA)	
Yapay Sinir Ağları (ANN)	

Kemometrik analizler verilerde mümkün olan aykırılıkları açıklayabilir ve iz veya eğilim olup olmadığını gösterebilir. Temel bileşenler analizi (PCA) ve hiyerarşik kümeleme analizi (HCA) gibi keşif algoritmaları optimize edilmiş ve yorumlanabilir bir dizi büyük ve karmaşık veri kümelerini azaltmak için tasarlanmıştır.

Temel Bileşenler Analizi (PCA) spektral verilerin iki boyutlu düzlem üzerinde dağılımını ortaya koyar. Temel bileşenler analizi, iki veya daha fazla karakter arasındaki ilişkiyi açıklayabilmek için veri azaltma metodu ve toplam varyansın sınırlı sayıda yeni değişkende gösterilmesi olarak açıklanmaktadır (PCs). İlk iki veya üç temel bileşenin öz değerlerinin birikimli toplam olarak değişiminin büyük bir kısmını açıkladığı durumlarda temel bileşenler analizi, düzlem üzerinde dağılım şeklinde bireylerin gruplanmasında uygun bir teknik olarak kabul edilmektedir.

Karmaşık malzemelerin karışımlarının analizinde sıklıkla kullanılan klasik en küçük kareler (CLS), ters en küçük kareler (ILS), temel bileşen regresyon (PCR) ve kısmi en küçük kareler (PLS) gibi çok değişkenli kalibrasyon yöntemler ve matematiksel algoritmaları hakkında kısa bilgiler, avantaj ve dezavantajları hakkında bilgiler aşağıda verildi [53].

Kemometrik kalibrasyonlardan en yagın ve popöler olanı kısmi en küçük kareler (PLS) yöntemidir. PLS yönteminde kalibrasyonun kurulması için kullanılan PLS algoritmalarına göre, birbirine dik PLS algoritması ve birbirine dik olmayan PLS algoritması gibi şekilleri vardır. Birbirine dik PLS ve birbirine dik olmayan PLS algoritması arasındaki temel fark X den faktörlerin çıkarılmasından kaynaklanmaktadır. PLS kalibrasyonunun PLS1 ve PLS2 şeklinde iki tipi söz konusudur. PLS1 de bir bileşik model içerisinde iken; PLS2 de bütün bileşikler modele dahil edilmektedir.

Temel bileşen analizi ve kısmi en küçük kareler yöntemi en sık kullanılan çok değişkenli yaklaşımlardır. Temel Bileşen Analizin (PCA) bir diğer adı Karhunen-Loeve metodudur. PCA, tanıma, sınıflandırma, görüntü sıkıştırma alanlarında kullanılan, bir değişkenler kümesinin değişim-eşdeğişim yapısını, bu değişkenlerin doğrusal birleşimleri vasıtasıyla açıklayarak, boyut indirgenmesi ve yorumlanmasını sağlayan, çok değişkenli bir istatistik yöntemidir. Bu yöntemde karşılıklı bağımlılık yapısı gösteren, ölçüm sayısı (p) olan (r) adet değişken; doğrusal, dikey (ortogonal) ve birbirinden bağımsız olma özelliklerini taşıyan (s) tane yeni değişkene dönüştürülmektedir. PCA, verideki gerekli bilgileri ortaya çıkarmada oldukça etkili bir yöntemdir. Yüksek boyutlu verilerdeki genel özellikleri bularak boyut sayısının azaltılmasını, verinin sıkıştırılmasını sağlar. Boyut azalmasıyla bazı özelliklerin kaybedileceği kesindir; fakat amaçlanan, bu kaybolan özelliklerin veri seti hakkında çok az bilgi içeriyor olmasıdır. PCA yönteminin amacı, verinin çeşitliliğini daha iyi yakalayacak yeni bir boyut takımının bulunmasıdır [28]. İlk boyut, mümkün olduğunca çok çeşitliği gösterecek şekilde seçilir. 2. boyut, ilk boyuta dikey olacak şekilde ve yine mümkün olduğunca çok çeşitliliği gösterecek şekilde seçilir [54].

PCA yönteminin birkaç belirgin özelliği vardır. Verinin içindeki en güçlü örüntüyü bulmaya çalışır. Bu yüzden örüntü bulma tekniği olarak kullanılabilir. Çoğunlukla verinin sahip olduğu çeşitlilik, tüm boyut takımından seçilen küçük bir boyut setiyle yakalanabilir. Böylece PCA kullanarak yapılan boyut küçültme işlemleri, daha küçük boyutlu veri setlerinin ortaya çıkmasını sağlar ve böylece yüksek boyutlu verilere uygun olmayan teknikler bu yeni veri seti üzerinde rahatça çalışabilir. Verideki gürültüler, örüntülerden daha güçsüz olduklarından, boyut küçültme sonucunda bu

gürültüler temizlenebilir. Bu özellik hem veri madenciliğinde hem de diğer veri analiz algoritmalarında özellikle kullanışlıdır [55].

Çok değişkenli analiz tüm spektrum boyunca bütün değişkenlerin hesaba katan ve orjinal LIBS spektrumlarından en önemli bilgileri çıkaran güçlü kemometrik bir tekniktir. LIBS verilerini elemental kompozisyonların belirlenmesinde daha kullanılabilir yapar ve farkı numunelerin ayrışmasını sağlar. Temel bileşen analizi (PCA) ve kısmi en küçük kareler yöntemi (PLS) en sık kullanılan çok değişkenli analiz yöntemleridir [56]. LIBS yayını spektrumları kullanılan çok değişkenli yöntemler alaşımların ayrıştırılması ve sınıflandırılması için kullanılmaktadır [57]. PCA ve PLS-DA yöntemleri metal alaşımlarda [58], koruyucu kaplamalı ahşaplarda [59], kimyasal ve biyolojik savaş ajanlarında [60], bakteriyel sporlar, küfler, polenler, ve proteinlerde [61], çevresel ve adli uygulamalarda [62] ve toprak numunelerinde [63] uygulanmıştır. İstatistiksel ayrıştırma ve sınıflandırma teknikleri biyolojik numunelerin analizinde son yıllarda yoğun olarak kullanılmaktadır. Mutson ve grubu lineer korelasyon, PCA ve SIMCA gibi farklı istatistiksel teknikleri kullanarak farklı biyolojik savaş ajanları, polen ve küf numunelerini belirleme verimliliklerini araştırdı [60]. Samuels ve grubu da bakteriyel spor, küf, polen ve proteinlerin ayrıştırmada PCA yöntemini kullandı [61]. Hybl ve grubu PCA yöntemini kullanarak havadaki biyolojik ajanların belirlenmesinde LIBS tekniğinin potansiyelini gösterdi [64].

1.2. LIBS Uygulamaları

LIBS element bileşimlerini belirlemek için çok yönlü olarak gaz, sıvı, katı ve aerosollerde kullanılmaktadır [23, 65, 66]. LIBS tekniğinin en önemli avantajları arasında; vakum gerektirmemesi, minimum numune hazırlığı, hızlı analiz süresi, çok sayıda elementi eş zamanlı belirleyebilme özelliği, hem laboratuarda hem de taşınabilir cihaz olarak çevrimiçi (on-line) ve uzaktan veri alma özellikleri bulunmaktadır. LIBS patlayıcı veya atıklarının belirlenmesi, topraktaki metallerin belirlenmesi, biyolojik silahların belirlenmesi, nükleer reaktörlerdeki uygulamalarda, adli soruşturmalarda, silah atışı belirlenmesi, beton binaların kalite kontrolü, endüstriyel proseslerin kalite kontrolünde, çevre kirliliği kontrolünde ve yüzey kirliliği görüntülemelerini de içeren pek çok farklı uygulama ve malzeme analizinde

kullanılmaktadır [28, 66-70]. LIBS tekniğinin yoğun olarak kullanıldığı malzemeler arasında; metal alaşımlar, plastikler, seramikler, biyolojik ve jeolojik malzemeler bulunmaktadır [71-75]. Son yıllarda taşınabilir ve uzaktan analiz yapabilen LIBS cihazlarının geliştirilmesi üzerine yoğun olarak çalışılmaktadır. Taşınabilir LIBS sistemlerinin topraktaki bazı zehirli minerallerin belirlenmesinde, yağlı boya ve kaplamaların kimyasal analizinde ve ahşapların on-line sınıflandırma çalışmalarında kullanılırken, uzaktan analiz yapabilen LIBS cihazlarının ise çevre, endüstri, kültürel miras ve jeolojik alanlardaki uygulamaları dikkat çekmektedir [76-83].

LIBS tekniğinin ilk yıllarından itibaren yoğun olarak kullanılan nitel analiz numunede verilen elementlerin varlığını kanıtlamaya ve element veri bankasından yararlanarak bilinmeyen numuneler içindeki elementlerin belirlenmesine olanak vermekte, ayrıca numuneleri ayrıştırma ve sınıflandırma çalışmalarında da kullanılan spektral verileri sağlamaktadır. LIBS tekniğinin sahip olduğu numune hazırlamadan, yerinde ve on-line analiz olanağı, LIBS'in kalite kontrol ve endüstriyel işlem sonrası analiz çalışmalarına da otomasyon avantajı kazandırmaktadır [67].

Lazer ile oluşturulan plazma spektroskopisinin (LIBS) biyomedikal alanda uygulama bulduğu numuneler arasında; diş, kemik ve deniz kabuğu gibi sert kireçli dokular ve insan cildi gibi yumuşak doku malzemeleri ve kan gibi biyoakışkanlar bulunmaktadır. Özellikle, yanal (lateral) ve derinlik gibi uzaysal çözünürlük bilgisi şeklinde elemental yoğunluk dağılımı vermesi en önemli avantajıdır. Biyomedikal alanda kullanımını sınırlayan en büyük dez avantajı ise tam nicel analiz almak için gerekli referans standartlarının üretilmemesidir, bu nedenle standart kullanmadan nicel analiz gerçekleştirmeye olanak tanıyan LIBS ile kalibrasyonsuz analiz tekniklerini geliştirmek üzere araştırmalar sürmektedir [8, 84, 85].

LIBS tekniği kullanılarak, insan vücudundaki mineralleri belirlemek için analiz çalışmaları yapılmaktadır. Kemik ve diş gibi kalsiyumlu dokular içindeki önemli mineraller ve içinde bulunan toksit elementlerin incelenmesi son yıllarda çok rağbet görmektedir. Samek ve grubu, kalsiyum tuzlarının birikmesi ile sertleşmiş (kireçli) dokulardaki iz elementi yoğunluğunu belirlemek için LIBS tekniği ile nicel analiz gerçekleştirdiler [86]. Dişin bileşimi olan hidroxyapatite yapısına benzer CaCO_3 matris içine element katkılayarak kalibrasyon eğrisi oluşturdular, fakat bu yapı

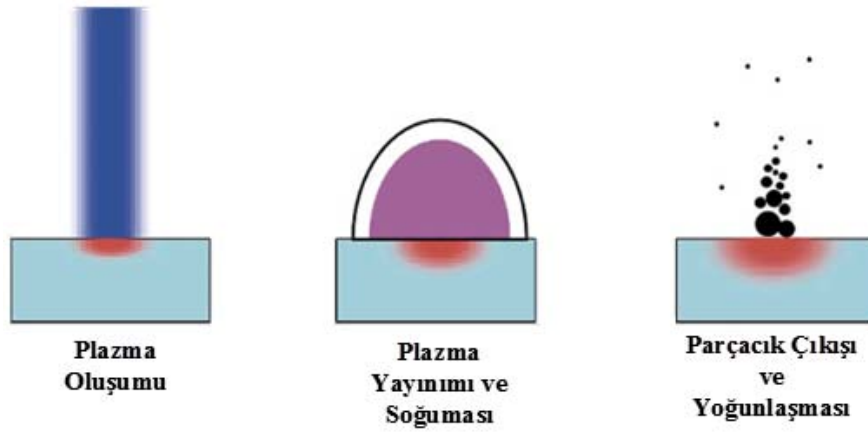
birebir diş yapısını temsil etmemektedir. Sağlıklı ve diş çürümesinden enfekte olmuş dişler arasındaki farkı tartışmanın mümkün olduğunu, dişte LIBS analizinin geliştirilebileceğini ve lazer kullanılarak dental delme işleminde kullanılabileceğini yayınladıkları makalelerde gösterdiler [86-89]. Fang ve grubu LIBS'i böbrek taşlarını analiz etmek ve elemental bileşenlerini belirlemek için kullandılar, 7 farklı böbrek taşı numunesini ölçtüler, deneysel sistemlerinin belirlediği element yoğunluklarının farklı numuneler için oldukça farklı olduğu görüldü. LIBS tekniğinin ürolojik hastalıkların tanımlanmasında rutin klinik uygulamaları için bir potansiyele sahip olduğu sonucuna vardılar [90]. Singh ve grubu böbrek taşı numunelerinin merkez, kabuk ve diş yüzeyinde element dağılımlarının incelenmesi ile ilgili çalışma gerçekleştirdi, bu çalışmada 200-800 nm spektral bölgede Ca, Mg, Mn, Cu, Fe, Sr, Na, K, C, H, N, O, P, S ve Cl elementlerinin detekte edildiği bildirildi [91]. Anzano ve grubu iki farklı LIBS sistemini kullandığı böbrek taşı analizi ve sınıflandırma çalışmasında her bir sisteme ayrı istatistik metodları uygulayarak böbrek taşlarını sınıflandırmak için çalışma gerçekleştirdi [92]. Elde edilen sonuçlar 4. bölüm'de ayrıntılı olarak anlatıldı.

1.3. LIBS Teknolojisindeki Plazma Ortamlarının İncelenmesi

1.3.1. Lazer malzeme etkileşimi

Atımlı bir lazer katı, sıvı, gaz veya aerosol ortamı üzerine odaklandığında yüksek iyonize, genişleyen bir plazma kıvılcımı (dielektrik bozunum) üretilir. Oluşturulan plazmanın özellikleri ve yayılma dinamikleri onu oluşturmakta kullanılan lazer atımı, dalgaboyu, spot boyutu, enerji akısı ve atım şekli gibi koşullara karşı duyarlıdır. Plazma oluşturmak için kullanılan lazer parametrelerinin yanı sıra plazma oluşturulacak malzemenin atom ağırlığı, yoğunluğu, yüzey yansıtıcılığı, iletkenlik, erime ve kaynama noktası gibi özellikleri önemli değişkenlerdir [93]. Katı numunelerde plazma yayınımlı elde etmek için gerekli 10^9 W/cm² mertebesinde yüksek güç yoğunluğuna ulaşabilmek için atımlı lazer ışığını μm^2 biriminde yüzey alanlarına odaklanarak elde edilebilir. Lazer ışını numune yüzeyine ulaştığında ilk birkaç femtosaniyede ($\sim 10^{-15}$ s) fotonlar numune yüzeyindeki elektronlar tarafından soğurulur ve bir kaç pikosaniyede ($\sim 10^{-12}$ s) fotonlar enerjisini örgü fononlarına transfer eder [94, 95]. Elde edilen yüksek sıcaklık atomlarına uyarılmış enerji

seviyelerine geçiş için yeterlidir. Atomlar daha sonra alt enerji seviyelerine geçer, bu sayede elementlerin parmak izi olarak adlandırılan dar spektral çizgi spektrumları elde edilir [96]. Lazer ile oluşturulan plazma spektroskopisinin katılarda uygulanması bir kaç temel adımdan oluşan bir seri karmaşık olgu olarak ele alınabilir. Lazerin katı ile etkileşimi sonucu plazma oluşumu (breakdown), plazma yayınımlı-soğurması ve numuneden parçacık çıkması (ablasyon, aşınma) ana işlemlerdir. Lazer malzeme etkileşim ana süreçleri Şekil 1.3’de görülmektedir. Plazma oluşum sürecinde üretilen şok dalgaları atom ve iyon çıkışına, malzeme yüzeyinden parçacık sıçramasına neden olur. Bu karmaşık işlem ablasyon olarak adlandırılır ve numune yüzeyinde krater oluşumu ile sonuçlanır. Oluşan kraterin şekli ve boyutu numune özelliklerine ve lazer akısı (fluence), dalgaboyu ve atım genişliğine bağlıdır [94]. Nanosaniye lazer malzeme etkileşim ana süreçlerindeki zaman aşamaları Tablo 1.3’de görülmektedir [96].



Şekil 1.3. Lazer malzeme etkileşimi ana süreçler [96]

Tablo 1.3. Lazer malzeme etkileşimi zaman süreçleri [96]

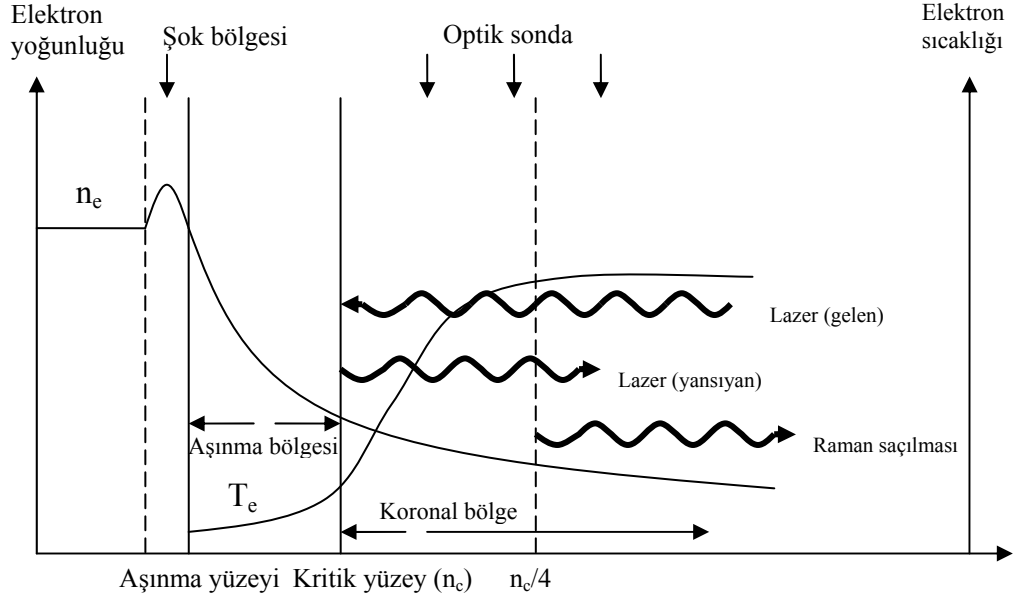
Nanosaniye Lazer-Malzeme Etkileşimi Ana Süreçler	Fiziksel Ara Süreçler	Zaman Süreci (s)
Plazma Oluşumu ($10^7 - 10^{11}$ W/cm ²)	Termal buharlaşma	$10^{-9}-10^{-8}$
Plazma yayını ve soğuması	Termal olmayan aşınma Plazma kalkanı	$10^{-11}-10^{-6}$
	Şok dalgasının ilerlemesi	
Parçacık çıkışı ve yoğunlaşma	Plazma yayını	$10^{-6}-10^{-4}$
	Plazma radyasyon soğuması	$10^{-4}-10^{-3}$
	Nanoparçacık oluşumu	$10^{-8}-10^{-6}$
	Sıvı damla çıkışı	$10^{-6}-10^{-5}$
	Katı parçacık çıkışı	

1.3.2. Lazerle plazma oluşum mekanizmaları

Lazerle oluşturulan plazmaların ana mekanizmaları çoklu foton iyonlaşması (multiphoton ionization), elektron çarpışmalarının neden olduğu art arda bozunum (cascade breakdown) ve malzeme aşınmasıdır. Atım süresine bağlı olarak ns lazer atımının çok büyük bir bölümü aşınan malzemeden çıkan serbest elektronlara ve fotoiyonizasyon oluşturmaya harcanırken diğer bir kısmı numune ile doğrudan etkileşir. Nanosaniye atım süresi kullanıldığında, ilk fotonların çoklu foton soğurumu tarafından serbest elektronlar üretilir ve bu elektronlar ters Bremstrahlung ışınması yoluyla enerji soğurur [97]. Soğurulan enerji, plazmanın genişlemesine katkı veren elektrostatik ve kinetik enerji olarak depolanır. Bir sonraki basamakta, lazerin odaklama merceği yönünde plazmanın büyümesini sağlayan art arda iyonlaşma ve tekrar birleşme için oluşan farklı mekanizmalar hız kazanır, ardından sürekli ışınma ile elektronların ışınım rahatlaması (gevşemesi) gerçekleşir. Yayılan ışığın zamanla değişimi kaydedilip değerlendirildiğinde, plazmanın rahatlaması (gevşemesi) hem sürekli hem de çizgi yayını içerdiği, iyon ve nötr atomların farklı enerji seviyelerinden ışınma ile rahatladığı açığa çıkmaktadır. Buradaki uyarılmış parçacıkların çoğunlukla iyon-elektron tekrar birleşmesi ile üretildiği kabul edilmektedir [98]. Lazerle malzeme etkileşimi sonucu oluşan plazma iyonlaşma derecesi birimine yakın olduğunda plazma yoğunluğu $10^{18}-10^{20}$ cm⁻³, plazma sıcaklığı 10000-30000 K arasında değişmekte ve plazma 10^7-10^5 cm/s süpersonik hız aralığında yayılmakta ve soğumaya ve çevresindeki ortama mekanik etkilerde bulunmaya başlar [99].

1.3.3. Lazer plazma etkileşimi

Lazer ile oluşturulan plazmalar koronal bölge, aşınma bölgesi ve katı bölge (şok bölgesinin de içinde yer aldığı) olmak üzere lazerin geliş yönüne göre sıralanmış uzaysal bölgelere ayrılırlar. Lazerle oluşturulan plazmada oluşan bölgeler Şekil 1.4’de görülmektedir.

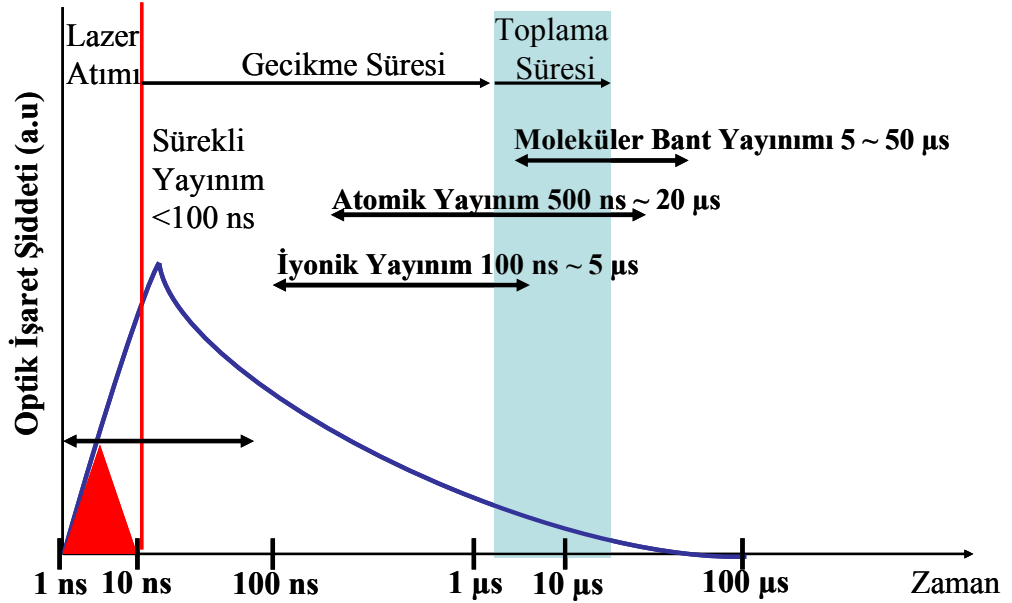


Şekil 1.4. Lazer ile üretilen plazmada oluşan bölgeler [100]

Koronal bölge, aşınma bölgesinden daha yüksek sıcaklığa ve düşük yoğunluğa sahiptir. Çok yüklü ve uyarılmış iyonlar, sıcak plazma ortamı olan koronal bölgede meydana gelir. Lazer, plazma içerisinde elektron yoğunluğunun sıfır değerinden kritik yoğunluğuna kadar (koronal bölge) ilerleyebilir. Kritik yüzeyde kısa atımlı lazer ışığının bir kısmı yansıtılırken bir kısmı rezonans soğurulması ile soğurulur [101]. Lazer ışığının büyük bir kısmı ise plazma içerisinde serbest elektronlar tarafından ters frenleme ışıması (IB) ile soğurulur. Daha sonra elektronlar artan kinetik enerjilerini çarpışmalı iyonlaşma ve uyarma işlemleri ile atom ve iyonlara aktarırlar. Bu iyonlaşma işlemleri elektron yoğunluğunu daha fazla artırır, böylece gelen lazer ışını soğurulmasını arttırır [102].

1.3.4. Plazmada atomik süreçler

Lazerle oluşturulan plazmanın ilk zamanlarında iyonlaşma yüksektir. Tek lazer atımı ile oluşturulan plazmanın zamana göre değişiminin şematik gösterimi Şekil 1.5'de görülmektedir.

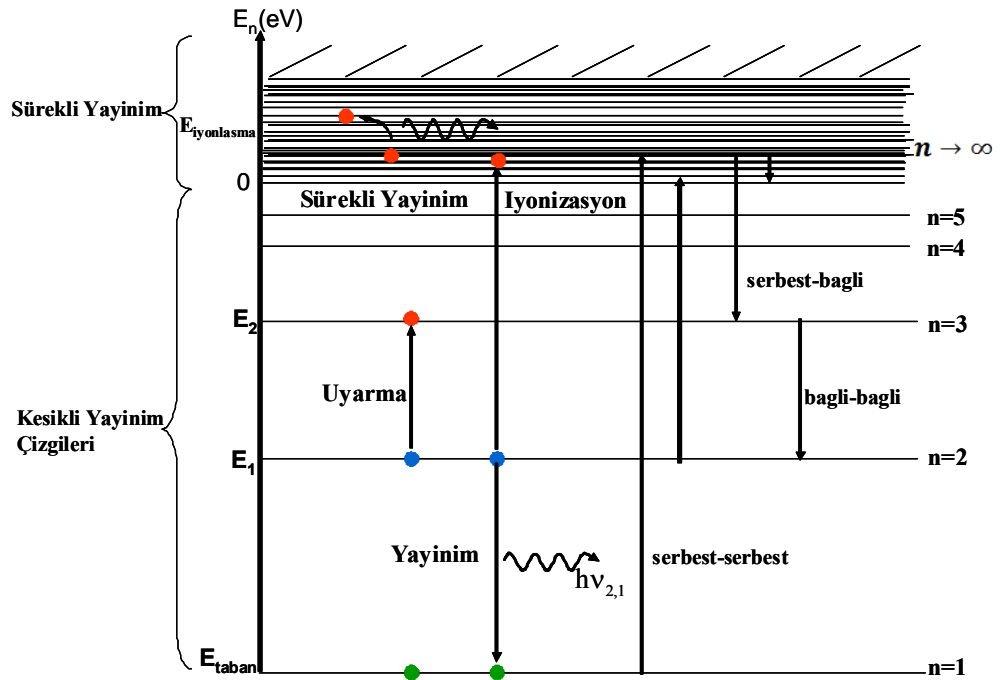


Şekil 1.5. Lazerle oluşturulan plazmadan şiddet yayılımının zamana göre değişimi [8]

Elektron-iyon tekrar birleşmesi ilerledikçe nötr atomlar ve sonrasında molekül formları oluşmaktadır. Spektral çizgi oluşumundan daha hızlı bozunan serbest-serbest veya serbest-bağlı geçişlerden kaynaklanan sürekli ışın spektrumu yayılımı vardır. Buradaki süreklilik ışınması öncelikle Bremsstrahlung (serbest-serbest) ve tekrar birleşme (serbest-bağlı) geçişlerden kaynaklanmaktadır. Lazerle oluşturulan plazmadan yayılan fotonların zamana göre şiddetlerinin ölçülmesi çözünürlüğü ilgilenilen dalgaboyunun belirgin olduğu bölgede önemli bilgi sağlar. Plazmadan yayılan ışınların detektör tarafından alınmaya başladığı süre olan gecikme zamanı (delay time) t_d , toplam ışın toplama süresi (optik pencere) ise t_b sembolü ile ifade edilmektedir. Gecikme zamanı (t_d) lazer ışınının başlangıcından işaretin detektör tarafından alınmaya başlayacağı gecikme miktarını tanımlar. Toplama süresi (t_b) ise, detektör tarafından ışın toplanmaya başlanan süre ve bitimi arasındaki ışın toplama süresini ifade etmektedir. Deneylerde, gecikme zamanı ve toplama süresi parametreleri malzemeye bağlı olarak değişebilir. Bu nedenle, her bir numune için en

uygun değerler bulunmalıdır. Standart koşullarda gecikme zamanları 1–3 μs arasında, plazma yayınımlarını toplama zamanı 1-10 μs arasında tanımlanabilir [21].

Lazerle oluşturulan plazmadan ışın yayınımları elektronların bulunduğu enerji seviyelerindeki ilk ve son durumlarına bağlı olarak serbest-serbest, serbest-bağlı ve bağlı-bağlı geçiş olarak sınıflandırılır [93]. Serbest-serbest ve serbest-bağlı geçişler sürekli ışın spektrumu verirken, bağlı-bağlı geçişler kesikli çizgi spektrumu vermektedir (Şekil 1.6).

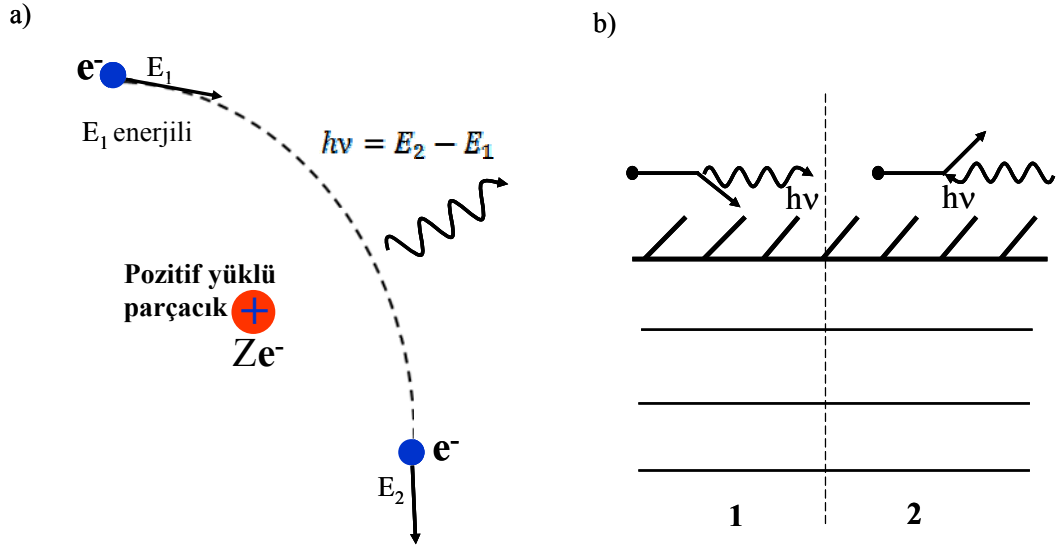


Şekil 1.6. Atom veya iyonlarda tabandan ve uyarılmış seviyelerden tipik elektronik geçişler, sürekli ve kesikli spektral çizgi yayımları [8,94]

1.3.4.1. Sürekli yayımlar

Bremsstrahlung işleminde çarpışmada hızlanan veya yavaşlayan elektronlar foton yayar, bu süreçler sırası ile Bremsstrahlung ve ters Bremsstrahlung (IB) olarak adlandırılmaktadır. Ters frenleme ışımada serbest elektron güçlü elektromagnetik alanda $+Ze$ yüklü olarak kabul edilen atom çekirdeğinin yakınından geçerken ilerleme doğrultusunda bir sapma oluşur ve serbest elektron yavaşladığında kaybettiği kinetik enerji ışımaya dönüşmektedir. Ters Bremsstrahlung oluşumunda gerçekleşen fiziksel süreçler Şekil 1.7'de görülmektedir. Serbest bir elektron iyonik veya atomik enerji seviyesinde yakalandığında tekrar birleşme oluşur ve fazla kinetik

enerjisini $h\nu$ enerjili foton şeklinde verir. Elektron serbest olduğu için etkileşim sonunda da iyonun yanından saparak serbest kalabilir, bu serbest-serbest geçiş olarak adlandırılmaktadır. Ancak, serbest elektron saparak geçmek yerine iyon tarafından yakalandığında, bu geçiş serbest-bağlı olarak adlandırılır.



Şekil 1.7. a) Bremsstrahlung işlemi, b) 1) frenleme, 2) ters frenleme ışınması [93,94]

Elektron iyon çarpışmasından kaynaklanan ters Bremsstrahlung soğurum katsayısı α_{IB} (cm^{-1}) Denklem (1.1) deki gibi [103];

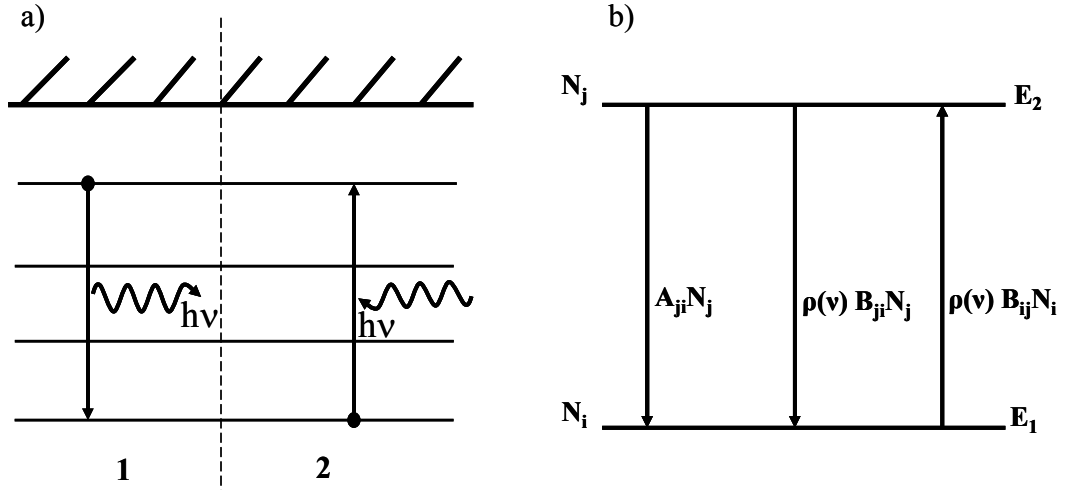
$$\alpha_{IB} = 3.7 \times 10^8 \frac{Z^2 n_e n_i}{T^{\frac{1}{2}} v^3} \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}} \right) G \quad (1.1)$$

şeklinde olacaktır, burada T sıcaklık (Kelvin), n_e and n_i elektron ve iyon yoğunlukları (cm^{-3}), h Plank sabiti (J.s), k_B Boltzmann sabiti (J.K^{-1}), Z ortalama iyonlaşma derecesi, ν gelen fotonların frekansı (s^{-1}) ve G Gaunt faktörüdür ve birimsiz olarak kabul edilmiştir.

1.3.4.2. Spektral çizgi yayını

Lazer ile oluşturulan plazmanın başlangıcından itibaren yeterli bir gecikme süresi sonrasında kesikli çizgiler gözlenmektedir. Spektrumda belirlenen kesikli spektral çizgiler incelenen malzeme içindeki elemente ait belirli dalgalı boylarında yayınlanmaktadır, bu spektral çizgilerin her biri element veri bankasındaki dalgalı boyu değerlerine göre belirlenir. İncelenen malzeme üstünden aşınan

malzemeyi tanımlamak için plazma spektral yayınımları incelenmektedir. Bağlı-bağlı geçişler atomlardaki veya iyonlardaki diğer bir elektron ile çarpışmayı izleyen kesikli bir enerji seviyesinden diğerine elektronik geçişlere ya da soğurma veya bir fotonun yayınımına bağlıdır. Lazerle oluşturulan plazmada bağlı bağlı geçişlerden kendiliğinden geçiş ve rezonant foto soğurma geçişleri, iki seviyeli sistemlerde Einstein geçiş katsayıları gösterimi Şekil 1.8’de görülmektedir.



Şekil 1.8. Lazerle oluşturulan plazmada bağlı bağlı geçişlerin ışıma işlemlerinin ve Einstein katsayılarının şematik gösterimi

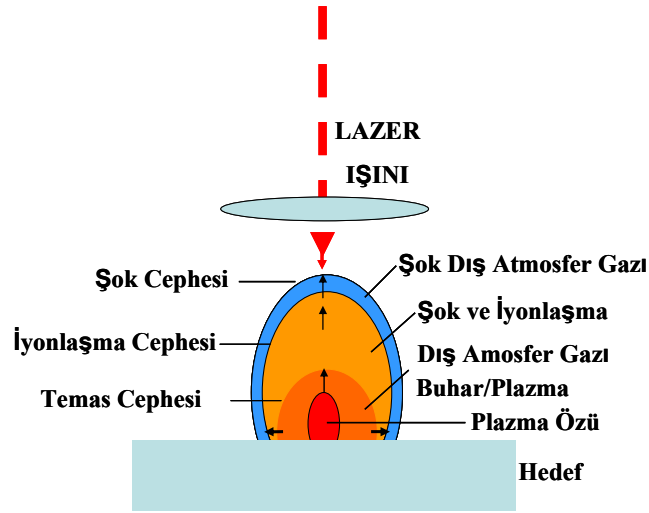
Lazerle oluşturulan plazma içindeki elektronların üst (i) ve alt (j) kesikli enerji seviyeleri arasındaki kendiliğinden geçişi ile $h\nu$ enerjili bir foton yayılır. Kendiliğinden yayılma için geçiş olasılığını veren A_{ji} Einstein katsayısı Denklem (1.2) deki gibi;

$$A_{ji} = \frac{2\pi e^2}{\epsilon_0 m_e c \lambda_{ji}^2} \left(\frac{g_i}{g_j} \right) f_{ij} \quad (1.2)$$

şeklinde olacaktır. Kendiliğinden yayılım için i ve j enerji seviyeleri arasındaki geçiş olasılığı veya Einstein katsayısı $A_{j \rightarrow i}$ salınım şiddetinin soğurumu f_{ij} kullanılarak tanımlanabilir, (1.2) denkleminde m_e elektron kütlesi, g_i ve g_j sırası ile alt ve üst seviyelerin istatistiksel ağırlıklarıdır [104].

1.3.5. Lazerle oluşturulan plazmalarda denge koşulları

Lazer enerjisinin plazma içinde soğurulması bazı mekanizma tiplerine ve plazma içindeki yerel koşullara bağlıdır (Şekil 1.9). Plazma tarafından yayılan ışımın yorumlanması farklı iyonların hem yük dağılımının hem de uyarılmış seviyedeki yoğunluklarının (nüfus) bilinmesini gerektirmektedir. Bu ise tüm seviyelerin yoğunluk ve yoğunluk tersinimini iyonlaşma, tekrar birleşme, çarpışmalı uyarma ve tekrar uyarma, ışınımsal bozunum ve uyarılmış yayılma gibi soğurum işlemleri tarafından tanımlanan karmaşık sisteme sahip oran eşitliklerinin çözümü ile elde etmek mümkündür [96].



