

# Optická emisní spektrometrie laserem buzeného plazmatu - LIBS

Laser Induced Breakdown Spectrometry

LIPS - Laser Induced Plasma Spectrometry

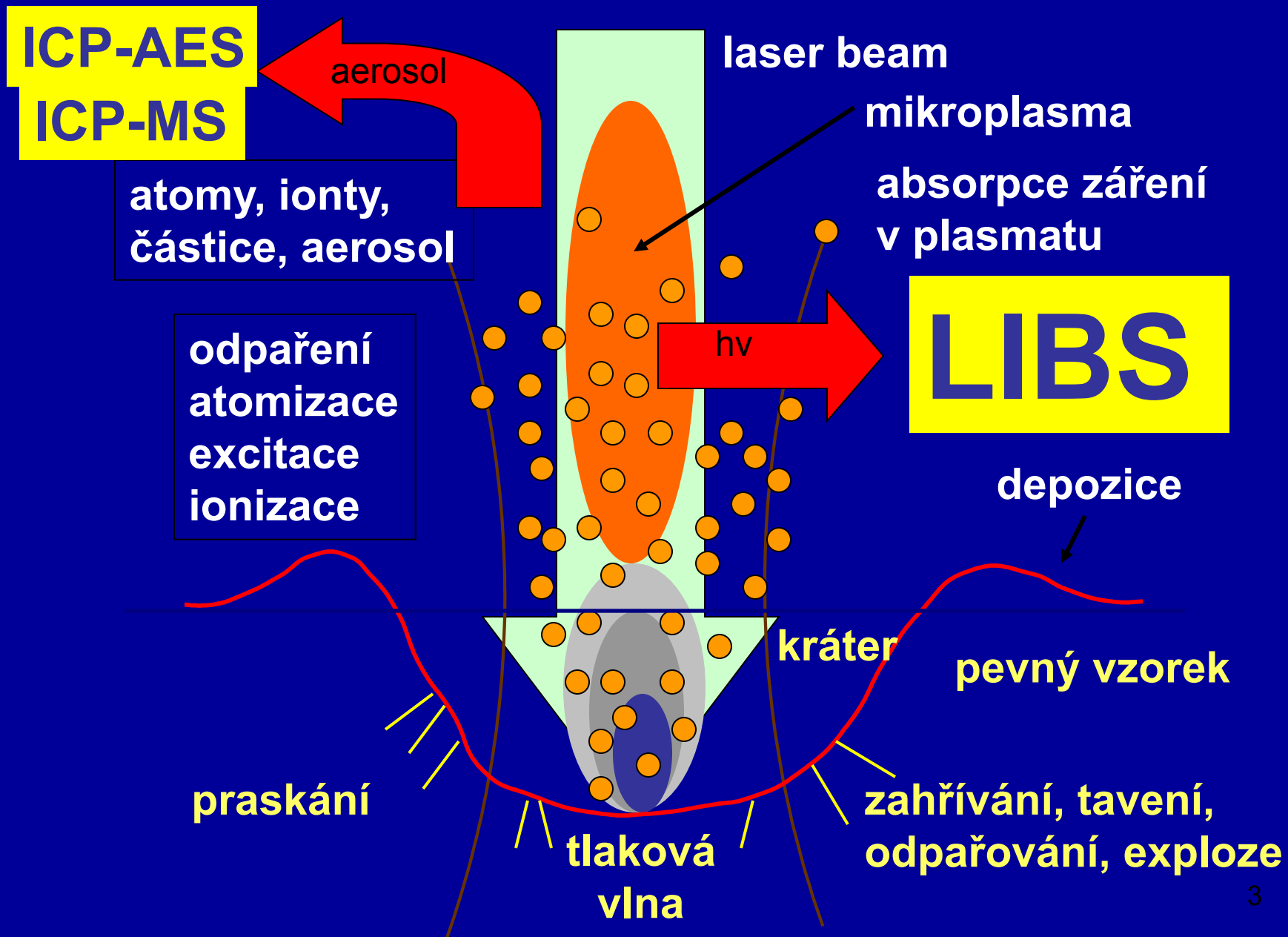
(LAS – laser ablation spectrometry)

(LSS – laser spark spectrometry)

# Základní princip:

- interakce vzorku s laserovým paprskem o vysoké hustotě záření ( $\sim 0.1 - 10 \text{ GWcm}^{-2}$  - laserová ablace), pulzní lasery
- prudký ohřev povrchu vzorku, odpaření uvolnění materiálu ve formě aerosolu a par
- vznik mikroplazmatu, emise elektromagnetického záření
- detekce záření (spektrometrie s časovým rozlišením)

