

Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)

Spektroskopie laserem buzeného mikroplazmatu

Další názvy: Laser Induced Plasma Spectroscopy (LIPS)

Laser-assisted plasma spectrometry

Odnož laserové ablace – laserový paprsek slouží nejen k vzorkování, ale i k buzení mikroplazmatu s aerosolem vzorku – to je spektrálně analyzováno.

Rychlá multiprvková analýza vzorků všech skupenství

Žádná nebo jednoduchá příprava vzorků (zalití do pryskyřice, rozříznutí a nábrus)

Možná mobilita zařízení v terénu a analýza na těžko přístupných místech

Jen malé poškození vzorku – mikrometry do hloubky, na povrchu mm

Možnost prostorově rozlišené analýzy

Nevýhody

Projevy topologie – malé rozměry mikroplazmatu – obtížnější detekce záření

Relativně rychlý časový vývoj – většinou nutnost synchronizace pulzu laseru a detekce záření, spektrum pro daný vzorek závisí na okamžiku začátku a délce měření

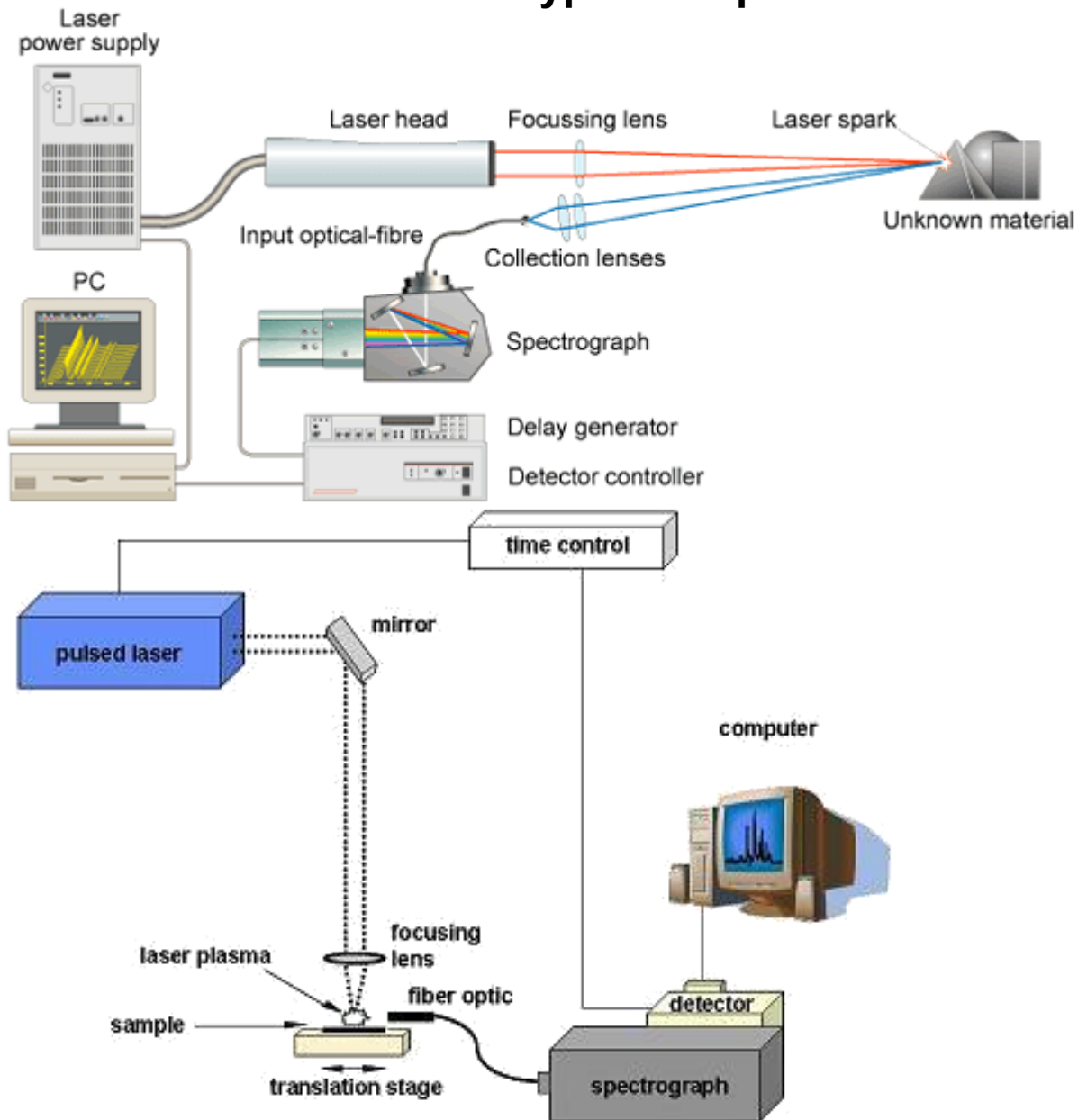
Značné matriční jevy – obtížná kalibrace, spektrum (intenzity čar) závisí nejen na obsazích prvků, ale i na materiálu, nutné vzorku podobné standardy (matrix-matched standards)

Samoabsorpce záření horkých atomů chladnější vnější vrstvou – samozvrat čáry (self-reversal), proto často nelineární kalibrační křivky

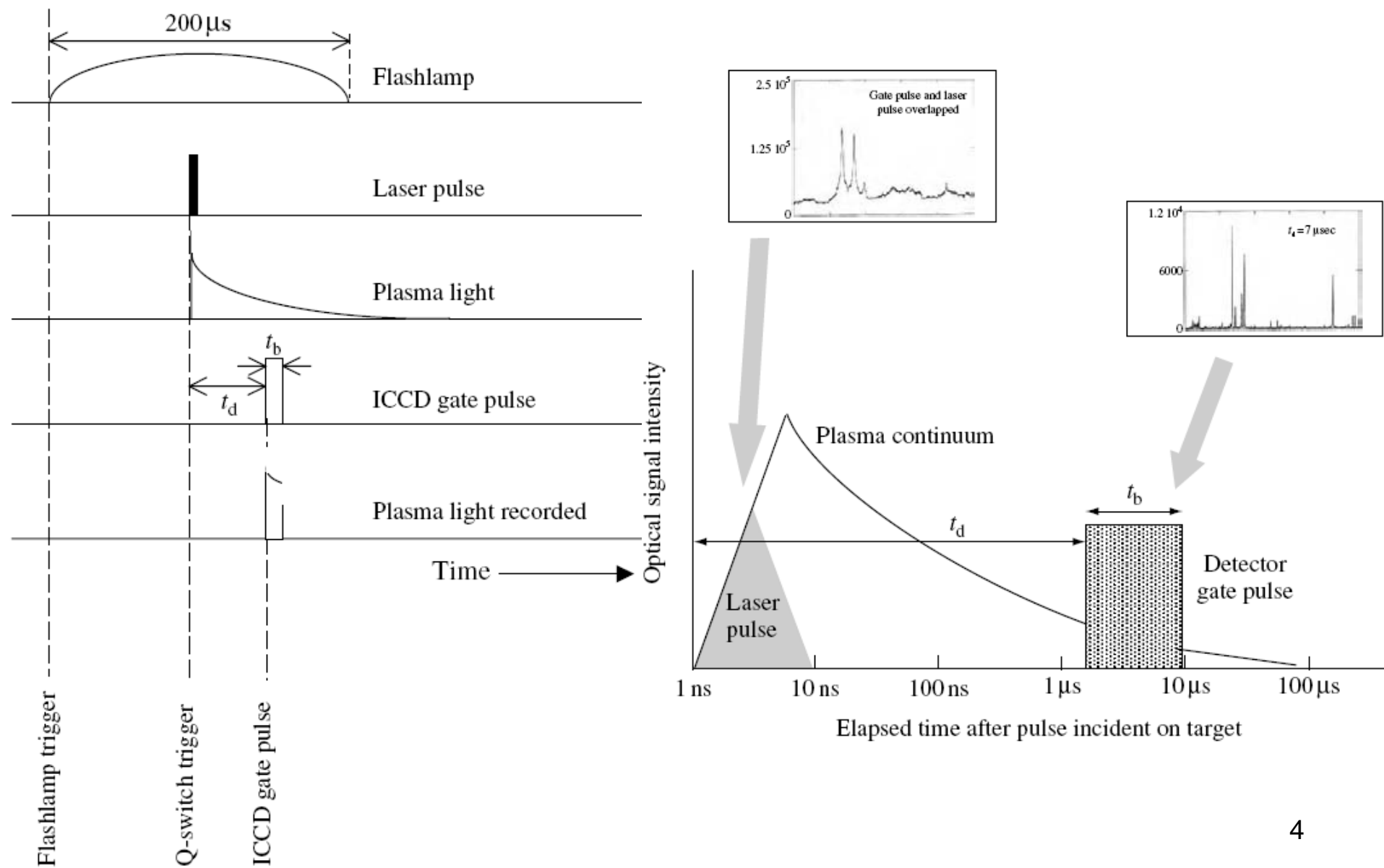
Jiné optimální ablační podmínky pro každou čáru z hlediska intenzity a linearity kalibrace