Şekil 1.9. Atmosfer basıncında metal yüzeyde lazerle üretilen plazmanın yayılımının şematik gösterimi

LİBS tekniğinde spektroskopik tanımlayıcı olarak kullanılmasında ve uygulamalardaki zorluğun ana nedeni plazmanın uzaysal olarak homojen olmayan yapısı, plazma şeklinin zaman ile değişmesini takip eden plazma parametrelerinin ve aşınan malzemeden yayımının değişmesidir. Bu konu, plazmanın gelişimi ve bozunumu süresince spektral çizginin kendini soğurumuna neden olan plazma ışımını ve ışımın transferini etkileyen matris etkisini de içerebilir. Tüm bu süreçler analitik uygulamalar ve plazmanın tanımlanması için temel olan spektral çizgi şiddetini etkiler. Bu nokta ele alındığında, LİBS güvenilir analitik uygulamalarda kullanılabilmesi için pek çok plazma parametresinin eş zamanlı

bilinmesini gerektiren karmaşık bir sistemdir ve karmaşık çok bilinmeyenli denklemlerin çözümlerini içermektedir [105].

Karmaşık eşitlikleri çözmedeki zorluklar ele alındığında elektron yoğunluğuna bağlı olarak arttırmak için bazı yaklaşımlar kullanılmaktadır. Bu yaklaşımlarda en çok kullanılanlar; koronal model (CM), çarpışmalı-ışımali model (CRM) ve yerel termodinamik denge (LTE) modelleridir [106-107]. Lazer ile oluşturulan plazma ortamında herhangi bir denge modellerinin uygulanabilmesi için plazmadaki serbest elektronların hız dağılımının T_e sıcaklığında Maxwellian dağılıma sahip olması gerekmektedir.

1.3.5.1. Koronal model

Koronal Denge Modeli (CM) ismini düşük yoğunluktaki plazmaya en iyi örnek olan solar koronadan almaktadır. Işıma yoğunluğu düşük olduğu için yukarı doğru olan tüm geçişlerin çarpışmalı ve elektron yoğunluğu düşük olduğu için aşağı doğru olan tüm geçişlerin de ışımali kabul edilmesi Koronal Denge'nin temel yaklaşımıdır [109]. Düşük yoğunluk ve yüksek sıcaklıktaki plazma koşullarında Koronal Denge modeli geçerlidir [93, 96, 109]. Koronal denge modelinin uygulanabilmesi için Denklem (1.3) deki;

$$A_{ji} \gg n_e C_{ij} \quad (1.3)$$

koşulunun sağlanması gerekir. Buradaki, çarpışmalı uyarma katsayısı C_{ij} Denklem (1.4) deki gibi;

$$C_{ij} = 3.15 \times 10^{-15} f_{ji} \frac{R_y}{E_{ji}} \left(\frac{R_y}{k_B T_e} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left(-\frac{E_{ji}}{k_B T_e} \right) G \quad (1.4)$$

şeklinde olacaktır. Burada, E_{ji} j üst enerji seviyesinden i enerji seviyesine geçen fotonun enerjisi, R_y Rydberg sabitidir. Hidrojenik iyonlarda koronal denge yaklaşımı için gerekli elektron yoğunluğu ise Denklem (1.5) deki gibi;

$$n_e < 5.6 \times 10^{14} (Z+1)^6 T_e^{\frac{1}{2}} \exp \left(\frac{1.162 \times 10^3 (Z+1)^2}{T_e} \right) \quad (1.5)$$

şeklinde olacaktır, elektron sıcaklığı T_e eV birimindedir.

1.3.5.2. Çarpışmalı-ışmalı denge modeli

Çarpışmalı-Işmalı Denge Modeli (CRM) orta yoğunluktaki plazmalar için tanımlanmıştır, düşük yoğunluk ve yüksek yoğunluk sınırlarında sırası ile Koranal Model (CM) ve Yerel-termodinamik Denge (LTE) modelleri ile çakışır. Çarpışmalı ışmalı denge modeli bir atomun veya iyonun uyarılmış seviyelerinin sayı yoğunluklarında değişikliğe neden olan süreçlerin ışmalı süreç ve çarpışmalı süreç olduğu temeline dayanarak modellenmiştir. Işmalı geçişler ışıma alanına etki ederken, çarpışmalı süreçler ise seviye yoğunluklarını değiştirerek ışıma geçiş oranlarını etkilediği bilinmektedir. Çarpışmalı ışmalı modelde bir atomun durum dağılım fonksiyonu ve spektrum arasında bağlantı kurulur, böylece elektron ve iyonların sıcaklık ve yoğunlukları belirlenebilmektedir [111-113].

1.3.5.3. Yerel termodinamik denge modeli

Yerel termodinamik denge modeli yüksek yoğunluktaki sıcak plazmalara uygulanabilmektedir ve termal dengeye en yakın modeldir. Yerel termodinamik denge oluştuğunda, atomik ve iyonik atomun (elektronun) nüfus yoğunluğu Boltzman dağılımı ile tanımlanır. Yerel termodinamik denge (LTE) koşulları plazmayı tanımlamak için temeldir ve plazma ortamının çok küçük bir bölgesinde denge oluştuğunu kabul eden kullanışlı bir yaklaşımdır, ancak bu durum bölgeden bölgeye farklılık gösterebilir [114]. LTE koşullarındaki plazma için atomik ve iyonik düzeylerin elektron (nüfus, populasyon yoğunluğu) Boltzman dağılımı tarafından tanımlanır, ayrıca plazma yayınının tekrar soğurum etkisi optik ince plazma için ihmal edilmektedir [115]. Sıcaklık ve elektron yoğunluğu LTE koşulları altında belirlenebilir.

1.3.6. Plazma parametrelerinin incelenmesi

Lazerle oluşturulan plazmaları tanımlamak için ana parametreler olan sıcaklık ve elektron yoğunluğu gibi plazma özellikleri hakkında bilgi verir, plazma özellikleri ve spektral çizgi karakteristikleri arasındaki ilişki kurulabilmektedir. Çizgi genişlikleri plazma sıcaklığı ve elektron yoğunluğu ile ilgili bilgiler vermektedir.

1.3.6.1. Spektral çizgi genişlemesi

Spektral çizgi profilleri baskın genişleme mekanizması tarafından belirlenir. Lazerle oluşturulan plazmadan yayılan çizgiler için uygun genişleme mekanizmaları Doppler genişlemesi ve Stark genişlemesidir. Doppler genişlemesi homojen olmayan bir genişlemedir ve Gaussian fonksiyonu ile tanımlanır. Gaussian çizgi profilinde Doppler genişleme sonuçları Denklem (1.6) daki gibi;

$$I(\lambda) = \left(\frac{4 \ln 2}{\pi \Gamma^2} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left[\frac{-4 \ln 2 (\lambda - \lambda_0)^2}{\Gamma^2} \right] \quad (1.6)$$

şeklinde olacaktır. Burada, Γ spektral çizgi profilinin yarı maksimumdaki tam genişliğidir (FWHM) ve Denklem (1.7) deki gibi;

$$\Gamma = \left(\frac{8kT \ln 2}{Mc^2} \right)^{\frac{1}{2}} \sigma_0 \quad (1.7)$$

şeklinde olacaktır. Burada, M element kütlesi, σ_0 spektral geçişin merkez dalga sayısı, Doppler çizgi genişlemesi $\Delta\lambda_D$ Denklem (1.8) deki gibi;

$$\Delta\lambda_D = \left(\frac{8kT \ln 2}{M_a c^2} \right) \lambda_{ji0} \quad (1.8)$$

şeklinde olacaktır. Burada, M_a yayılan elemente ait atom kütlesi ve λ_{ji0} j enerji seviyesinden i enerji seviyesine geçişteki merkez dalgaboyudur. Yüklü parçacıklar ile çarpışmaların neden olduğu çarpışmalı genişleme Stark genişlemesine neden olmaktadır. Çizgi profili Lorentz fonksiyonu ile tanımlanmaktadır. Çok elektronlu elektronlar kalıcı çift kutup momentine sahip değildir, dış elektrik alan çift kutup moment oluşturmaktadır. Bu durumda yayınım frekansındaki değişim elektrik alan şiddetinin karesi ile orantılıdır. Bu etkiye kuadratik Stark etkisi denir. Buradaki yarı-statik genişleme küçük bir düzeltme ile tanımlanmaktadır. Nötr atomlar için çizgi genişliği Denklem (1.9) daki gibi;

$$\Delta\lambda_{Stark} = \left[1 + 1.75A \left(1 - \frac{3}{4} N_D^{-\frac{1}{3}} \right) \right] W_{FWHM} \left(\frac{n_e}{10^{16}} \right) \quad (1.9)$$

şeklinde olacaktır. Burada, $\Delta\lambda_{Stark}$ spektral çizginin yarı maksimumdaki genişliğidir, A boyutsuz bir katsayı ve N_D Debye küresindeki parçacık sayısıdır.

Denklem (1.9) daki çizgi genişlemesinin iyonik kısmı ihmal edildiğinde Denklem (1.10) daki gibi;

$$\Delta\lambda_{\text{Stark}} = W_{\text{FWHM}} \left(\frac{n_e}{10^{16}} \right) \quad (1.10)$$

şeklinde olacaktır. Doppler genişlemesi ve Stark genişlemesi üst üste bindirildiğinde oluşan çizgi şekli Voight profili olarak adlandırılmaktadır [67].

1.3.6.2. Plazma sıcaklığı

Sıcaklık ölçümü yapılırken; plazmanın LTE koşullarında ve ışın kaynağının optik ince olduğu, belirli bir zamansal ve uzaysal gözlem aralığında ölçüm alındığı kabul edilir. Isı elektronları tarafından ana iyonlaşma işleminin etki uyarması boyunca üretildiği optik ince olma hipotezi, LIBS plazma ortamlarında sağlanmaktadır [116].

Lazerle oluşturulan plazmanın uyarma sıcaklığı elemental bileşimi belirlemek için önemli bir parametredir. Plazmanın yayınım spektrumu kullanılarak elektron sıcaklığı, iki spektral çizgi şiddet oranı, çizgi süreklilik oranı, Boltzman dağılım ve Saha-Boltzman dağılımı gibi yöntemler kullanılarak belirlenmektedir. Elektron sıcaklığı Boltzman denklemi ile uyarma düzeyi ve Saha denklemi ile iyonlaşma dengesi dağılımlarını belirleyen önemli bir plazma parametresidir [117]. Plazma sıcaklığı aşağıdaki yöntemler ile belirlenmektedir;

a) Spektral çizgi şiddet oranı ile sıcaklık belirleme

Üst seviye enerjileri farkı yeteri kadar büyük olan aynı iyonlaşma düzeyine sahip bir elementin I_i ve I_j şiddetinde iki spektral çizgisine ait şiddet oranı elektron sıcaklığını belirlemede kullanılabilir. İki spektral çizginin şiddet oranı Denklem (1.11) daki gibi;

$$\frac{I_i}{I_j} = \frac{\lambda_j g_i A_i}{\lambda_i g_j A_j} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \quad (1.11)$$

şeklinde olacaktır. Denklem (1.11) ifadesinde sıcaklık çekildiğinde Denklem (1.12) daki gibi;

$$T = \frac{E_j - E_i}{k} \ln\left(\frac{I_j g_i A_i \lambda_j}{I_i g_j A_j \lambda_i}\right) \quad (1.12)$$

şeklinde olacaktır, burada A_i ve A_j geçiş olasılığıdır. İki çizgi şiddet oranı metodunun avantajı kaynağın etkin yol uzunluğu, toplam parçacık sayısı yoğunluğu, bölüşüm fonksiyonu, deteksiyon sisteminin mutlak şiddet kalibrasyonu ve mutlak geçiş olasılığı gibi parametrelere ihtiyaç duymamasıdır. Spektral çizgileri seçerken dalgaboyları tam olarak belirgin ve üst seviye enerji farklarının mümkün oldukça geniş olmasına dikkat etmek gerekmektedir.

b) Spektral çizgi süreklilik oranı

LTE koşullarında uyarma sıcaklığı elektron sıcaklığına eşit kabul edilir. Plazma sıcaklığı spektral çizginin sürekli çizgiye oranından Denklem (1.13) deki gibi;

$$\frac{\varepsilon_1(\lambda)}{\varepsilon_c} = C_r \frac{A_{21} g_2 \lambda_c^2}{Z_i \lambda_1 T_e} \times \frac{\exp\left[\frac{E_i - E_2 - \Delta E_i}{kT_e}\right]}{\left\{ \xi \left(1 - \exp\left[\frac{-hc}{\lambda k T_e}\right] \right) + G \left(\exp\left[\frac{-hc}{\lambda k T_e}\right] \right) \right\}} \quad (1.13)$$

şeklinde olacaktır [96]. Burada ε_c sürekli yayınım katsayısı, ε_1 spektral çizgi profilinin toplam yayınım katsayısıdır. Ardışık dalgaboyu konumlarında $\varepsilon_1 / \varepsilon_c$ oranı toplam çizgi şiddeti ve sürekli çizgi şiddeti oranından hesaplanabilir. Spektral çizginin λ_c ve λ_1 sırası ile sürekli ve merkez dalgaboyudur. G serbest-serbest geçiş Gaunt faktörü, ξ ise serbest-bağlı süreklilik düzeltme faktörüdür [118].

c) Boltzman dağılımına göre sıcaklık belirleme

Lazerle oluşturulan plazmaların sıcaklığını belirlemek için en çok tercih edilen yöntem tek bir elementin çizgi yayılımlarının ölçümünden uyarma sıcaklığının elde edilmesini sağlayan Boltzman dağılım fonksiyonudur. Bazı çalışmalarda Boltzman dağılım fonksiyonu ile sıcaklık belirleme yöntemi nötr elementlere uygulanırken bazı çalışmalarda ise iyon çizgilerine uygulanmıştır (yalnızca 1 defa iyonlaşmış atomlar örneğin; Cu II) [119]. LTE koşulundaki plazmanın optik ince olduğu da kabul edilirse plazma yayınımının tekrar soğurum etkisi göz ardı edilir. Optik ince olarak kabul edilen yerel termodinamik dengedeki plazmada plazma yayılımının tekrar soğurum etkisi ihmal edilir, uyarılan seviyenin nüfus (popülasyon) yoğunluğu bu elementin (1.15) Boltzman denklemi ile verilen nötr atom veya iyonunun toplam

$N(T)$ ile ilişkilidir [106]. LTE koşulları sağlandığında, plazma içindeki atom ve iyon yoğunluğu Boltzman dağılımı Denklem (1.14) deki gibi;

$$I = \frac{hc}{4\pi\lambda} N(T) \left(\frac{A_{ji} g_j}{U(T)} \right) \exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right) \quad (1.14)$$

şeklinde olacaktır. Burada λ , A_{ji} ve g_j sırası ile dalga boyu, geçiş olasılığı ve üst enerji seviyesinin istatistiksel ağırlığıdır. E_j uyarılmış seviyenin enerjisi, T sıcaklık (yerel termodinamik koşullarda (LTE) tüm sıcaklık değerleri $T_{\text{elektron}} \approx T_{\text{iyon}} \approx T_{\text{plazma}}$ eşit kabul edilir), k Boltzman sabiti, $U(T)$ bölüşüm fonksiyonu ve $N(T)$ atomların toplam elektron yoğunluğudur. Denklem (1.14) tekrar düzenlendiğinde Denklem (1.15) deki gibi;

$$\ln\left(\frac{I_{ji} \lambda_{ji}}{g_j A_{ji}}\right) = -\frac{E_j}{kT} + \ln\left(\frac{N(T)}{U(T)}\right) \quad (1.15)$$

şeklinde olacaktır. Denklem (1.15) dan gözlenen spektral çizgiler için $\ln(I_{ji} \lambda_{ji} / g_j A_{ji}) - E_j$ grafiği çizilerek elde edilen çizginin eğiminden $(-1/kT)$ sıcaklık değeri elde edilir. Boltzman fonksiyonu ile sıcaklık belirleme tekniği her bir analitik dalga boyunda şiddet kalibrasyonu gerektirmektedir. Boltzman dağılımı kullanıldığında, hatanın ana kaynağı aynı iyonlaşma düzeyindeki spektral çizgilerin üst seviye enerjilerindeki küçük farktır. Hesaplamanın kesinliği geniş bir veri tabanından spektral çizgilerin dikkatlice seçilmesini temel alır, belirlenen çizgilerdeki kesinlik için seçilen çizgiler dalga boyuna göre iyi çözülmüş olmalıdır [47].

d) Saha-Boltzman dağılımına göre sıcaklık belirleme

Aynı elemente ait ardışık iyonlaşma düzeyindeki spektral çizgilerin bağıl şiddetlerini kullanarak da plazma sıcaklığı hesaplanabilmektedir. Bu yöntem Boltzman plot yönteminde karşılaşılan spektral çizgilerin üst seviye enerjilerindeki küçük farkından dolayı oluşan hata kaynağının üstesinden gelmektedir. Bu yöntemde, iyonlaşma sıcaklığı bir elementin nötr atom ve iyonlarının yayınım çizgilerinden elde edilir. Optik ince plazma için aynı elementin ardışık iyonlaşmış çizgi şiddetlerinin oranları

iyonlaşma sıcaklığını belirlemek için kullanılabilir. Saha-Boltzman dağılımına göre elektron yoğunluğu Denklem (1.16) daki gibi;

$$\ln\left(\frac{I_{ij}^{II} A_{mn}^I g_m^I}{I_{mn}^I A_{ij}^{II} g_i^{II}}\right) = \ln\left(\frac{2(2\pi m_e kT)^{\frac{3}{2}}}{n_e h^3}\right) - \frac{(E_{iyon} - \Delta E_{iyon} + E_i^{II} - E_m^I)}{kT} \quad (1.16)$$

şeklinde olacaktır. Saha-Boltzman dağılım yöntemi, Boltzman dağılım fonksiyonu ile sıcaklık belirleme yönteminin aksine, mutlak şiddet kalibrasyonu gerektirmemektedir [28].

1.3.6.3. Elektron yoğunluğu

Elektron yoğunluğu ve sıcaklık gibi plazmayı tanımlayan parametreler lazer ışına şiddeti, dalgaboyu, atım süresi, hedef malzeme, atmosferik koşullar, uzay ve zaman şartlarına bağlıdır. LIBS yöntemi kullanılarak element analizi için lazerle oluşturulan plazmanın LTE şartlarını sağlaması ve optik ince olmalıdır. LTE koşulları sağlandığında elektron yoğunluğunun en düşük limiti McWhirter kriteri Denklem (1.17) deki gibi;

$$N_e \geq 1.4 \times 10^{14} \Delta E^3 T^{\frac{1}{2}} \quad (1.17)$$

şeklinde olacaktır [120, 121]. Burada, ΔE elementten elemente değişen en geniş enerji geçiştir. Plazmanın elektron yoğunluğunu (n_e) ölçmek için plazma spektroskopi metodunu temel alan spektral çizgilerin Stark genişlemesi (plazmanın LTE koşullarında olma koşulu aranmaz) ve Saha-Boltzman eşitliği en basit hesaplama yöntemleri olarak ele alınmaktadır [123]. Elektron yoğunluğu aşağıdaki yöntemler ile belirlenmektedir.

a) Elektron yoğunluğunun Stark genişlemesi ile hesaplanması

Plazmadaki yüklü parçacıkların çarpışmalarından kaynaklanan Stark genişlemesi ile elektron yoğunluğunun hesaplanması çok kullanılan bir yöntemdir.

Griem tarafından H_α çizgisi kullanılarak elektron yoğunluğu Denklem (1.18) deki gibi;

$$n_e(H_\alpha) = 8.02 \times 10^{12} \left(\frac{\Delta\lambda_{\frac{1}{2}}}{\alpha_{\frac{1}{2}}} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (1.18)$$

şeklinde olacaktır. Burada ne birim hacimdeki elektron yoğunluğu, $\Delta\lambda$ H_α (angstrom; Å) çizgisinin yarı maksimumdaki tam genişliğini ve $\alpha_{1/2}$ Stark profilinin yarı genişliğini ifade etmektedir [122]. Stark genişliği ile elektron yoğunluğunun fonksiyonel ilişkisi Denklem (1.19) daki gibi;

$$n_e = C(n_e, T) \Delta\lambda^{\frac{3}{2}} \quad (1.19)$$

şeklinde olacaktır. Denklem (1.20) deki $C(n_e, T)$ elektron yoğunluğu ve sıcaklığına bağlı olan bir katsayıdır, fakat elektron yoğunluğuna daha fazla bağlıdır. H_α çizgilerinin yarı maksimum genişliğini ölçmek için H_α çizgi profili, Lorentzian ve Gaussian fonksiyonlarının birleşimi olan Voight çizgi profil fonksiyonuna fit edilir. Bu sayede, elektron yoğunluğu ile doğrudan ilişkili olan Lorentzian katkısı kadar cihaz genişlemesinin ve Doppler genişlemesine neden olan Gaussian katkısı da hesaba katılmaktadır. Yapılan deneysel çalışmalarda, Lorentzian genişlemesinin Gaussian genişlemesinden 1 kat daha geniş olduğu gözlenmektedir [123].

b) Elektron yoğunluğunun Saha-Boltzmann eşitliği ile hesaplanması

Plazma LTE koşullarını sağlamaya yeteri kadar yakın olduğunda, elektron yoğunluğu aynı elementin farklı iyonlaşma durumlarındaki iki çizginin şiddet oranlarından elde edilebilir. Plazmadan yayılan atom ve iyon spektral çizgilerini kullanarak elektron yoğunluğu Saha-Boltzmann eşitliği ile belirlenir [66, 124]. Aynı elementin farklı i ve j iyonlaşma düzeyindeki toplam sayı yoğunluğu Denklem (1.20) deki gibi;

$$n_e \frac{n_i^{\text{II}}}{n_m^{\text{I}}} = \frac{2(2\pi m_e kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \frac{g_i^{\text{II}}}{g_m^{\text{I}}} e^{-\frac{E_{\text{iyon}} + E_i^{\text{II}} - E_m^{\text{I}}}{kT}} \quad (1.20)$$

şeklinde olacaktır. Burada, i bir defa iyonlaşmış, m ise nötr atomu temsil etmektedir. Bu eşitlik tekrar düzenlendiğinde ij enerji düzeyleri arasındaki geçişten sonra i enerji düzeyindeki popülasyon Denklem (1.21) deki gibi;

$$n_e = \frac{2(2\pi m_e kT)}{h^3} \frac{I_{mn}^I A_{ij} g_i^{II}}{I_{ij}^{II} A_{mn} g_m^I} e^{-\frac{E_{iyon} + E_i^{II} - E_m^I}{kT}} \quad (1.21)$$

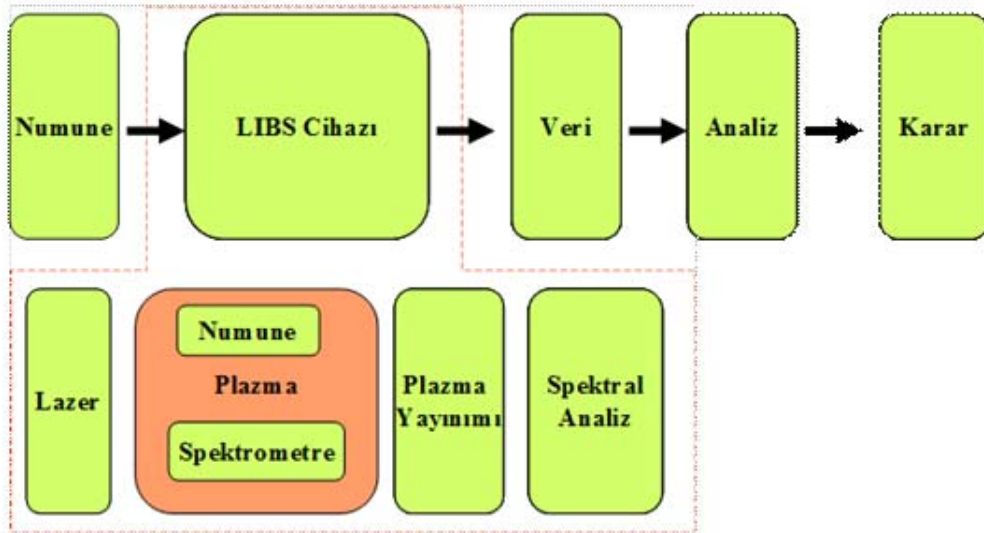
şeklinde olacaktır.

1.3.6.4. Optik kalınlık ve kendinden soğurma etkisi

Yüksek yoğunluklarda hassaslık kaybı soğurma etkisinden kaynaklanmaktadır. Soğurma taban durumu veya taban duumuna en yakın düşük seviyedeki geçişlerdeki yayılım çizgilerinde gözlenmektedir. Bunun sebebi, geçişlerin elementlere özgü ve nicel olması veya belirli dalgalı boylarında olması ve aynı elementten yayılan bir foton tarafından tekrar soğurulma olasılığının yüksek olmasıdır. Mikro-plazmadaki atomların yüksek yoğunluğu ve karakteristik olarak yüksek sıcaklıktan dolayı plazmanın dış katmanı taban durumunda bulunan soğuk atomlar tarafından doldurulacaktır. Plazmanın ana merkezi yüksek yoğunlukta uyarılmış atomları içermektedir. Bu atomların bozunarak taban düzeyine indiğinde, rezonan geçişinde yayılan fotonlarda yayılım çizgilerinin şiddetinde azalma gözlenecektir. Hedef numunedeki atomların yoğunluğu arttığında, dış tabakadaki soğuk atomların sayısı artar ve kendinden soğurma baskın hale gelmektedir [8]. Soğurma etkisi Stark parametrelerinin ölçümündeki en önemli hata kaynağıdır. Yüksek yoğunlukta atom ve iyonlardan dolayı lazerle oluşturulan plazmaların yüksek optik derinlikte olduğu, düşük yoğunluk değerlerinde ise hidrojen spektral çizgilerinin optik ince olduğu kabul edilir [28].

2. BAKİ-LIBS TASARIMI

LIBS tekniği aşamalarını gösteren yol haritasına ait şematik izim Şekil 2.1'de görülmektedir. LIBS tekniği ile analitik bir analiz gerçekleştirilmesi için numune hazırlığından başlayan birkaç aşamanın izlenmesi gerekmektedir. Diğer analitik tekniklere nispeten numune hazırlığı yok denecek kadar azdır, bazen sadece oksit tabakasını kaldırmak için kullanılan birkaç lazer atımından ibarettir. Sonraki aşama numunenin LIBS analizini, elde edilen verilerin analizini ve sonuçların değerlendirilmesi aşamasını kapsamaktadır.



Şekil 2.1. LIBS tekniği yol haritası

Bu bölümde, BAKİ-LIBS sisteminin ana bileşenlerinden olan yüksek çözünürlüklü çok kanallı spektrometre ve odaklama sistemine ait optik ve mekanik tasarımları, imal edilmesi ve LIBS sistemine adaptasyonu ile ilgili bilgiler verilecektir. BAKİ-LIBS yazılımı ile gerçekleştirilen, çok kanallı spektrometre kalibrasyon aşamaları ve veri bankasına eklenen saf elementlere ait spektrumlar gösterilecektir. sisteminin endüstriyel işleme sonrası (lazerle kaynak) analizine yönelik BAKİ-LIBS derinlik analizi sonuçları sunulacaktır.

2.1. LIBS Sistem Tasarımları

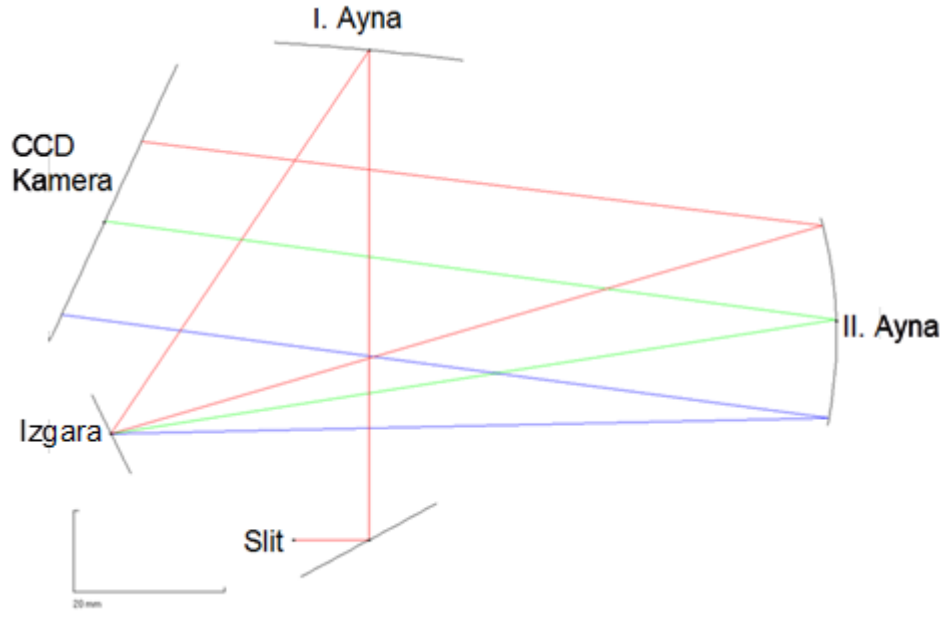
LIBS tekniği ile malzeme analizi yapılması için ana bileşen olarak enerji kaynağı olarak ns veya daha kısa atımlı bir lazer, odaklama/toplama optikleri ve yüksek çözünürlüklü deteksiyon sistemi kullanılmaktadır. Spektrometre ve kamera deteksiyon sistemini oluşturmaktadır [126]. Tekrarlanabilir ölçümler alınması için LIBS sistemindeki numune yeri sabit hale getirilmelidir. LIBS sisteminin sabit hale getirilmesi ve çevresel etkilerin en aza indirilmesi için numune kapları kullanılabilir. LIBS sistemlerinde cihazların senkronizasyonu ve istenilen zamanda ışınların analiz edilmesi için sinyal geciktirme üretici (delay generator) kullanılmaktadır.

2.1.1. UV-VIS-NIR spektrometre optik tasarımı

Çapraz Czerny-Turner tasarımına uygun olarak Optikwerks optik tasarım programında tasarladığımız 200-1100 nm dalgaboyu aralığında ölçüm alabilen 7 kanaldan oluşacak spektrometrenin her bir kanalı yaklaşık 130 nm lik dalgaboyu bölgesini kapsamaktadır. Optikwerks programı kullanılarak, en uygun Czerny-Turner dizilimini bulmak için; optik elemanların birbirine göre bağıl açıları, ışığı kırmakta kullanılacak ızgaranın tipi, slit (çok ince yarık) genişliği, aynaların odak uzunluğu ve çapları gibi optik elementlerin seçimi yapıldı. Optikwerks programında tasarlanıp çizimleri gerçekleştirilen çok kanallı spektrometre sisteminin tek kanalına ait simetrik çapraz Czerny-Turner tasarımının şematik çizimi Şekil 2.2’de görülmektedir. Kullanılacak optiklerin özellikleri ticari olarak satılan ayna, ızgara ve detektör elementleri dikkate alınarak belirlenmiştir. Izgara yüzeyine gelen ışının kırınımı Denklem (2.1) deki gibi;

$$n\lambda = d(\sin a \pm \sin b) \quad (2.1)$$

şeklinde olacaktır. Burada n kırınım derecesi, λ dalga boyu, d ızgaranın yiv (çizgi) yoğunluğu, a gelen ışının, b ise kırılan ışının ızgara normali ile yaptığı açıdır. Izgaradaki çizgiler arası uzaklık, ızgaranın yivleri arasındaki mesafedir ve (2.1) denklemindeki ifadeden elde edilen d çizgi/mm olarak ifade edilmiştir, ızgaranın çizgileri arası mesafe $1/d$ ile ifade edilir. Yansıtma ızgara spektrometresinde gelen fotonlar ızgara yüzeyine birkaç derecelik küçük açılarla gelirler [41].



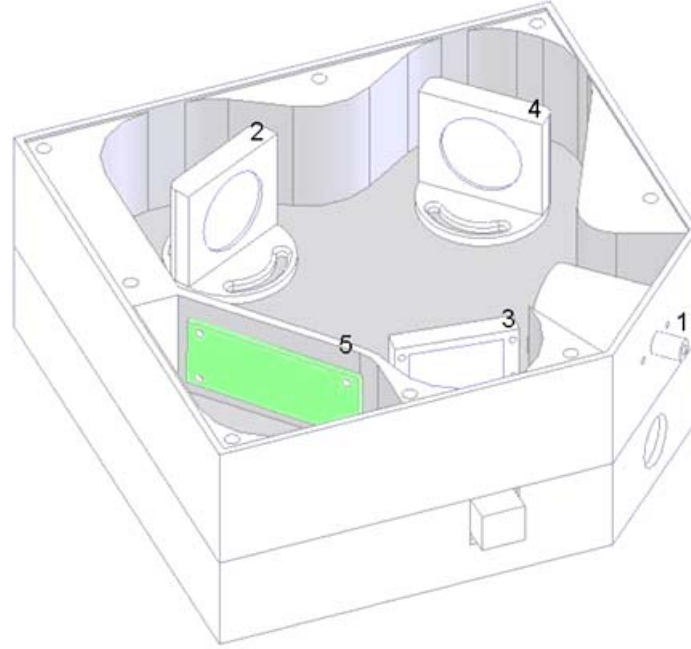
Şekil 2.2. Optikwerks programı ile tasarlanan çapraz Czerny-Turner dizilimi

Spektral analiz sisteminin ana bölümünü oluşturan çok kanallı spektrometrede kullanılacak ayna, ızgara ve CCD kameraların özellikleri Optikwerks tasarım programı ile belirlenmiştir. Proje kapsamında hedeflenen <1 nm optik çözünürlüğe ulaşabilmek için yapılan hesaplamalara göre 1200 çizgi/mm iz yoğunluğuna sahip ızgara kullanımı uygundur. Çözünürlüğü belirleyen diğer bir parametre olan yarık genişliğinin daralması spektrometreye gelen ışık miktarını da azalttığı için 50, 75 ve 100 μm genişliğinde farklı slitler seçilmiştir.

2.1.2. Spektrometre mekanik tasarım

Optikwerks yazılımından elde edilen bilgilere göre UV-VIS-NIR spektral bölgesi için sistemin mekanik aksamı sistemde kullanılacak optik aksamı sabitlemek için kullanılacak tutacakların 3B modellemesi Solidworks programında tasarlanmış, program çıktısı olarak elde edilen tek kanala ait 3B model çizimleri Şekil 2.3'de görülmektedir. Çok kanallı spektrometre sisteminin daha kompakt yapıda olabilmesi için optik tasarım dizaynı çapraz Czerny-Turner tasarımı olarak modifiye edilmiştir. Işının izlediği yolun arttırıldığı simetrik çapraz Czerny-Turner tasarımı aynı boyutlardaki Czerny-turner tasarımına göre daha iyi çözünürlük ve daha iyi spektral yanıt imkanı sunmaktadır. Spektrometrenin bir kanalına ait tasarım, optikwerks

optik yol verileri ve deneysel prototip tasarımı dikkate alınarak Solidworks programında çizilmiştir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Çapraz Czerny-Turner mekanik tasarımı

Cihaz parçaları:

1) SMA Bağlantısı ve sabit giriş slit yeri: Fiber kablo ile taşınan ışığın giriş slitine hassas taşınabilmesi ve fiber kablonun giriş slitine doğru yerleştirilmesinde kullanılır. Fiberin doğru takılmasını garanti altına alır. Sabit giriş sliti ise giriş sliti genişliği Denklem (1.1)'de belirtilen difraksiyon sınırının altına düşmemek şartı ile istenen çözünürlüğe ve analiz edilecek ışın kaynağının parlaklığına göre değiştirilir. Ticari olarak satılan slit genişliği $5 \mu\text{m}$ 'den başlar farklı genişliklerde üretilebilir, ancak $200 \mu\text{m}$ 'den büyük genişlikte slit kullanımı çözünürlükte ciddi kayıplara neden olmaktadır. En küçük genişliğe sahip slitin en iyi optik çözünürlüğü sağlayacağına dikkat edilmelidir. Slit kullanılmayan sistemlerde, giriş açıklığı yerine fiber kablonun giriş boyutu belirler.

2) Işığı paralel hale getiren ayna: Paralleleleştirici ayna sayı açıklığı ($f/\#$) kullanılacak fiber optiğin sayı açıklığına uygun seçilmelidir. Bu aynadan yansıyan ışık paralel bir ışın halinde ızgaraya ulaşır, istenilen dalgaboyu aralığına göre kullanılacak ayna malzemesinin UV soğurucu olması yada olmamasına dikkat edilmelidir. Yalnızca, VIS-NIR bölgede yüksek yansıtma ihtiyacımız varsa alüminyum kaplamalı ayna

yerine UV soğuran aynalar tercih edilmelidir, bu sayede istenilen bölgede spektrometrenin hassaslığı artacaktır. Floresans ölçümü yapılmak isteniyorsa mutlaka UV ışığı soğuran aynaların tercih edilmesi uygun olur.

3) Izgara: Kullanılan ızgara istenilen dalgaboyundan başlayacak şekilde yerleştirilmeli ve mekaniksel sebeplerle kaymaması için yerine sabitlenmelidir. Spektrometrede kullanılacak ızgara seçimi seçilen dalgaboyu aralığı ve istenilen spektral çözünürlüğe uygun belirlenmelidir. En önemli ızgara faktörleri spektral çözünürlüğü belirlemekte kullanılan çizgi yoğunluğu, ölçüm alınabilecek dalgaboyu aralığını belirleyen spektral aralık ve en verimi olduğu aralığı belirleyen Blaze açısıdır.

Izgaranın çizgi yoğunluğu (mm^{-1}); ızgaranın dispersiyonunu belirlerken, çizginin açısı spektrumun en verimli bölgesini belirlemektedir. Izgaradaki çizgi yoğunluğunu arttırarak daha iyi optik çözünürlük elde etmek mümkündür, fakat daha yoğun çizgi spektral aralığı daraltmaktadır.

Spektral aralık; lineer dizi boyunca ızgaranın dispersiyonudur. Bant genişliği olarak da ifade edilen spektral aralık çizgi yoğunluğunun fonksiyonudur ve değiştirilemez. Spektrometre için bir başlangıç dalgaboyu seçildiğinde dalgaboyu aralığını belirlemek için başlangıç dalgaboyuna spektral aralık eklenmelidir.