# Interakce laserový paprsek – pevný vzorek



# Nejčastěji používané typy pulzních laserů:

## Pevnolátkové:

nanosekundové pulzy

Nd:YAG - 1064 nm základní vlnová délka

- 532 nm druhá harmonická frekvence

- 266 nm čtvrtá harmonická frekvence

Ti-safírový – femtosekundové pulzy

## Excimerové:

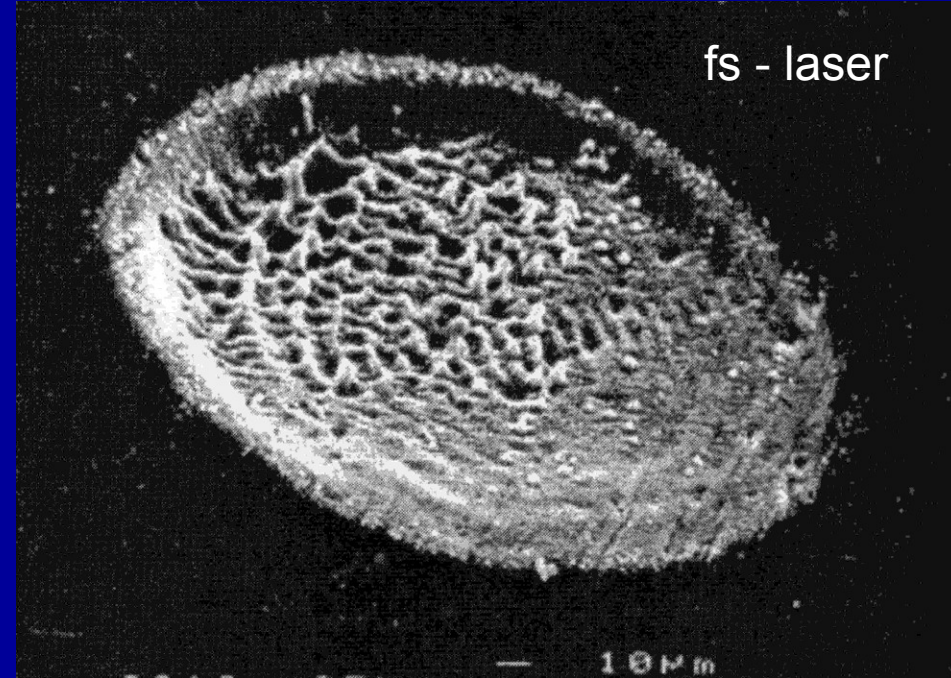
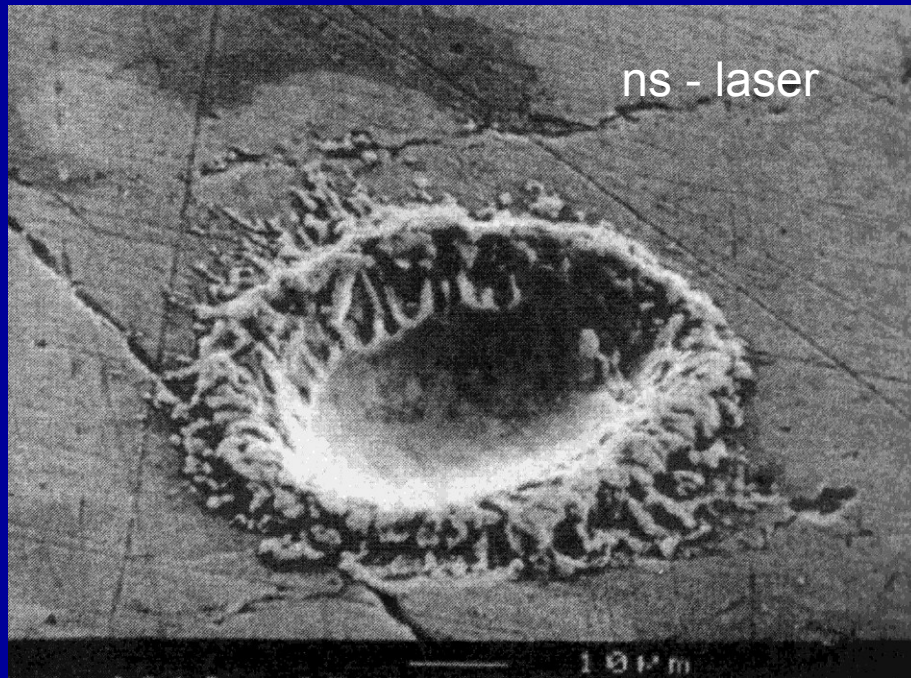
193 nm ArF