Nutné simultánní měření určitého spektrálního intervalu, který často nepokryje všechny žádané čáry (vhodné echelle spektrometry – velmi drahé)

Typické uspořádání LIBS



Časový sled událostí měření spektra LIBS

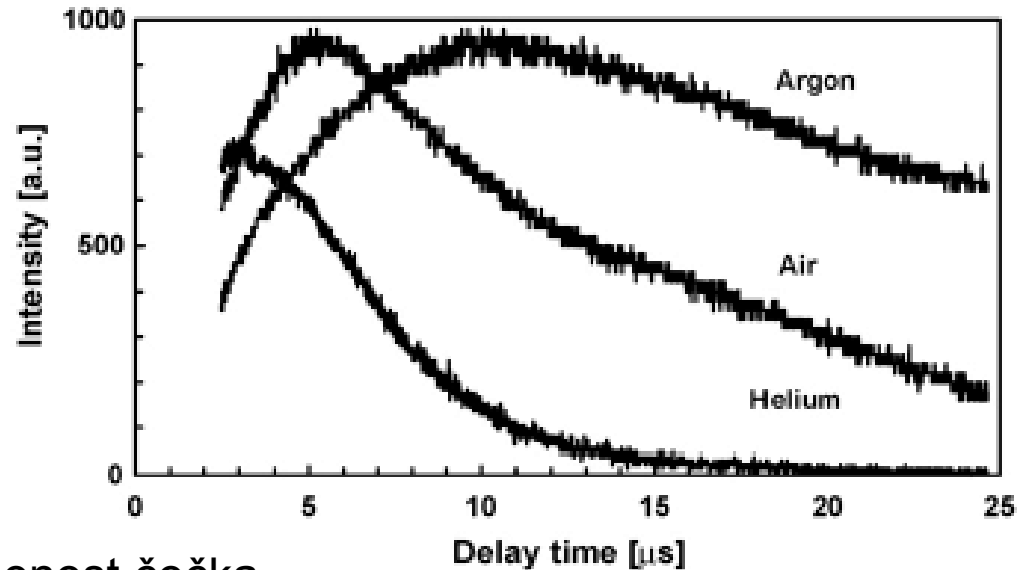


Nejdůležitější aspekty LIBS

Většinou shodné s ostatní laserovou ablací

Irradiance

Okolní atmosféra (vzduch, Ar, He)



LTSD (lens-to-sample-distance) vzdálenost čočka – vzorek

Osnova (matrice) vzorku

Výkon laseru, stabilita

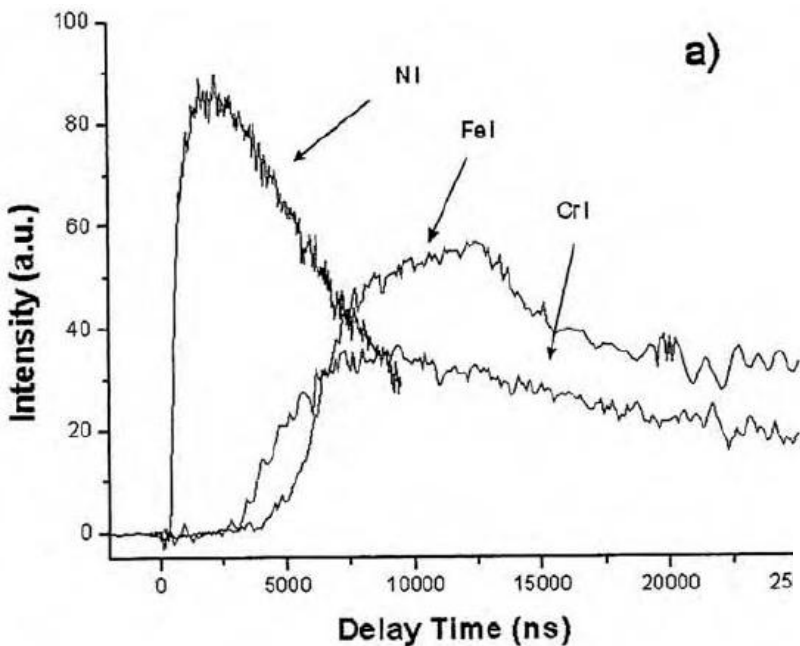
Gating – synchronizace okamžiku měření s pulzem laseru

Úhel dopadu paprsku na vzorek

Způsob zaostření paprsku na vzorek

Způsob detekce záření (čočka nebo optické vlákno, zrcadlo)

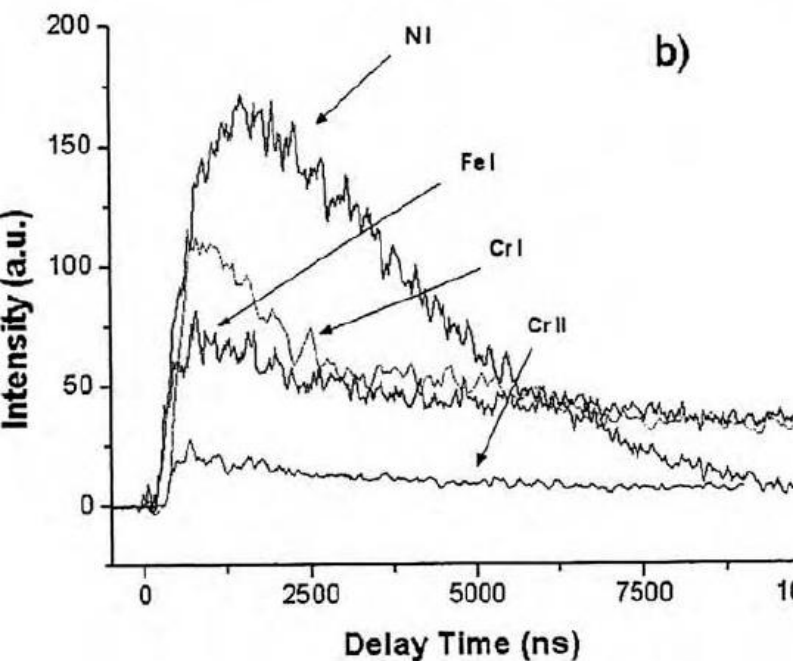
Kalibrační závislosti



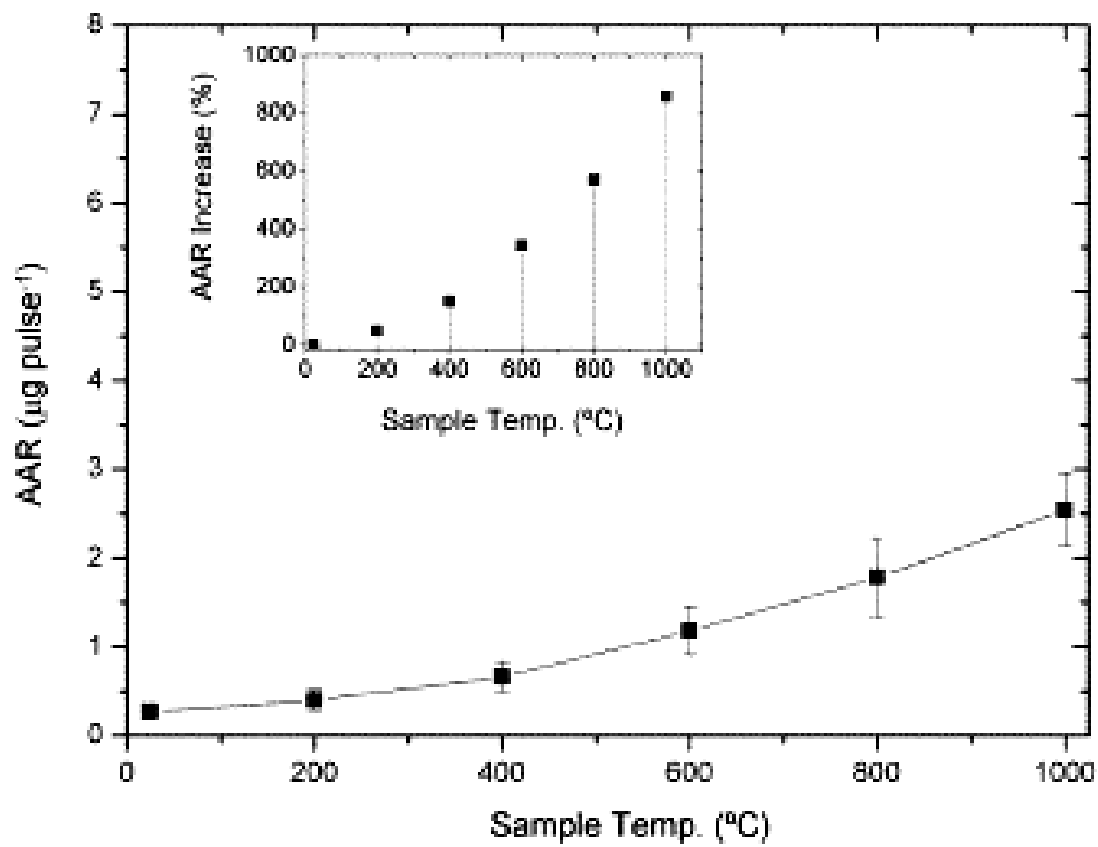
Obecně $I(c) = ac^b$ Scheibe-Lomakin,
ideálně lineární $I(c) = ac + d$