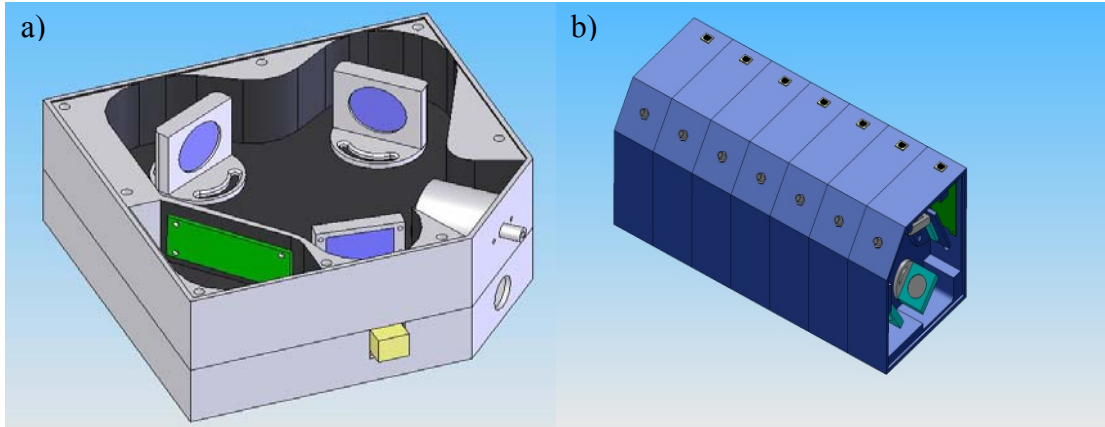
Blaze dalgaboyu; mekanik yolla yapılan ızgaralar için verimlilik eğrisindeki pik dalgaboyu iken, holografik ızgaralarda en verimli dalgaboyu aralığıdır.

4) Odaklayıcı ayna: Bu ayna detektör düzlemi üstüne birinci derece spektrumu odaklar.

5) Taşınabilir spektrometrelerde detektör olarak CCD diziler kullanılmaktadır. CCD dizi üstünde kullanılan piksel sayısı 2400, 3648 veya daha fazla olarak değişmektedir, CCD dizi üstünde kullanılan piksel yalnızca sayısı değil aynı zamanda piksel boyutu da çözünürlükte önemli bir parametredir. CCD dizi üstüne düşen ışık ne kadar çok piksel üstüne düşüyorsa spektral çözünürlük o derece artmakta, birbirine yakın iki dalgaboyu o derece iyi belirlenebilmektedir. Izgaranın malzemesi değiştirilerek, örneğin BK7 yerine kuartz malzeme seçilerek 200-340 nm

dalgaboyu aralığı iyileştirilebilir, böylece UV bölgesindeki spektrum çizgileri belirlenerek malzemenin içeriği konusunda daha net bilgi sahibi olunmaktadır.

Solidworks katı tasarım programında çizilmiş çapraz Czerny-Turner tek kanal ve çok kanallı spektrometre tasarımları Şekil 2.4 a) ve Şekil 2.4 b)'de görülmektedir.



Şekil 2.4. a) Çapraz Czerny-Turner tasarımı tek kanal spektrometre solidworks tasarımı, b) Çapraz Czerny-Turner tasarımı çok kanallı spektrometre solidworks tasarımı

Spektrometre kanallarına fiber optik kablo ile iletilen ve SMA bağlantı ile slitten geçirilen ışık 100 mm odak uzunluğuna sahip içbükey ayna ile paralel hale getirilmiş ve ızgara üstüne odaklanmıştır. UV-VIS-NIR bölgesini kapsayan çok kanallı spektrometrenin farklı bölgeleri kaydetmeye yönelik tasarlanan kanallarında 1200 çizgi/mm iz yoğunluğuna sahip farklı blaze açılarında ızgaralar kullanılmıştır. Izgaradan dalgaboylarına göre farklı açılarda yansıyan ışınlar da 100 mm odaklı ayna ile CCD kamera üstüne düşürülmüştür. CCD kamera piksellerinden alınan elektrik sinyalleri kamera devresi kullanılarak bilgisayarda spektrum olarak görüntülenir.

Mekanik aksamın dış kabı, sürücü kartın USB bağlantı noktasının dış tetikleme süresince sinyal aktarımı sağlaması ve bu sinyal aktarımının kısa devre yaratma ihtimali nedeni ile polimer bazlı yalıtkan malzemelerden üretilmiştir. Kabin içinde yer alan ve optik aksamın sabitlenmesinde kullanılan mekanik parçalar hassas işlenebilirlik özeliği ve sertlik özeliği nedeniyle 5000 serisi alüminyum malzemeler kullanılarak üretilmiştir. Sistemin mekanik aksamının oluşturulmasında kullanılan parçalar Şekil 2.5'de görülmektedir.



Şekil 2.5. Sistemin mekanik aksamın oluşturulmasında kullanılan parçalar; yarık, ayna, CCD, ızgara tutacağı ve ana gövde

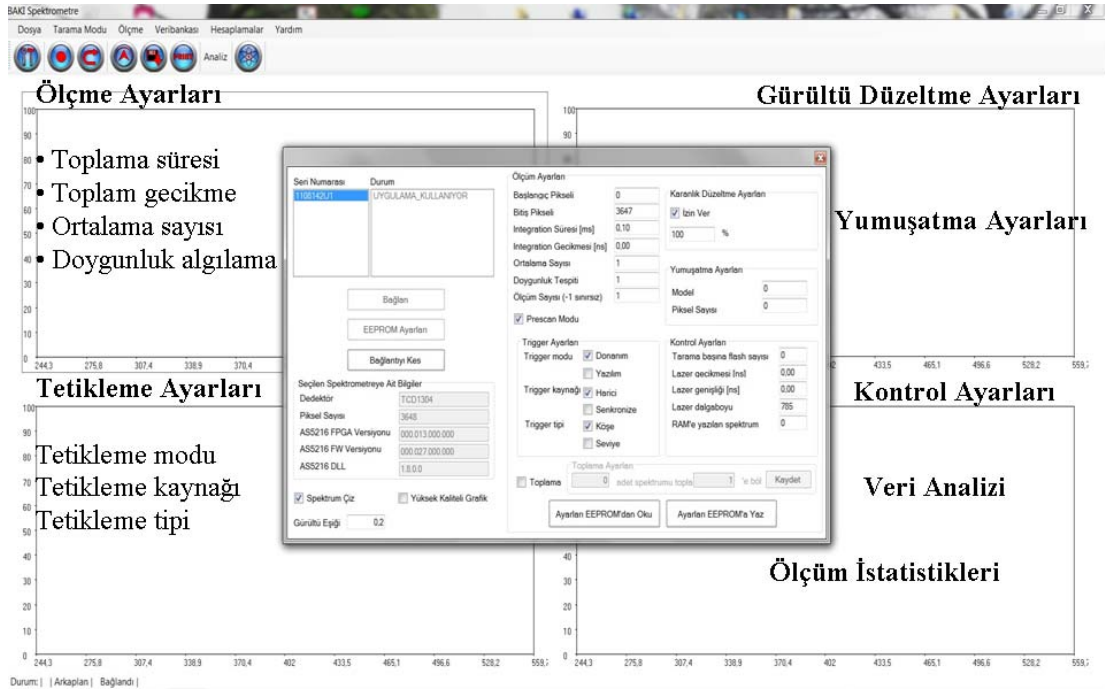
Yüksek çözünürlüklü çok kanallı spektrometre sisteminin UV-VIS-NIR dalgaboyu aralığında ölçüm alan ve çapraz Czerny-Turner tasarımındaki spektrometre kanallarının birleşiminden oluşan bölümü Şekil 2.6'da görülmektedir.



Şekil 2.6. BAKİ çok kanallı spektrometre sistemi

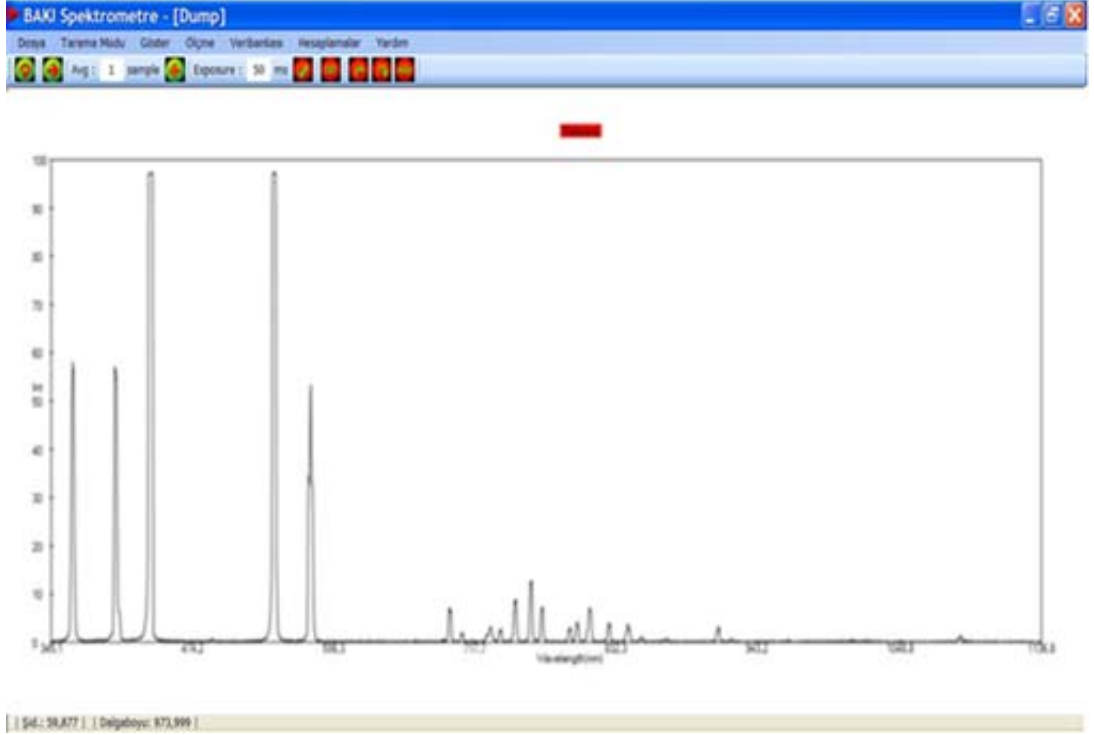
2.1.3. BAKİ-LIBS yazılımı

Tek kanal ve çok kanallı spektrometrede kullanılabilen spektrometre yazılımı C++ programında yazılmış ve Windows 98/Me/2000/XP/Vista/Windows7 işletim sistemleri ile uyumlu çalışabilmektedir. BAKİ spektrometre yazılımı ile herhangi bir ışık kaynağından yayılan çizgi spektrumları kaydedilebilmektedir. BAKİ spektrometre yazılımı arayüzü ve spektrometre ayar menüleri Şekil 2.7’de görülmektedir.



Şekil 2.7. BAKİ spektrometre yazılım menüleri

Yazılımda, sürekli tarama modu ve ortalama ile tarama seçeneği bulunmaktadır. İç tetikleme (internal trigger) modu seçildiğinde toplama zamanı (exposure time) ayarı yapılabilir. LIBS sistemi ile senkronizasyonu sağlayan dış tetikleme (external trigger) modu da spektrometre yazılımında bulunmaktadır. Önceden kaydedilmiş verileri görüntülemek için kullanılan aç butonu, alınan spektrumların kaydedilmesine olanağı sunan kaydet butonu ve çıktı alma imkanı bulunmaktadır. Lazerle malzeme analizi spektrumunun görüldüğü BAKİ spektrometre yazılımı Şekil 2.8’de görülmekte ve yazılımda bulunan önemli butonlara ait açıklamalar aşağıda verilmiştir.



Şekil 2.8. BAKİ spektrometre yazılımı arayüzü

Gerçekleştirilen yazılım dosya, tarama modu, göster, ölçme, veribankası, hesaplamalar ve yardım menülerini içermektedir. Ayrıca ana menüde sürekli tarama, ortalama ile tarama, kameranın ışık toplama süresinin değişimi ve tetikleme modunun kontrol edildiği menüler bulunmaktadır.

Sürekli tarama modu; her bir toplama zamanında yakaladığı spektrumu canlı olarak gösterir, tek tarama; bir toplama zamanına denk gelen spektrumu tek seferde gösterir.

Ortalama ile tarama; verilen numune alma sayısı kadar ölçüm alıp, ortalama spektrumu verir.

Toplama zamanı; iç tetikleme modunda aktif olarak kullanılır, ışın kaynağındaki spektrumundaki piklerin şiddetini arttırmaktadır. Dış tetikleme (external trigger modunda) toplama zamanını ayarlamak için kameranın kontrol kart API (Application Programming Interface)'si izin vermemektedir.

Dış tetikleme butonu; bir kez basıldığında yeşile döner ve dış tetikleme moduna geçer, ikinci kez basıldığında rengi siyaha döner ve iç tetikleme (internal trigger) moduna geçer.

Aç butonu; önceden kaydedilmiş .jpg formatındaki spektrum resmini açmak için kullanılır

Kaydet butonu; alınan spektrumu .jpg formatında resim dosyası olarak kaydeder.

Yazdırma butonu; spektrumun çıktısını almakta kullanılır.

Sürekli tarama modunda çalışırken, diğer tüm butonlar pasif duruma geçmektedir, alınan son spektrumu ekranda dondurduktan sonra (sürekli tarama butonuna ikinci kez basarak) butonlar tekrar aktif duruma geçmektedir.

Dosya; aç kaydet,temizle,baskı, ön izleme, yazdır, veri al (spektrumu dalgaboyu-şiddet formatında text dosyasına yazılması) ve çıkış sağlar.

Tarama modu menüsü; gerçek zamanlı, tek tarama ve ortalama ile tarama komutları bulunmaktadır.

Göster menüsünde; şiddet, dalgaboyu ve iyon seçenekleri (işaretlendiğinde, spektrumun sol alt köşesinde olası elementleri kursorün bulunduğu dalgaboyuna göre veri bankasından süzerek göstermektedir) bulunmaktadır.

Ölçme menüsünde; yansıma, soğurma, geçirim komutları bulunmaktadır. LIBS element analizi için ayrı bir analiz programı hazırlanmıştır.

Veri bankası komutları içinde; veri tabanı üzerinde ekleme veya silme yapılmaktadır.

Hesaplamalarım menüsünde; birim dönüşümleri yapılabilir.

Yardım menüsünde; hakkında ve dil seçenekleri (Türkçe, İngilizce) bulunmaktadır.

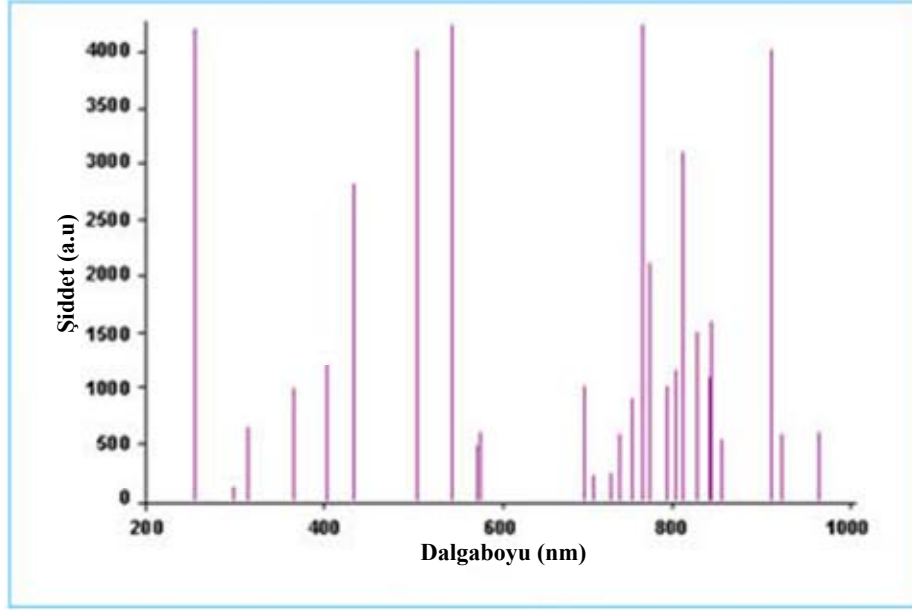
Analiz süresince toplanan spektrumları video olarak kaydedip, LIBS analiz modülünde bu videoyu framelemine ayırıp istenilen spektrum bağımsız olarak kaydedilebilmektedir. LIBS analiz modülündeki element belirleyebilme hassasiyetini arttırabilmek ve ondalık kısımda sıralama problemini ortadan kaldırmak amacı ile dalgaboyu skalası nanometre (nm) biriminden angstrom (Å) birimine dönüştürme seçeneği eklenmiştir. Farklı spektrumları, farklı renklerde ve üst üste çizebilme yeteneği LIBS analiz modülüne eklenmiştir. Spektral çizgileri ayrıntılı olarak incelemek amacı ile zoom işlevinde iyileştirmeler gerçekleştirildi. Ayrıca, dış

tetikleme modunda belirtilen sayıda spektrum toplanıp sonucun tek bir spektrum olarak gösterilmesi sağlanmış, böylece S/N oranında iyileştirme gerçekleşmiştir.

Yazılımda iki temel modül bulunmaktadır. Bunlar ölçüm ve analiz modülleridir. Ölçüm modülü spektrometreler ile bağlantı kurulduğu andan itibaren aktif hale gelmektedir. Spektrometrelere gelen veriler burada işlenerek ekranda spektrum grafikleri olarak çizilmektedir. (X Eksen – Şiddet (arbitrary) / Y Eksen – Dalgaboyu (nm)). Çizilen spektrum üzerinde yaklaştır (zoom-in) ve uzaklaştır (zoom-out) işlemleri yapılabilmektedir. Bu da yüksek çözünürlüklü spektrumun daha detaylı incelenebilmesini sağlamaktadır.

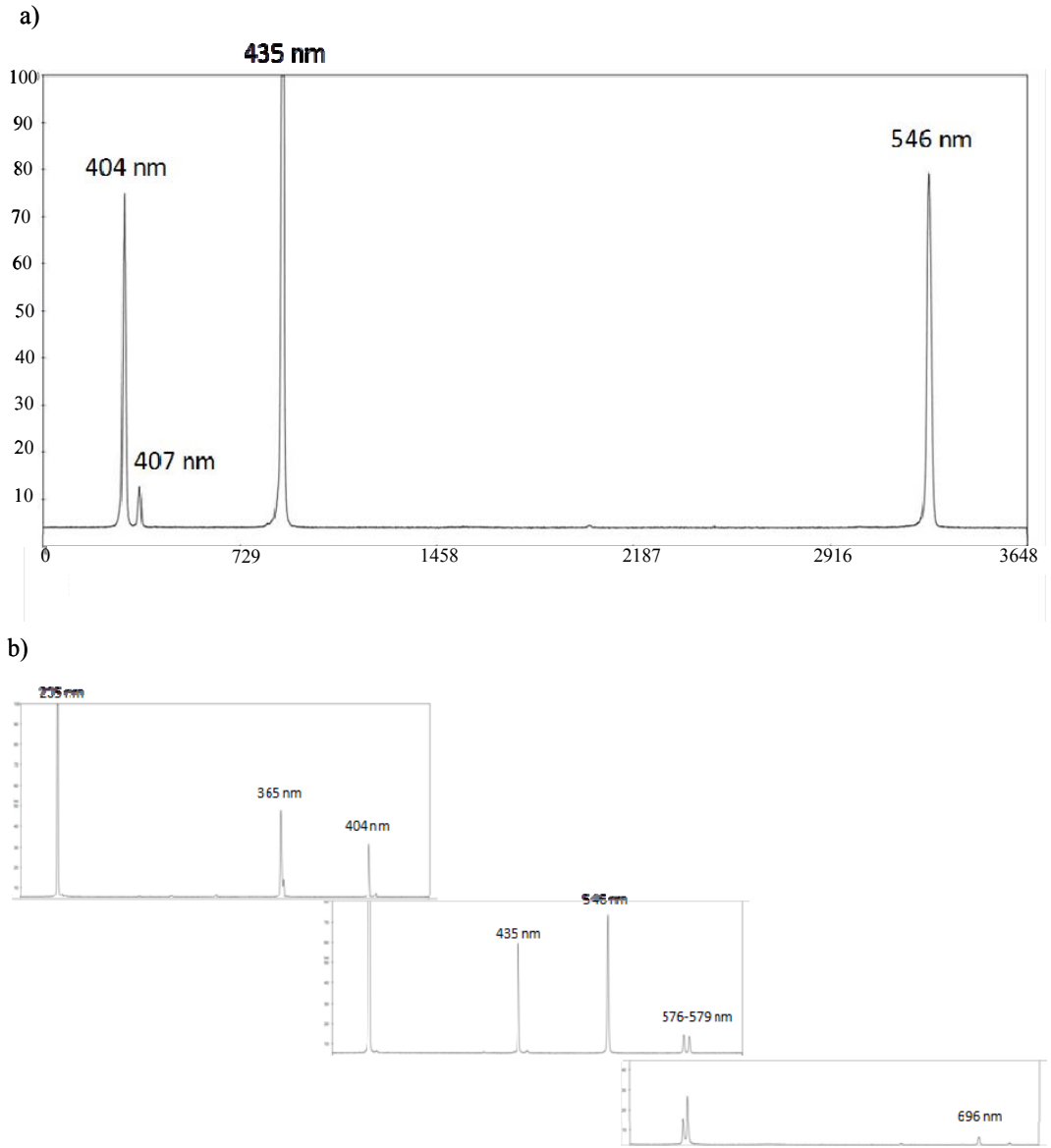
Analiz modülünde ise, ölçüm modülünde kaydedilen spektrumların (dalga boyu – şiddet formatında), incelenmesi gerçekleştirilmektedir. Bu inceleme elementel bazda olup; spektrum üzerinde seçilen pikin hangi element(ler)e ait olabileceği veritabanından çekilerek gösterilmektedir. Ayrıca yine analiz modülünde, spektrumda havadan ya da diğer dış etkenlerden gelebilecek elementlerin çizgilerine rastlandığında bu elementlerin veritabanındaki tüm çizgileri spektrumun üzerinde çizilerek kolayca ayırt edilebilmesi sağlanmaktadır. Kaydedilen spektrumda analiz işlemi gerçekleştirirken, işaretlenen pikin alt ve üst değerlerinin daha hassas belirlenebilmesi için veri bankasındaki dalga boyu değerleri Angstrom cinsinden sisteme girilmiştir. Bu sayede elde edilen spektrum çizgilerini daha hassas olarak belirleme imkanı kazanılmıştır.

Spektrometrenin dalga boyu kalibrasyon işlemi Ocean Optics firmasına ait HG1 Cıva-Argon kalibrasyon lambası kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kalibrasyon lambasına ait yayılım çizgileri Şekil 2.9’da görülmektedir. Dalga boyu <600 nm olan çizgiler Hg spektral çizgilerini, dalga boyu >600 nm olan çizgiler ise Ar spektral çizgilerinin olduğu spektral bölgedir. Burada gösterilen spektral çizgi şiddetlerinin genlikleri belirgin olabilmesi için abartılı bir şekilde artırıldığı Ocean Optics firması tarafından ifade edilmektedir [127].



Şekil 2.9. BAKİ spektrometre kalibrasyon işlemine kullanılan Ocean Optics Civa-Argon kalibrasyon lambasının yayılım çizgileri [127]

Spektrometredeki dalgaboyu kalibrasyon işlemi, spektrometre yazılımındaki spektral pencerede kaydedilen spektrumdaki çizgilerin x ekseninde kameranın piksel değerlerine karşılık gelen değerlerin kalibrasyon lambasındaki bilinen dalgaboyu değerleri ile eşleştirilerek bir fonksiyon elde edilip, fonksiyonun çalışılan tüm piksellere uygulanması ile piksel değerleri çalışılan dalgaboyu aralığında dalgaboyu (nm) birimine dönüştürülmesi ile uygulanır [128]. Kaydedilen spektrum üstünde matematiksel işleme yapılmış ve ilgili fonksiyonlar hazırlanan Türkçe yazılıma eklenmiştir.



Şekil 2.10. a) 1200 line/mm iz yoğunluğuna sahip ızgara kullanılarak kalibrasyon işlemi için önce yatay eksenin piksel olduğu durumda civa-argon lambasının yayılım çizgileri, b) seri halde bağlanmış spektrometre dizilimi

Şekil 2.10 a)'da 1200 çizgi/mm iz yoğunluğuna sahip ızgara ile oluşturulan kalibre edilmemiş bir spektrometreden elde edilen spektrum görülmektedir. Çok kanallı spektrometrenin seri olarak bağlanmaktadır, seri bağlama işleminin kalibrasyonu aşamasında ikinci ve üçüncü kameralara geçişlerde pikseller arasında herhangi bir kayıp olmaması için kalibrasyon lambasına ait yayılım çizgileri kameraların başlangıç ve bitiş piksellerinde çakıştırılmıştır. Kalibrasyon işlemi sırasında çakışan kısımlar, yazılımda piksel çıkarma işlemi yapılarak elenmiştir. Şekil 2.10 b)'deki gibi elde edilen spektrumlarından origin programı kullanılarak oluşturulan fonksiyonlar her

bir spektrometre için elde edilerek başlangıç ve bitiş pikselleri dikkatte alınarak tek bir yazılımda birleştirilmiştir.

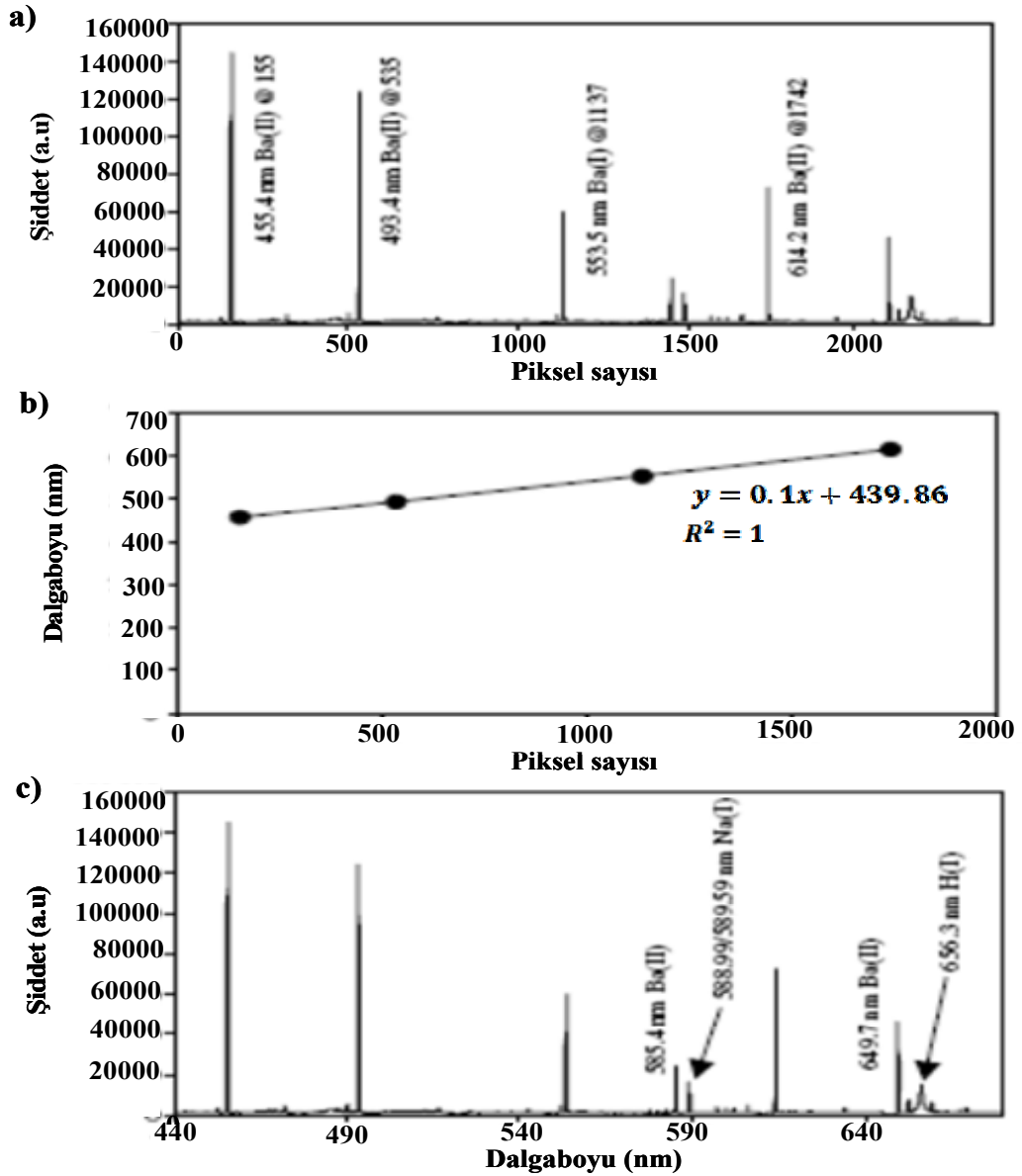
2.1.3.1. Spektrometre kalibrasyonu

Belirli bir element ile yayınım çizgisini ilişkilendirmek için spektrometre ile kaydedilen spektrum kesin ve hassas olarak bilinmelidir. Kalibrasyon ölçümlerini hassas olarak yapabilmek için standarizasyonu çok iyi olan en uygun elementler seçilmektedir. Spektrometrenin dalgaboyu kalibrasyonu referans olarak alınan bir standart kalibrasyon elemanın bilinen dalgaboylarına göre tasarımın sabitlenmesi ile gerçekleştirilir. Bunun için tek dalgaboylarına sahip lazerler kullanılabildiği gibi, özellikle spektrograf ve polikromatörlerde referans çizgilerinin çoklu çizgiden oluşmasına dikkat edilmektedir. Bu amaçla, referans almak için kalibrasyon lambaları kullanılmaktadır (Hg-Ar lambası, kripton lambası vb.).

Tek kanallı yüksek çözünürlüklü spektrometrelerde dalgaboyu aralığı azalmaktadır, sağlıklı bir kalibrasyon yapabilmek için dar bölgede daha fazla spektrum çizgisine ihtiyaç duyulmaktadır. Civa-Argon lambasına ilave olarak demir katot lambası, ksenon, neon ve kripton gibi farklı bölgelerde spektrum çizgisi olan çubuk tipi kalibrasyon lambaları da kullanılmaktadır. Kalibrasyon için kaydedilen spektrumun ideal olarak başta ve sonda yer alan en az 2 spektral çizgi kullanılmaktadır. Kalibrasyon işlemi için yalnızca 2 çizgi kullanılmışsa spektral dalgaboyu aralığı boyunca spektral dağılımın lineer kaldığı farzedilir, bu nedenle dalgaboyunun basit bir lineer enterpolasyonu odak düzlemindeki konuma veya spektrometredeki dalgaboyu dağılımına göre uygun duruma getirme işlemi (fit) yapılır. Lineer enterpolasyon işlemi dizi detektör genişlikleri için uygun olmasın rağmen daha geniş dalgaboyu aralıkları için olan çözüm odak düzlemi boyunca farklı konumlarda çizgilerin belirlenmesidir. Böylece nonlinear dispersiyonda polynomial fit işlemi yapılarak düzeltilmiş olur, kalibrasyon işleminde kullanılan çizgi sayısı arttıkça kalibrasyondaki hata payı azalır ve gerçek değere o derece yaklaşılır.

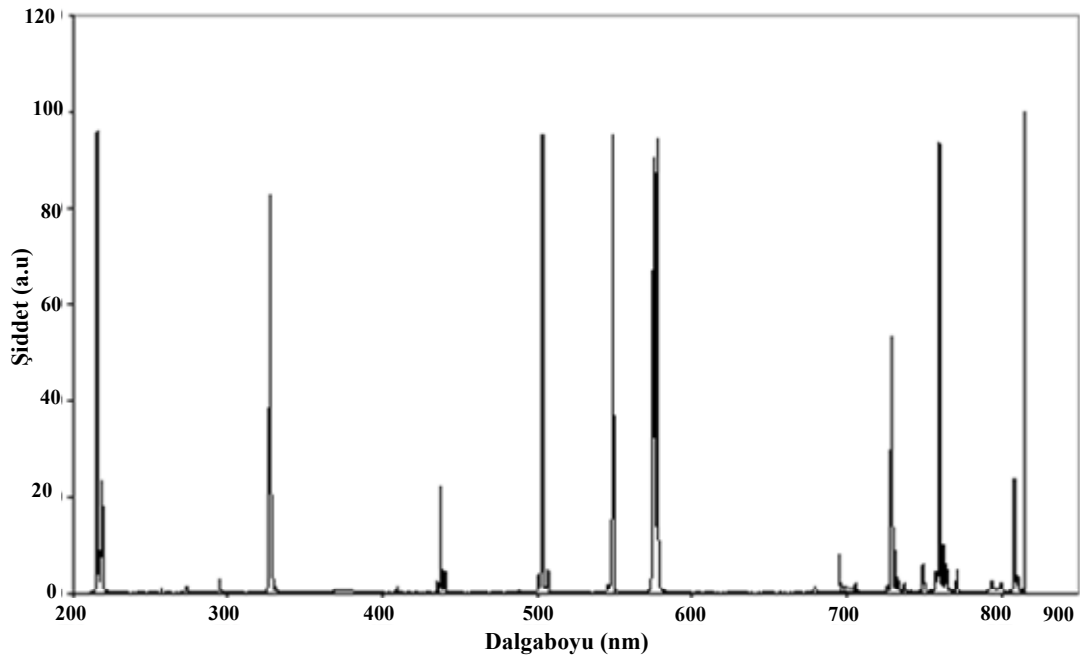
Tasarlanan spektrometrenin ölçüm almak için seçilen bazı dalgaboyu aralıklarına uygun yeterli sayıda çizgisi olan kalibrasyon lambası bulunamayabilir, böyle durumlarda dalgaboyu kalibrasyonu yapmak için bazı elementlerin standartları için oluşturulmuş özel filtreler kullanılır. Baryum elementinin 440-640 nm dalgaboyu

aralığındaki şiddetli 4 spektral çizgisi kullanılarak yapılan dalgaboyu kalibrasyonu işleminde gerçekleşen aşamalar sırası ile Şekil 2.11’de görülmektedir. Öncelikle 440-640 nm dalgaboyu aralığındaki Ba spektral çizgileri spektrum sinyalinin piksel sayısına göre değişimini gösteren spektrum üzerinde işaretlenmiştir, daha sonra dalgaboyları bilinen çizgilerin piksel sayıları belirlenerek lineer doğru denklemi elde edilmiştir. Böylece spektrumda dalgaboyları bilinmeyen çizgilerin dalgaboyları belirlenmiş ve hangi elemente ait çizgiler olduğu tespit edilir.



Şekil 2.11. Spektral çizgilerin kalibrasyon aşamaları: a) spektral çizgilerin piksel sayısına göre değişimi, b) Ba çizgilerinin piksel sayısına göre dalgaboyu değişimi gösteren lineer fonksiyonun grafiği, c) kalibrasyonu yapılmış LIBS spektrumu

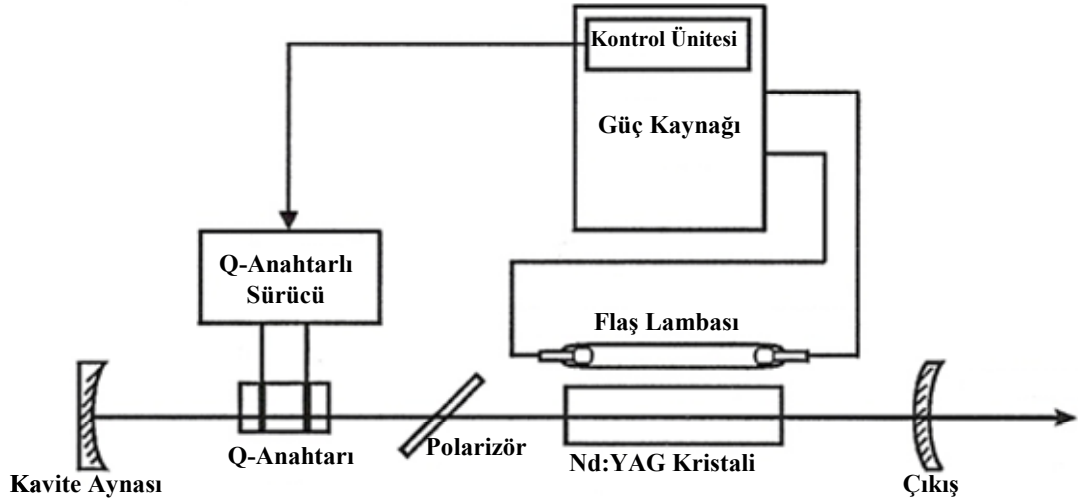
LIBS spektrumundaki spektral çizgilerin dalgaboyu kalibrasyonu aşamaları Şekil 2.11'de görülmektedir. Şekil 2.11 a) spektral çizgilerin piksek sayısına göre değişimini gösteren spektrumdur, spektrumda baryum elementine ait olduğu bilinen spektral çizgiler işaretlenmiştir. Şekil 2.11 b)'de spektrumda belirlenen 4 Ba çizgisine göre $y = mx+n$ lineer grafik görülmektedir, burada y dalgaboyu ve x detektördeki piksel numarasını ifade eder. Şekil 2.11 c) kalibrasyon işlemi kullanılarak bilinmeyen diğer çizgilerin de dalgaboylarının belirlendiği ve sonuç olarak elde edilmiş kalibrasyonlu LIBS spektrumunu göstermektedir [8].



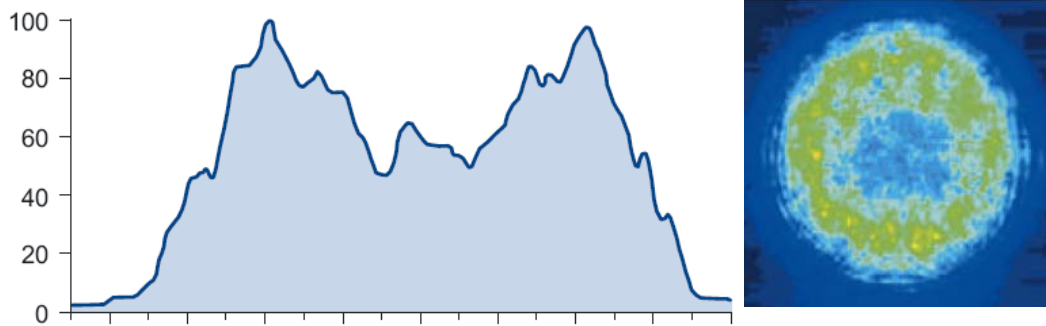
Şekil 2.12. Kalibre edilmiş BAKI çok kanallı spektrometrenin Hg-Ar lambası spektrumu

2.1.4. LIBS sisteminde kullanılan lazerin özellikleri

BAKİ-LIBS sisteminde uyarıcı kaynak olarak kullanılan EKSPLA NL301HT model Nd:YAG lazer su soğutmalıdır, Şekil 2.13'de kullanılan lazerin optik ve elektrik şemasını göstermektedir. Nd:YAG kristalini uyarmak için sistemde flaş lambası kullanılmıştır. Q-anahtarlamalı Nd:YAG lazerin atım süresi 4.4 ns ve tekrarlama oranı maksimum 20 Hz'de çalışmaktadır. Lazerin ışın profili fotoğrafı ve grafiği Şekil 2.14'de görülmektedir. Temel dalgaboyundaki (1064 nm) maksimum enerjisi 420 mJ, ikinci harmonik (532 nm) 190 mJ ve üçüncü harmoniği (355 nm) 125 mJ olarak ölçüldü. Enerji stabilitesi (standart sapması) sırası ile %0.5, %1.0 ve %2.5 olarak hesaplandı.