Časový vývoj intenzit závisí i na irradianci, pro každou čáru je jiný optimální čas

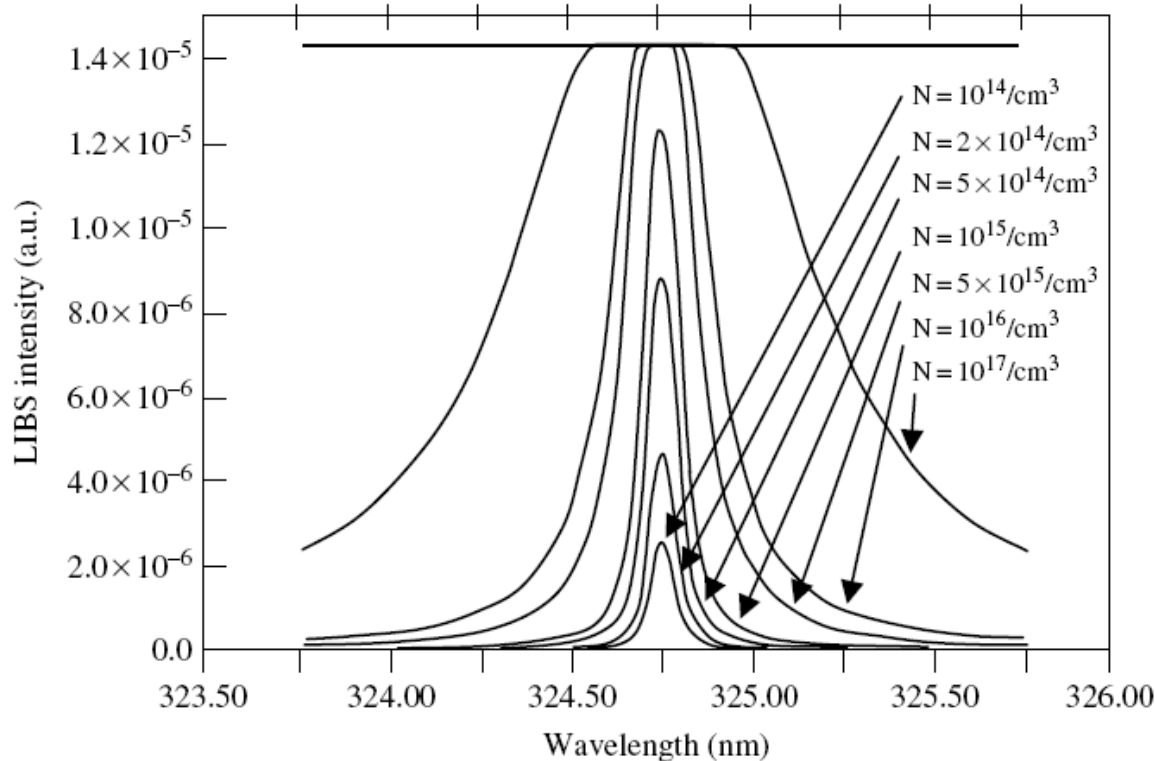
a) $1,5 \cdot 10^9$, b) $2 \cdot 10^{11}$ W cm⁻²



Korekce kalibrace u tavenin – fce teploty vzorku

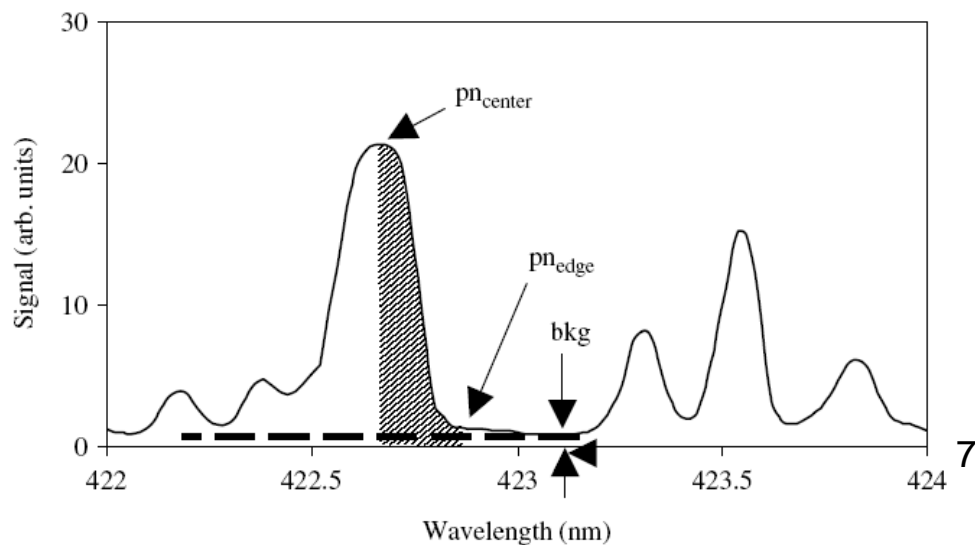


Závislost intenzity a profilu čáry na hustotě elektronů – bezkalibrační LIBS - problematické

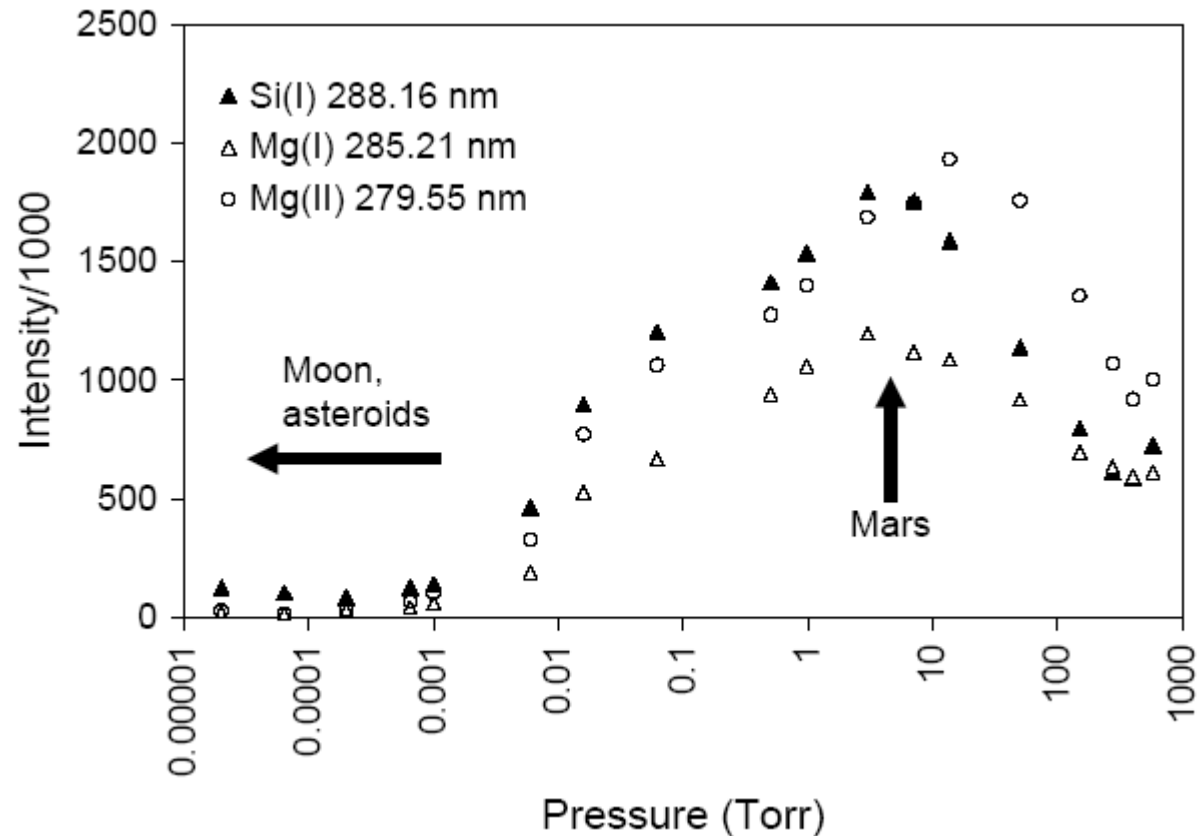


Limity detekce: 1-100 ppm
podle okolností

Spolehlivější je intenzita jako
plocha čáry

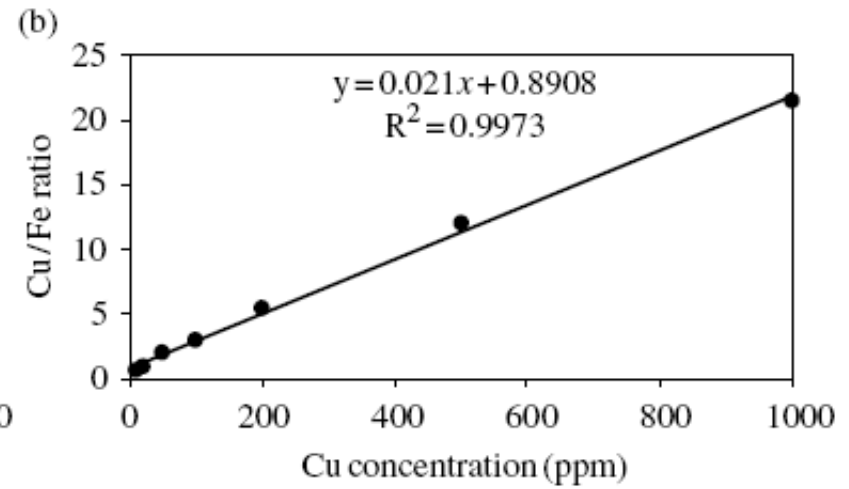
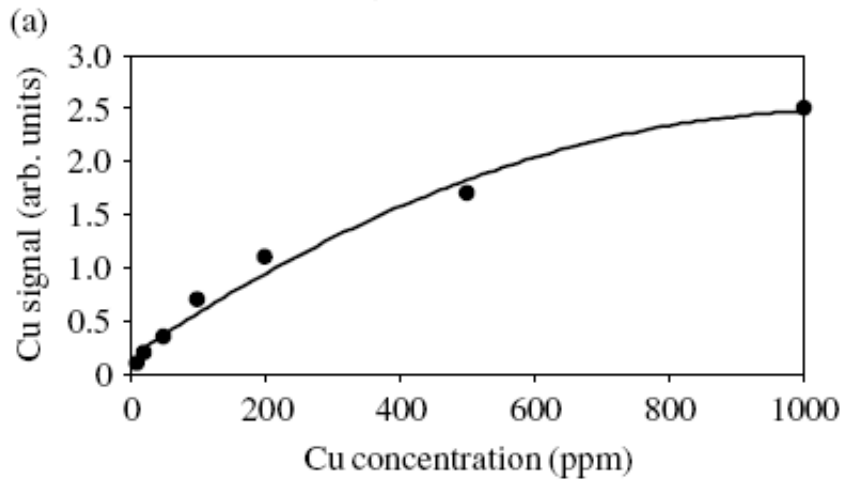
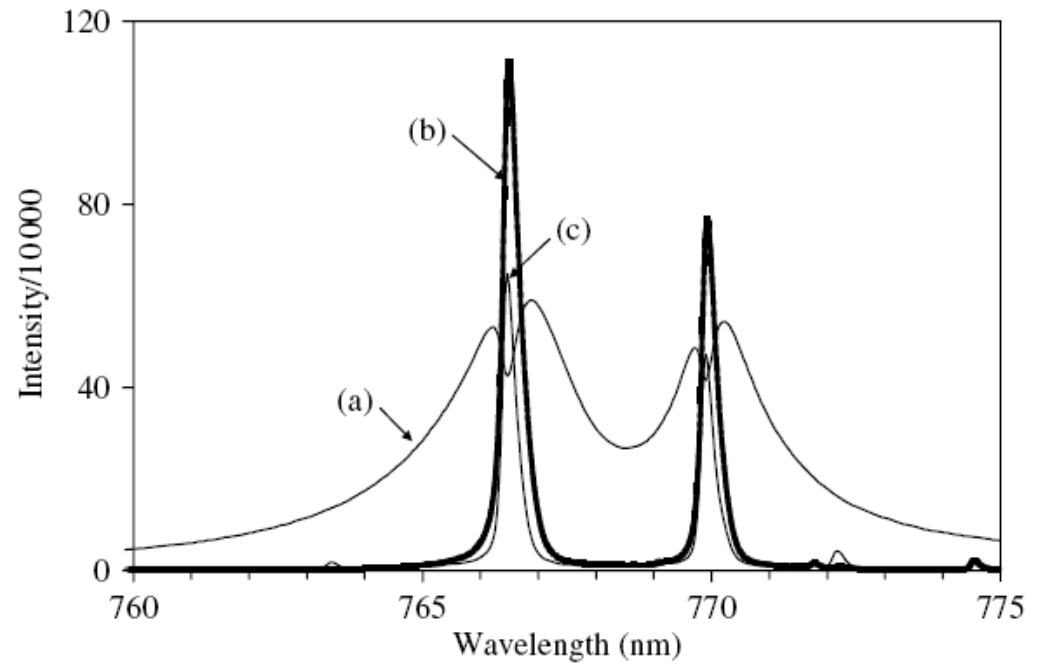
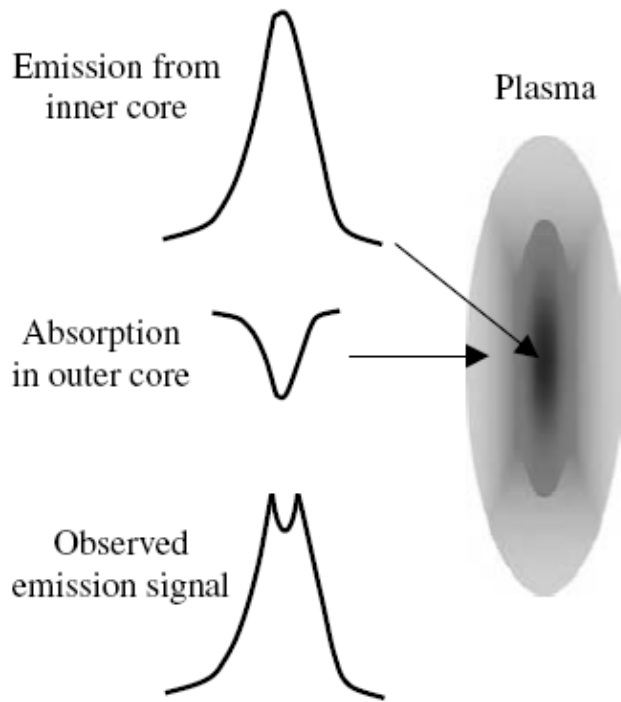


Závislost intenzity emise na tlaku – důležité pro Mars (7 Torr) – nízký tlak a Venuši – vysoký tlak (90 atm)