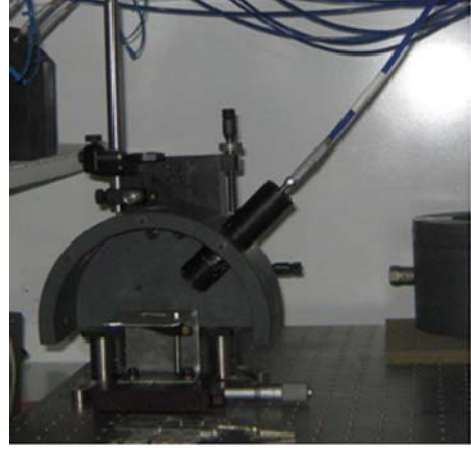
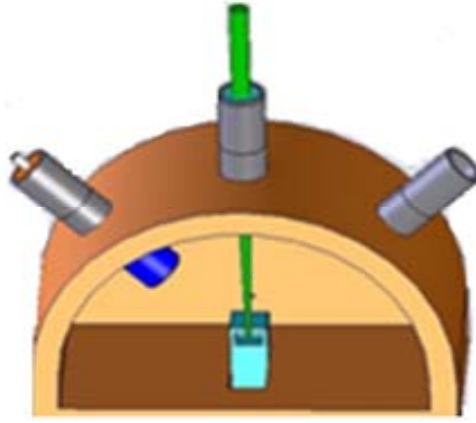
Şekil 2.13. EKSPLA NL301HT Nd:YAG lazer optik ve elektrik şeması



Şekil 2.14. EKSPLA NL300 serisi lazerin ışın profili ve görüntüsü

2.1.5. Odaklama sistemi

Lazer ışını 45 derece düz aynalar ile taşındı ve BK7 malzemeden yapılmış 150 mm odak uzunluğuna sahip mercekle numune üzerine odaklandı. Numune yüzeyi ve mercekle arasındaki mesafenin numune boyutlarından etkilenmemesi için numune tutucu elemanı numune yüzeyi-mercekle arasındaki mesafe (LTSD) sabit olacak şekilde tasarlanmıştır. Numune-mercekle arasındaki mesafe değiştirilmesi gerektiğinde mercek z ekseninde hareket ettirilebilmektedir. Aynı zamanda numuneyi matris şeklinde taramak için x ve y eksenlerine 2 mekanik hareket sistemi yerleştirildi. Odaklama sisteminin temel bölümünü oluşturan numune kabının solidworks katı cisim tasarımı ve mekanik parça fotoğrafı Şekil 2.15’de görülmektedir.



Şe

Şekil 2.15. Odaklama sistemi solidworks katı çizimi ve fotoğrafı

Optik plazma elde etmek için yüksek pik gücü gerekmektedir. Işın şiddetini arttırmak için mercekle-örnekle arasındaki mesafe, lazer enerjisi ve odakta bulunan spot boyutu optimizasyonu ile gerçekleştirilebilir. Odaklanan lazer ışınının şiddetini arttırmak için genellikle ışın kaynağının genişletilmesi ile gösterilir. Ancak, difraksiyon sınırı değerine bağlı olarak tek merceğin küresel sapması odak spot boyutu genellikle artırmasından dolayı odaklayıcı merceğin çapındaki artış ile devam eden odak şiddetinde azalma beklenebilir. Sonuç olarak, en yüksek şiddet merceğin optimum ışın çapı ve odak uzunluğunda oluşur [129]. Odak çapı odaklayıcı optiğe bağlıdır ve bu sebeple mercekle seçimi önemlidir.

Pek çok lazer Gaussian ışın profiline yakın ışın yayılır. Optik sistem tasarımında odaklanan Gaussian ışınların özellikleri (karakteristiği) önemli rol oynar. İdeal bir mercekle (sapmalardan bağımsız) için Gaussian ışın ilerlemesi sonucu odakta bulunan difraksiyon sınırındaki spot çapı Denklem (2.2) ve (2.3) deki gibi;

$$d_{dif} = 2.44 \lambda \frac{f}{D}$$

$$(2.2) d_{dif} = 2.44 \lambda f_{\#}$$

$$(2.3)$$

şeklinde olacaktır. Burada, λ dalga boyu (nm), f kullanılan merceğin odak uzunluğu (mm) ve D lazer ışın çapını (mm) ifade etmektedir. Denklem (2.3) odakta bulunan minimum odak çapını göstermektedir. Numune yüzeyinde oluşan spot çapı boyutu

küçük ışın çapları ve kısa odak uzunluğuna sahip mercek kullanıldığı durumlarda küresel sapma yerine difraksiyon limiti tarafından belirlenir [9].

Odaklama sistemi oluşturulduğunda, odaklanan ns atımlı lazer ışınları numune yüzeyinde aynı noktaya yönlendirilirse LIBS spektrumlarındaki spektral çizgi şiddetleri zamanla azalacaktır. Spektral çizgilerin sinyallerinin azalması yüzeyde oluşan oksit tabakanın ve kraterin sonucu olduğu kabul edilmektedir. Lazer sürekli olarak numune üstünde aynı noktaya odaklanırsa krater boyutu değişir ve zamanla değişen LIBS işaretleri oluşur. Tekrarlanabilir LIBS sinyalleri elde etmek ve her yeni ölçümde yeni spotlar elde etmek için numune hareket sistemleri yardımıyla (yavaşça hareket edebilen step motorlar kullanılarak) hareket ettirilir.

2.2. BAKİ-LIBS Sistemi Kurulumu

2.2.1. Çok kanallı spektrometrenin LIBS sistemine adaptasyonu

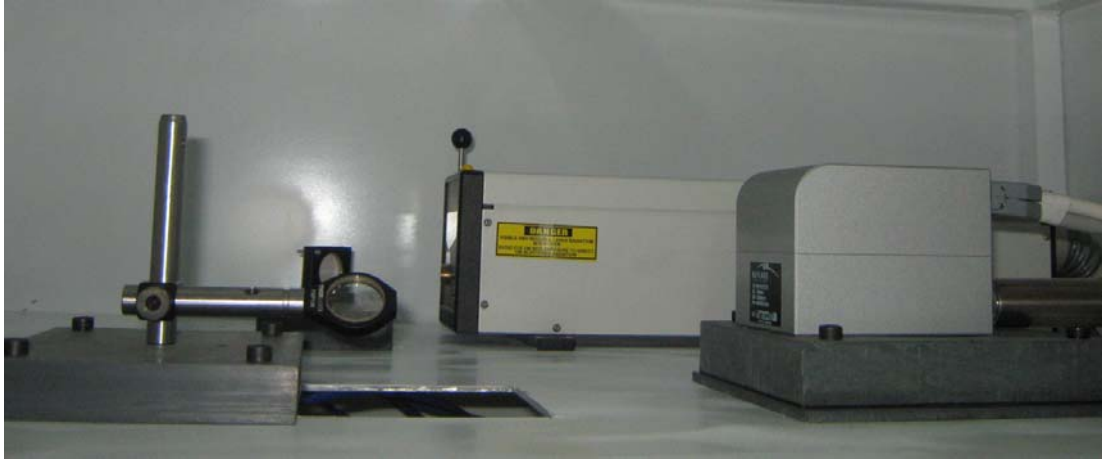
Sabit bir dizilim kullanılarak tek kanallı bir spektrometre ile geniş dalgaboyu aralığında yüksek çözünürlükte ölçüm alınmamaktadır, geniş dalgaboyu aralığını taramanın en basit yolu geçmiş yıllarda da yapıldığı gibi ızgaranın hareket ettirilmesidir. Fakat, böyle bir sistem kullanıldığında da her dalgaboyu aralığına uygun yeterli derecede kalibrasyon çizgisi bulunmamaktadır, aynı zamanda analiz yapılacak malzemenin bileşenlerini gösteren elementler tek spektrumda görülememektedir. Dalgaboyu bölgesi her değiştiğinde sisteme yeni kalibrasyon yapılması gerekir. Tüm bu zorluklar ve istenilen ölçüm hassaslığı dikkate alındığında çok kanallı spektrometrelerin özellikleri ön plana çıkmaktadır. Fiber teknolojisindeki gelişmelere bağlı olarak çok kanallı spektrometre kanalları arttırılabilmekte ve yüksek çözünürlükte spektrumları tek bir spektrumda elde etme imkanı doğmaktadır. Lazerle oluşturulan plazmadan yayılan ışığı tek bir noktadan alıp farklı fiberlere dağıtan demet (bundle) şeklinde fiberler ile ışın farklı spektrometre kanallarına dağılmaktadır. Ticari olarak satılan fiber bundle sayısı yedi çoklayıcı içermektedir, gerek duyulduğu takdirde ve fiber boyutlarının imkan verdiği ölçüde tek bir giriş daha fazla çıkış şeklinde yapılabilir. Fiber girişleri SMA bağlayıcılar ile spektrometre kanallarına bağlanmaktadır. LIBS sisteminde lazer ve çok kanallı spektrometre senkronizasyonu için sinyal geciktirici jeneratörler (delay generator) kullanılmaktadır. Spektrometrede bulunan her bir dizi CCD kameraya sinyal

geciktiriciden sinyal iletimi için bağlantı yapılmaktadır. Dizi CCD'lerden alınan elektrik sinyalleri her bir kanaldan ayrı ayrı alınan çıkışlar ile USB çoklayıcı aracılığı ile tek bir USB sayesinde spektrometre yazılımına iletilmektedir. Bu sayede analiz sırasında alınan spektrumlar bilgisayar ortamında spektrum olarak kaydedilebilmektedir.

LIBS analizlerinde analiz hassaslığını ve tekrarlanabilirliğini arttıran önemli parametrelerden biride lazeri odaklamakta kullanılan mercekle numune arasındaki mesafedir. Bu sebeple numune hareketliği veya odaklama merceği hareket sistemi üzerinde olması gerekmektedir. Aynı zamanda numunenin farklı noktalarından analiz yapmak gerekliliği olduğundan numune hareketinin iki düzlemde olması ölçüm hassaslığını arttıracaktır.

2.2.2. Lazerin LIBS sistemine adaptasyonu

Nanosaniye atımlı Nd:YAG lazerin BAKİ-LIBS sistemindeki adaptasyonu Şekil 2.16'da görülmektedir.

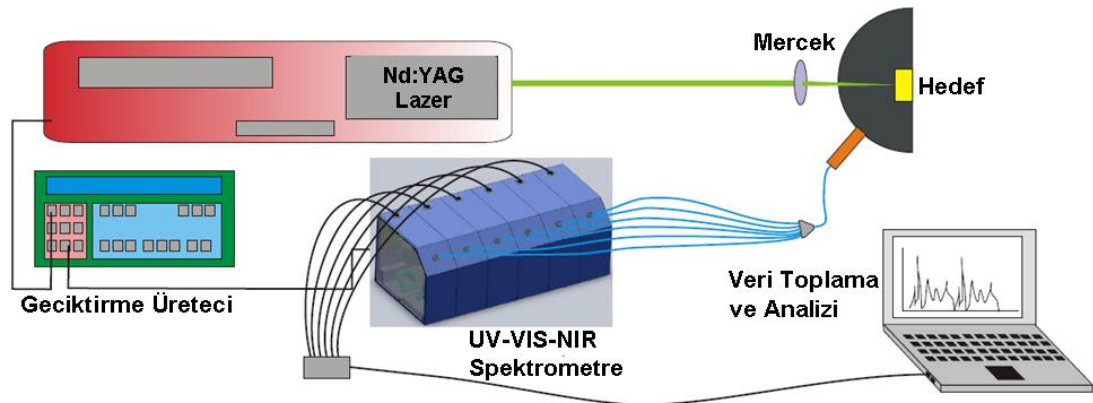


Şekil 2.16. Nd:YAG lazerin BAKİ-LIBS sistemine adaptasyonu

2.3. BAKİ-LIBS DeneYleri

2.3.1. BAKİ-LIBS deney sistemi

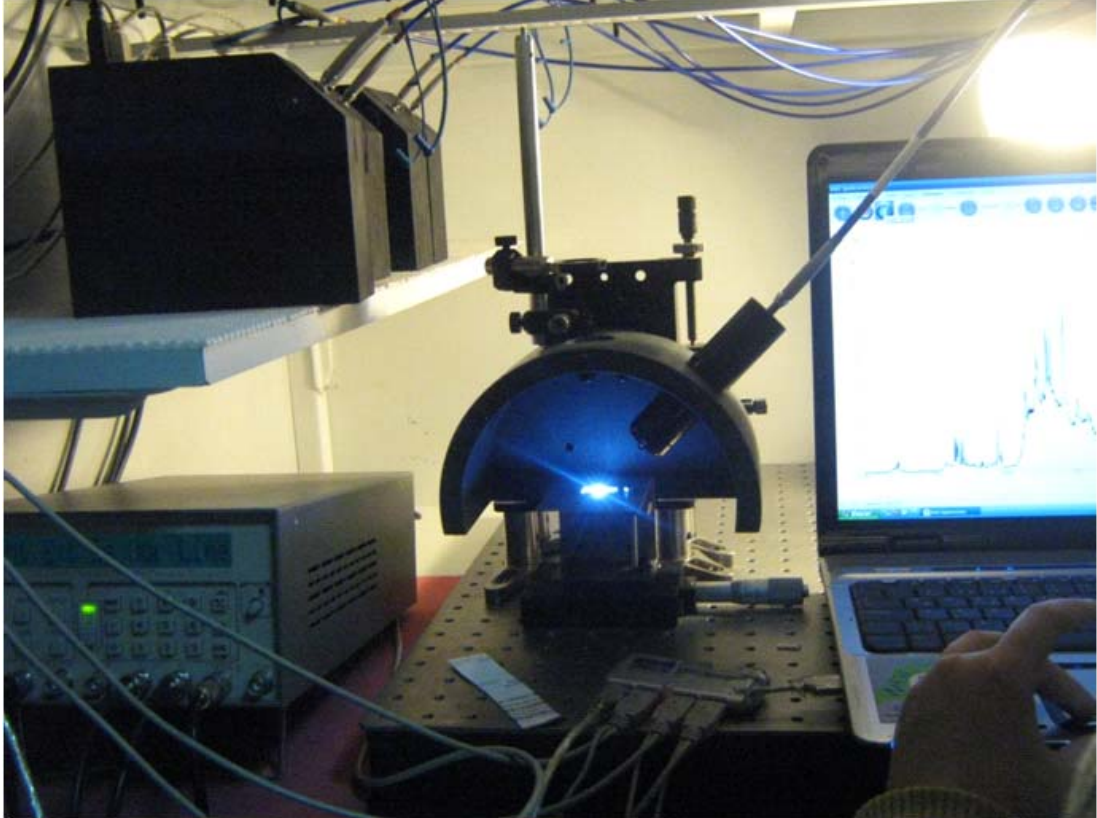
Kocaeli Üniversitesi Lazer Teknolojileri Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde (LATARUM) geliştirilen BAKİ-LIBS deneysel düzeneği Şekil 2.17'de görülmektedir. Numune yüzeyinde plazma üretmek için 4.4 nanosaniye (ns) atımlı 1064 nm dalgaboyunda Nd:YAG lazer (EKSPLA NL301HT) 20 Hz tekrarlama frekansında maksimum 450 mJ enerjiye sahip lazer kullanıldı. Lazer ışını 150 mm odak uzunluğuna sahip BK7 mercek kullanılarak odaklandı. Malzeme yüzeyinde oluşan plazmadan yayılan fotonlar 7 spektrometre kanalına ayrılabilen 600 µm fiber öz çapına sahip fiber demeti önüne mercek kullanılarak toplanır.



Şekil 2.17. LIBS sistemi deneysel düzeneğinin şematik diyagramı

Temel bileşen parçaları arasında nanosaniye (ns) veya daha kısa atımlı bir lazer, odaklama-toplama optikleri, dalgaboyu ayırıcı ve detektör bulunan LIBS sistemini kullanarak analitik bilgi üretmenin (analit tarafından üretilen yayınının spektral çizgiler elde etmek) en kolay yolu katı bir numune üstüne tek bir lazer atımı göndermektir. BAKİ-LIBS sistemine ait deney fotoğrafı Şekil 2.18'de görülmektedir. Numune üstüne etki eden lazer atımının ışın (radiant) enerjisi numune malzemesinin malzeme bozunma (breakdown) enerjisinden daha yüksek olmalıdır. Böylece, ilk olarak numunenin atomik ve moleküler yapısı kırılacak ve ısınacak ve bu da malzemenin küçük bir miktarının (birkaç yüz nanogramdan birkaç mikro grama kadar) buharlaşmasına neden olacaktır. Bu buharlaşan malzeme serbest nötr

atomları, iyonları, moleküler parçaları ve serbest elektronları içerebilir. Ayrıca, aynı lazer atımının daha sonra gelen enerjisi buharlaşan parçacıkların uyarılmasına ve alt enerji seviyesine geçerken elektromagnetik ışımaya yayabilen yüksek sıcaklıktaki (>10000 K) plazmanın sürmesine neden olabilir. Bu dalgalı boyları numune içindeki bileşenleri şiddeti ile orantılı olan seçilen analitlerin varlığı ile ilişkili olduğu düşünölmektedir.

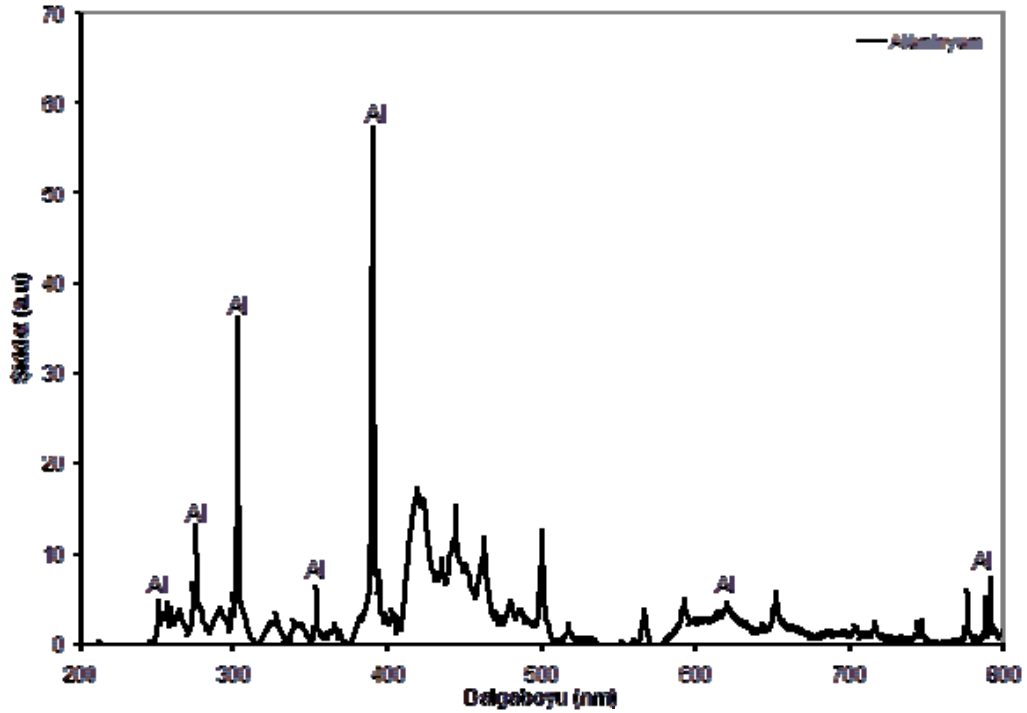


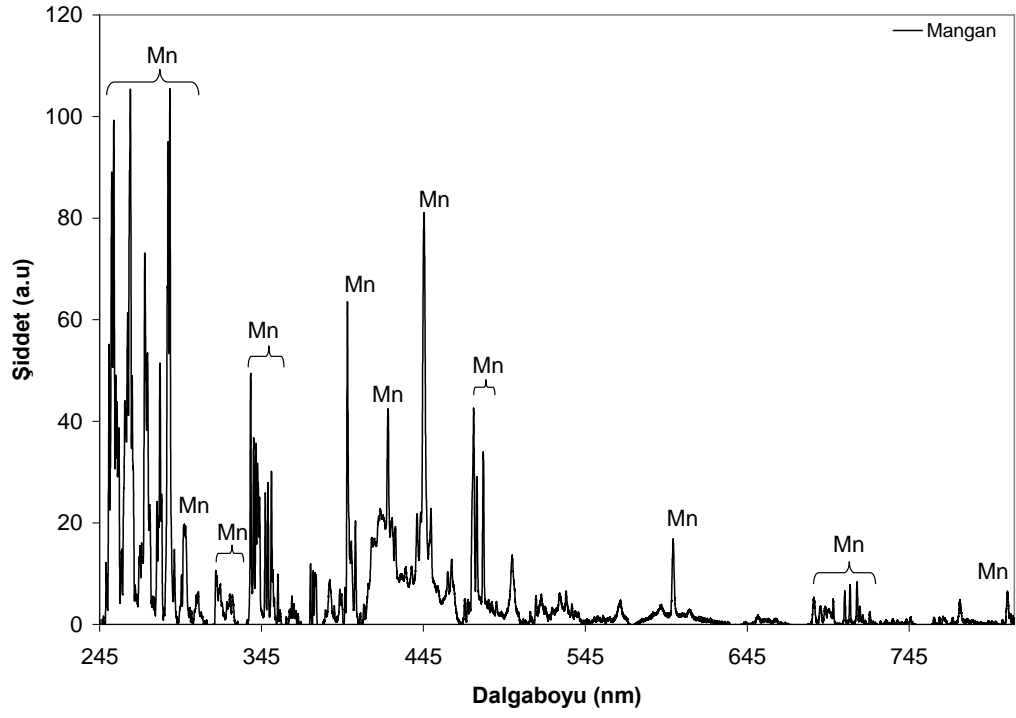
Şekil 2.18. BAKİ-LIBS malzeme analizi deney fotoğrafı

2.3.2. Deneysel veri bankası

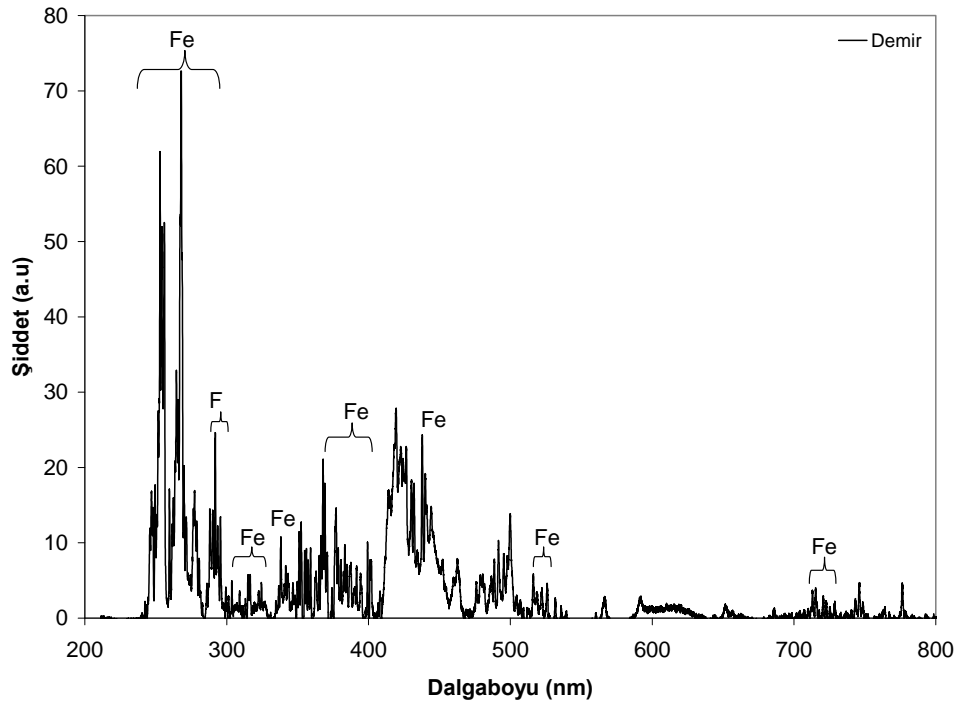
Üretilen BAKİ-LIBS marka lazerle malzeme analizi spektroskopi cihaz prototipi Nd:YAG lazer (1064, 532 ve 355 nm dalgalı boylarını içeriyor), çok kanallı spektrometre sistemi, lazerle oluşturulan plazmadan yayılan ışını toplamakta kullanılan fiber optik kablo, lazer ışını taşımakta ve odaklamakta kullanılan çeşitli optik elemanları, numune kabı ve sistemdeki sinyal senkronizasyonunu sağlayan geciktirme jeneratörünü (delay generator) içermektedir, tüm sistemin entegrasyonu başarı ile gerçekleştirilmiştir. Nd:YAG lazer ışınının numune üstüne odaklanması

sonucu malzeme üstünde oluşan plazmadan yayılan ışınlar UV mercek (74-UV fused silica Dynasil) ile toplanarak fiber demeti aracılığı ile çok kanallı spektrometrenin her bir kanalında ayrı spektral bölgeler dalgaboylarına ayrıştırılıp spektrum elde edilmektedir. Sistemin çalışması, spektrum kaydedilmesi hazırladığımız yazılım aracılığı ile yapıldı, farklı kanallardan elde edilen farklı spektral bölgelere ait spektrumlar bu yazılım sayesinde tek bir spektrum olarak birleştirilmiştir. Tasarlanıp, imal edilen çok kanallı spektrometre yüksek çözünürlükte spektrum kaydedebilmekte ve yazılıma eklenen veri bankası sayesinde numune analizi yapılabilmektedir. BAKİ-LIBS sistemi ile analiz edilen saf elementlere (Alüminyum, Mangan, Demir, Çinko, Bakır v.b.) ait spektrumlar Şekil 2.19-Şekil 2.23’de görülmektedir.

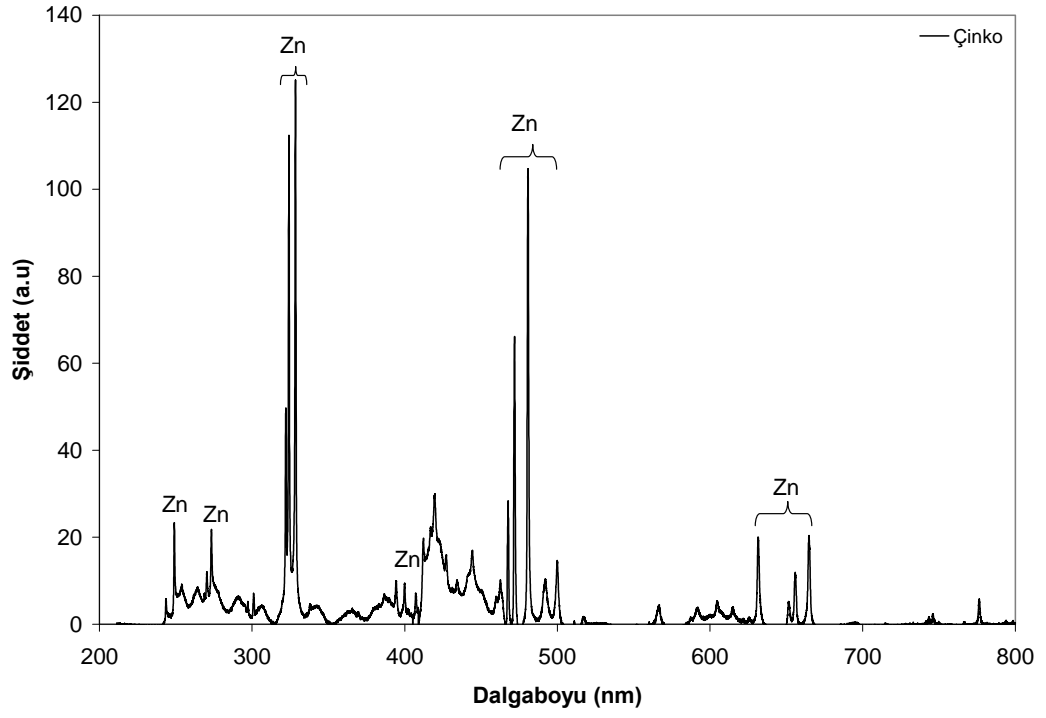




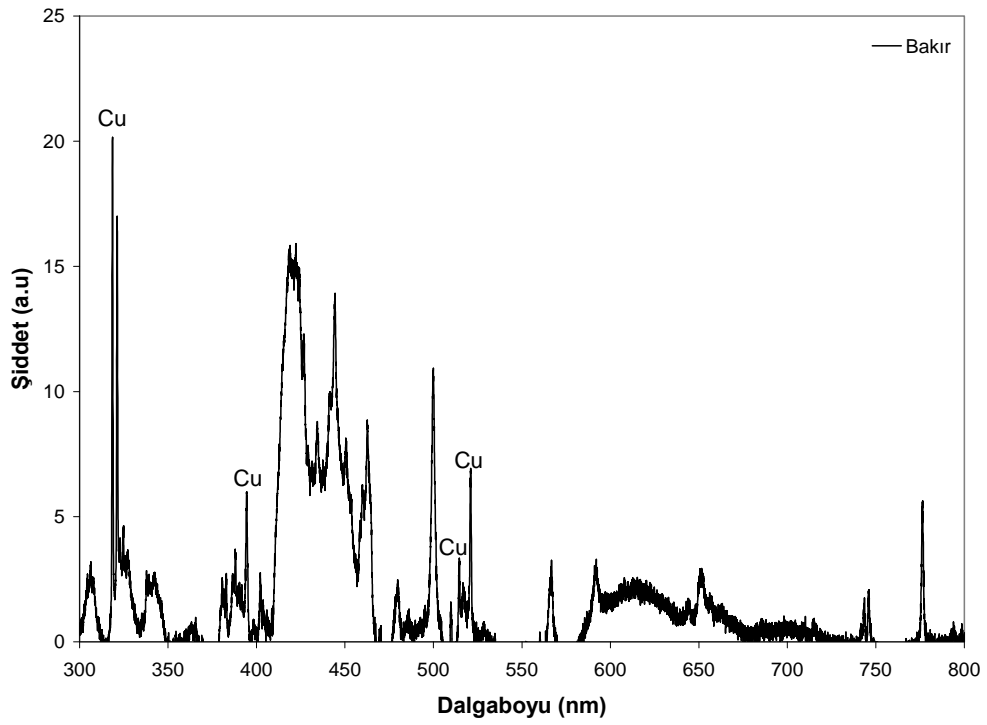
Şekil 2.20. BAKİ-LIBS saf mangan spektrumu



Şekil 2.21. BAKİ-LIBS saf demir spektrumu



Şekil 2.22. BAKİ-LIBS saf çinko spektrumu



Şekil 2.23. BAKİ-LIBS saf bakır spektrumu

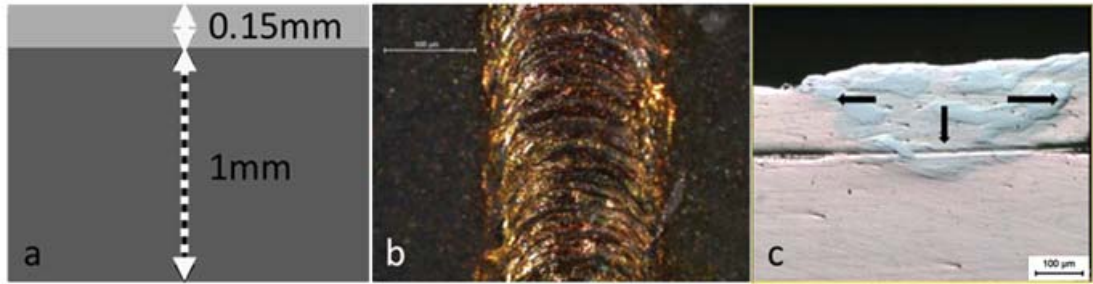
BAKİ-LIBS sisteminde yüksek çözünürlükte 200-1100 nm dalgaboyu arası çok kanallı spektrometre sistemi geliştirilmiş, Nd:YAG lazer sistemi tasarlanan odaklama sistemine ve spektrometre sistemine entegre edilmiştir. LIBS sistemini kontrol eden yazılım ve içerdiği spektral analiz sistemi gerçekleştirilip (element veri bankası analiz kısmına dahil edilmiş) BAKİ-LIBS sistemi analiz cihazı haline getirildi.

2.3.3. Lazerle kaynak edilen bakır numunenin kaynak bölgesinin BAKİ-LIBS sistemi ile derinlik çözünürlüklü analizi

Malzeme yüzeyine lazer odaklanarak yüzeyde oluşan plazmadan yayılan spektral ışımının incelenmesi ile elde edilen LIBS spektrumları yüzey analizi temeline dayanmaktadır. Tek bir lazer atımının oluşturduğu kraterin çap, derinlik ve şekil gibi morfolojik parametreleri LIBS sonuçları ile ilişkili yanal çözünürlük, yüzey hassaslığı ve derinlik çözünürlüğünü tanımlayabilmektedir. Minimum numune hazırlığı ve yerinde analiz imkanı gibi avantajları sayesinde LIBS tekniğinin kalite kontrol sistemlerinde ve endüstriyel işlem sonrası analizinde kullanımına yönelik araştırmalar sürmektedir [21, 28, 130, 131]. LIBS tekniği saf metal analizlerinin yanı sıra işlem görmüş alaşımların çoklu element analizinde de kullanılmaktadır. Özellikle kaynak edilmesi zor olan bakır gibi lazer dalgaboyuna yüksek yansıtıcılık gösteren metallerin kaynak verimliliğini incelemek açısından derinlik ve çoklu element analizi yapabilen tekniklere ihtiyaç duyulmaktadır. BAKİ-LIBS sistemi bakır plakaların ms Nd:YAG lazer ile dikiş kaynağı yöntemi ile kaynak edilmesi sırasında lazer enerjisinin soğurumunu arttırarak kaynak verimliliğini arttırmak (yükseltmek) için kullanılan Stellite 6 tozunun kaynak bölgesindeki nüfuz etmesindeki (derinlikte dağılım) verimliliğini ve elemental bileşimini incelemek amacı ile kullanıldı, bu sayede kaynak bölgesindeki elemental bileşimlerin derinlik profili elde edildi.

Bu çalışmada, 0.15 mm ve 1 mm farklı kalınlığa sahip bakır plakalar ms Nd:YAG lazer (GSI lumonics JK760TR Series Laser (Class 4)) kullanılarak dikiş kaynağı olarak bilinen iletim kaynak tekniği ile kaynak edildi. Lazerle kaynak deneyinde kullanılan Nd:YAG lazer 0.3–50 ms atım uzunluğuna ve maksimum 500 Hz tekrarlama oranına sahiptir, 600 Watt ortalama güç elde edilebilmektedir. Lazer ışını 600 µm öz çapına sahip fiber optik kablo ile CNC kabin içine yerleştirilen kaynak

kafasına taşınmaktadır. Lazer ışını bakır plakalar üstüne 160 mm odak uzunluğuna sahip plano-konveks (dışbükey) mercekle kullanılarak odaklandı. Lazerin bakır plakalar tarafından soğurum verimliliğini arttırmak amacıyla 50-150 µm boyutları arasında değişen Stellite 6 metal tozu kullanıldı. Kaynak kalitesi üstünde Stellite 6 metal tozunun etkisini incelemek amacıyla lazerle kaynak işlemi sırasında toz miktarının kontrolü için toz besleme ünitesi kullanıldı (PF-3350) ve Stellite 6 metal tozu bakır plakalar üstüne nozul ile farklı Argon gazı basınçları kullanılarak püskürtüldü. Lazerle kaynak uygulaması süresince, nozul kullanılarak kaynak hattını besleyen Stellite 6 tozunu eritmek için lazer ışını bakır plaka yüzeyinin 1.5 mm üstüne odaklandı. Lazerle kaynak işleminde kullanılan farklı kalınlıktaki bakır plakaların yerleştirilme biçimini ait şematik gösterim, gerçekleştirilen dikiş kaynağının yüzey görünümü ve kaynak edilmiş numunenin kaynak bölgesi boyutları Şekil 2.24’de (a,b,c) sırası ile görülmektedir.



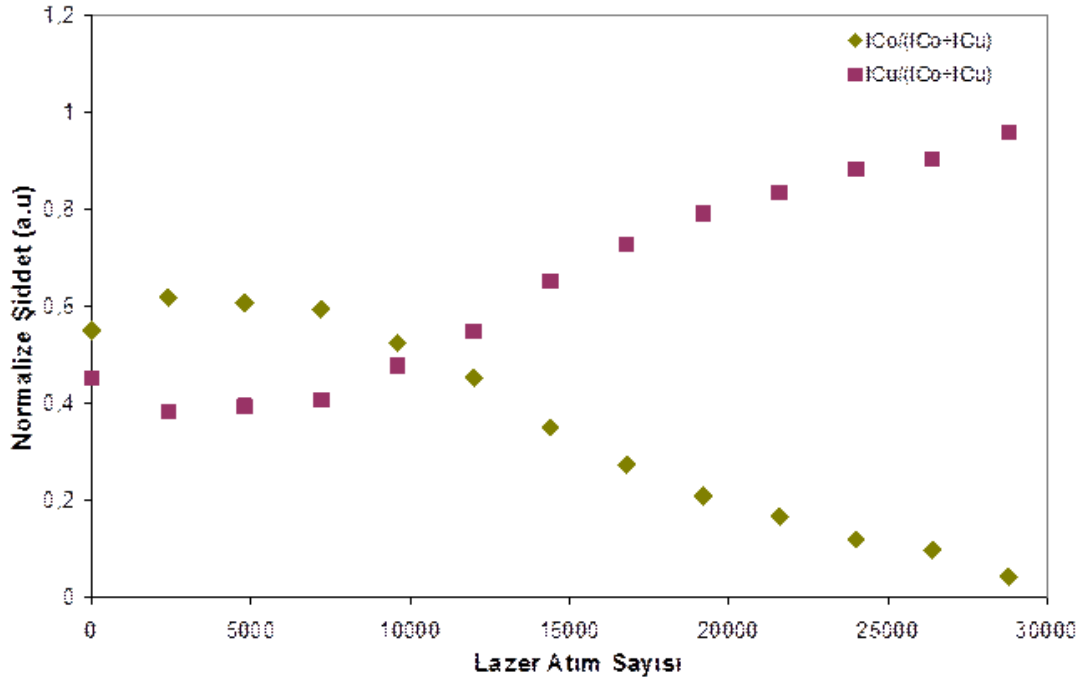
Şekil 2.24. a) Lazerle kaynak deneyinde kullanılan bakır plaka kalınlıklarının şematik gösterimi, b) Stellite 6 ile beslenen dikiş kaynağının yüzey görünümü ve c) kaynak edilmiş numunedeki kaynak bölgesi boyutları

Lazerle kaynak edilen bakır numunenin kaynak yüzeyinin düzgünlük kalitesinin çok iyi olduğu Şekil 2.24’de açıkça görülmektedir. Lazer ışını ile Stellite 6 tozunun ön eritme işlemi düzgün yüzeyli kaynak hattı elde edilmesini sağlamaktadır. Lazerle malzeme analizinde kullanılan bakır levha ve dikiş kaynağını beslemede kullanılan Stellite 6 tozunun sertlik, yoğunluk, kaynama noktası ve kimyasal bileşimi hakkında bilgi Tablo 2.1’de görülmektedir.