Pod 0,001 Torr nepozorována žádná změna. 1 Torr = 133 Pa

Projevy samoabsorpce

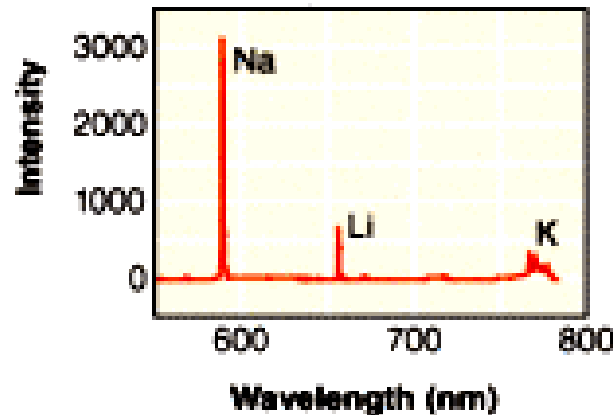
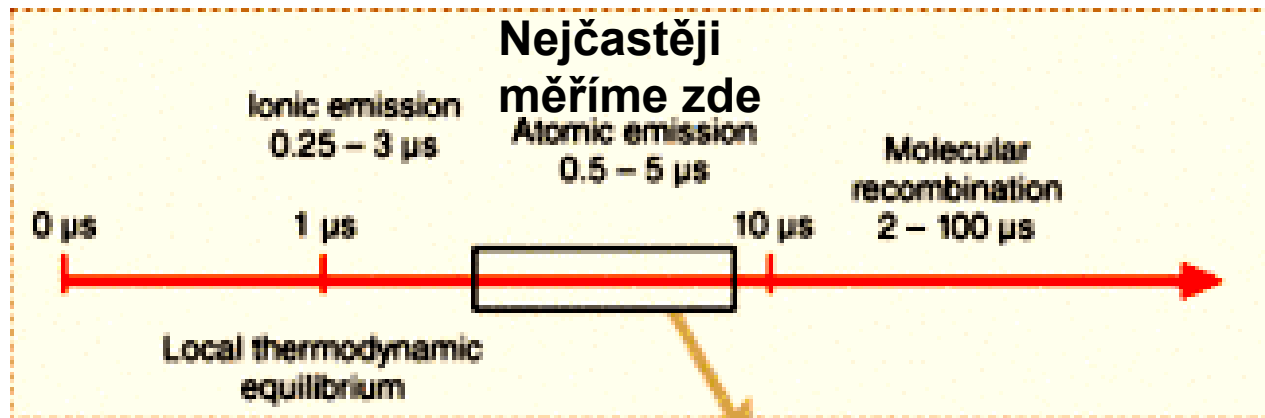


Někdy (stejné chování čar a homogenní rozmístění srovnávacího prvku) pomůže vnitřní standardizace

Časový vývoj emise LIBS

Souvisí s poč. nárůstem a exponenciálním poklesem teploty

Nutno najít pro dané čáry časový úsek s nejlepším poměrem signál/pozadí



Double-pulse LIBS

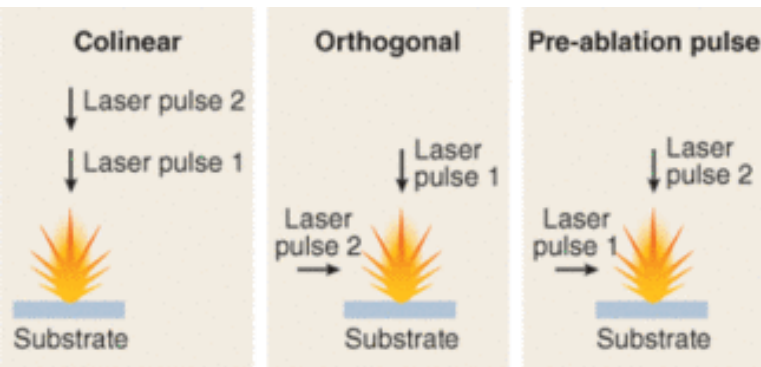
Výhody

Nárůst citlivosti o 1-2 řády, možnost 2 stejných (rezonanční DP-LIBS) nebo kombinace různých vlnových délek
Hloubkové profilování multivrstev nebo povrchové mapování s lepším hloubkovým resp. laterálním rozlišením
Mikromapování heterogenních vzorků
Multiprvková analýza jedním pulzem s Échelle spektrografem
Laditelné lasery na selektivní excitaci atomů
Kombinace s dalšími technikami jako fluorescence nebo Ramanova spektroskopie
Použití fs laseru

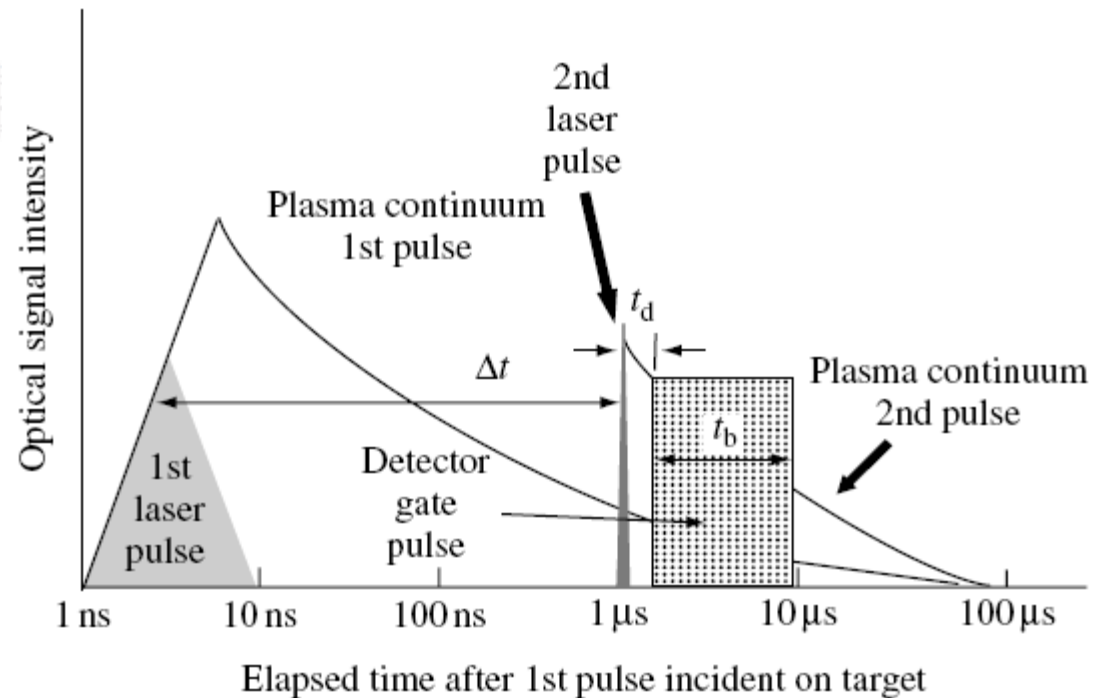
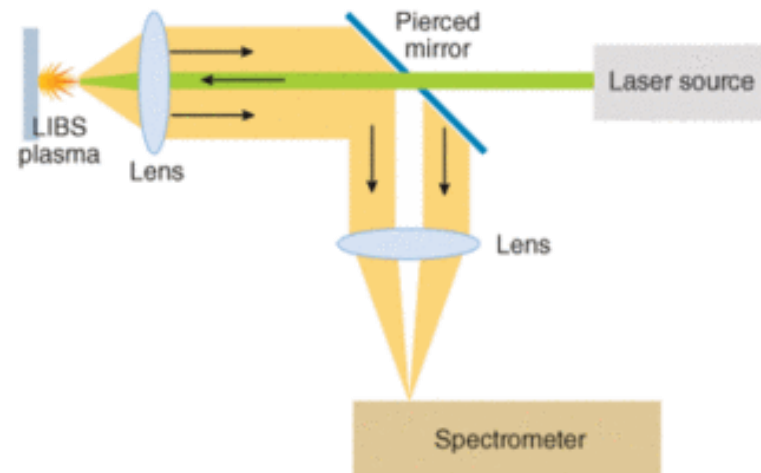
Nevýhody

Složitější a dražší instrumentace

Možnosti časového sledu double-pulse LIBS

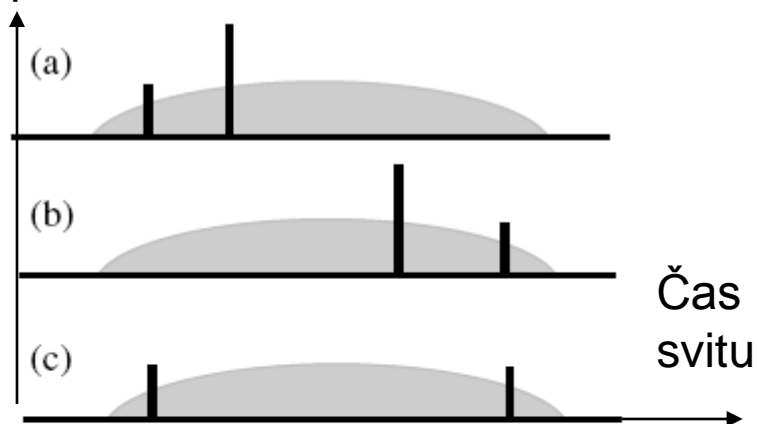


Jiné
prostorové
uspořádání



Double pulse s jedním laserem – využití doby svitu výbojky

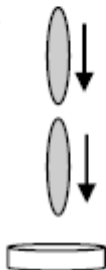
Energie pulzů



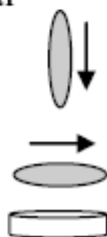
Netypicky dlouhé prodlevy
mezi pulzy: 40 – 160 μs ,
vhodné pro sousedé uspořádání
– společná optika

Užití při podvodním průzkumu
– pevné vzorky

Collinear



Orthogonal



Remote LIBS nebo stand-off LIBS

LIBS s dálkovou detekcí – vzorek je ablatován na vzdálenost cca 1 m až stovky m

Záření mikroplazmatu je snímáno složitějšími systémy na bázi dalekohledů

Výhody – bezkontaktní analýza (výbušniny), nepřístupná místa

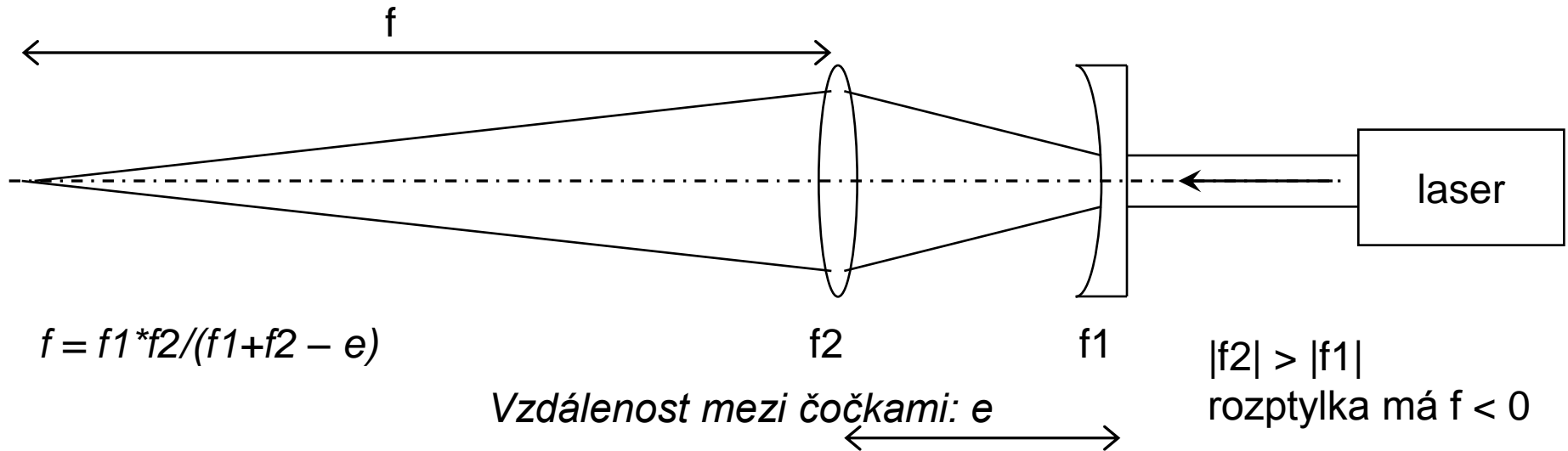
Nevýhody – výkonnější laser, obtížné zaostřování paprsku a zaměřování

Princip dálkového zaostřování – Galileův dalekohled – transfokátor

–(možný i Keplerův se spojkou, ale nebezpečí průrazu atmosféry):

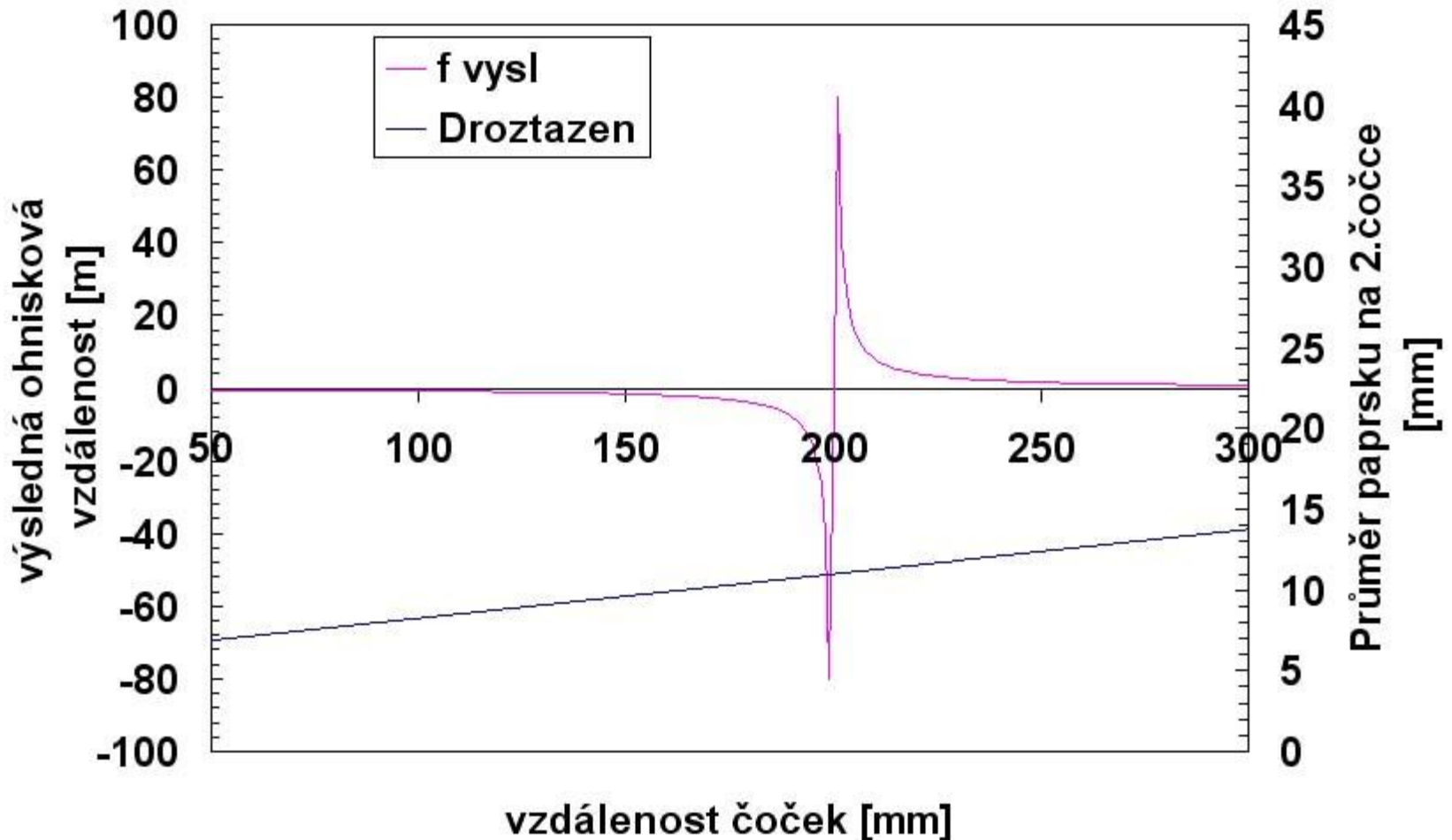
průchod paprsku rozptylným a spojným prvkem – kombinace:

čočka-čočka, čočka-zrcadlo, zrcadlo-čočka, zrcadlo-zrcadlo



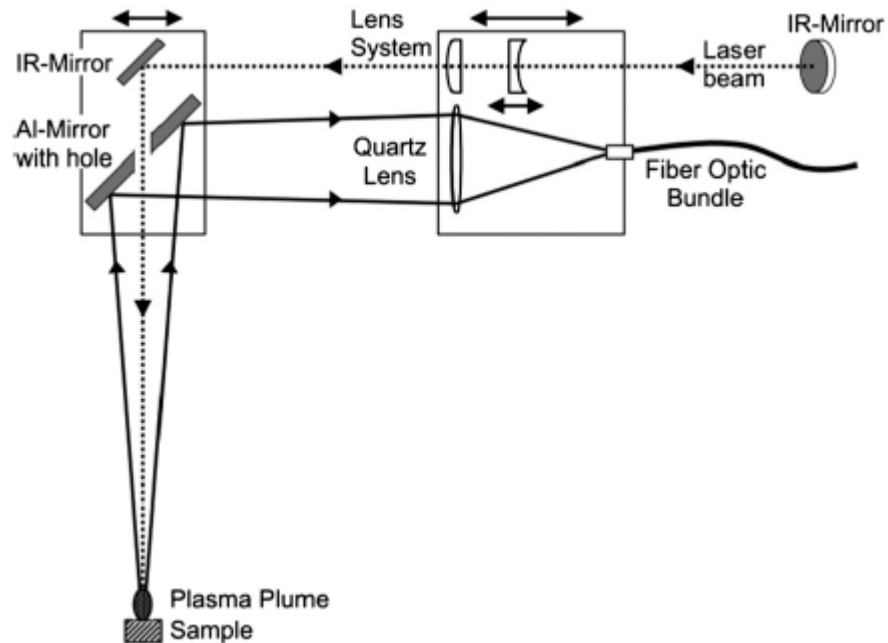
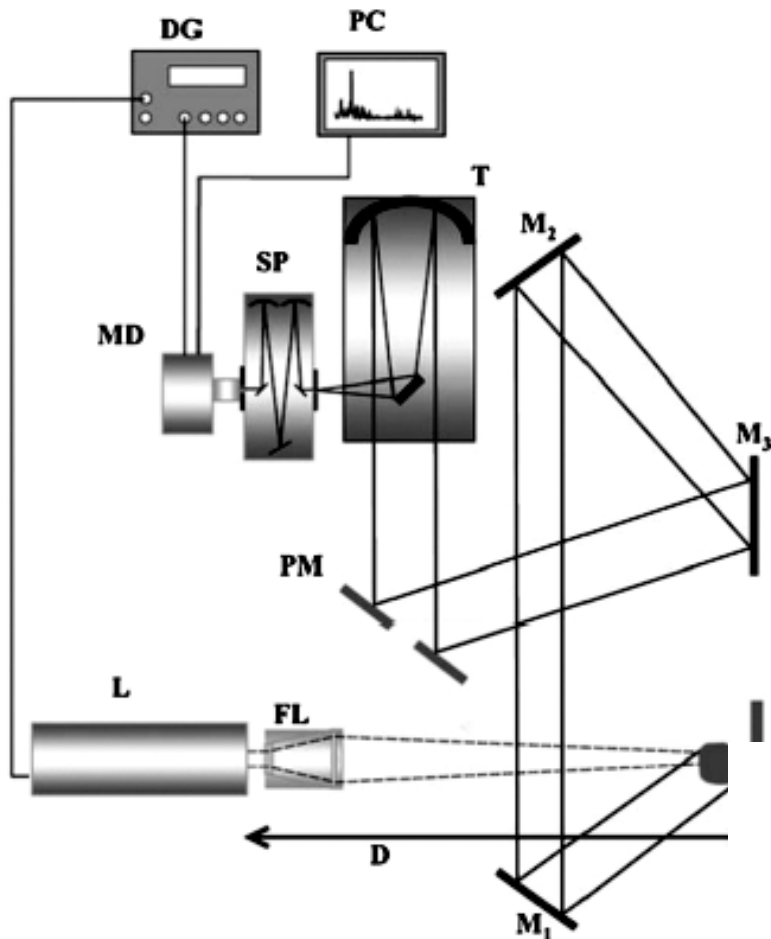
Aby to fungovalo jako spojka: $e < f_1 + f_2$ - Keplerův, $e > f_1 + f_2$ - Galileův 14

Příklad proměnlivé ohniskové vzdálenosti – spojka $f_2 = 400$ mm;
rozptylka $f_1 = -200$ mm; průměr paprsku z laseru 5,5 mm;



Platí pro ideální čočky, ve skutečnosti se to liší díky vadám čoček. Pro vzdálenost čoček $e = f_1 + f_2$ je to expander – rovnoběžný roztažený svazek a zaostřený dalekohled

Různá experimentální uspořádání pro dálkovou detekci



Taveniny

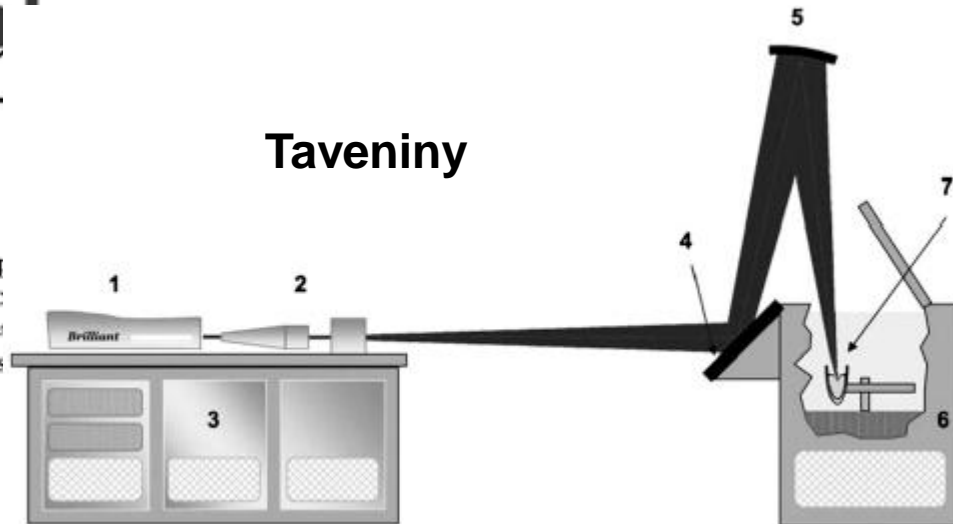
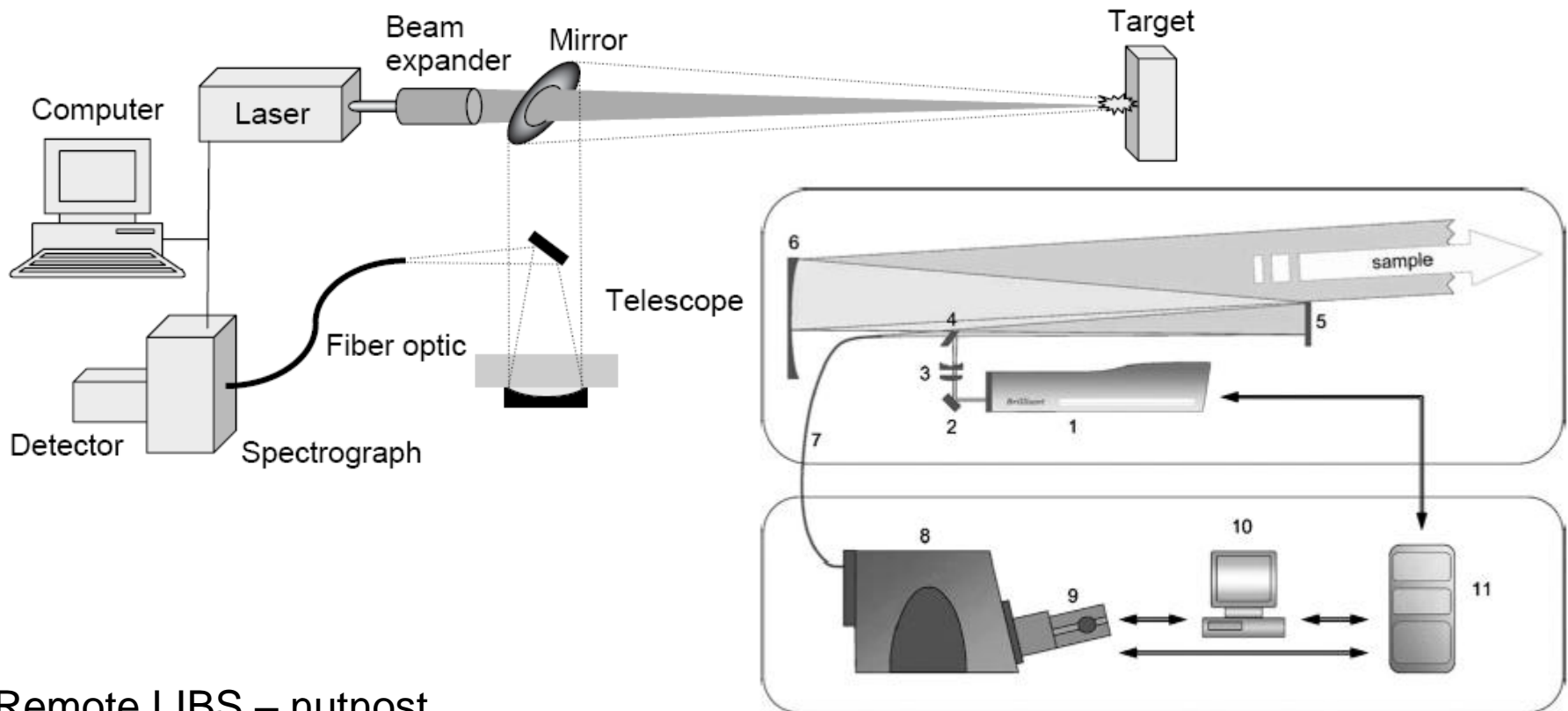


Fig. 1. Experimental setup used for remote monitoring of high-temp samples by LIBS. L laser, FL focusing lenses, M₁, M₂, M₃ flat mirror pierced mirror, T telescope, SP spectrograph, MD multi-channel detector, DG digital delay/pulse generator, PC personal computer. With kind permission of Springer Science and Business Media.