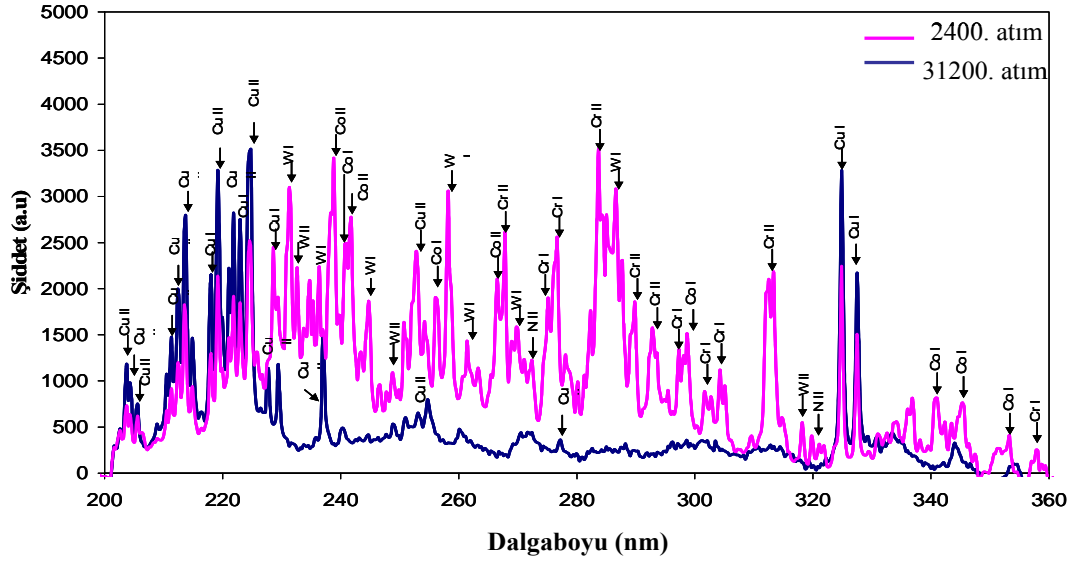
Tablo 2.1. Bakır plaka ve Stellite 6 tozunun sertlik, yoğunluk, erime sıcaklığı ve kimyasal bileşimi

	Co (%)	Cr (%)	W (%)	C (%)	Eser Element	Sertlik (HV)	Yoğunluk (g/cm ³)	Erime Sıcaklığı (°C)
Stellite 6	Temel	27	4-6	0.9	Ni, Fe, Si,	380-	8.44	1285-
		32		1.4	Mn, Mo	490		1410
Bakır plaka						45-70	8.92 -8.93	1083-1084

Lazer ile dikiş kaynağı gerçekleştirilen bakır levhaların LIBS analizleri LATARUM'da geliştirilen 7 kanallı Czerny-Turner spektrometresine sahip BAKİ-LIBS sistemi kullanılarak gerçekleştirildi [131, 133]. BAKİ-LIBS sistemi ile analiz Bölüm 4'de ayrıntılı olarak verilecektir, kaynak bölgesinin derinlik analizi için 50 mJ/atım lazer enerjisi kullanıldı. Kaynak bölgesindeki Co/Cu element oranının derinliğe göre değişimi Şekil 2.25'de, kaynak bölgesinden 2400. ve 31200. lazer atımında alınan LIBS spektrumları Şekil 2.26'da görülmektedir.



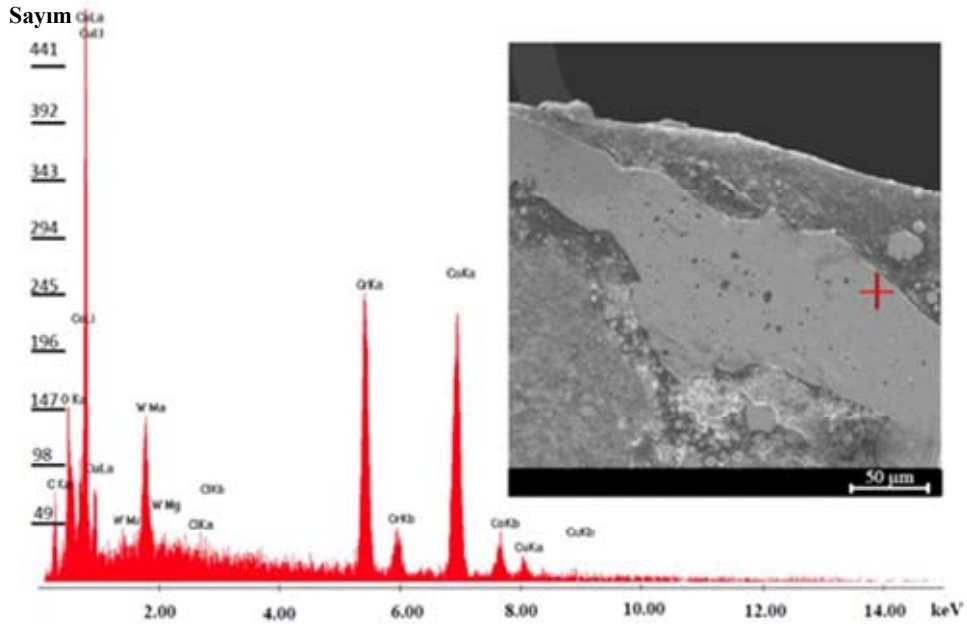
Şekil 2.25. Lazerle kaynak bölgesinden alınan LIBS spektrumlarındaki normalize edilmiş 328,48 nm Co ve 324,75 nm Cu spektral çizgilerinin derinlik profili



Şekil 2.26. Lazerle kaynak bölgesinden alınan LIBS spektrumlarında Co-Cu element oranlarının en yüksek sapma olan 2400. ve 31200. lazer atımındaki LIBS spektrumları

Lazerle kaynak edilen Stellite 6 katkı bakır plaka üzerindeki kaynak bölgesindeki Co elementinin kaynak bölgesine nüfuz derinliğini gösteren Co/Cu oranı Şekil 2.25’de görülmektedir, burada lazer atım sayısını arttırılarak daha fazla malzeme aşındırılarak kaynak bölgesinde daha derine inildiğinde Co elementinin azaldığı görüldü. LIBS analizlerindeki ilk bir kaç atım yüzeydeki oksidasyonu temizlemek amacı ile kullanıldı. LIBS spektrumları incelendiğinde kobalt (Co) ve bakır (Cu) elementlerine ait sırası ile 238,48 nm ve 324,75 nm çizgileri seçildi. LIBS spektrumları incelendiğinde 2400. ve 31200. lazer atımlarında Co/Cu oranında en büyük sapma olduğu görüldü. Bu iki lazer atımında kaynak bölgesi derinliği boyunca elemental bileşimi gösteren LIBS spektrumlarındaki değişim Şekil 2.26’da görülmektedir, 31200. lazer atımında Co elementinin hala görüldüğü fakat minimum seviyede olduğu Şekil 2.25’de de görüldü. Atım başına aşınma derinliği bakır malzeme için yaklaşık 15 nm olarak ele alındığında [131-133], bu lazer atımındaki derinlik yaklaşık olarak 468 μm civarında hesaplandı. Bu derinlik bakır plaka kalınlığının üçte biri değerindedir. Bu sonuçlar az da olsa bakır plakada bu derinlikte Co elementinin varlığını ve bu düzeye nüfuz ettiğini kanıtlamaktadır. Ancak, 7200. lazer atımına kadar Co/Cu oranı neredeyse sabit kalır, tüm derinliklerde neredeyse sabit olan Cu yatağındaki Co dağılımını belirtmektedir. Lazer kaynak bölgesinde yaklaşık 150 μm derinlikte 9600. lazer atımında Co element seviyesi azalmaya başladığı görüldü. Ayrıca, Stellite 6 tozu içinde bulunan Co elementinin 318 μm ’ye

nüfuz ettiği ve alttaki bakır plakaya da ulaştığı sonucuna varıldı. Kaynak bölgesinin elementel bileşimi EDX tekniği kullanılarak da analiz edildi. Lazerle kaynak edilmiş bölgeye ait SEM resmi ve kaynak hattı üstündeki bir noktadan alınan EDX spektrumu Şekil 2.27’de görülmektedir.



Şekil 2.27. Lazerle kaynak edilen bakır plakaların kaynak hattındaki bir noktadan alınan EDX analizi

Lazerle kaynak işleminde eriyik hale gelen kaynak hattından alınan SEM görüntüleri ve EDX analizi, kaynak hattında oluşan eriyik malzemenin Stellite 6 tozu ile eriyik havuzu içinde karıştığını ve bu bölgede heterojen bir karışım oluşturduğunu gösterdi. LIBS ve EDX analizleri incelendiğinde sonuçların birbiri ile uyumlu olduğu görülmektedir, LIBS sonuçları yüzey analizine ek olarak derinlik analizi konusunda da bilgi sahibi olmamızı sağlamıştır. Bu sayede lazerin yüzey tarafından daha iyi soğurulması amacı ile kullanılan besleme tozu Stellite 6'nın kaynak hattında nüfuz ettiği bölge ve kaynak işlemine etkileri araştırıldı.

BAKİ-LIBS sistemi ile bakır plakaların lazerle dikiş kaynağı sırasında beslenen Stellite 6 tozunun kaynak hattındaki derinliğe difüzyon (işleme) miktarının analizi gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlar bakır kaynak bölgesinde Stellite 6 tozunun alt plakaya da nüfuz ettiğini gösterdi.

3. BÖBREK TAŞININ LIBS SİSTEMİ İLE ANALİZİ

Yapılan son araştırmalar böbreğinde taş oluşum hikayesi bulunan bir hastanın tekrar taş oluşturma yüzdesinin 5 yıl içinde %40-60 oranında tekrarlandığını göstermektedir, hastanın taş çeşidine göre tekrarlama oranı farklılık göstermektedir [136]. Hastanın taş çeşidinin bilinmesi taş oluşumunu engelleyecek tedavi ve diyet uygulamasında veya oluşan taşın böbrekten uzaklaştırmasında tercih edilecek ultrasonik ses ile taş kırma (ESWL), lazer kırma, percutaneous nephrolithotomy (PNL) gibi yöntemin seçimi açısından önemlidir. Bu nedenle taş hikayesi bulunan bir hastadan alınan böbrek taşının elemental bileşimi ve taş çeşidinin öğrenilmesi tekrar taş oluşumunu önleme yolunda önemli bir aşamadır [137]. Böbrek taşının elemental analizinde EDX ve EDXRF metodları kullanılmakta, fakat bu teknikler inorganik böbrek taşı numunelerindeki C, H, O ve N gibi elementleri belirleyememektedir. Böbrek taşı çeşitlerinin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan XRD ve FTIR-ATR tekniklerine alternatif olarak böbrek taşlarının hem element analizi hem de sınıflandırma analizleri BAKİ-LIBS sistemi kullanılarak gerçekleştirilecektir. Ayrıca, böbrek taşında elementlerin uzay çözünürlüklü element analizine yönelik haritalama sonuçları verilecektir. Böbrek taşı sertliği ile ilgili yapılan çalışmalar da sunulacaktır.

3.1. Mineralize Numune: Böbrek Taşı

Böbrek taşları, bir veya birden fazla farklı kimyasal bileşimin idrardaki konsantrasyonlarının artması ve kristal birleşmeleri sonucu oluştuğu düşünülmektedir. İdrarda bazı maddelerin konsantrasyonlarının aşırı yüksek olması, inhibitör olarak kabul edilen bazı maddelerin taşlı hasta idrarlarında daha az olması, matriks olarak kabul edilen bazı moleküllerin taş oluşumunu başlatıcı etkisi, aşırı güneş ışığı, beslenme özellikleri ve az sıvı alımı ile idrar pH değişiklikleri miks teoriye göre taş oluşumundaki temel nedenlerdir [137]. Beslenme alışkanlıkları, genetik faktörler, metabolizma bozuklukları, iklim koşulları, ilaçlar ve yaşam şekli böbrek taşı oluşumunda önemli rol oynamaktadır. Böbrek taşı çeşitleri ülkeden

ülkeye hatta aynı ülkedeki farklı bölgelerde iklim koşulları, beslenme alışkanlıkları ve yaşam tarzındaki farklılıklardan dolayı farklılık gösterebilir [136]. Üriner sistem taşları (böbrek, mesane ve idrar yolları) değişik organik, inorganik ve yarı organik bileşiklerden oluşur. Üriner sistem taşları arasında en sık oluşan böbrek taşları kimyasal yapılarına göre organik ve inorganik olmak üzere ikiye ayrılır. Kalsiyum okzalat monohidrat (COD:whewellite), kalsiyum okzalat dihidrat (COD:wheddellite), kalsiyum fosfat (hidroksiapatit (HAP-bruşit) ve kalsiyum okzalat-kalsiyum fosfat karışımı taşlar inorganik kimyasal bileşime sahipken, sülfonamid, ürik asit (ÜA), magnezyum amonyum fosfat (struvit:MAPH), sistin ve ksantin taşları ise organik kimyasal bileşime sahiptir. Bununla birlikte, kalsiyum okzalat-ürik asit karışım oluşturarak hem organik hem de inorganik bir kimyasal bileşim oluşturabilirler. Böbrek taşı çeşitleri Şekil 3.1’de görülmektedir.



Şekil 3.1. Farklı tipte böbrek taşlarının fotoğrafları [138, 139]

Böbrek taşları birden çok bileşimin kombinasyonundan oluşabilir, böbrek taşlarının tekrar oluşumunu engellemek için ürik asit, struvit, sistin ve kalsiyum okzalat taşlarında içeriğinin belirlenmesi ve ürologlar tarafından önerilen ilaç tedavisi ve uygulanan diyet farklılıkları ile taş çeşidinin bilinmesinin tekrar taş oluşma riskini en aza indirmek açısından da önemlidir.

3.2. Böbrek Taşı Sınıflandırma Çalışmaları

Lazerle oluşturulan plazma spektroskopisinin (LIBS) kullanımı malzeme analizi uygulamalarında geniş yelpazede malzeme üstünde incelemeler devam etmektedir. LIBS tekniği üstüne ilgi diğer analitik metodlara göre pek çok avantajı olduğu için her geçen gün artmaktadır. Bu avantajlar arasında; vakum gerektirmemesi, minimum numune hazırlığı, hızlı analiz süresi, çoklu elementi eş zamanlı belirleyebilme özelliği, çevrimiçi (online) ve uzaktan algılama modları bulunmaktadır [8, 28]. Ayrıca, organik bileşiklerde bulunan H, C, N ve O gibi hafif elementler de LIBS tekniği kullanılarak analiz edilebilir [140, 141]. Fakat, lazer ışın moleküler yapı içeren numunelere odaklandığında, oluşan plazma içinde moleküler bilgi kaybolmaktadır, bu nedenle, organik bileşenlere sahip numunelerin LIBS spektrumları birbirine benzerdir, stokiyometrik farklılıktan dolayı şiddet oranlarında bağıl farklılıklar gözlenmektedir. Fakat iki atomlu C_2 ve CN gibi moleküler bant yapılarının LIBS spektrumlarında gözlenebilmektedir, bu sonuçlar element şiddet oranı ile sınıflandırma yöntemlerine ek olarak kullanılmıştır. Elde edilen şiddet oranları çizgilerin üst enerji seviyeleri arasındaki farkla ilgilidir ve aynı zamanda madde aşınmasında bağımsız hale gelen Boltzman faktörü ile de orantılıdır [142]. Son yıllarda, LIBS'in biyomedikal alandaki uygulamaları dış, kemik, üriner sistem ve safra kesesi taşları, cilt, tırnak, bakteri ve virüs gibi biyolojik numunelerin analizi için geliştirilmiştir [96, 143, 144]. LIBS tekniği geniş yelpazede spektral verilerin analiz edilmesinde kullanılan Littrow, Monk-Gillieson, Ebert-Fastie, Czerny-Turner, Paschen-Runge ve Echelle gibi farklı tasarımlara sahip spektrometreler ile temsil edilmektedir. Echelle spektrometre LIBS tekniği için yüksek çözünürlük ve geniş band analiz açısından avantajlı olduğu için tercih edilmektedir [35]. Czerny-Turner spektrometreler genel olarak dar bantda bir kaç özel elemente odaklanılan yüksek çözünürlükte analizlerde kullanılmaktadır. Basit bir tasarıma sahip ve oldukça kompakt şekilde üretilebilmektedirler, taşınabilir LIBS sistemlerine talebin artması Czerny-Turner popülerliğini de arttırmaktadır. Body ve Chadwick 200-900 nm dalgaboyu spektral bölgesinde senkronize çalışan çok kanallı spektrometre sistemini geniş band spektrum kaydetmek ve LIBS uygulamalardaki maliyeti azaltmak için tasarlamıştır. Aynı zamanda çalışmalarında, çok kanallı spektrometre sisteminin C ve H gibi elementleri içeren organik bileşiklere sahip heterojen yapıdaki kömür

analizinde kullanılabileceğini yayınladılar [36]. Myers ve grubu fiber spektrometre ve taşınabilir LIBS sistemini kullanarak deri dokusundaki malignant (kanserojen doku) ve diğer olağandışı yüzeyleri yerinde belirlediler, analiz tekniğinin biyomedikal uygulama alanlarındaki gelişmeler tekniğin yerinde analiz ve hızlı analiz avantajları düşünüldüğünde ümit vaat edicidir [38, 67, 145].

LIBS tekniğinin diğer önemli bileşeni ise elde edilen spektral çizgileri belirlemek ve verileri karşılaştırarak yorumlamaktır. NIST veri bankaları (National Institute of Standards and Technology atomic spectra database) elementlerin analiz etmek için yoğun olarak tercih edilmektedir [146]. Farklı plazma oluşturma koşulları nedeni ile NIST veri tabanındaki bağıl şiddetler farklı olabilir. Bu nedenle, saf elementlerin ve alaşımlara ait LIBS spektrumlarının veri bankasına kaydetme yöntemi de tercih edilmektedir. LIBS spektrumlarının analizi, spektrumları kendi içlerinde farklılaştırmak, sınıflandırmak ve numunelerin analizi için gelişmiş istatistik metodlar üzerinde durulmaktadır. Mineral bileşimli birbirine çok benzer yapılara sahip biyolojik numune ve jeolojik numunelerin sınıflandırılmasında çok değişkenli analiz uygulamaları kullanılmaktadır [61, 64, 147]. LIBS tekniğinin hafif elementler de dahil olmak üzere tüm elementleri belirleyebilme yeteneği ve bilgisayar destekli kemometrik tekniklerin kullanımına olanak vermesi, içeriği bilinmeyen maddelerin hızlı belirlenmesi, ayırt edilmesi ve sınıflandırılmasında kullanılmaktadır [148]. Çok değişkenli veri analizinin hedefi geniş bant LIBS spektrumlarındaki ayrı bileşenlerin kompleks çok boyutlu karışık veri yapısını ayırtmaktır. LIBS verilerini sınıflandırmak için en sık kullanılan yaygın kemometrik metodlar arasında Temel Bileşenler Analizi (principal component analysis; PCA) [149], sınıf benzetimli yumuşak bağımsız modelleme (soft independent modeling of class analogy; SIMCA) [48], kısmi en küçük kareler ayırma yöntemi (partial least square discriminant analysis; PLS-DA), sinir ağları (Neural Networks) modelleri bulunmaktadır. Samuels ve grubu [61] 200-980 nm spektral bölgesinde geniş band spektrum alabilen LIBS sistemi kullanarak bakteri sporları, küfleri ve pollenleri incelemiştir, çalışmada kaydedilen her bir spektrum PCA metodu kullanılarak analiz edilmiş ve biyomalzemeleri ayırt etmekte kullanılabileceği gösterilmiştir.

Böbrek taşı tedavisi uygulamalarında lazerle oluşturulan plazma (LIB) kullanımı 1987 yılında başladı. LIB sonucu oluşan şok dalgaları böbrek taşlarını küçük

parçalara ayırmada, yani böbrek taşlarının kırma tedavisi çalışmalarında kullanılması amacı ile başladı [96]. Böbrek taşı analizinde LIBS tekniğinin uygulandığı ilk makale Fang ve grubu tarafından rapor edildi, yaklaşık 300-600 nm dalgaboyu bölgesinde Ca, Mg, Na, Sr, K ve Pb elementlerini belirlediklerini bildirdiler [90]. Bu çalışmada farklı tipte böbrek taşlarının aynı elemente ait spektral çizgi şiddetleri karşılaştırılmış, kullanılan detektör photo multiplier tubes (PMT) olduğu için tüm spektral bölgeyi toplamak için 40000 lazer atımı yapılması gerektiği fakat 800 lazer atımından sonra derin krater oluşumundan dolayı odak mesafesi değişimine bağlı olarak spektral çizgilerin yok olduğu gözlenmiş, bu nedenle belirlenen özel spektral çizgiler için ölçümler 600 atım üzerinden ortalama alınarak kaydedildiği ifade edilmiştir. Böbrek taşlarında bulunan metal elementlerin yoğunlukları odak noktasında alınan çizgi şiddetlerinden, her bir element için doğrusal kalibrasyonun var olduğu farz edilerek farklı tipteki böbrek taşı numunelerinin element yoğunlukları her bir element için yaklaşık olarak hesaplanmıştır. PMT detektörde Ca ve Mg elementleri doyuma ulaştığı için doyuma ulaşması ve görüntüleme metodlarından kaynaklanan diğer elementler için hata oranı %10'dan daha az hesaplandığı bildirildi. Singh ve grubu böbrek taşı numunelerinin merkez, kabuk ve dış yüzeyinde element dağılımlarının incelenmesi ile ilgili çalışma gerçekleştirdi, bu çalışmada 200-800 nm spektral bölgede Ca, Mg, Mn, Cu, Fe, Sr, Na, K, C, H, N, O, P, S ve Cl elementlerinin detekte edildiği bildirildi [91]. Singh ve grubu çalışmalarında, kalsiyum okzalat matrisi içine katılan Cu, Zn, Sr ve Mg elementlerinin farklı yoğunlukları için numuneler hazırlanmış ve kalibrasyon eğrisi yöntemi kullanılarak böbrek taşıdaki element yoğunlukları hesaplanmıştır. Her iki çalışmada da böbrek taşlarındaki elementlerin nicel sonuçları sunulmuş ve LIBS'in elementlerin nicel analizi için uygun bir yöntem olduğu ayrıca geleneksel teknikler ile yapılamayan böbrek taşlarının uzaysal dağılımlarının analizi yapılabileceği gösterilmiştir. Anzano ve grubu iki farklı LIBS sistemini kullandığı böbrek taşı analizi ve sınıflandırma çalışmasında her bir sisteme ayrı istatistik metodları uygulayarak böbrek taşlarını sınıflandırmak için çalışma gerçekleştirdiler [92]. Anzano ve grubunun çalışmasında, geleneksel tipte 9 mJ ve 115 mJ değişik güçte geleneksel Nd:YAG lazerlere sahip μ -LIBS (Czerny-Turner konfigürasyonunda tek kanal ve mikroskop kullanılan) ve Echelle spektrometre gibi farklı sistemlerde iki farklı sınıflandırma yöntemi uygulamıştır. μ -LIBS sistemini kullandığı çalışmada

elde edilen spektrumlara doğrusal ve rank korelasyonu metodunu uygulamış, daha yüksek çözünürlükteki Echelle sisteminde ise referans olarak hazırlanan malzemelerden elde edilen element oranlarını kullanarak böbrek taşlarını çeşitlerine göre sınıflandırmıştır. Her iki yöntemin güvenilirliğini kanıtlamak için böbrek taşı çeşitleri ilk önce kızılaltı (IR) spektroskopi tekniği kullanılarak belirlenmiştir. Yayınlanan çalışmada, her iki sistem kullanılarak elde edilen spektrumların görsel olarak incelenmesi ile organik veya inorganik bileşime sahip böbrek taşı çeşidi sınıflandırmasının da kolaylıkla yapılabileceği ifade edilmiştir.

Organik ve inorganik bileşime sahip böbrek taşları için uygulanan tedavi yöntemi ve diyet farklıdır. Özellikle organik-inorganik karışıma sahip böbrek taşlarının belirlenmesi yeniden taş oluşumunu engellemek için uygulanacak tedaviye yanıt verilmesi açısından önemlidir, bu sebeple karışık tipte böbrek taşlarının LIBS ile belirlenmesi amaçlanmaktadır. XRD ve XRF cihaz sistemleri böbrek taşlarının analiz edilerek sınıflandırılmasında kullanılmaktadır [150]. Numune hazırlığı gerektirmeyen ve hızlı analiz yapabilen LIBS tekniğinin kullanılması klinikte taş çeşitlerinin kolayca belirlenmesine olanak sağlayabilir. Bu çalışmada, Kocaeli Üniversitesi Tıp Fakültesi'nde açık ameliyat, ESWL ve lazer kırma yöntemi ile çıkarılan böbrek taşları (Şekil 3.2) XRD, XRF ve karşılaştırma yapmak amacı ile iki farklı LIBS cihazı (RT100-EC ve BAKİ-LIBS) kullanılarak analiz edildi. Analiz sonuçları daha sonra böbrek taşlarını sınıflandırmak için karşılaştırıldı. Farklı böbrek taşlarının elemental bileşimleri ilk olarak XRF tekniği ile analiz edildi. Böbrek taşlarının LIBS tekniği ile analizi Applied Spectra şirketine ait RT100-EC LIBS cihazı ve Lazer teknolojileri Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde geliştirilen 7 kanallı BAKİ-LIBS cihazı kullanılarak gerçekleştirildi. Farklı böbrek taşlarına ait LIBS spektrumları PCA ve PLS-DA gibi istatistiksel analiz metodları ve taş tipini belirleyici element oranları kullanılarak böbrek taşları sınıflandırıldı ve sonuçlar XRD analizleri ile karşılaştırıldı.

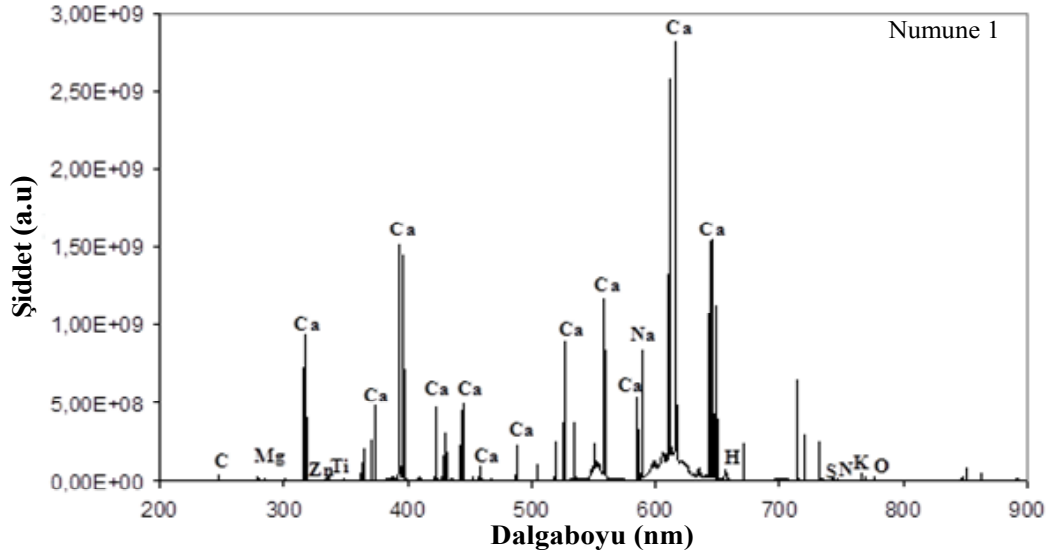


Şekil 3.2. Kocaeli Üniversitesi üroloji bölümü hastalarının böbrek taşları

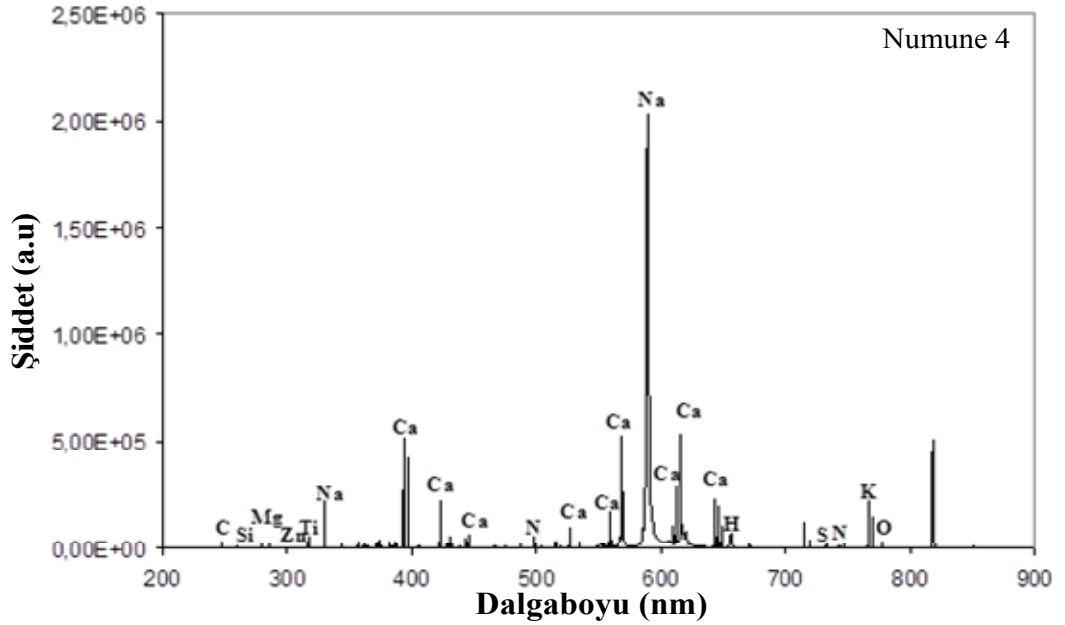
Bu çalışmada, böbrek taşlarını sınıflandırmak için LIBS spektrumlarından seçilen H, Ca, Mg, P ve C gibi sırası ile 656.6 nm hidrojen, 317.9 nm kalsiyum, 279.7 nm magnezyum, 253.6 nm fosfor ve 247.9 nm karbon elementlerine ait çizgi şiddetleri kullanılarak element oranları hesaplandı. LIBS spektrumlarındaki pik şiddetleri kullanılarak hesaplanan H:C, Ca:C, Mg:C, Ca:H, Mg:H ve P/(P+C) oranları, önceden XRD tekniği ile analiz edilerek çeşitleri belirlenen böbrek taşı sonuçları ile korele edildi. Aynı zamanda birden fazla bileşene (kompozisyona) sahip heterojen böbrek taşlarının oluşum mekanizmaları tartışıldı.

3.2.1. RT100-EC LIBS analizi

Böbrek taşları ticari RT100-EC (Applied Spectra, Inc, Fremont, USA) 6 kanallı CCD spektrometreye sahip LIBS cihazı ile analiz edildi [151]. RT100-EC LIBS sistemi 1064 nm dalgaboyuna sahip 5 ns atım uzunluğuna sahip maksimum 50 mJ lazer enerjisi ve 20 Hz tekrarlama oranına sahiptir. En iyi (optimum) işaret/gürültü (S/N) oranı için gecikme zamanı 1 µs seçildi. Böbrek taşı numuneleri farklı gazlar ile doldurulabilen numune odacığı içine yerleştirildi ve analizde numune yüzeyini düz tutmak için numune kil model üzerine yerleştirildi. Numune mercekle mesafesini ve lazer spot çapını sabit tutmak için numune yüzeyindeki morfolojik değişimlerini hesaplamak için LIBS sisteminde otomatik yükseklik ayarı kullanıldı. Boyutu dolayısı ile numune 5 dışındaki her bir böbrek taşı numunesi üzerinde 4 farklı noktadan 50 tek atım spektrumu toplandı. Numune 1 ve numune 4 böbrek taşı numunelerinin 200-900 nm dalgaboyu bölgesindeki geniş band LIBS spektrumları Şekil 3.3 ve Şekil 3.4'de görülmektedir. LIBS spektrumlarında belirlenen spektral çizgiler Ca, Na, Mg, K, Si, C, Ti, Zn ve diğer eser elementlerdir. Her bir spektrum 5 ns atım uzunluğunda 20 mJ lazer enerjisi kullanılarak numunelerin 4 farklı noktasından 50 tek atım toplanarak ve yayılım şiddeti ortalaması alınarak kaydedildi. Spektrumlarda gözlenen şiddetli spektral çizgiler arasında; 247.9 nm C elementi, 279.7, 280.3 ve 285.2 nm Mg elementi, 315.9, 317.9, 364.4, 370.6, 373.6, 393.4 ve 396.8 nm Ca elementi, 589.00, 589.6 ve 330.2 nm Na elementi ve 334.4, 334.9, 336.1 nm Ti elementine ait spektral çizgileri belirlendi.



Şekil 3.3. Numune 1'in 200-900 nm dalgaboyu bölgesinde RT100-EC cihazı ile kaydedilen LIBS spektrumu



Şekil 3.4. Numune 4'ün 200-900 nm dalgaboyu bölgesinde RT100-EC cihazı ile kaydedilen LIBS spektrumu

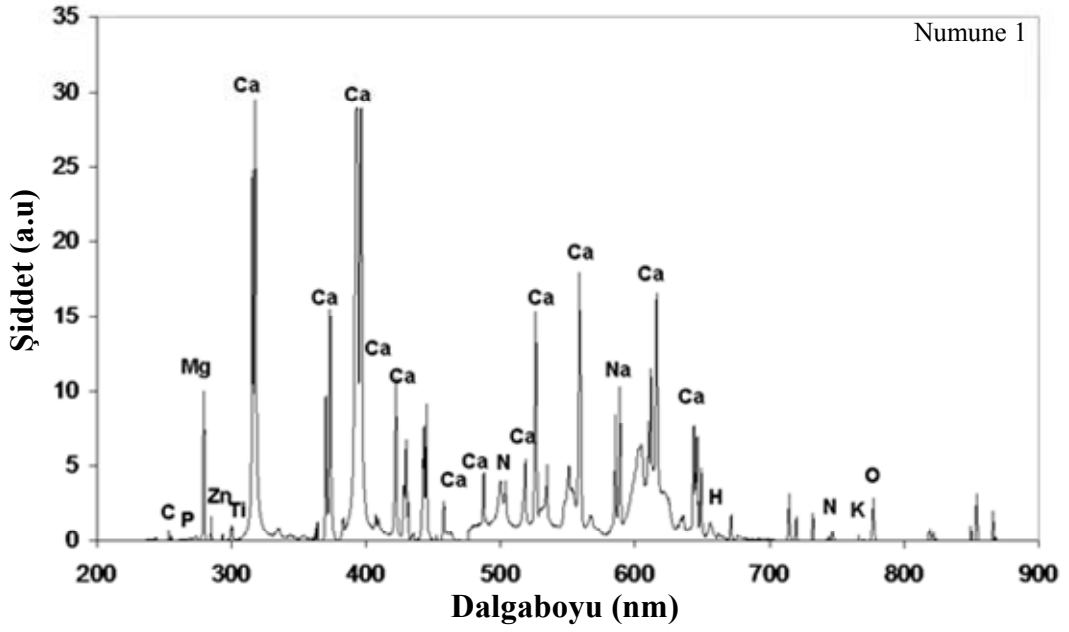
3.2.2. BAKİ-LIBS analizi

LIBS analizlerinin çapraz kontrolü için aynı böbrek taşı numuneleri Kocaeli Üniversitesi Lazer teknolojileri Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde geliştirilen BAKİ-LIBS deneysel düzeneği kullanılarak analiz edildi [130]. BAKİ-LIBS sisteminde kullanılan Q-anahtarlamalı Nd:YAG lazerin atım süresi 4.4 ns (EKSPLA

NL301HT) ve böbrek taşı analizi için 1064 nm dalgaboyu kullanıldı. Temel dalgaboyundaki maksimum enerjisi 450 mJ ve tekrarlama oranı maksimum 20 Hz'de çalışmaktadır. Lazer ışını 45 derece düz aynalar ile taşındı ve BK7 malzemedan yapılmış 150 mm odak uzunluğuna sahip mercek ile numune üstüne odaklandı. BAKİ-LIBS sistemindeki lazer ve spektrometreler Stanford Research DG535 geciktirme jeneratörü kullanılarak sistem senkronizasyonu sağlandı. Geciktirme süresi S/N oranının optimizasyonu için 1 µs seçildi. Nd:YAG lazer ışının numune üstüne odaklanması sonucu malzeme üstünde oluşan plazmadan yayılan ışınlar, tümleşik 600 µm çapında fiber kablo (fiber bundle) ile toplanmakta ve 7 ayrı fiber kanallarına ayrılan ışık, çok kanallı spektrometrenin ayrı kanallarına iletilmektedir.

BAKİ-LIBS sistemindeki 7 kanallı CCD spektrometrelerin kapsadığı 200-900 nm dalgaboyu aralığındaki spektral bölgede her bir kanal ise yaklaşık 100 nm spektral pencereye sahiptir. Çok kanallı spektrometrenin her bir kanalı 0.06 nm çözünürlükte çapraz simetrik Czerny-Turner dizilime sahiptir, spektrometre kanallarında kullanıldığı bölgeye uyumlu blaze açısına sahip 1200 çizgi/mm ızgara, 100 mm odak uzunluğuna sahip ayna, 50 µm genişlik, 8 mm boya sahip slit ve 8x200 µm piksel boyutuna sahip 1304 Toshiba marka doğrusal CCD kullanılmıştır. Sistemin çalışması, verilerin kaydedilmesi ve spektral analize yönelik yazılım C++ programlama dili kullanılarak hazırlandı. BAKİ-LIBS yazılımı analiz için NIST veri bankasını ve LIBS yayılım çizgilerinin belirlenmesini içermektedir [146].