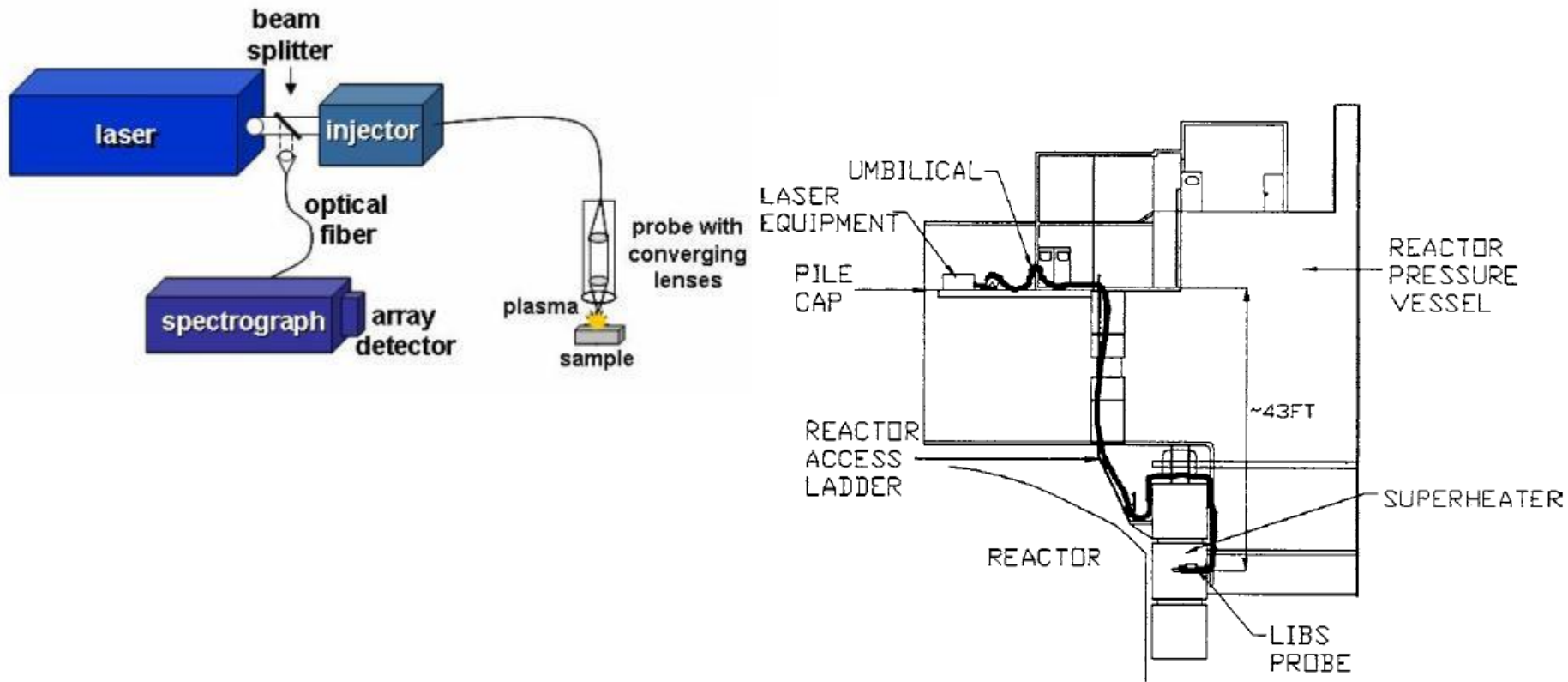
Zrcadlové uspořádání na dálkovou detekci



Remote LIBS – nutnost integrace více pulzů (i 100) – nehodí se na mikrom. hloubkové profilování, ablační krátery mm rozměry

1-laser; 2-45° zrcadlo; 3-expander; 4-dichroické zrcadlo; 5-rovinné zrcadlo; 6-duté zrcadlo (fokuzace a detekce); 7-optické vlákno; 8-spektrograf; 9-ICCD; 10-PC; 11-delay generátor, gating

Dálková analýza – vedení paprsku i detekce záření jedním optickým kabelem – vhodné do vody, ale i taveniny – tekutý Zn (Sabsabi et al.)



Vzorky LIBS

Pevné

- kovy
- keramika
- polovodiče
- polymery
- léky
- zuby
- kosti
- půdy
- minerály
- bakterie na agaru (rosol z řas)
- kovy ve vodě
- dřevo, papír

Kapalné

- roztavené kovy, soli, sklo
- průmyslové kapaliny, odpadní vody
- tekutá léčiva
- biologické kapaliny
- voda v ochraně žp., koloidy

Plynné

výfukové plyny

ostatní spaliny (uhlí apod...)

aerosoly ve vzduchu

Bojové látky

Oblasti použití LIBS

Slévárství

- slitiny ztuhlé i kapalné (Al, Cu, Zn, Mg, ocel (Co, Ni, Cr)
- průmyslová média
- žárově pokovená ocel
- roztavené soli
- hloubkové profilování

Farmacie

- léky: tablety i masti
- roztoky solí
- Identifikace léčiv
- homogenita vzorků

Minerály

- různé prvky (Au, Cu, Ni, Fe, C, Ca, Al, Mg, Si, Ti) v rudě a hlušíně

Další organické vzorky

- papír
- polymery
- dřevo

Životní prostředí

- kontaminace
- odpadní vody
- sběrný kovů, šrot

Přenosná zařízení (portable LIBS) do terénu



Model 0117



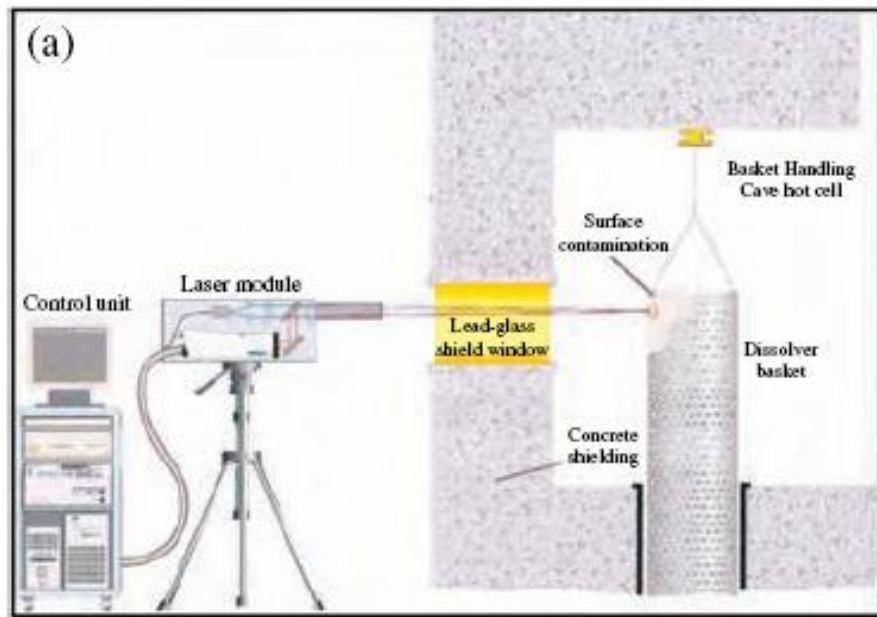


Plate 13 (a) Schematic showing the deployment of the remote LIBS instrument to monitor surface contamination. (b) Laser beam of the instrument being directed through the lead glass shield window (Applied Photonics, 2004a. Courtesy of Applied Photonics, Ltd) (see Figure 7.7)