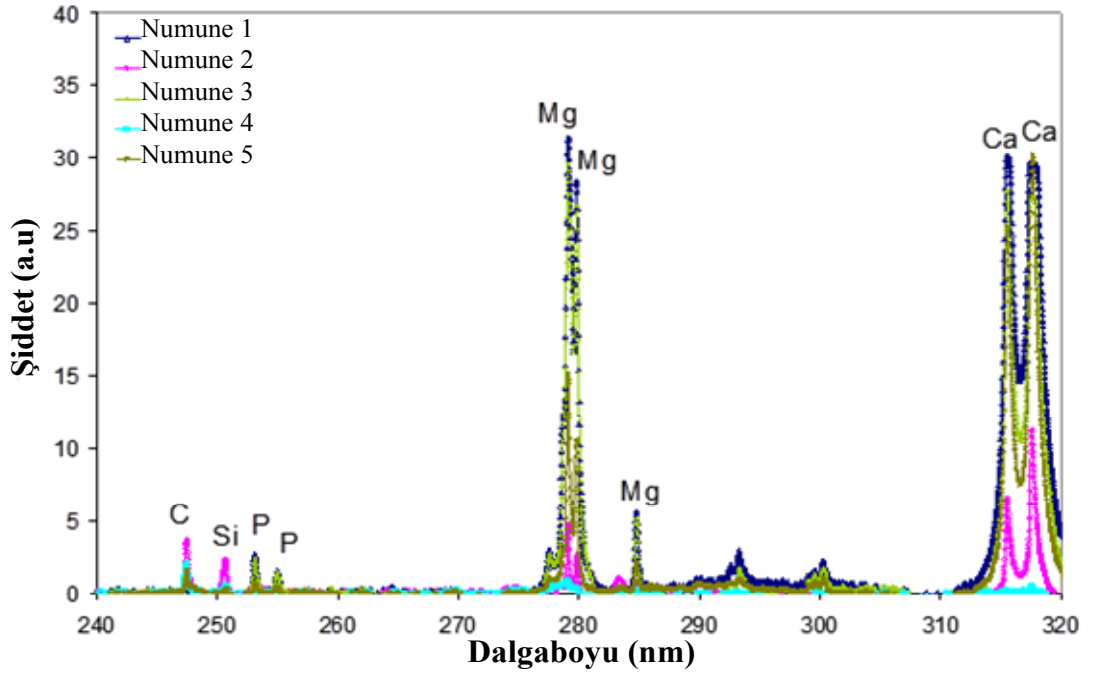
Bu LIBS sistemi ile 200-900 nm dalgaboyu aralığı incelenmiş ve bu bölgede Ca, Na, Mg, K, Si, C, H, N, O, Ti and Zn elementlerine ait spektral çizgiler belirlenmiştir, numune 1'e ait LIBS spektrumu Şekil 3.5'de görülmektedir.



Şekil 3.5. Numune 1'in 200-900 nm dalgaboyu aralığındaki BAKİ-LIBS spektrumu

200-900 nm dalgaboyu bölgesinde belirlenen spektral çizgiler; 247.9 nm C, 251.6 nm Si, 253.6 ve 255.3 nm P, 279.7, 280.3 ve 285.2 nm Mg, 315.9, 317.9, 671.8 ve 714.8 nm Ca, 330.9 ve 331.5 nm Ti, 330.3 and 334.5 nm Zn and 656.6 nm H, 766.5 and 769.9 nm K. Örnek olarak, 5 farklı böbrek taşının 240-320 nm dalgaboyu bölgesindeki LIBS spektrumları Şekil 3.6'da görülmektedir. Her bir spektrum 150 mJ lazer enerjisi ve 10 atım ortalaması alınarak kaydedildi. Spektrumda belirlenen spektral çizgiler 247.9 nm C elementi, 251.6 nm Si elementi, 253.6 ve 255.3 nm P elementi, 279.7, 280.3 ve 285.2 nm Mg elementi, 315.9 ve 317.9, Ca elementidir. Lazerle oluşturulan plazmadan yayınlanan ışınların analizi için spektrometreden alınan sinyalleri kaydetme işlemi hazırlanan yazılım aracılığı ile yapıldı, hazırlanan yazılım aynı zamanda farklı kanallardan elde edilen farklı spektral bölgelere ait spektrumları tek bir spektrum olarak birleştirme özelliğine de sahiptir.

Böbrek taşı oluşumu yaşam koşullarına, diyet alışkanlıklarına ve iklim koşullarına göre farklılık göstermektedir [152]. Bu sonuç, farklı ülkelerde gerçekleştirilen böbrek taşı LIBS analizlerinde belirlenen element farklılıklarını açıklamaktadır. Gerçekleştirilen böbrek taşı LIBS analizlerinin tümü incelendiğinde Ca ve Mg elementlerinin baskın (majör) element olduğu, Na, K ve Sr elementlerinin ppm düzeyinde olduğu ve diğer elementlerin eser element olduğu sonucuna varılmaktadır.



Şekil 3.6. Böbrek taşı numunesinin 240-320 nm dalgaboyu bölgesinde BAKİ-LIBS cihazı ile kaydedilen LIBS spektrumu

3.2.3. LIBS verilerinin XRD ve XRF analizleri ile kıyaslanması

İncelenen 5 farklı böbrek taşının XRD tekniği ile çeşitlerine göre sınıflandırması ve XRF tekniği ile belirlenen elemental bileşimleri Tablo 3.1’de görülmektedir. Numune 4 haricindeki tüm böbrek taşlarında kalsiyum okzalat monohidrat (COD) tipi bileşen olduğu görülmektedir. Kalsiyum okzalat monohidrat (COM- $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), kalsiyum okzalat dihidrat (COD- $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), hidroksiapatit ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) ve ürik asit ($\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$) bileşenleri böbrek taşlarında Ca, C, O, H ve P elementlerinin kristal yapı oluşturması ile farklı kompozisyonlarda bulunur. Analiz edilen tüm numunelerde Al, Cl, K, Na, S ve Si elementleri görülürken Fe, Mg, Mo, Sr, Ti ve Zn elementleri ise sadece bazı böbrek taşlarında rastlanmıştır. XRF tekniği atom numarası $Z < 8$ olan C, H ve N gibi hafif elementleri belirleyememektedir. Ürik asit gibi organik bileşenli numunelerde Zn elementi gözlenmedi. Numune 2’de gözlenen Sr elementi whewellite bileşeninin belirtici olabilir.

Tablo 3.1. Böbrek taşlarının XRD ve XRF analiz sonuçları

Teknik	Numune 1	Numune 2	Numune 3	Numune 4	Numune 5
XRD	COM HAP	COM ÜA	COM COD	ÜA	COM COD HAP
XRF	Al Ca Cl -- K Mg -- Na O P S Si Sr -- Zn	Al Ca Cl Fe K Mg Mo Na O P S Si Sr -- --	Al Ca Cl Fe K Mg Mo Na O P S Si Sr -- Zn	Al Ca Cl Fe K -- Mo Na O P S Si -- -- --	Al Ca Cl Fe K Mg Mo Na O P S Si Sr Ti Zn

*-- : belirlenemeyen

Seçilen 5 böbrek taşı numunesinin RT100-EC ve BAKİ-LIBS cihazları kullanılarak kaydedilen LIBS spektrumlarından belirlenen spektral çizgilere ait dalga boyları ve spektral analiz sonuçları Tablo 3.2’de görülmektedir. Kaydedilen UV-VIS spektrumlarında belirlenen elementler ele alındığında her iki LIBS sisteminde gözlenen spektral çizgilerin hemen hemen aynı olduğu görülmektedir. BAKİ-LIBS sisteminde 330.14 nm Na çizgisi çok zayıf gözlemlenirken RT100-EC LIBS cihazı ile biraz daha güçlü şiddette çizgi yayını gözlenmiştir, bu farklı şiddetteki Na gözlenmesi heterojen yapıya sahip böbrek taşı numunesinin farklı bölgelerinden ölçüm alınmasıdır. Yalnızca tek bileşenli ürik asit ve kalsiyum fosfat (CaP) tipi numunelerden alınan LIBS spektrumlarında birkaç elementte farklılık gözlenmektedir, bu elementlerin iz elementi olması nedeniyle ayırt edici olarak nitelendirilmemiştir. Ancak, birden fazla bileşeni olan karışık tip böbrek taşlarında bu fark gözlenmemiştir. Yalnızca ürik asit içeren numune 4’de beklenmeyen Ca ve Mg gibi inorganik tip elementlerin Anzano ve grubunun da yayınladığı makalede ifade ettiği gibi idrardaki kalsiyum ve magnezyum tuzlarından kaynaklandığı düşünülmektedir [92]. Şekil 3.5’de görüldüğü gibi numune 4’de Ca ve Mg elementlerinin spektral çizgi şiddetlerinin diğer numunelere göre çok düşük olması ve Na miktarının da diğer numunelerdeki Na çizgi şiddetlerine oranla çok daha

yüksek olması Ca ve Mg tuzu olduklarını desteklemektedir. Ayrıca numune 1’de P elementi diğer numunelere oranla daha yüksek gözlemlendi. Bu sonuç numune 1’in hidroksiapatit olarak isimlendirilen CaP tipi molekül içerdiğini desteklemektedir.

Tablo 3.2. RT100-EC LIBS ve BAKİ-LIBS cihazları ile kaydedilen böbrek taşı LIBS spektrumlarında gözlenen yayınım çizgileri

Element	Gözlenen Dalgaboyu (nm)				
	Numune 1	Numune 2	Numune 3	Numune 4	Numune 5
C	247.86	247.86	247.86	247.86	247.86
Ca	315.89	315.89	315.89	315.89	315.89
	317.99	317.99	317.99	317.99	317.99
	393.37	393.37	393.37	393.37	393.37
	396.85	396.85	396.85	396.85	396.85
	422.67	422.67	422.67	422.67	422.67
	612.22	612.22	612.22	612.22	612.22
	616.22	616.22	616.22	616.22	616.22
	671.77	671.77	671.77	671.77	671.77
	714.82	714.82	714.82	714.82	714.82
H	656.28	656.28	656.28	656.28	656.28
K	766.49	766.49	766.49	766.49	766.49
	766.90	766.90	766.90	766.90	766.90
Mg	279.80	279.80	279.80	279.80	279.80
	280.27	280.27	280.27	280.27	280.27
	285.21	285.21	285.21	285.21	285.21
Na	--	--	--	330.14	--
	589.00	589.00	589.00	589.00	589.00
	589.59	589.59	589.59	589.59	589.59
O	777.41	777.41	777.41	777.41	777.41
P	253.56	253.56	253.56	253.56	253.56
	255.33	255.33	255.33	255.33	255.33
S	742.43	--	742.43	--	742.43
	744.32	--	744.32	--	744.32
Si	--	--	--	251.60	251.60
				288.16	288.16
Ti	334.94	334.94	334.94	334.94	334.94
	336.12	336.12	336.12	336.12	336.12
Zn	330.26	330.26	330.26	330.26	330.26
	334.50	334.50	334.50	334.50	334.50

*-- : belirlenmeyen

Böbrek taşlarında yaygın olarak bulunan Ca, Mg, C, H, O, Na ve K gibi elementlerin yanı sıra XRF verilerinde düşük konsanrasyonlarda Ti, Zn, Al, Cl, S ve Si elementleri de gözlemlendi, bağıl konsantrasyonlar numuneden numuneye değişmesine rağmen her iki LIBS sistemi ile kaydedilen LIBS spektrumlarında Ca, Mg, C, H, O,

Na, K ve P elementleri gözlemlendi. Üstelik XRF analiz sonuçlarında bulunan Zn, Si ve Ti elementleri de düşük konsantrasyonlarda gözlemlendi. XRF analizi ve LIBS spektrumlarından alınan elemental bilgiler uyumludur. Singh ve grubu böbrek taşlarının LIBS tekniği ile analizi konusunda yayınladığı çalışmada [91] şiddetli Cu çizgisi gözlemlendiği raporlanmasına rağmen, gerçekleştirdiğimiz hem XRF hem de LIBS analizlerinde Cu elementi belirlenemedi. Bu sonuçlar, böbrek taşı oluşumunun insanların beslenme alışkanlıkları ve dünyanın belirli bölgelerindeki popüler pişirme yöntemleri ilgili olduğunu desteklemektedir.

3.2.4. LIBS böbrek taşı analizinde belirlenen elementler ve sınıflandırma

Farklı böbrek taş çeşitlerini ayırmak için LIBS yayılım çizgi şiddetlerinin birbirine göre oranları karşılaştırılarak yapılabilir. Pik şiddeti veya pik alanlarını kullanarak pik belirleme, fitting ve korelasyon analizini içeren LIBS spektral analizi için geleneksel bir yaklaşımdır [153]. Çalışmada, Anzano ve grubunun yayınladığı makalenin bir bölümünde böbrek taşı sınıflandırmasında kullandığı element oranından yararlanarak böbrek taşı sınıflandırma yöntemi uygulandı. Böbrek taşlarının LIBS spektrumlarından seçilen C, P, Mg, Ca, ve H elementleri kullanılarak element oranı hesaplamak için sırası ile 247.9 nm, 253.6 nm, 279.7 nm, 317.9 nm ve 656.6 nm çizgilerinin pik şiddetleri ölçüldü. Element oranı hesaplamak için seçilen spektral çizgilere Origin 8.5 paket programı kullanılarak pürüzsüzleştirme (smoothing), Lorentzian fonksiyona göre eğri fit (curve fitting) ve taban çıkarma işlemleri uygulandı. Analiz edilen böbrek taşı numunelerinin element oranları çalışmada analiz edilen böbrek taşı numunelerini ayırmak için basit bir veri bankası üretmek ve kendi sistemimiz için basit veri bankası oluşturmak amacı ile hesaplandı.

Böbrek taşı numunelerimizin sınıflandırması ölçülen pik şiddetleri kullanılarak H:C, Ca:C, Mg:C, Ca:H, Mg:H ve P/(P+C) oranları dikkate alınarak böbrek taşı sınıflandırma korelasyonu gerçekleştirildi. LIBS spektrumlarından hesaplanan spektral çizgi şiddeti oranları Tablo 3.3'de görülmektedir. Elementlerin uyarılma ve iyonlaşma enerjileri elementen elemente değiştiği için, LIBS analizlerinde çizgi şiddetleri lazer enerjisinin fonksiyonu olarak değişmektedir [28]. Singh ve grubu [91] yayınladığı çalışmada böbrek taşında bulunan Sr elementi çizgi şiddetinin açıkça lazer enerjisine bağlı olarak arttığını gösterdi. Çizgi şiddeti oranı böbrek taşı

sınıflandırmasında kullanıldığında sıcaklık, elektron sayı yoğunluğu ve bu nedenle plazmanın uyarılma koşulları hedef yüzeyine ulaşan toplam lazer enerjisine güçlü derecede bağlı olduğundan lazer enerjileri hesaba katılmalıdır. Böbrek taşlarındaki ppm düzeyindeki elementsel bileşim farklılıkları LIBS tekniği ile belirlendi. Üstelik, böbrek taşlarında bulunan az miktarda metal de belirlenebilmektedir.

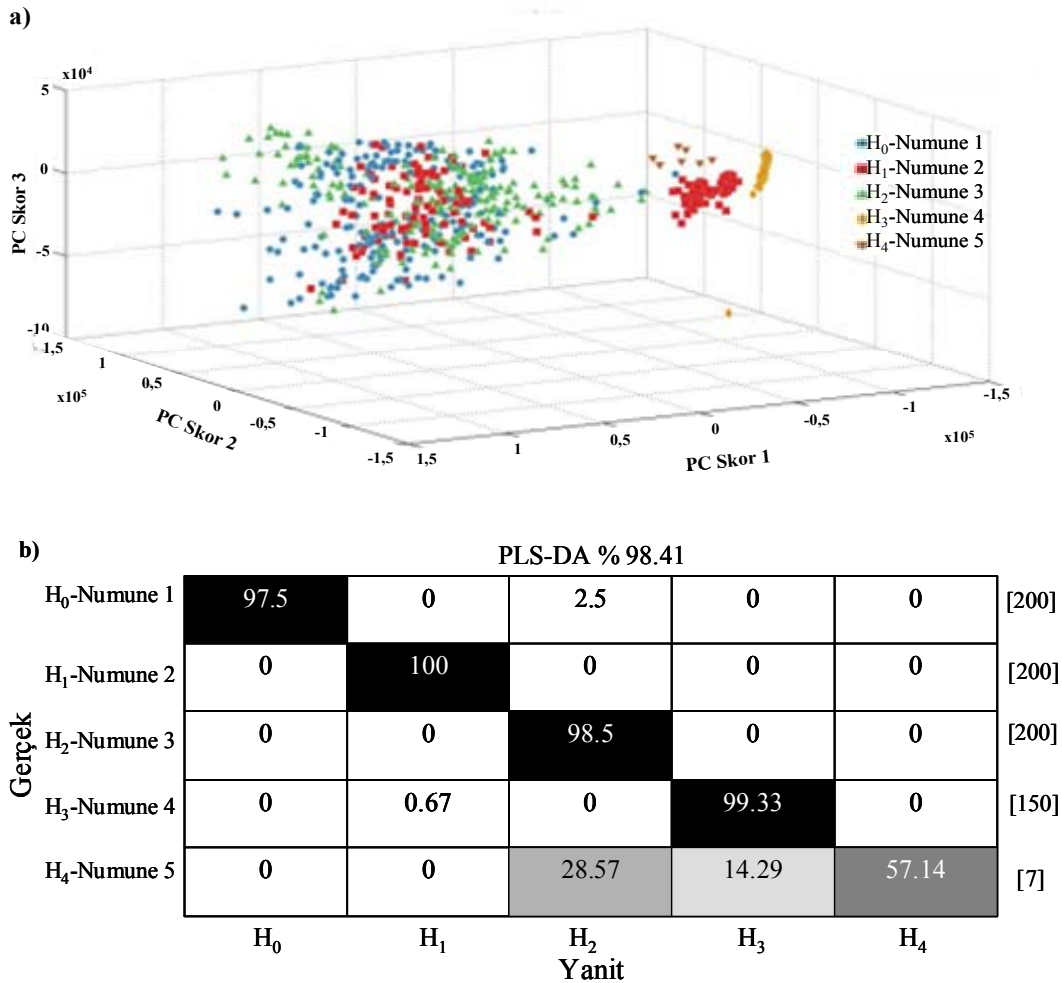
Tablo 3.3. Böbrek taşı numunelerinde spektral çizgi şiddeti oranı analizi

Element Oranı	COM HAP	COM ÜA	COM COD	ÜA	COM COD HAP
	Numune 1	Numune 2	Numune 3	Numune 4	Numune 5
H:C	4.16	2.06	5.12	2.42	4.20
Ca:C	69.40	7.83	59.09	0.01	42.87
Mg:C	18.54	0.46	16.80	0.10	7.57
Ca:H	16.68	3.81	11.55	0.01	10.19
Mg:H	4.46	0.23	3.28	0.04	1.80
P:(P+C)	0.71	0	0.67	0	0.45

Böbrek taşı numunelerinin LIBS spektrumlarından seçilen elementlerin pik oranları analiz edilerek, ilk olarak analiz edilen numunenin organik veya inorganik bileşene sahip olduğu belirlenebilir. Hidrojenin karbona oranı (H:C) organik bileşikler belirlenme ve kendi aralarında farklılaştırma olanağı sağladığı için özellikle inorganik bileşenlerin içerdiği organik ürik asit gibi organik bileşimleri belirlemek için önemli bir orandır [92, 154]. Element oranlarını gösteren Tablo 3.3 incelendiğinde, içeriğinde ürik asit gibi organik bileşenler bulunan numune 2 ve numune 4 numunelerinin H:C oranının diğer numunelere oranla oldukça düşük olduğu görülmektedir. Ca:C oranı bileşiklerin Ca salınımlarını temsil eder, CaP tipi bileşikler içeren böbrek taşları CaO tipi böbrek taşları ile karşılaştırıldığında daha yüksek Ca:C oranına sahip olduğu numune 1'in Ca:C oranı incelendiğinde de görülmektedir. Numune 3 içeriğinde XRD analizinde CaP bileşeni görülmesi de LIBS spektrumunda hem fosfor (P) elementi belirgin şekilde gözlenmiş hem de Ca:C oranı CaP bileşeni içeren numune 5'den yüksek hesaplanmıştır. Bu nedenle, numune 3'de CaP tipi bileşen de olduğu düşünülmektedir, XRD analizinde CaP bileşeni

gözlenmemiş olmasının sebebi XRD cihazının uzaysal çözünürlüğünün düşük olmasıdır. CaP bileşiği içeren numunelerde Mg:C oranının numune 2 ve numune 4 numunelerine göre daha yüksek olduğu görülmektedir. LIBS spektrumundaki yüksek fosfor elementi CaP ve struvite bileşiminin habercisidir, Mg/C oranı çok yüksek olan numuneler ise struvit tipi böbrek taşı olduğunu gösterir.

Kısmi en küçük kareler ayırma analizi (PLS-DA) en yüksek güven (highest confidence approach) yaklaşımını kullanarak numune düzeyinde %100 sınıflandırma verir [154]. Böbrek taşı numunelerine uygulanan kemometrik analiz temel bileşen analizi (PCA) ve Kısmi en küçük kareler ayırma analizi (PLS-DA) kullanılarak gerçekleştirildi. Böbrek taşı numunelerinin RT100-EC LIBS cihazı ile analizinde elde edilen 5 farklı böbrek taşı numunesinin LIBS spektrum verileri kullanılarak elde edilen PCA ve PLS-DA analizi Şekil 3.7’de görülmektedir.

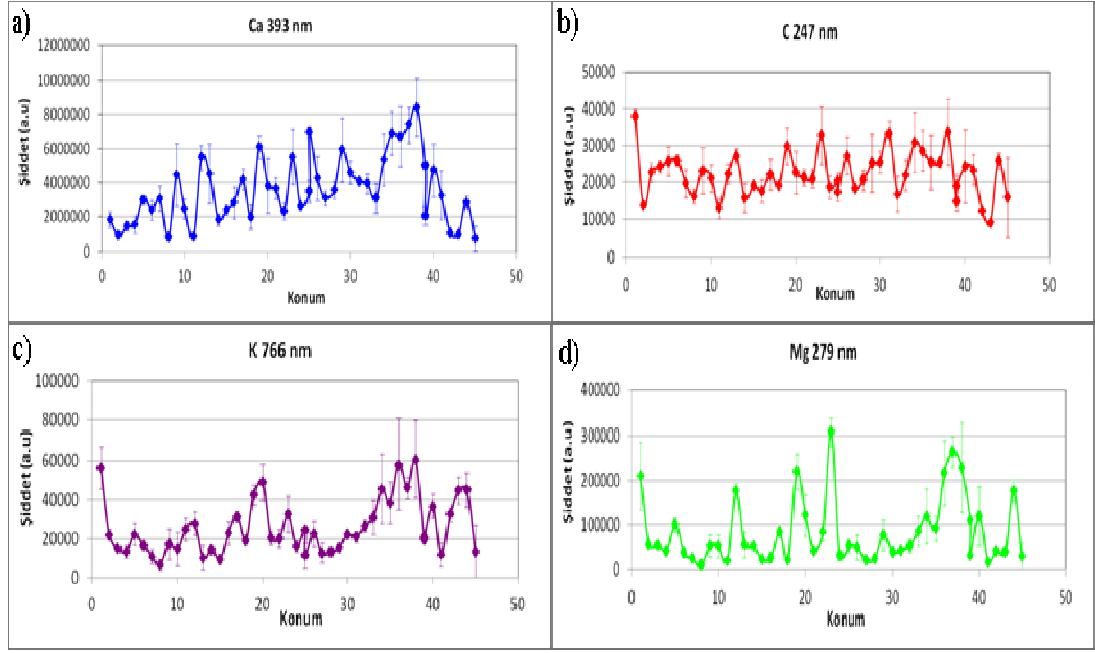


Şekil 3.7. Böbrek taşlarını sınıflandırma a) PCA ve b) PLS-DA sonuçları

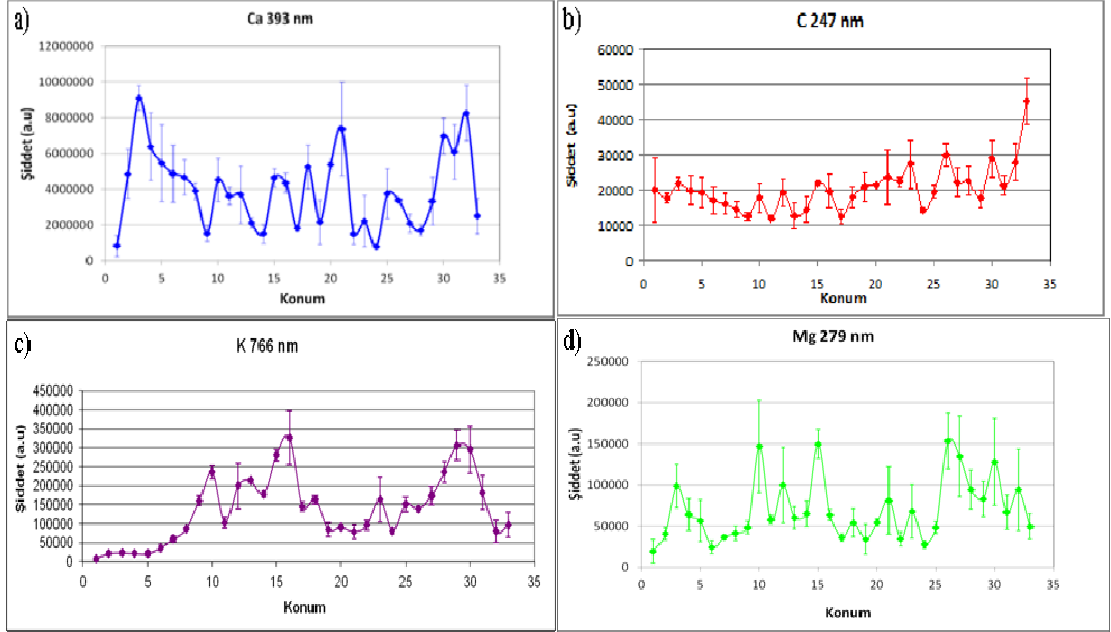
Sınıflandırma analizi yapılan böbrek taşlarının PCA analiz sonucunu gösteren 3 boyutlu grafik numune benzerliğinden dolayı kümelenme eğilimi Şekil 3.7’de görülmektedir. Bu grafiğe göre numune 4’ün diğer numunelerden büyük ölçüde ayrıldığı görülmektedir. PLS-DA sonuçları PCA kartındaki grafik sonuçları ile büyük ölçüde korelasyon sağlamıştır. Numune 5 haricinde tüm böbrek taşı numuneleri yüksek çoğunluk yüzdesinde tüm numuneler doğru ilişkilidir. Numune 4’ün spektral çizgi şiddeti oranı Tablo 3.3’de görüldüğü gibi farklıdır ve Şekil 3.7’de görülen PCA ve PLS-DA sonuçlarına göre de numune 4 organik bileşiklerden kolayca ayrılmaktadır.

3.3. Heterojen Böbrek Taşlarının LIBS Tekniği ile Haritalanması

Böbrek taşı numuneleri (numune 1 ve numune 2) üzerinde çizgi boyunca 500 mikron aralıklar ile LIBS ölçümleri alınarak uzay çözünürlüklü analiz gerçekleştirildi. Numune 1 ve numune 2 böbrek taşı numuneleri için böbrek taşı yüzeyi boyunca element şiddetleri değişimi sırası ile Şekil 3.8 ve Şekil 3.9’da görülmektedir. Numune yüzeyi boyunca incelenen çizgi üzerinde elemental haritalama gerçekleştirmek için Ca, Mg, K ve C elementlerine odaklanıldı ve element profilleri elde edildi. Her bir element için tek bir yayınım çizgisi toplandı ve sonuçlar her bir böbrek taşı numunesi için konum boyunca element profil grafiği çizildi. Şekil 3.8 ve Şekil 3.9’daki grafikler incelendiğinde her iki böbrek taşı numunesinde de (numune 1 ve numune 2) Ca ve C elementlerinin aynı eğilimde olduğu ve K ve Mg element değişimlerinden farklı olduğu gözlemlendi. İncelenen 2 böbrek taşı numunesi görsel olarak birbirinden farklıdır. İki böbrek taşı numunesinde görünen en büyük fark numune 2’nin çizgili ve katman katman oluşmuş bir yapıya sahip olduğudur.



Şekil 3.8. Numune 1'deki bazı elementlerin uzaysal profilleri; a) 393.4 nm Ca çizgisi, b) 247.86 nm C çizgisi, c) 766.46 nm K çizgisi, d) 279.80 nm Mg çizgisi



Şekil 3.9. Numune 2'deki bazı elementlerin uzaysal profilleri; a) 393.4 nm Ca çizgisi, b) 247.86 nm C çizgisi, c) 766.46 nm K çizgisi, d) 279.80 nm Mg çizgisi

3.4. Böbrek taşı sertlik analizi

Ürologlar lazer atımları veya şok dalgaları ile taş (ESWL) parçalama işlemlerinde acısız olduğu kadar verimli bir tedavi metodu uygulamasını tercih etmektedir, bu amaçla böbrek taşı sertliğini kesin ve basit bir şekilde ölçmek son derece önemlidir. Çalışmada, heterojen yapıdaki 3 farklı karışıma sahip böbrek taşlarının içindeki elementler Q-switch ns lazeri kullanılarak LIBS tekniği ile element analizleri gerçekleştirildi. Böbrek taşı tipleri kızılaltı spektroskopisi tekniği (FTIR-ATR) ile belirlendi. Böbrek taşı numunelerinin COM, COD ve HAP molekül yapısına sahip olduğu, 3 farklı karışıma sahip ve heterojen yapıda taşlar olduğu görüldü.

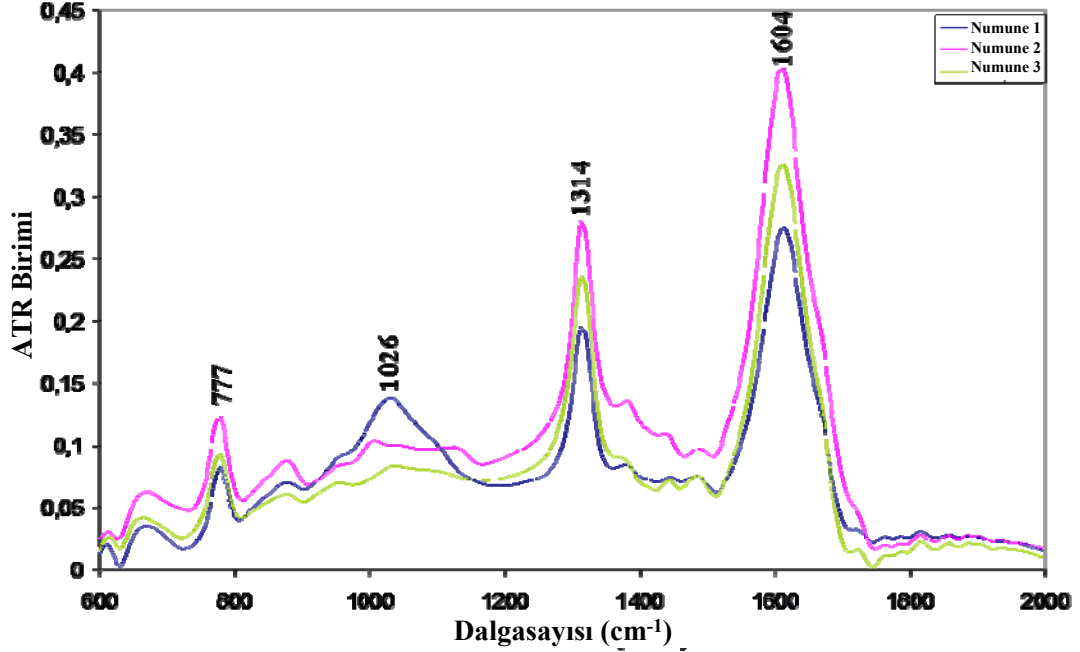
Kocaeli Üniversitesi Üroloji bölümü'nde açık ameliyat ile çıkarılmış böbrek taşı numunelerinin fotoğrafları Şekil 3.10'da görülmektedir. Böbrek taşları sulu elmas testere yardımı ile tam ortadan ikiye bölünmüş, polimer bakalit içine gömülmüştür. Sertlik ölçümü için numune yüzeyi 1200 grid zımpara kullanılarak zımparalanmış ve parlatılmıştır, buna rağmen poroz yapıya sahip böbrek taşlarının oldukça pürüzlü ve heterojen yapıya sahip oldukları görülmektedir. Vicker sertlik ölçümü ve LIBS sertlik hesaplaması yapılacak böbrek taşı numuneleri 1-3 arasında numaralandırılmıştır.



Şekil 3.10. Açık ameliyat ile çıkarılan bakalit içine alınmış ve parlatılmış heterojen böbrek taşlarına ait fotoğraflar

FTIR-ATR spektrumları böbrek taşı numunelerinin yüzeyinden ve yüzey altından kazınan bir kaç milligram kaba boyutlara sahip toz numune kullanılarak kaydedildi. Toz numune parçacıklarının boyutları 300 µm'den daha küçüktür. FTIR ölçümleri elmas pencere ATR yöntemi kullanılarak (IFS66 Bruker-IR spektrometre) kullanılarak gerçekleştirildi. FTIR-ATR sistemlerinde yüzeye gönderilen kızılaltı ışınları yüzey ile birçok defa temas ettirilerek, daha şiddetli spektrumların alınmasını

sağlamaktadır. Böbrek taşı numunelerinden 2200 cm^{-1} ve 600 cm^{-1} dalgasayısı bölgesinde alınan spektrum Şekil 3.11’de görülmektedir. Spektrumun en belirgin çizgileri 1604 cm^{-1} , 1314 cm^{-1} , 1026 cm^{-1} ve 777 cm^{-1} dalga sayılarında görülmektedir.



Şekil 3.11. Böbrek taşı tozlarına ait FTIR-ATR spektrumu

FTIR-ATR spektrumunda gözlenen moleküler bantların analizi Tablo 3.4’de görülmektedir. Böbrek taşı numunelerinin (numune 1, numune 2 ve numune 3) FTIR-ATR sinyalleri incelenmiş ve güçlü sinyaller G, orta güçteki sinyaller O ve zayıf spektrum sinyalleri ise Z harfleri ile Tablo 3.4’de belirtilmiştir.

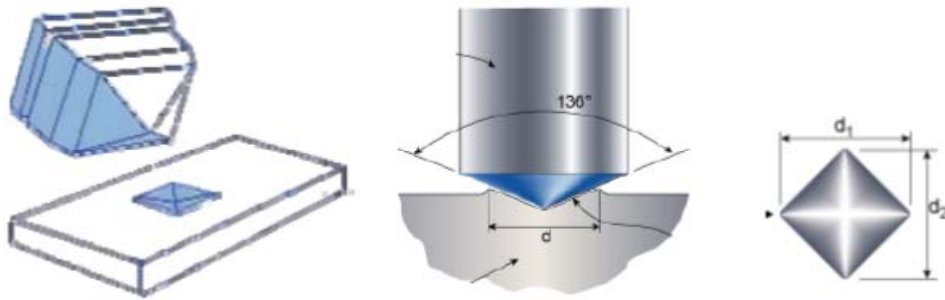
Tablo 3.4. Böbrek taşı numunelerinden alınan FTIR-ATR spektrum sinyallerine genel bakış (G; güçlü, O; orta, Z; zayıf)

FTIR-ATR Çizgisi (cm^{-1})	Numune 1	Numune 2	Numune 3	Moleküler Bant
1604	O-G	G	G	1618 (COO)-(COM) [155]
1314	O-G	G	G	1317 (COO)-(COM) [156]
1026	O-G	Z	Z	HAP
777	O	O	O	COM [157]

Böbrek taşı numunelerinin yüzey altı tozlarından alınan FTIR-ATR spektrum çizgilerinin dalgasayısı değerlerinin literatürdeki spektral çizgiler ile karşılaştırılması Tablo 3.4’de görülmektedir. FTIR-ATR spektroskopisi ile analiz edilen tüm böbrek taşı numunelerinin 1604 cm^{-1} , 1314 cm^{-1} ve 777 cm^{-1} titreşim bandına sahip olduğu görülmektedir. Literatüre bakıldığında, potasyum bromür (KBr) transmisyon spektrumuna bakıldığında, 1618 cm^{-1} $\nu_{\text{asymmetric}}(\text{COO})$ ve 1317 cm^{-1} $\nu_{\text{symmetric}}(\text{COO})$ ve 780 cm^{-1} titreşim çizgilerinin COM tipi böbrek taşı çeşidini temsil ettiği görüldü [155]. Tüm numunelerin 1026 cm^{-1} titreşim çizgisine sahip olduğu ve literatürde HAP türü bileşiklerin KBr transmisyon analizinin 1031 cm^{-1} $\nu_{\text{asymmetric}}(\text{PO}_4)$, çizgisine sahip olduğu ve bu bileşenin kalsiyum fosfat molekülüne ait olduğu görülmektedir [156].

3.4.1. Mekanik sertlik testi

Malzemelerin sertliği, konik veya küresel standart bir ucun malzemeye batırılmasına karşı malzemenin gösterdiği direncin göstergesi olan yüzeyde bıraktığı izin hesaplanması ile ölçülür [158]. Brinell, Rockwell ve Vickers mekanik sertlik ölçme yöntemleridir. Vickers sertlik ölçme deney sisteminde 136° tepe açılı elmas kare piramit uç kullanılır. Seçilen sert uç, belirlenen yük altında malzemeye batırıldığında malzeme üzerinde bir iz bırakır, malzemenin sertliği oluşan izin büyüklüğü ile ters orantılıdır [159]. Vickers sertliği ölçme prensibini açıklayan şematik çizim Şekil 3.12’de görülmektedir. Birim alana uygulanan basınç kullanılarak, bıraktığı ize göre yüzeyin sertliği hesaplanabilmektedir.



Şekil 3.12. Vicker mekanik sertlik testi şematik gösterimi

Vickers sertliği (VSD) Denklem (3.1) ve (3.2) deki gibi;

$$VSD = \frac{P}{S} \quad (3.1)$$

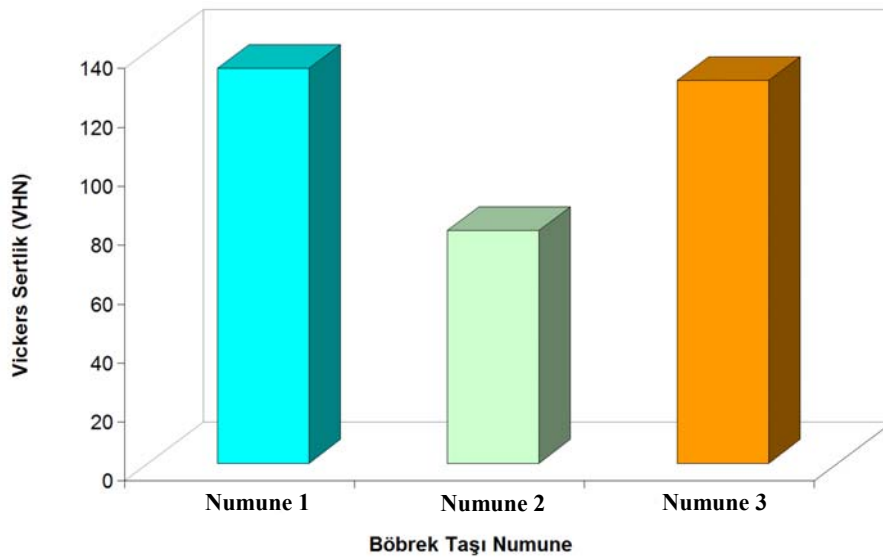
$$VSD = \frac{2P \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}{d^2} \quad (3.2)$$

şeklinde olacaktır. Burada, P yüzeye uygulanan güç, θ elmas uçtaki prizmanın tepe açısıdır. Sertlik testinde kullanılan elmasın ucundaki piramidin tepe açısı 136° alındığında Denklem (3.3) deki gibi;

$$VSD = \frac{1.854 \times P}{d^2} \quad (3.3)$$

şeklinde olacaktır. Mikro sertlik testi, özellikle çok küçük numunelerin ve ince saçların sertliklerini ölçmede elverişlidir. Sertliği ölçülecek malzemenin yüzeyi parlatılmış, temiz olmalı ve yüzeyin tabana paralel olması gerekmektedir. Bu nedenle, sertlik ölçümleri numune seçimi açısından sınırlıdır.

Vickers sertlik testinde kullanılan 2 N yük uygulanarak gerçekleştirildi. Her bir ölçüm noktasında 5 Vickers değeri hesaplandı ve 5 değerin ortalaması alındı, böbrek taşı numunelerinin Vickers sertlik değeri Şekil 3.13'de görülmektedir. Seçilen böbrek taşı numunelerinin Vickers metodu ile hesaplanan sertlik değeri 80-140 VHN arasında değişmektedir.



Şekil 3.13. Böbrek taşlarının Vickers sertlik testi değeri

Lazerle oluşturulan plazma (LIB), 1987 yılından itibaren LIB sonucu oluşan şok dalgalarını kullanarak taşları küçük parçalara ayırmada, böylece böbrek taşlarının kırılarak tedavisi işleminde kullanılmıştır [96]. Böbrek taşları gibi lazerle veya ESWL yöntemi ile kırılması gereken numunelerin sertlik değerinin bilinmesi kırma yöntemini belirlemek açısından önemlidir, bu sebeple geleneksel yöntemlerle sertlik değeri belirlenemeyen numunelerin sertliği LIBS tekniği ile hesaplanması amaçlanmıştır.

Vickers sertlik ölçümü malzemelerin sertliğini hesaplamak için yaygın olarak kullanılan bir metoddur. Geleneksel yöntemler kullanılarak ölçülen malzeme sertliği, konik veya küresel standart bir ucun malzemeye batırılmasına karşı malzemenin gösterdiği direncin göstergesi olan yüzeyde bıraktığı izin hesaplanması ile elde edilir. Geleneksel yöntemler kullanılarak ölçülen malzeme sertliği, konik veya küresel standart bir ucun malzemeye batırılmasına karşı malzemenin gösterdiği direncin göstergesi olan yüzeyde bıraktığı izin hesaplanması ile elde edilir. Sertliği ölçülecek malzemenin yüzeyi parlatılmış, temiz olmalı ve yüzeyin tabana paralel olması gerekmektedir [160]. Bu nedenle, özellikle Vickers yönteminde sertlik ölçümleri düzensiz (bozuk) şekle sahip ve heterojen böbrek taşı numuneleri sınırlı uygulama bulmaktadır.

3.4.2. LIBS ile sertlik ölçümü

LIBS tekniği, Vickers sertlik testi ile hesaplanması zor olan tüm boyutlarda ve geometrideki numunelerin malzeme sertliğini hızlı, kısmen zarar vermeden belirleyebilmektedir. LIBS'in element yayılım çizgi şiddetleri ve malzeme sertliği arasındaki ilişkiyi gösteren çalışma Tsuyuki ve grubu tarafından sunulmuştur. Bu çalışmada, plazma oluşum sürecinde üretilen şok cephesinin hızının malzeme sertliğine bağlı olduğu gösterilmiştir [161]. Böylece, şok dalgasının neden olduğu iyonlaşma derecesinin malzeme sertliği ile ilgili olabileceğini gösterdiler. Tsuyuki ve grubu beton numunelerinin basınç dayanımlarını iyonik ve atomik kalsiyum oranları (396.8 nm CaII/ 422.6 nm CaI şiddet oranlarını karşılaştırmışlardır. Benzer olarak, Lie ve grubu CaII 396.8 nm ve CaI 422.6 nm spektral çizgi oranları ile mercan gibi deniz kabuklarından yapılan dua etmek için kullanılan boncukların (tespih)

sertliklerinin hesaplanabileceğini ve orjinal ve imitasyon boncukları birbirinden ayırmak için kullanılabileceğini gösterdiler [162].

Abdel-Salam ve grubu kalsiyumlu doku numunelerinin sertlik değerini hem CaII (373.69 nm)/CaI (428.9 nm) hem de MgII (280.26 nm)/MgI (285.22 nm) iyonik ve atomik yayılım oranlarından hesapladığını ve Mg oranları ile hesaplamanın sertlik değerinin daha iyi uyduğunu gösterdi [163]. Çalışmalarında, insan diş minesi, deniz kabuğu ve yumurta kabuğu için element oranlarından hesaplanan sertlik değerleri Vickers testi ile elde edilen 100–350 VHN sertlik değerlerine korele edilmiştir ve doğrusal korelasyon eğrisi elde edilmiştir. MgII/MgI oranının daha uyumlu sonuç verdiği için CaII/CaI oranına tercih edildiğini ve yüzey sertliğinin göstergesi olduğunu sunmuşlardır. Çalışmalarında, plazma şok dalgası hızının yüzey sertliği ile doğru orantılı olduğu bulunmuş, şok dalgasının hızının iyonlaşma etkinliğine aracılık ettiğine inanıldığı vurgulanmıştır, bu nedenle plazmayı oluşturan iyonik ve nötral çeşitlerin oranı alındığı vurgulanmıştır.

Abdel-Salam ve grubu daha sonra yürüttükleri çalışmada, LIBS ile hesaplanan sertlik değerlerine deneysel koşulların etkisini incelemişlerdir. Vickers sertlik değerleri bilinen malzemelerin MgII/MgI çizgi şiddeti oranı ile hesapladıkları sertlik değerleri ile oluşturdukları korelasyon eğrisini kullanarak sertlik değeri bilinmeyen numunelerin sertlik değerlerini hesaplamışlardır [164]. Gottfried ve grubu patlayıcı numunelerin sertliği ile patlayıcı artıkların ayırma işlemindeki yeteneği arasındaki korelasyonu incelemişlerdir [165]. Galiová ve grubu tarih öncesi çağlardaki ayı (*Ursus arctos*) dişi mine sertliğini LIBS plazmadaki Mg elementi iyonik-atomik çizgi şiddeti oranını kullanarak hesapladı [166]. Ayrıca, Cowpe ve grubu, plazma şok dalgası hızının lazerle oluşturulan plazmanın sıcaklığına neden olacağını savunmuşlardır. Böylece, plazma sıcaklığı belirleme tekniklerinin numune sertliğini belirleyici olarak çalışabileceğini bildirdiler [167].

Lazer tipi ve çalışma parametrelerinin doğru seçilmesi taş parçalama çalışmalarının başarısını belirlemektedir. Lithotripsi olarak da bilinen lazer ile taş parçalama çalışmalarında sürekli CO₂ (10600 nm) ve Nd:YAG (1064 nm) lazerler kullanılmaktadır, fakat yakın dokuları termal olarak etkilediği için kullanımları sınırlıdır [168]. Böbrek taşlarını parçalamak için kullanılan farklı lazer tiplerinin

parametreleri ve uygulamada başarı sağlamış lazerler pek çok grup tarafından yayınlanmıştır. Yılbaş ve grubu böbrek taşlarının basınç, güç ve sertlik gibi fiziksel özelliklerini ölçmüşler ve Nd:YAG lazer ışıması ile taş içindeki basınç artışı ve sıcaklık artışını teorik olarak hesapladılar ve sonuçlarını yayınladılar [169]. Taş parçalama çalışmalarında ilk başarılı olan ticari lazer atımlı dye (504 nm) lazerdir, fakat sistin taşlarını kırma işleminde başarılı olamamıştır [170]. Klinik kullanım açısından dye lazerin güvenli olduğu Nd:YAG ve Alexandrite (755 nm) lazerlerin ise böbrek taşı parçalamada daha etkin olduğu sunulmuştur [170-172]. Hem güvenlik hem de etkinlik açısından verimli olan lazer Ho:YAG lazerin ilk denemeleri 1990'da gerçekleşmiş ve klinik kullanımı 1993 yılında başlamıştır [172]. Ho:YAG lazer tüm böbrek taşı bileşimlerini parçalayabildiği için verimli, çok yönlü ve kısa atımlı lazerlerden daha az retropulsive taşımaya neden olan bir cihaz olarak kabul edilmiştir [173].

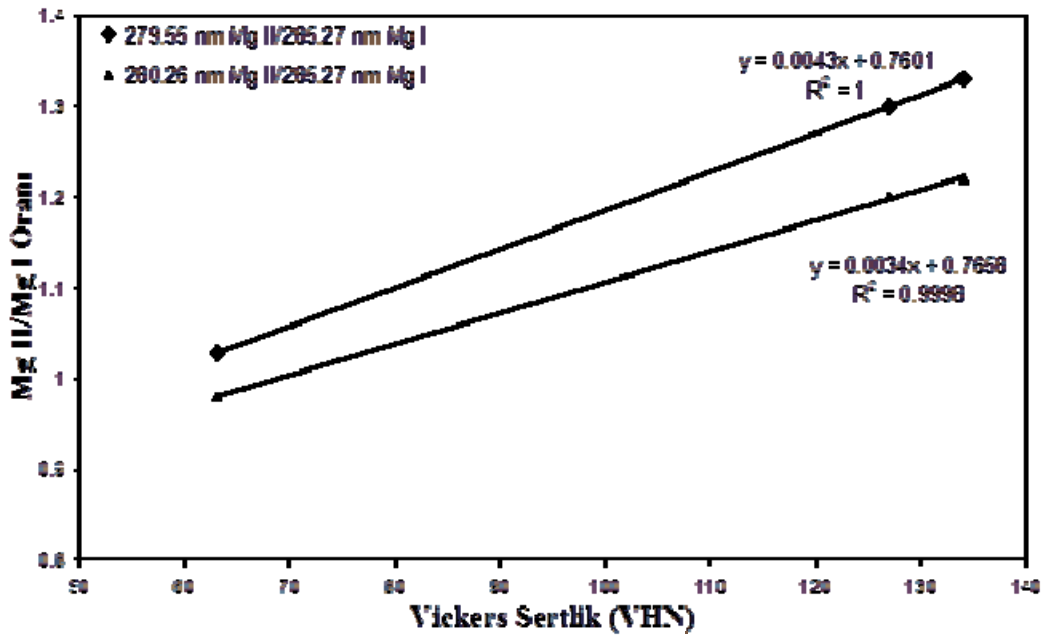
Teichman ve grubu Ho:YAG lazer kullanarak gerçekleştirdikleri lazer ile böbrek taşı parçalama (fragmentasyon) çalışmasında COM, CaP, sistin, struvit (MAPH), ve ÜA moleküllerinden oluşan böbrek taşlarının parçalanma verimliliğini analiz etmişler ve enerji ile parçalanma değişimini incelemişlerdir [174]. Fourier dönüşümlü kızılaltı spektroskopisi (FTIR) ve x-ışını difraksiyonu (XRD) gibi analitik metodlar böbrek taşı analizinde yaygın olarak kullanılmaktadır [175].

Böbrek taşları karmaşık mekaniksel özelliklere sahiptir, 1980'lerde ESWL yöntemi ile tedavi çalışmalarını geliştirmek için böbrek taşlarının sertlik değerini anlamaya yönelik pek çok çalışma yapılmıştır. Zhong ve grubu ESWL işleminde taşın kaviteye maruz kaldıktan sonra oluşan aşınma ile taşın sertliği arasında bir korelasyon olduğunu test etmiştir [176]. Cohen ve Whitfield böbrek taşının kimyasal bileşiminin taşın sertliğini etkilediğini, yoğun ve tekdüze (uniform) yapıya sahip böbrek taşlarının ESWL tedavisi için daha dirençli olduğunu ileri sürdü [177]. Özellikle, geleneksel yöntemler ile tekrarlanabilir ölçümler alınamayan heterojen böbrek taşı numunelerinde LIBS yöntemi kullanılarak sertlik hesaplanabilirliği incelendi.

Lazerle oluşturulan plazma (LIB), 1987 yılından itibaren LIB sonucu oluşan şok dalgalarını kullanarak taşları küçük parçalara ayırmada, böylece böbrek taşlarının

kırılarak tedavisi işleminde kullanılmıştır [96]. Ayrıca, LIBS H, C, N, O gibi organik molekül elementlerini belirleyebildiği için ürik asit gibi organik içeriğe sahip böbrek taşlarını analiz etme yeteneğine sahiptir [141].

Literatürde böbrek taşı sertlik çalışmalarında Ca ve Mg elementleri kullanılmıştır [1, 96, 144, 178-181]. Yayımlanan çalışmalarda, Ca veya Mg elementlerinin farklı element geçişlerine ait iyonik-atomik çizgi şiddeti oranları kullanılarak hesaplanan sertlik değeri geleneksel yöntem olarak kullanılan Vickers sertlik testine korele edilmiş ve matris elementi yerine diğer elementlerin seçilmesinin gerçeğe daha yakın sonuç verdiği görülmüştür. Bu nedenle, MgII ve MgI geçişlerinin en belirgin ve birbirine yakın olduğu Şekil 3.6'da görülen 240-320 nm spektral bölgesindeki spektrum çizgileri sertlik ölçümleri için kullanıldı. Seçilen böbrek taşı numunelerinin sertlik değerleri 240-320 nm dalgaboyu bölgesindeki LIBS spektrumlarında belirlenen, sırası ile 279.55 nm ve 280.26 nm MgII spektral çizgi şiddetinin 285.27 nm MgI çizgisine oranı kullanılarak hesaplandı. Hesaplanan sertlik değerleri Vickers sertlik testinden elde edilen değerler ile korele edildi. İki farklı dalgaboyundaki MgII çizgisinin MgI çizgisine iyonik-atomik spektral çizgi oranı kullanılarak hesaplanan ve Vickers sertlik değerlerine korelasyonu Şekil 3.13'de (240-320 nm LIBS spektrumu) görülmektedir.



Şekil 3.14. LIBS spektrumunda belirlenen Mg iyonik-atomik çizgi şiddeti oranlarının Vickers sertik değerlerini korelasyonu

LIBS spektral çizgileri kullanılarak hesaplanmasında böbrek taşı sertlik değerleri 279.55 nm MgII – 285.27 nm MgI ve 280.26 nm MgII – 285.27 nm MgI çizgi şiddeti oranları kullanıldı. Elde edilen verilere doğrusal fit işlemi uygulandığında, 279.55 nm MgII çizgisinin Vickers değerleri ile 280.26 nm spektral çizgi şiddeti kullanılarak hesaplanan sertlik değerlerinden daha iyi korele olduğu görülmektedir. Sonuç olarak, lineer fit işlemi elde edilen korelasyon katsayısına bakıldığında 279.55 nm/285.27 nm iyonik-atomik çizgi şiddeti oranı ile korelasyon katsayısı R=1 çıkarken, 280.26 nm/285.27 nm –atomik çizgi şiddeti ile hesaplanan sertlik değeri korelasyonu ise R=0.9998 elde edildi.

Böbrek taşlarının uzun zamanda oluşması değişen miktarlardaki farklı atomik elementlerin taşlardaki birleşimi heterojen bir yapıya neden olabilir. Bu çalışmada, 3 farklı böbrek taşının elemental analizi Q-switch ns Nd:YAG lazer kullanılarak elde edilen LIBS spektrumları kullanılarak yapılmıştır. Elemental analizin yanı sıra moleküler titreşim bantları FTIR-ATR yöntemi ile böbrek taşlarının COM, COD ve HAP ve bunların karışımı bileşenlere sahip olduğu belirlendi. İncelenen her bir numunenin COM bileşenine sahip olduğu, ilave olarak numune 1'in HAP, numune 2'nin ÜA ve numune 3'ün ise COD bileşenlerini içerdiği XRD analizi ile belirlendi. FTIR-ATR yöntemi böbrek taşı numunelerinde ÜA bileşenini belirleyemedi. Ürologların böbrek taşlarını analiz etmesi için LIBS tekniği oldukça basit ve doğru bir yöntemdir. Böbrek taşlarının sertliği geleneksel Vickers testi ile hesaplanmış ve LIBS spektrumundan seçilen 279.55 nm ve 280.26 nm MgII çizgisinin 285.27 nm MgI çizgisine şiddet oranından hesaplanan sertlik değeri ile korelasyon sağlandı. Böbrek taşlarının elemental analizi ve sertlik değerinin hızlı belirlenmesini mümkün kılan LIBS yöntemi böbrek taşlarının lazerle veya ESWL yöntemi ile kırma gibi tedavi metodu seçimi için son derece önemlidir.

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Lazerle malzeme analizi spektroskopi (LIBS) sistemi lazer, spektrometre, sinyal geciktirme üretici ve odaklama/toplama optiklerinin kullanıldığı numune kabı bileşenlerinden oluşmaktadır. BAKİ-LIBS sistemi içinde yer alan 200-1100 nm dalga boyu aralığında ölçüm alabilen yüksek çözünürlüklü çok kanallı spektrometre tasarlandı ve imal edildi. Çok kanallı spektrometrenin bir kanalına ait optik ve mekanik tasarım sonuçları, imal edilmesi ve çok kanallı spektrometre oluşturma aşamaları verildi. Çapraz Czerny-Turner tasarımına göre tasarlanan spektrometre kanallarının birbirini izleyen dalgaboyu bölgelerine göre tasarımları gerçekleştirildi, her bir kanalın ölçüm alacağı dalgaboyuna uygun optik elemanlar kullanıldı. Spektrometrenin çalışmasını, BAKİ-LIBS sistemi senkronizasyonunu ve spektral analiz kısmını kontrol eden yazılım C++ dilinde yazıldı. Ayrıca spektrometrede şiddet kalibrasyonu yapabilmek amacı ile spektrometrede kullanılan ayna, ızgara, detektör ve fiber optik demetin verimlilik eğrilerine ait fonksiyonlar yazılıma eklendi. Böylece, element oranı hesaplamalarında gerçeğe en yakın sonucu yansıtacak verilerin alınması sağlandı. Yazılım kütüphanesine eklenen NIST veri bankasına ek olarak saf elementlere ait BAKİ-LIBS spektrumları yazılıma eklendi.

Lazer teknolojisi ile malzemelerin kaynak edilmesi, yüzeylerinin sertleştirilmesi alanlarında yoğun olarak kullanılmaktadır. Lazer ile işlenmiş bölgelerin LIBS tekniği ile derinlik ve yanal yönde uzaysal çözünürlük uygulamalarında da kullanılmaktadır. Bakır gibi yüksek yansıtıcılık gösteren metallerin lazer ile kaynak edilmesi zordur, bu nedenle bakırın lazer ile kaynak edilmesindeki kaynak kalitesini arttırmak için kaynak işlemi sırasında toz besleme ünitesi yardımı ile kaynak hattı boyunca stellite 6 tozu eklendi. Yapılan sertlik ve çekme testi sonuçları kaynak kalitesinde artış olduğunu gösterdi. Kaynak bölgesi bileşiminde bulunan elementleri ve Stellite 6 tozunun kaynak bölgesinde ne kadar derinliğe nüfuz ettiğini gösteren sonuçlar BAKİ-LIBS verilerinden elde edildi. Böylece, kaynak bölgesindeki elemental bileşimlerin derinlik profili elde edildi. Lazer atım sayısı arttırılarak daha fazla malzeme aşındırılıp kaynak bölgesinde daha derine inildiğinde Stellite 6 tozu içinde

çok miktarda bulunan Co elementinin azaldığı görüldü. Lazerle kaynak işleminde eriyik hale gelen kaynak hattından alınan SEM görüntüleri ve EDX analizi, kaynak hattında oluşan eriyik malzemenin Stellite 6 tozu ile eriyik havuzu içinde karıştığını ve bu bölgede heterojen bir karışım oluşturduğunu gösterdi. LIBS ve EDX analizleri incelendiğinde sonuçların birbiri ile uyumlu olduğu görülmektedir, LIBS sonuçları yüzey analizine ek olarak derinlik analizinde oldukça önemli ölçme sağlandığını gösterdi.

Organik ve inorganik bileşime sahip böbrek taşları için uygulanan tedavi yöntemi ve diyet farklıdır. Özellikle organik-inorganik karışıma sahip böbrek taşlarının belirlenmesi yeniden taş oluşumunu engellemek için uygulanacak tedaviye yanıt verilmesi açısından önemlidir, bu sebeple karışık tipte böbrek taşlarının BAKİ-LIBS sistemi ile belirlenmesi amaçlandı. Böbrek taşlarının bileşimindeki elementlerin analizi ve böbrek taşı sınıflandırma çalışmaları BAKİ-LIBS sistemi ile gerçekleştirildi.

Kocaeli Üniversitesi Tıp Fakültesi'nde açık ameliyat, ESWL ve lazer kırma yöntemi ile çıkarılan böbrek taşları XRD, XRF ve karşılaştırma yapmak amacı ile 2 farklı LIBS cihazı kullanılarak analiz edildi. Analiz sonuçları daha sonra böbrek taşlarını sınıflandırmak için karşılaştırıldı. Farklı böbrek taşlarının elemental bileşimleri ilk olarak XRF tekniği ile analiz edildi. Böbrek taşlarının LIBS tekniği ile analizi Applied Spectra şirketine ait RT100-EC LIBS cihazı ve Lazer teknolojileri Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde geliştirilen 7 kanallı BAKİ-LIBS cihazı kullanılarak gerçekleştirildi. Farklı böbrek taşlarına ait LIBS spektrumları PCA ve PLS-DA gibi istatistiksel analiz metodları ve taş tipini belirleyici element oranları kullanılarak böbrek taşları sınıflandırıldı ve sonuçlar XRD analizleri ile karşılaştırıldı. Bu çalışmada, böbrek taşlarını sınıflandırmak için LIBS spektrumlarından seçilen H, Ca, Mg, P ve C gibi sırası ile 656.6 nm hidrojen, 317.9 nm kalsiyum, 279.7 nm magnezyum, 253.6 nm fosfor ve 247.9 nm karbon elementlerine ait çizgi şiddetleri kullanılarak element oranları hesaplandı. LIBS spektrumlarındaki çizgi şiddetleri kullanılarak hesaplanan H:C, Ca:C, Mg:C, Ca:H, Mg:H ve P/(P+C) oranları, önceden XRD ve FTIR-ATR teknikleri ile analiz edilerek çeşitleri belirlenen böbrek taşı sonuçları ile korele edildi. Gerçekleştirilen böbrek taşı LIBS analizlerinin tümü incelendiğinde Ca ve Mg elementlerinin majör element olduğu, Na, K ve Sr

elementlerinin ppm düzeyinde olduğu ve diğer elementlerin eser element olduğu sonucuna varıldı.

Kaydedilen UV-VIS spektrumlarında belirlenen elementler ele alındığında her iki LIBS sisteminde gözlenen spektral çizgilerin hemen hemen aynı olduğu görüldü. Yalnızca, tek bileşenli ürik asit ve CaP tipi numunelerden alınan LIBS spektrumlarında birkaç elementte farklılık gözlenmektedir, bu elementlerin iz elementi olması nedeniyle ayırt edici olarak nitelendirilmedi. BAKİ-LIBS sistemi ve RT100-EC ticari LIBS sistemi ile gerçekleştirilen böbrek taşı analizlerinin tümü incelendiğinde Ca ve Mg elementlerinin baskın element olduğu, Na, K ve Sr elementlerinin ppm düzeyinde olduğu ve diğer elementlerin eser element olduğu sonucuna varılmaktadır. Böbrek taşı numunelerinin sınıflandırılmasında ölçülen pik şiddetleri kullanılarak H:C, Ca:C, Mg:C, Ca:H, Mg:H ve P/(P+C) oranları dikkate alınarak, böbrek taşı sınıflandırma korelasyonu gerçekleştirildi. İçeriğinde ürik asit gibi organik bileşenler bulunan numunelerin H:C oranının diğer numunelere oranla oldukça düşük olduğu görüldü.

Pek çok uygulama alanında kullanılan BAKİ-LIBS sistemi böbrek taşlarının sertlik analizinde de kullanıldı. Seçilen böbrek taşı numunelerinin sertlik değerleri 240-320 nm dalgaboyu bölgesindeki LIBS spektrumlarında belirlenen, sırası ile 279.55 nm ve 280.26 nm MgII spectral çizgi şiddetinin 285.27 nm MgI çizgisine oranı kullanılarak hesaplandı. Böbrek taşlarının sertliği geleneksel Vickers testi ile hesaplanmış ve LIBS spektrumundan seçilen 279.55 nm ve 280.26 nm MgII çizgisinin 285.27 nm MgI çizgisine şiddet oranından hesaplanan sertlik değeri ile korelasyon sağlandı.

Son yıllarda hızla gelişmekte olan LIBS tekniği kapsamında BAKİ-LIBS ile elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, H, C, N ve O gibi hafif elementleri belirleyebilmek mümkündür. Gerçekleştirilen BAKİ-LIBS sistemi ve böbrek taşı sınıflandırma çalışmalarında elde edilen tecrübelerden yararlanarak geri dönüşüme yönelik plastik sınıflandırma çalışmalarına yönelik proje çalışmalarının yapılması planlanmaktadır. Ayrıca organik malzemeler içerisinde yer alan eser miktarda bulunan bir çok metal elementleri LIBS tekniği ile incelenebilir. Diğer tekniklere göre oldukça avantajlı olan; taşınabilir, numune hazırlama işlemlerini çok fazla gerektirmeyen LIBS tekniği endüstriyel, çevre, biyolojik ve tıbbi alanlarda element

analizi sağlayan önemli bir teknik olarak geliştirilmesi planlanmaktadır. Optik odaklama sistemlerinde yapılan yeni tasarımlar ile uzaktan çevre kirliliği olan yerlerin, radyoaktif elementlerin tespit edilmesi alanlarında çok önemli uygulamalarının gelişmesi beklenmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Brech F., Cross L., Optical microemission stimulated by a ruby laser, *Appl. Spectrosc.*, 1962, **16**, 59-64.
- [2] <http://www.oceanoptics.com/products/libs.asp> (Ziyaret tarihi: 4 Mayıs 2012).
- [3] <http://www.lla.de//en/index.php/content/view/14/34/> (Ziyaret tarihi: 4 Mayıs 2012).
- [4] <http://www.laseranalysis.com/pages/products/spectrolaser-1000hr.php> (Ziyaret tarihi: 14 Ekim 2006).
- [5] <http://www.kigre.com/files/libsflyer.pdf> (Ziyaret tarihi: 4 Mayıs 2012).
- [6] <http://www.avantes.com/Spectrometers/AvaLIBS-50-and-AvaLIBS-100-Laser-Induced-Breakdown-Spectroscopy-/Detailed-product-flyer.html> (Ziyaret tarihi: 4 Mayıs 2012).
- [7] <http://www.pharmalaser.com/content/?id=57> (Ziyaret tarihi: 4 Mayıs 2012).
- [8] Cremers D. A., Radziemski L. J., *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, 1st ed., Wiley, Chichester, 1-313, 2006.
- [9] Radziemski L. J., From LASER to LIBS: the path of technology development, *Spectrochim. Acta Part B*, 2002, **57**, 1109-1113.
- [10] Martin M. Z., Cheng M.D., Detection of chromium aerosol using time-resolved laser-induced plasma spectroscopy, *Appl. Spectrosc.*, 2000, **54**, 1279-1285.
- [11] Caressa J. P., Autric M., Dufresne D., Bournot Ph., Experimental study of CO₂-laser-induced air breakdown over long distances, *J. Appl. Phys.*, 1979, **50**, 6822-6825.
- [12] Barthélemy O., Margot J., Chaker M., Sabsabi M., Vidal F., Johnston T. W., Laville S., Le Drogoff B., Influence of the laser parameters on the space and time characteristics of an aluminum laser-induced plasma, *Spectrochim. Acta Part B*, 2005, **60**, 905-914.
- [13] Baudelet M., Guyon L., Yu J., Wolf J. P., Amodeo T., Fréjafon E., Laloï P., Femtosecond time-resolved laser-induced breakdown spectroscopy for detection and identification of bacteria: a comparison to the nanosecond regime, *J. Appl. Phys.*, 2006, **99**, 847011-847019.
- [14] Von der Linde D., Sokolowsky-Tinten K., Bialkowski J., Laser-solid interaction in the femtosecond time regime, *Appl. Surf. Sci.*, 1997, **1**, 109-110.

- [15] Le Drogoff B., Margot J., Vidal F., Chaker M., Sabsabi M., Johnston T. W., Barthélemy O., Influence of the laser pulse duration on laser-produced plasma properties, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 2004, **13**, 223-230.
- [16] Zeng X., Mao X., Greif R., Russo R. E., Ultraviolet femtosecond and nanosecond laser ablation of silicon: ablation efficiency and laser-induced plasma expansion, *Proc. SPIE*, 2004, **5448**, 1150-1158.
- [17] Margetic V., Pakulev A., Stockhaus A., Bolshov M., Niemax K., Hergenröder R., A comparison of nanosecond and femtosecond laser-induced plasma spectroscopy of brass samples, *Spectrochim. Acta Part B*, 2000, **55**, 1771-1785.
- [18] Noll R., Terms and notations for laser-induced breakdown spectroscopy, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2006, **385**, 214-218.
- [19] Galbács G., Budavári V., Geretovszky Z., G. Galbács V. Budavári and Geretovszky Z., Multi-pulse laser-induced plasma spectroscopy using a single laser source and a compact spectrometer, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2005, **20**(9), 974-980.
- [20] Takaharu K., Hiroya S., Koichi S., Katsusuke M., Method and device for direct emission spectrochemical analysis of laser multistage excitation, *Japanese pat.*, 1987, JP62-85847.
- [21] Vadillo J. M., Laserna J. J., Laser-Induced Plasma Spectrometry: Truly a Surface Analytical Tool, *Spectrochim. Acta Part B*, 2004, **59**(2), 147-161.
- [22] Jedlinszki N., Galbács G., An evaluation of the analytical performance of collinear multi-pulse laser induced breakdown spectroscopy, *Microchemical Journal*, 2011, **97**(2), 255-263.
- [23] Pasquini C., Cortez C., Silva L. M. C., Gonzaga, F. B., Laser Induced Breakdown Spectroscopy, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2007, **18**(3), 463-512.
- [24] St-Onge L., Detalle V., Sabsabi M., Enhanced laser-induced breakdown spectroscopy using the combination of fourth-harmonic and fundamental Nd:YAG laser pulses, *Spectrochim. Acta Part B*, 2002, **57**, 121-135.
- [25] Scaffidi J., Pearman W., Lawrence M., Carter J. C., Colston B. W., Angel S. M., Spatial and temporal dependence of inter-spark interactions in femtosecond/nanosecond dual-pulse laser-induced breakdown spectroscopy, *Appl. Optics*, 2004, **43**(27), 5243-5250.
- [26] Scaffidi J., Pearman W., Carter J. C., Angel S. M., Observations in collinear femtosecond-nanosecond dual-pulse laser-induced breakdown spectroscopy, *Appl. Spectrosc.*, 2006, **60**, 65-71.
- [27] Lee W. B., Wu J., Lee Y. I., Sneddon J., Recent applications of laser-induced breakdown spectrometry: a review of material approaches, *Applied Spectroscopy Reviews*, 2004, **39**(1), 27-97.

- [28] Miziolek A. W., Palleschi V., Schchter I., *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): Fundamentals and Applications*, 1st ed., Cambridge, New York 1-640, 2006.
- [29] Aragón C., Aguilera J. A., Characterization of laser induced plasmas by optical emission spectroscopy: A review of experiments and methods, *Spectrochim. Acta Part B*, 2008, **63**, 893–916.
- [30] Lerner J. M., Imaging spectrometer fundamentals for researchers in the biosciences - a tutorial, *J. Cytometry*, 2005, **3**, 1-36.
- [31] Masato K., Takeshi N., Grazing-incidence Monk-Gillieson monochromator based on surface normal rotation of a varied-line-spacing grating, *Appl Opt.*, 2002, **41**(1), 245-257.
- [32] <http://fred.unis.no/Spec4Xp/Spec4Xp.pdf> (Ziyaret tarihi: 14 Aralık 2011).
- [33] James J. F., On the design of czerny-turner charge-coupled device spectrographs, *Taylor & Francis*, 1994, **41**(10), 2033-2042.
- [34] Butler L. R. P., Laqua K., Instrumentation for the spectral dispersion and isolation of optical radiation, *Pure&Appl. Chem.*, **67**(10), 1725-1744
- [35] Oh S. Y., Yueh F. Y., Singh J. P., Laser-induced breakdown spectroscopy: application to nuclear waste management – 9166, *WM2009 Konferansi*, Phoenix AZ, (2009).
- [36] Body D., Chadwick B. L., Simultaneous elemental analysis system using laser induced breakdown spectroscopy, *Rev. Sci. Instrum.*, 2001, **72**, 1625–1629.
- [37] Myers M. J. , Myers J. D., Guo B. P., Yang C. X., Hardy C. R., Myers J. A., Myers A. G., Christian S. M., Non-invasive in-situ detection of malignant skin tissue and other abnormalities using portable LIBS system with fiber spectrometer and eye-safe erbium glass laser, *Proc. SPIE*, 2008, **6863**, 68630-68636.
- [38] Liu X. Y., Zhang W. J., Recent developments in biomedicine fields for laser induced breakdown spectroscopy, *J. Biomedical Science and Engineering*, 2008, **1**, 147-151.
- [39] Topping S. J., Lewis C. L. S., Keenan R., McEvoy A. M., Notley M., Neely D., Soft X-ray interferometry with a transmission grating, *CLF Annual Report 2001/2002*, 2002, 53-54.
- [40] Utter S. B., Lopez Urrutia J. R. C., Beiersdorfer P., Trabert E., Design implementation of a high-resolution, high-efficiency optical spectrometer, *Rev. Sci. Instrum.*, 2002, **73**(11), 3737-3741.
- [41] http://l1.iams.sinica.edu.tw/document/talks/OPT2001_FD3-7_FlatField.pdf (Ziyaret tarihi: 20 Eylül 2005).

- [42] Godoi J. A., Leme F. O., Trevizan L. C., Edenir Filho R. P., Rufini I. A., Santos D., Krug F. J., Laser-induced breakdown spectroscopy and chemometrics for classification of toys relying on toxic elements, *Spectrochim. Acta Part B*, 2011, **66**, 138–143.
- [43] Lei W., Motto-Ros V., Boueri M., Ma Q., Zhang D., Zheng L., Zeng H., Yu J., Time-resolved characterization of laser-induced plasma from fresh potatoes, *Spectrochim. Acta Part B*, 2009, **64**(9), 891–898.
- [44] Widjonarko N. E., Perkins J. D., Leisch J. E., Parilla P. A., Curtis C. J., David Ginley S., Berry J. J., Stoichiometric analysis of compositionally graded combinatorial amorphous thin film oxides using laser-induced breakdown spectroscopy, *Review of Scientific Instruments*, 2010, **81**, 73103-73108.
- [45] Aragon C., Aguilera J., Penalba F., Improvements in quantitative analysis of steel composition by laser-induced breakdown spectroscopy at atmospheric pressure using an infrared Nd:YAG laser, *Appl. Spectrosc.*, 1999, **53**, 1259-1267.
- [46] Sharpee B., Williams B., Baldwin J. A., Hoof P. A. M., Introducing EMILI: Computer-Aided Emission Line Identification, *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 2003, **149**, 157–187.
- [47] Aydin Ü., Roth P., Gehlen C. D., Noll R., Spectral line selection for time-resolved investigations of laser-induced plasmas by an iterative Boltzmann plot method, *Spectrochim. Acta Part B*, 2008, **63**, 1060–1065.
- [48] Myakalwar A. K., Sreedhar S., Barman I., Dingari N. C., Rao S. V., Kiran P. P., Tewari S. P., Kumar G. M., Laser-induced breakdown spectroscopy-based investigation and classification of pharmaceutical tablets using multivariate chemometric analysis, *Talanta*, 2011, **87**, 53–59.
- [49] Adams M. J., *Chemometrics in Analytical Spectroscopy*, RSC Analytical Spectroscopy Monographs, 2nd ed., Cambridge, 112-187, 2004.
- [50] Martelli M. R., Brygo F., Sadoudi A., Delaporte P., Barron C., Laser-induced breakdown spectroscopy and chemometrics: a novel potential method to analyze wheat grains, *J. Agric. Food Chem.*, 2010, **58**, 7126–7134.
- [51] Bro R., Workman J. J., Mobley P. R., Kowalski B. R., Review of chemometrics applied to spectroscopy:1985-95, part 3 - multi-way analysis, *Applied Spectroscopy Reviews*, 1997, **32**(3), 237-261.
- [52] Gottfried J. L., *Chemometrics for LIBS*, US Army Research Laboratory, NASLIBS, 1-19, 2011.
- [53] Dinç E., Kemometri Çok değişkenli kalibrasyon yöntemleri, *Hacettepe Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Dergisi*, 2007, **27**(1), 61-92.
- [54] <http://ab.org.tr/ab10/bildiri/34.doc> (Ziyaret tarihi: 3 Mart 2012).

- [55] <http://www.chenomx.com/news/img/page23/ChenomxAppNote.an007.pdf> (Ziyaret Tarihi: 24 Nisan 2012).
- [56] Yang N., Elemental Analysis of Soils Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Yüksek Lisans Tezi, University of Tennessee, Knoxville, 2009.
- [57] Godoi Q., Leme F. O., Trevizan L. C., Pereira Filho E. R., Rufini I. A., Santos Jr. D., Krug F. J., Laser-induced breakdown spectroscopy and chemometrics for classification of toys relying on toxic elements, *Spectrochimica Acta Part B*, 2011, **66**, 138–143.
- [58] Goode S. R., Morgan S. L., Hoskins R., Oxsher A., Identifying alloys by laser-induced breakdown spectroscopy with a time-resolved high resolution echelle spectrometer, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2000, **15**, 1133–1138.
- [59] Martin M. Z., Labbé N., Rials T. G., Wullschleger S. D., Analysis of preservative-treated wood by multivariate analysis of laser-induced breakdown spectroscopy spectra, *Spectrochim. Acta Part B*, 2005, **60**, 1179–1185.
- [60] Munson C. A., De Lucia J. F. C., Piehler T., McNesby K. L., Miziolek A.W., Investigation of statistics strategies for improving the discriminating power of laser-induced breakdown spectroscopy for chemical and biological warfare agent simulants, *Spectrochim. Acta Part B*, 2005, **60**, 1217–1224.
- [61] Samuels A. C., DeLucia F. C., McNesby K. L., Miziolek A. W., Laser-induced breakdown spectroscopy of bacterial spores, molds, pollens, and protein: initial studies of discrimination potential, *Appl. Opt.*, 2003, **42**, 6205–6209.
- [62] Martin M. Z., Labbé N., André N., Harris R., Ebinger M., Wullschleger S. D., Vass A. A., High resolution applications of laser-induced breakdown spectroscopy for environmental and forensic applications, *Spectrochim. Acta Part B*, 2007, **62**, 1426–1432.
- [63] Bousquet B., Sirven J. B., Canioni L., Towards quantitative laser-induced breakdown spectroscopy analysis of soil samples, *Spectrochim. Acta Part B*, 2007, **62**, 1582–1589.
- [64] Hybl J. D., Lithgow G. A., Buckley S. G., Laser-induced breakdown spectroscopy detection and classification of biological aerosols, *Appl. Spectrosc.*, 2003, **57**, 1207-1215.
- [65] Yalçın Ş., Spectroscopic characterization of laser produced plasmas and investigation of physical plasma parameters, Doktora Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 1995.
- [66] Yalcin S., Crosley D. R., Smith G. P., Faris G. W., Influence of ambient conditions on the laser air spark, *Apply. Phys. B.*, 1999, **68**, 121-130.

- [67] Noll R., *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Fundamentals and Applications*, 1st ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1-546, 2012.
- [68] Mosier-Boss P. A., Lieberman S. H., Theriault G. A., Field Demonstrations of a Direct Push FO-LIBS Metal Sensor, *Environ. Sci. Technol.*, 2002, **36**(18), 3968-3976.
- [69] DeLucia F. C., Samuels A. C., Harmon R. S., Walters R. A., McNesby A. LaPointe K. L., Winkel R. J., Miziolek A. W., Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS): a promising versatile chemical sensor technology for hazardous material detection, *IEEE Sensors Journal*, 2005, **5**, 681-689.
- [70] Acquaviva S., De Giorgi M. L., Marini C., Poso R., Elemental analyses by laser induced breakdown spectroscopy as restoration test on a piece of ordnance, *Journal of Cultural Heritage*, 2004, **5**, 365-369.
- [71] Thiem T. L., Salter R. H., Gardner J. A., Lee Y. I., Sneddon J., Quantitative Simultaneous elemental determinations in alloys using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in an ultra-high vacuum, *Appl. Spectrosc.*, 1994, **48**, 58-64.
- [72] Ismail M. A., Cristoforetti G., Legnaioli S., Pardini L., Palleschi V., Salvetti A., Tognoni E., Harith M. A., Comparison lot detection limits, for two metallic matrices, of laser-induced breakdown spectroscopy in the single and double-pulse configurations, *Bioanal. Chem.*, 2006, **385**, 316-325.
- [73] Pedarnig J. D., Heitz J., Stehrer T., Praher B., Viskup R., Siraj K., Moser A., Vlad A., Bodea M. A., Bäuerle D., Hari Babu N., Cardwell D.A., Characterization of nano-composite oxide ceramics and monitoring of oxide thin film growth by laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta Part B*, 2008, **63**(10), 1117-1121.
- [74] Morel S., Leone N., Adam P., Amouroux J., Detection of bacteria by laser-induced breakdown spectroscopy, *Appl. Opt.*, 2003, **42**, 6184-6191.
- [75] Harmon R. S., De Lucia F. C., Miziolek A. W., McNesby K. L., Walters R. A., French P. D., Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)—an emerging field-portable sensor technology for real-time, in-situ geochemical and environmental analysis, *Geochem. Explor. Environ. Anal.*, 2005, **5**, 21-28.
- [76] Wainner R. T., Harmon R. S., Miziolek A. W., McNesby K. L., French P. D., Analysis of environmental lead contamination: comparison of LIBS field and laboratory instruments, *Spectrochim. Acta Part B*, 2001, **56**, 777-793.
- [77] Moskal T. M., Hahn D. W., On-line sorting of wood treated with chromated copper arsenate laser-induced breakdown spectroscopy, *Appl. Spectrosc.*, 2002, **56**, 1337-1344.
- [78] Kim T., Nguyen B. T., Minassian V., Lin C. T., Paints and coatings monitored by laser-induced breakdown spectroscopy, *J. Coat. Technol. Res.*, 2007, **4**, 241-253.

- [79] Lopez-Moreno C., Palanco S., Laserna J. J., Remote laser-induced plasma spectrometry for elemental analysis of samples of environmental interest, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2004, **19**(11), 1479-1484.
- [80] López-Moreno C., Palanco S., Laserna J. J., Stand-off analysis of moving targets using laser-induced breakdown spectroscopy, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2007, **22**, 84–87.
- [81] Palanco S., and Laserna J., Remote sensing instrument for solid samples based on open-path atomic emission spectrometry, *Rev. Sci. Instrum.*, 2004, **75**, 2068-2075.
- [82] Grönlund R., Lundqvist M., Svanberg S., Remote Imaging Laser-Induced Breakdown Spectroscopy and Remote Cultural Heritage Ablative Cleaning, *Opt. Lett.*, 2005, **30**, 2882-2884.
- [83] Gottfried J. L., Harmon R. S., De Lucia F. C., Miziolek Jr. A. W., Multivariate analysis of laser-induced breakdown spectroscopy chemical signatures for geomaterial classification, *Spectrochim. Acta Part B*, 2009, **64**, 1009-1019.
- [84] Corsi M., Palleschi V., Salvetti A., Tognoni E., Calibration free laser induced plasma spectroscopy: a new method for combustion products analysis, *Clean Air*, 2002, **3**(1), 69-79.
- [85] Tognoni E., Cristoforetti G., Legnaioli S., Palleschi V., Calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy: state of the art, *Spectrochim. Acta Part B*, 2010, **65**(1), 1-14.
- [86] Samek O., Beddows D. C. S., Telle H. H., Morris G. W., Liska M., Kaiser J., Quantitative analysis of trace metal accumulation in teeth using laser-induced breakdown spectroscopy, *Appl. Phys. A*, 1999, **69**, 179-182.
- [87] Samek O., Liška M., Kaiser J., Beddows D. C. S., Telle H. H., Kukhlevsky S. V., Clinical application of laser-induced breakdown spectroscopy to the analysis of teeth and dental materials, *Journal of Clinical Laser Medicine & Surgery*, 2000, **18**, 281-289.
- [88] Samek O., Beddows D. C. S., Telle H. H., Kaiser J., Liška M., Cáceres J.O., Ureña G. A., Quantitative laser-induced breakdown spectroscopy analysis of calcified tissue samples, *Spectrochim. Acta Part B*, 2001, **56**, 865-875.
- [89] Samek O., Telle H. H., Beddows D. C. S., Laser-induced breakdown spectroscopy: a tool for real-time, in vitro and in vivo identification of carious teeth, *BMC Oral Health*, 2001, **1**, 1-9.
- [90] Fang X., Ahmad S. R., Mayo M., Iqbal S., Elemental analysis of urinary calculi by laser induced plasma spectroscopy, *Lasers Med. Sci.*, 2005, **20**, 132–137.

- [91] Singh V. K., Rai A. K., Rai P. K., Jindal P. K., Cross-sectional study of kidney stones by laser-induced breakdown spectroscopy, *Lasers Med. Sci.*, 2009, **24**, 749–759.
- [92] Anzano J., Lasheras R. J., Strategies for the identification of urinary calculus by laser induced breakdown spectroscopy, *Talanta*, 2009, **79**, 352–360.
- [93] Delsérieys A., Optical diagnostics of laser plasmas, Doktora Tezi, School of Mathematics and Physics The Queen’s University of Belfast, Northern Ireland, 2008.
- [94] Boueri M., Laser-induced plasma on polymeric materials and applications for the discrimination and identification of plastics, Doktora Tezi, Université Claude Bernard, Lyon, (2010).
- [95] Lackner M., Winter F., *Lasers in Chemistry*, 2nd ed., Wiley, 20-86, 2008.
- [96] Singh J. P., Thakur S. N., *Laser-induced breakdown spectroscopy*, 1st ed., Elsevier, 49-79, 2007.
- [97] Raizer Y. P., Translated from Russian by albin tybulewicz; edited by Vlases G. C., and Pietrzyk Z. A., *Laser-induced discharge phenomena*, New York Consultants Bureau, 1977.
- [98] Ahmed J. B., Terzi N., Lakhdar Z. B., Taieb G., Temporal characterization of a plasma produced by interaction of laser pulses with water solutions, *Laser Chemistry*, 2002, **20**(2–4), 111–122.
- [99] http://www.scitopics.com/laser_induced_plasma.html (Ziyaret tarihi: 03.Şubat.2012).
- [100] Hauer A. A., Baldis H. A., Introduction to Laser Plasma Diagnostics, *Los Alamos National Laboratory*, UC-21, LA11178-11890, 1988.
- [101] www.scienceofspectroscopy.info/edit/index.php?title=Xray_Spectroscopy (Ziyaret tarihi: 7 Ağustos 2006).
- [102] Singh R. K., Narayan J., Pulsed-laser evaporation technique for deposition of thin films: physics and theoretical model, *Physical Review B*, 1990, **41**, 8843-8859.
- [103] Ribicki G. B., Lightman A. P., *Radiative processes in astrophysics*, Wiley-Interscience, 1979.
- [104] Silfvast W. T., *Laser Fundamentals*, Chambridge University Press, 189-619, 1996.
- [105] Konjević N., Ivković M., Jovićević S., Review Spectroscopic diagnostics of laser-induced plasmas, *Spectrochim. Acta Part B*, 2010, **65**, 593–602.
- [106] Griem H. R., *Plasma spectroscopy*, McGraw Hill, New York, 129-185, 1964.

- [107] De Michelis, C., Mattioli M., Spectroscopy and impurity behavior in fusion plasmas, *Rep. Prog. Phys.*, 1984, **47**, 1233-1346.
- [108] Huddleston R. H., Leonard S. L., *Plasma diagnostics techniques*, Academic Press, New York, 1-627, 1965.
- [109] Hutckinson I. H., *Principles of plasma diagnostics*, 2nd ed., Cambridge University Pres., 1-388, 2002.
- [110] Kenar N., Lazer plazma ortamlarından yayılan x-ışını rezonans çizgilerinin modellenmesi ve uygulama alanlarının belirlenmesi, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2004.
- [111] De Giacomo A., Shakhatov V. A., De Pascale O., Optical emission spectroscopy and modeling of plasma produced by laser ablation of titanium oxides, *Spectrochim. Acta Part B*, 2001, **56**, 753-776.
- [112] Kaçar E., Atom numarası 18 ile 40 arasında olan elementlerin Ne-benzeri ve F-benzeri iyonlarından yayılan spektrumların hesaplanması, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2004.
- [113] Kacar Hajiyev E., Demir A., A collisional-radiative model for simulation of Ne-like and F-like resonance lines emitted from laser produced plasmas, *Comp. Phys. Comm.*, 2004, **164**, 86-90.
- [114] Lencioni D. E., The Effect of Dust on 10.6- μm Laser-Induced Air Breakdown, *Appl. Phys. Lett.*, 1973, **23**, 12-14.
- [115] Adrain R. S., *Some industrial uses of laser induced plasmas*, 1st ed., H. Koebner, Wiley, New York, 135–176, 1982.
- [116] Nassef O. A. T., Optimization methods of laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) and the self absorption problem, Doktora Tezi, Old Dominion University, 2007.
- [117] Shaltout A., Mostafa N. Y., Abdel-Aal M. S., Shaban H. A., Electron number density and temperature measurements in laser produced brass plasma, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 2010, **50**, 11003-11011.
- [118] Fazeli R., Mahdieh M. H., Tallents G. J., Numerical study of picosecond soft x-ray enhancement from porous targets irradiated by double laser pulses, *Physics Letters A*, 2010, **374**, 2936-2941.
- [119] De Giacomo A., De Pascale O., Laser induced plasma spectroscopy by air spark ablation, *Thin solid films*, 2004, **453**, 328-333.
- [120] McWhirter R. W. P., edited by Huddleston R. H., Leonard S. L., *Plasma Diagnostic Techniques*, Academic, New York, 119-163, 1965.
- [121] Tawfik W., Mohammed Y., Fast LIBS identification of aluminum alloys, *Progress in Physics*, 2007, **2**, 87-92.

- [122] Griem H. R., *Principles of plasma spectroscopy*, Cambridge University Press, Cambridge, 148-320, 1997.
- [123] Bredice F., Sobral H., Villagran-Muniz M., Di Rocco H. O., Cristoforetti G., Legnaioli S., Palleschi V., Salvetti A., Tognoni E., Real time measurement of the electron density of a laser generated plasma using a RC circuit, *Spectrochim. Acta Part B*, 2007, **62**, 836–840.
- [124] Martin G. W., Williamson T. P., Al-Khateeb A., Doyle L. A., Weaver I., Riley D., Lamb M., Morrow T., Lewis C. L. S., Two-dimensional imaging of low temperature laser produced plasmas, *IEEE Transactions on Plasma Science*, 1999, **1**, 36-37.
- [125] Yalcin S., Crosley D. R., Smith G. P., Faris G. W., Influence of ambient conditions on the laser air spark, *Applied Physics B- Lasers Optic*, 1999, **68**(1), 121-130.
- [126] Genç B., Elektromanyetik spektrumun x-ışını ve görünür bölgesinde, ortamlardan yayılan fotonları kaydetmek için spectrometre ve görüntüleme sistemlerinin tasarımı, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006.
- [127] <http://www.oceanoptics.com/products/hg1.asp> (Ziyaret tarihi: 7 Mayıs 2012).
- [128] Gaigalas A. K., Wang L., He H. J., DeRose P., Procedures for wavelength calibration and spectral response correction of CCD array spectrometers, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, 2009, **114**, 215-228.
- [129] Parigger C.G., Tang Y., Plemmons D.H., Lewis J.W.L., Spherical aberration effects in lens-axicon doublets: theoretical study, *Appl. Opt.*, 1997, **36**, 8214-8221.
- [130] Palanco S., Klassen M., Skupin J., Hansen K., Schubert E., Sepold G., Laserna J. J., Spectroscopic diagnostics on CW-laser welding plasmas of aluminum alloys, *Spectrochim. Acta Part B*, 2001, **56**, 651-659.
- [131] Noll R., Bette H., Brysch A., Kraushaar M., Monch I., Peter L., Sturm V., Laser-induced breakdown spectrometry applications for production control and quality assurance in the steel industry, *Spectrochim. Acta Part B*, 2001, **56**, 637-649.
- [132] Genç Oztoprak B., Gulecen T., Akman E., Brück, S., Akkan C. K., Gunes M., Aktas C., Kacar E., Mutlu N., Demir A., Application of LIBS technique for the hardness diagnostic in heterogeneous kidney stones and correlation with vickers test, *submitted Spectrochim. Acta Part B special issue of EMSLIBS*, 2011.
- [133] Canel T., Genç Oztoprak B., Akman E., Gunes M., Demir A., An application of LIBS on automotive coatings: optimization of parameters for depth resolution of galvanized steel by taguchi method, *submitted Spectrochim. Acta Part B special issue of EMSLIBS*, 2011.

- [134] Ardakani A. H., Tavassoli S. H., Numerical and experimental depth profile analyses of coated and attached layers by laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta Part B*, 2010, **65**, 210–217.
- [135] Akman E., Genc Oztoprak B., Gunes M., Kacar E., Demir A., Effect of femtosecond Ti:Sapphire laser wavelengths on plasmonic behaviour and size evolution of silver nanoparticles, *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications*, 2011, **9**, 276-286.
- [136] Kuş A., Van yöresindeki staghorn böbrek taşlarının biyokimyasal analiz sonuçları ve bakteriyolojik çeşitliliği, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Uzmanlık Tezi, 2008.
- [137] Marickar Y. M. F., Lekshmi P. R., Varma L., Koshy P., Elemental distribution analysis of urinary crystals, *Urol Res.*, 2009, **37**, 277–282.
- [138] <http://www.herringlab.com/photos> (Ziyaret tarihi: 24 Nisan 2012).
- [139] Anderson J.C., Quantitative and qualitative investigations into urinary calculi using infrared microspectroscopy, Doktora Tezi, Miami University, Ohio, 2007.
- [140] Baudelet M., Boueri M., Yu J., Mao S. S., Piseltelli V., Mao X. L., Russo R. E., Time-resolved ultraviolet laser-induced breakdown spectroscopy for organic material analysis, *Spectrochim. Acta Part B*, 2007, **62**, 1329–1334.
- [141] Li J., Lu J., Lin Z., Gong S., Xie C., Chang L., Yang L., Li P., Effects of experimental parameters on elemental analysis of coal by laser-induced breakdown spectroscopy, *Optics & Laser Technology*, 2009, **41**, 907–913.
- [142] Anzano J. , Lasheras R. J., Bonilla B., Casas J., Classification of polymers by determining of C₁:C₂:CN:H:N:O ratios by laser-induced plasma spectroscopy (LIPS), *Polymer Testing*, 2008, **27**, 705-710.
- [143] Singh V. K., Singh V., Rai A. K., Thakur S. N., Rai P. K., Singh J. P., Quantitative analysis of gallstones using laser induced breakdown spectroscopy, *Applied Optics*, 2008, **47**(31), G38-G47.
- [144] Baudelet M., Boueri M., Yu J., Mao X., Mao S. S., Russo R., Laser ablation of organic materials for discrimination of bacteria in an inorganic background, *Proc. of SPIE*, 2009, **7214**, 72140J1-72140J10.
- [145] Pathak A. K., Kumar R., Singh V. K., Agrawal R., Rai S., Rai A. K., Assessment of LIBS for spectrochemical analysis: a review, *Applied Spectroscopy Reviews*, 2011, **47**(1), 14-40.
- [146] http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html (Ziyaret tarihi: 15 Mayıs 2012).
- [147] Sirven J. B., Salle B., Mauchien P., Lacour J. L., Maurice S., Manhes G., Feasibility study of rock identification at the surface of Mars by remote laser-

- induced breakdown spectroscopy and three chemometric methods, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2007, **22**, 1471–1480.
- [148] Rehse S. J., Salimnia H., Miziolek A. W., Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS): an overview of recent progress and future potential for biomedical applications, *Journal of Medical Engineering & Technology*, 2012, **36**(2), 77-89.
- [149] Bol'shakov A. A., Yoo J. H., Liu C., Russo R. E., Discrimination of complex substances with laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectroscopy*, 2009, **24**, 36-44.
- [150] Nalbandyan V. B. , X-ray diffraction analysis of urinary calculi: need for heat treatment, *Urol Res.*, 2008, **36**, 247–249.
- [151] Lee S. H., Shim H. S., Yoo J. H., Russo R. E., Jeong S. H., Analysis of the absorption layer of CIGS solar cell by laser-induced breakdown spectroscopy, *Applied Optics*, 2012, **51**(7), B115-B120.
- [152] Wolf M. T. F., Zalewski I., Martin F. C., Ruf R., Muller D., Hennies H. C., Schwarz S., Panther F., Attanasio M., Acosta H. G., Imm A., Lucke B., Utsch B., Otto E., Nurnberg P., Nieto V.G., Hildebrandt F., Mapping a new suggestive gene locus for autosomal dominant nephrolithiasis to chromosome 9q33.2–q34.2 by total genome search for linkage, *Nephrol Dial Transplant*, 2005, **20**, 909–914.
- [153] Death D. L., Cunningham A. P., Pollard L. J., Multi-element analysis of iron ore pellets by laser-induced breakdown spectroscopy and principal components regression, *Spectrochim. Acta Part B*, 2008, **63**, 763–769.
- [154] Harmon R. S., Shughrue K. M., Remus J. J., Wise M. A., East L. J., Hark R. R., Can the provenance of the conflict minerals columbite and tantalite be ascertained by laser-induced breakdown spectroscopy?, *Anal Bioanal Chem*, 2011, **400**, 3377–3382.
- [155] Ouyang J. M., Deng S. P., Zhou N., Tieke B., Effects of tartrates with various counterions on the precipitation of calcium oxalate in vesicle solutions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2005, **256**(1), 21-27.
- [156] Glozak M. A., Blomberg B. B., Mitchell P. C. H., Parker S. F., Simkiss. K., Simmons J., Taylor M. G., Hydrated sites in biogenic amorphous calcium phosphates: an infrared, raman, and inelastic neutron scattering study, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 1996, **62**, 183-197.
- [157] Carmona P., Bellanato J., Escola E., Infrared and raman spectroscopy of urinary calculi: a review, *Biospectroscopy*, 1997, **3**, 331-346.
- [158] hun.pau.edu.tr/ders_notlari/malzeme_bilgisi/Malzeme_ders5_sertlik.pdf (Ziyaret tarihi: 10 Aralık 2011).

- [159] Askeland D. R., Çeviri: Erdoğan M., Malzeme bilimi ve mühendislik malzemeleri, Nobel Yayın Dağıtım, Cilt I, 1997.
- [160] Inuzuka M., Nakamura S., Kishi S., Yoshida Hashimoto K., Toda Y., Yamashita K., Hydroxyapatite-doped zirconia for preparation of biomedical composites ceramics, *Solid State Ionics*, 2004, **172**, 509–513.
- [161] Tsuyuki K., Miura S., Idris N., Kurniawan K. H., Lie T. J., Kagawa K., Measurement of concrete strength using the emission intensity ratio between Ca(II) 396.8 nm and Ca(I) 422.6 nm in a Nd:YAG laser-induced plasma, *Appl. Spectrosc.*, 2006, **60**(1), 61–64.
- [162] Lie T. J., Kurniawan K. H., Kurniawan D. P., Pardede M., Suliyanti M. M., Khumaeni A., Natiq S. A., Abdulmadjid S. N., Lee Y. I., Kagawa K., Idris N., Tjia M. O., Elemental analysis of bead numunes using a laser-induced plasma at low pressure, *Spectrochim. Acta Part B*, 2006, **61**, 104-112.
- [163] Abdel-Salam Z. A., Galmed A. H., Tognoni E., Harith M. A., Estimation of calcified tissues hardness via calcium and magnesium ionic to atomic line intensity ratio in laser induced breakdown spectra, *Spectrochim. Acta Part B*, 2007, **62B**(12), 1343–1347.
- [164] Abdel-Salam Z. A., Nanjing Z., Anglos D., Harith M. A., Effect of experimental conditions on surface hardness measurements of calcified tissues via LIBS, *Appl. Phys. B*, 2009, **94**, 141–147.
- [165] Gottfried J. L., De Lucia F. C., Munsonand Jr. C. A., Miziolek A. W., Strategies for residue explosives detection using laser-induced breakdown spectroscopy, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2008, **23**, 205-216.
- [166] Galiová M., Kaiser J., Fortes F. J., Novotný K., Malina R., Prokeš L., Hrdlička A., Vaculovič T., Fišáková M. N., Svoboda J., Kanický V., Laserna J. J., Multielemental analysis of prehistoric animal teeth by laser-induced breakdown spectroscopy and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, *Applied Optics*, 2010, **49**(13), C191-199.
- [167] Cowpe J. S., Moorehead R. D., Moser D., Astin J. S., Karthikeyan S., Kilcoyne S. H., Crofts G., Pilkington R. D., Hardness determination of bio-ceramics using laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta Part B*, 2011, **66**, 290–294.
- [168] Delvecchio F. C., Auge B. K., Brizuela R. M., Weizer A. Z., Zong P., Preminger G. M., In vitro analysis of stone fragmentation ability of the FREDDY laser, *J. Endourol.*, 2003, **17**, 177-179.
- [169] Yilbas B. S., Ustunbas H. B., Yilbas Z., Karatoy M., Ceyhan O., Baktir A., The Mechanical Properties of Kidney Stones Subjected to Pulsed Laser Irradiation, *Lasers in Medical Science*, 1990, **5**, 297-302.

- [170] Dretler G. M., Watson G., Parrish J. A., Murray S., Pulsed dye laser fragmentation of ureteral calculi, Initial clinical experience, *J. Urol.*, 1987, **137**, 386-389.
- [171] Pearle M. S., Sech S. M., Cobb C. G., Riley J. R., Clark P. J., Preminger G. M., Drasch G. W., Roehrborn C. G., Safety and efficacy of the Alexandrite laser for the treatment of renal and ureteral calculi, *Urology*, 1998, **51**, 33-38.
- [172] Sandhu L. C. A., Srivastava L. C. A., Madhusoodanan M. G. P., Sinha C. T., Gupta L. C. S., Kumar W. C. A., Sethi W. C. G., Khanna L. C. R., Holmium:YAG Laser for Intra Corporeal Lithotripsy, *MJAFI*, 2007, **63**(1), 48-51.
- [173] Lee H., Kang H. W., Teichman J. M. H., Oh J., Welch A. J., urinary calculus fragmentation during Ho:YAG and Er:YAG lithotripsy, *Lasers in Surgery and Medicine*, 2006, **51**, 39-51.
- [174] Teichman J. M. H., Vassar G. J., Glickman R. D., Holmium:Yttrium-Aluminum-Garnet lithotripsy efficiency varies with stone composition, *Urol.*, 1998, **52**, 392-397.
- [175] Oswald I., Cavalu S., Maghiar T. T., Osvat D., Identification of the urinary stone composition upon extracorporeal shock wave lithotripsy, *Romanian J. Biophys.*, 2011, **21**(2), 107-112.
- [176] Zhong P., Chuong C. J., Goolsby R. D., Preminger G. M., Microhardness measurements of renal calculi: Regional differences and effects of microstructure, *Journal of Biomedical Materials Research*, 1992, **26**(9), 1117-1130.
- [177] Cohen N. P., Whitfield H. N., Mechanical testing of urinary calculi, *World Journal of Urology*, 1993, **11**(1), 13-18.
- [178] Li J., Lu J., Lin Z., Gong S., Xie C., Chang L., Yang L., Li P., Effects of experimental parameters on elemental analysis of coal by laser-induced breakdown spectroscopy, *Optics & Laser Technology*, 2009, **41**, 907-913.
- [179] Singh V. K., Singh V., Rai, A. K., Surya Thakur N., Rai P. K., Singh J. P., Quantitative analysis of gallstones using laser-induced breakdown spectroscopy, *Applied Optics*, 2008, **47**(31), 38-47.
- [180] Song K., Lee Y., Sneddon J., Recent developments in instrumentation for laser induced breakdown spectroscopy, *Applied Spectroscopy Reviews*, 2002, **37**(1), 89-117.
- [181] Cabalin L. M., Laserna J. J., Experimental determination of laser induced breakdown thresholds of metals under nanosecond Q-switched laser operation, *Spectrochim. Acta Part B*, 1998, **53**, 723-730.

KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER

SCI kapsamlı yayınlar

- [1] **Genc Oztoprak B.**, Akman E., Hanon M., Günes M., Gümüş S., Kacar E., Gundogdu O., Zeren M., Demir A., Laser welding of copper with stellite 6 powder and investigation using LIBS technique, *Optics & Laser Technology*, DOI: 10.1016/j.optlastec.2012.05.001.
- [2] Hanon M. M., Akman E., **Genc Oztoprak B.**, Gunes M., Taha Z. A., Hajim K. I., Kacar E., Gundogdu O., Demir A., Experimental and theoretical investigation of the drilling of alumina ceramic using Nd:YAG pulsed laser, *Optics & Laser Technology*, 2012, **44**(4), 913-922.
- [3] Akman E., **Genc Oztoprak B.**, Gunes M., Kacar E., Demir A., Effect of femtosecond Ti:Sapphire laser wavelengths on plasmonic behaviour and size evolution of silver nanoparticles, *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications*, 2011, **9**(3), 276-286.

SCI kapsamı dışındaki yayınlar

- [1] Sipahioglu S., **Genc B.**, Akman E., Kacar E., Demir A., Analytical and experimental investigation of emission emitted during the laser ablation, *Balkan Physics Letters*, 2009, **15**(1), 151048-50.
- [2] **Genc B.**, Akman E., Candan L., Kacar E., Demir A., Ti ve Mg Alaşımların Lazer Etkileşimli Plazma Spektroskopisi ile Analizi, *SAVTEK2008 Proceedings*, 2008, **2**, 49-57.
- [3] **Genç B.**, Kaçar E., Akman E., Demir A., Monitoring of Laser Material Welding Process Using UV-Visible Spectrometer, *American Institute of physics*, 2007, BPU6, 319-320.
- [4] Akman E., Atalay B., Candan L., Canel T., Demir A., Demir P., Ertürk S., **Genç B.**, Kaçar E., Kenar N., Köymen E., Mutlu M., Sınmazçelik T., Urhan O., Progresses on the theoretical and experimental studies in laser technologies research and application center in Kocaeli, *American Institute of Physics*, 2007, BPU6, 331-332.

Bildiriler

- [1] Demir A., **Genc Oztoprak B.**, Gülecen T., Akman E., Gunes M., Kacar E. Mutlu N., Development of Time and Space Resolved LIBS Technique and Application in Medical Research, *6th Euro-Mediterranean Symposium on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, İzmir, Türkiye, 11-15 Eylül 2011.
- [2] **Genc Oztoprak B.**, Application of LIBS Technique in Medical Research, *Koranet Workshop On Research For Life-Long Health*, Kocaeli, Türkiye, 7-8 Nisan 2011.
- [3] Demir A., Akman E., **Genç B.**, Kacar E., Effects of laser pulse lengths on laser material processing, *5th Laser Application Workshop*, Damascus University, Suriye, 13-17 Mart 2010.
- [4] **Genc B.**, Akman E., Demir P., Kacar E., Demir A., Spectroscopic measurements and modelling of the spectrum emitted from laser-induced titanium plasma, *5th International Conference on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, Berlin, Almanya, 22-26 Eylül 2008.
- [5] Demir A., Akman E., Kacar E., **Genc B.**, Demir P., Candan L., Mutlu M., Laser micromachining, *ALT08*, Budapeşte, Macaristan, 15-20 Eylül 2008.
- [6] Sipahioglu S., **Genc B.**, Akman E., Kacar E., Demir A., Analytical and experimental investigation of emission emitted during the laser ablation, *Türk Fizik Derneği 25. Uluslar Arası Fizik Kongresi*, Bodrum, Türkiye, 25-29 Ağustos 2008.
- [7] **Genc B.**, Akman E., Candan L., Kacar E., Demir A., Ti ve Mg alaşımların lazer etkileşimli plazma spektroskopisi ile analizi, SAVTEK2008 Değerlendirme Bildirileri, *4. Savunma Teknolojileri Kongresi*, Ankara, Türkiye, 26-27 Haziran 2008.
- [8] Demir A., Akman E., **Genc B.**, Mutlu M., Kacar E., Demir P., Demir P., Akkan C. K., Canel T., Candan L., Sinmazcelik T., Urhan O., Lazer Teknolojileri Araştırma ve Uygulama Merkezinde 2006-2007 Döneminde Gerçekleştirilen Deneysel ve Teorik Çalışmalar, *9. Ulusal Fotonik Çalıştayı*, Aselsan Özet Kitabı, 24, Ankara, Türkiye, 28 Eylül 2007.
- [9] **Genc B.**, Kacar E., Akman E., Demir A., Monitoring of laser material welding process using uv-visible spectrometer, *Balkan Physics Conference*, İstanbul, Türkiye, 22-26 Ağustos 2006.
- [10] Canel T., Akman E., Atalay B., Candan L., Demir A., Demir P., Erturk S., **Genc B.**, Kacar E., Kenar N., Koymen E., Mutlu M., Sinmazcelik T., Urhan O., Progresses on the theoretical and experimental studies in laser technologies research and application center in Kocaeli, *Balkan Physics Conference*, İstanbul, Türkiye, 22-26 Ağustos 2006.

Poster sunumları

- [1] **Genc Oztoprak B.**, Güleccen T., Akman E., Gunes M., Kacar E., Mutlu N., Demir A., Laser-induced breakdown spectroscopy system development for analysis of kidney Stones, *6th Euro-Mediterranean Symposium on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, İzmir, Türkiye, 11-15 Eylül 2011.
- [2] Canel T., **Genc Oztoprak B.**, Akman E., Gunes M., Demir A., Application of LIBS on automotive coatings, *6th Euro-Mediterranean Symposium on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, İzmir, Türkiye, 11-15 Eylül 2011.
- [3] **Genc Oztoprak B.**, Akman E., Gunes M., Kacar E., Demir A., Kalsiyumlu dokuların analizi için lazerle oluşturulan plazma spektroskopi sistemi (LIBS) geliştirme, *13. Ulusal Optik, Elektro-Optik ve Fotonik Toplantısı*, Bilkent Üniversitesi, Ankara, Türkiye, 23 Eylül 2011.
- [4] Akman E. , **Genc Oztoprak B.**, Gunes M., Kacar E., Gundogdu O., Demir A., “Ti:Safir lazeri kullanılarak altın nanoparçacıkların sıvı ortamında üretimi ve parçalanması, *13. Ulusal Optik, Elektro-Optik ve Fotonik Toplantısı*, Bilkent Üniversitesi, Ankara, Türkiye, 23 Eylül 2011.
- [5] Akman E., **Genc Oztoprak B.**, Gunes M., Kacar E., Demir A., Production and size reduction of gold nanoparticles using ultrafast femtoseconds laser, *7th Nanoscience and Nanotechnology Conference*, İstanbul, Türkiye, 27 Haziran-1 Temmuz 2011.
- [6] Akman E., Akkan C. K., Aktas O. C., **Genc B.**, Kacar E., Demir A., Characterization of gold nanoparticles produced by femtosecond laser, *NanoTR VI*, İzmir, Türkiye, 15-18 Haziran 2010.
- [7] **Genc B.**, Akman E., Aktas O. C., Kacar E., Demir A., Spectroscopic investigation of gold and silver nanoparticles produced using femtosecond laser pulses, *NanoTR VI*, İzmir, Türkiye, 15-18 Haziran 2010.
- [8] **Genç B.**, Akman, E. Kaçar, E. Demir, A., Dişteki minerallerin lazer ile oluşturulan plazma spektroskopi tekniği ile belirlenmesi, *Batı Karadeniz Üniversiteleri Birliği Ar-Ge Proje Pazarı BKUB-2010*, Kocaeli, Türkiye, 2010.
- [9] Akman E., **Genç B.**, Kaçar E., Demir A., Femtosaniye lazer kullanılarak altın ve gümüş nanoparçacıkların üretimi, *Batı Karadeniz Üniversiteleri Birliği Ar-Ge Proje Pazarı BKUB-2010*, Kocaeli, Türkiye (2010).
- [10] **Genc B.**, Sipahioğlu S., Akman E., Demir P., Kacar E., Demir A., Spectroscopic measurements and modelling of the spectrum emitted from laser-induced argon plasma, *17th International Conference on Advanced Laser Technologies ALT09*, Abstract Book, Antalya, Türkiye, 26 Eylül-1 Ekim 2009.
- [11] Akman E., Candan L., Mutlu M., Babur S., **Genç B.**, Akkan Ç.K., Sipahioğlu S., Demir P., Canel T., Kaçar E., Demir A., Lazer teknolojileri araştırma ve uygulama merkezinde gerçekleştirilen nanosaniye milisaniye ve

femtosaniye nd:yag lazerler ile malzeme işleme çalışmaları, *10. Ulusal Optik, Elektro-Optik ve Fotonik Toplantısı*, Kocaeli, Türkiye, 17 Ekim 2008.

- [12] Sipahioğlu S., **Genç B.**, Akman E., Kaçar E., Demir A., Lazerle malzeme aşındırması sırasında yayılan ışımının analitik ve deneysel incelenmesi, *10. Ulusal Optik, Elektro-Optik ve Fotonik Toplantısı*, Kocaeli, Türkiye, 17 Ekim 2008.
- [13] Akkan C. K., **Genç B.**, Akman E., Kacar E., Demir A., Information about laser scanning confocal microscopy and development of a 10x magnifier objective, *Balkan Physics Conference*, Bodrum, Türkiye, 2007.
- [14] Demir A., Akman E., **Genç B.**, Mutlu M., Kacar E., Demir P., Demir P., Akkan C. K., Canel T., Candan L., Sinmazcelik T., Urhan O., Lazer teknolojileri araştırma ve uygulama merkezinde 2006-2007 döneminde gerçekleştirilen deneysel ve teorik çalışmalar, *9. Ulusal Fotonik Çalıştayı*, Aselsan Özet Kitabı, 24, Ankara, Türkiye, 28 Eylül 2007.
- [15] Akman E., Atalay B., Candan L., Canel T., Demir A., Demir P., Erturk S., **Genç B.**, Kacar E., Kenar N., Koymen E., Mutlu M., Sinmazcelik T., Urhan O., Progresses on the theoretical and experimental studies in laser technologies research and application center in Kocaeli, *Sixth International Conference of the Balkan Physical Union*, İstanbul, Türkiye, 22-26 Ağustos 2006.
- [16] **Genç B.**, Kacar E., Akman E., Demir A., Monitoring of laser material welding process using Uv-Visible spectrometer, *Sixth International Conference of the Balkan Physical Union*, İstanbul, Türkiye, 22-26 Ağustos 2006.
- [17] **Genç B.**, Kacar E., Akman E., Demir A., Monitoring of laser material welding process using UV-Visible spectrometer, *Balkan Physics Conference Preceeding AIP*, İstanbul, Türkiye, 22-26 Ağustos 2006.
- [18] **Genç B.**, Kacar E., Akman E., Demir A., Lazer İle Malzeme Kaynak İşleminin UV-NIR Spektrometre Kullanılarak Görüntülenmesi, *8. Ulusal Fotonik Çalıştayı*, İstanbul, Türkiye, 15 Eylül 2006.
- [19] **Genç B.**, Kacar E., Urhan O., Demir A., X-Işını ışıma çalışmaları için grating spektrometre tasarımı, *7. Ulusal Optik, Elektro-Optik ve Fotonik Çalışma Toplantısı Bilkent Üniversitesi*, Ankara, Türkiye, 12 Aralık 2005.
- [20] Demir A., **Genç B.**, Kacar E., Kenar N., X-ışını lazer ortamlarından yayılan fotonların spektroskopisi, *7. Ulusal Optik, Elektro-Optik ve Fotonik Çalışma Toplantısı*, Bilkent Üniversitesi, Ankara, Türkiye, 12 Aralık 2005.
- [21] **Genç B.**, Kaçar E., Urhan O., Demir A., Design of crystal spectrometer for kev x-ray emission studies, *Uluslararası Türk Fizik Derneği Kongresi*, Muğla-Türkiye, 13-16 Eylül 2005.

ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Sakarya'da doğdu. 1988 yılında Manisa Edip Bayat İlkokulu'nda başladığı öğrenimine Sakarya Ali Dilmen İlkokulu'nda devam edip, 21 Haziran İlköğretim Okulu'nda tamamladı. 1996 yılında başladığı lise öğrenimini Sakarya Ali Dilmen Yabancı Dil Ağırlıklı Lisesi'nde tamamladı. 2000 yılında girdiği Kocaeli Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nden 2004 yılında Fizikçi olarak mezun oldu. 2004 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde başladığı Yüksek lisans öğrenimini 2007 yılında tamamladı. 2007 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde doktora öğrenimine başladı. 2007 yılında Kocaeli Üniversitesi Lazer Teknolojileri Araştırma ve Uygulama Merkezinde başladığı Uzmanlık görevine devam etmektedir.