248 nm KrF

308 nm XeCl

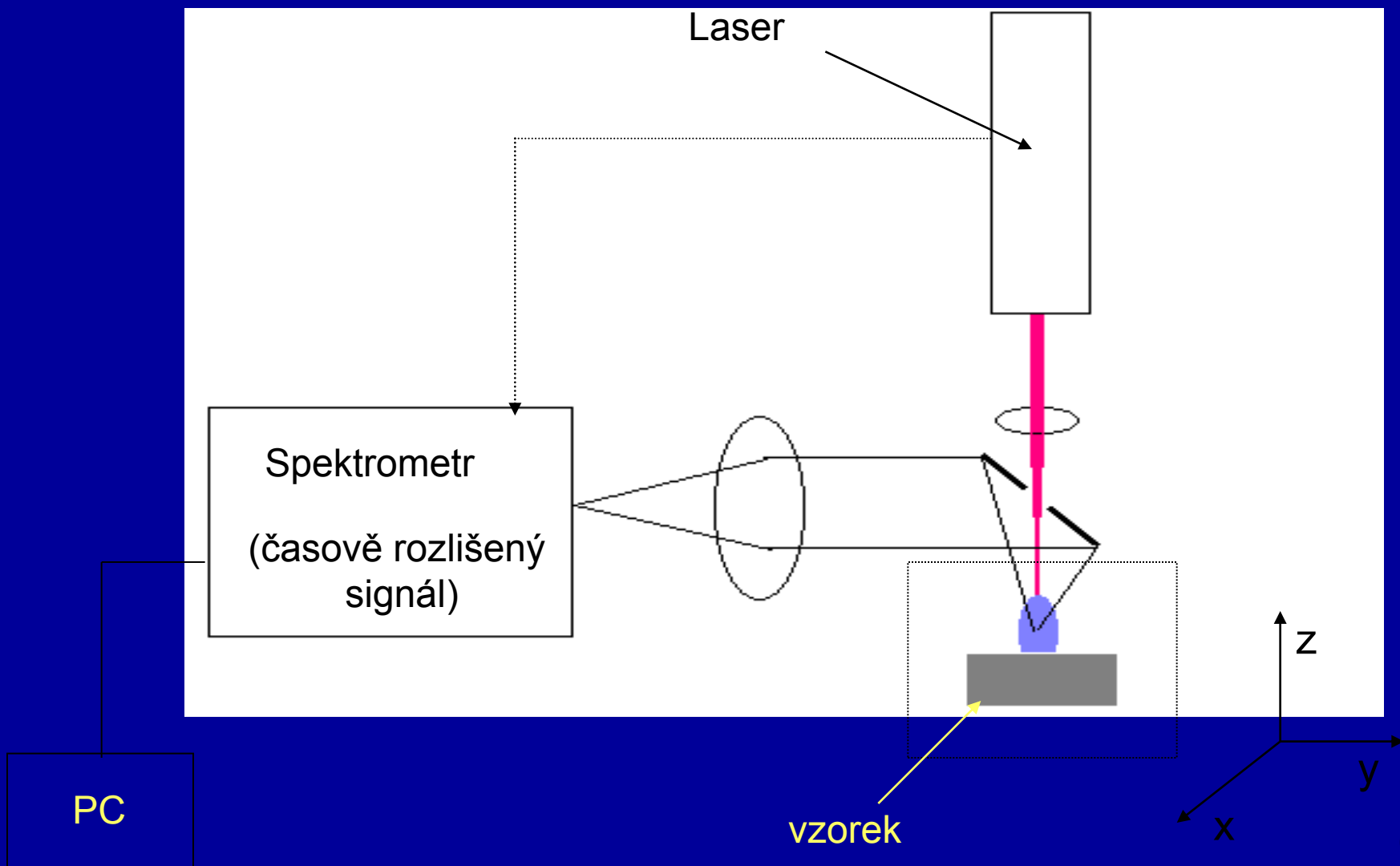
## Vliv délky pulsu

- při kratších pulsech snižování tavení a napařování materiálu, minimalizace frakcionace selektivním vypařováním z taveniny
- menší energie mikroplazmatu – snižování atomizace materiálu ablatovaného ze vzorku



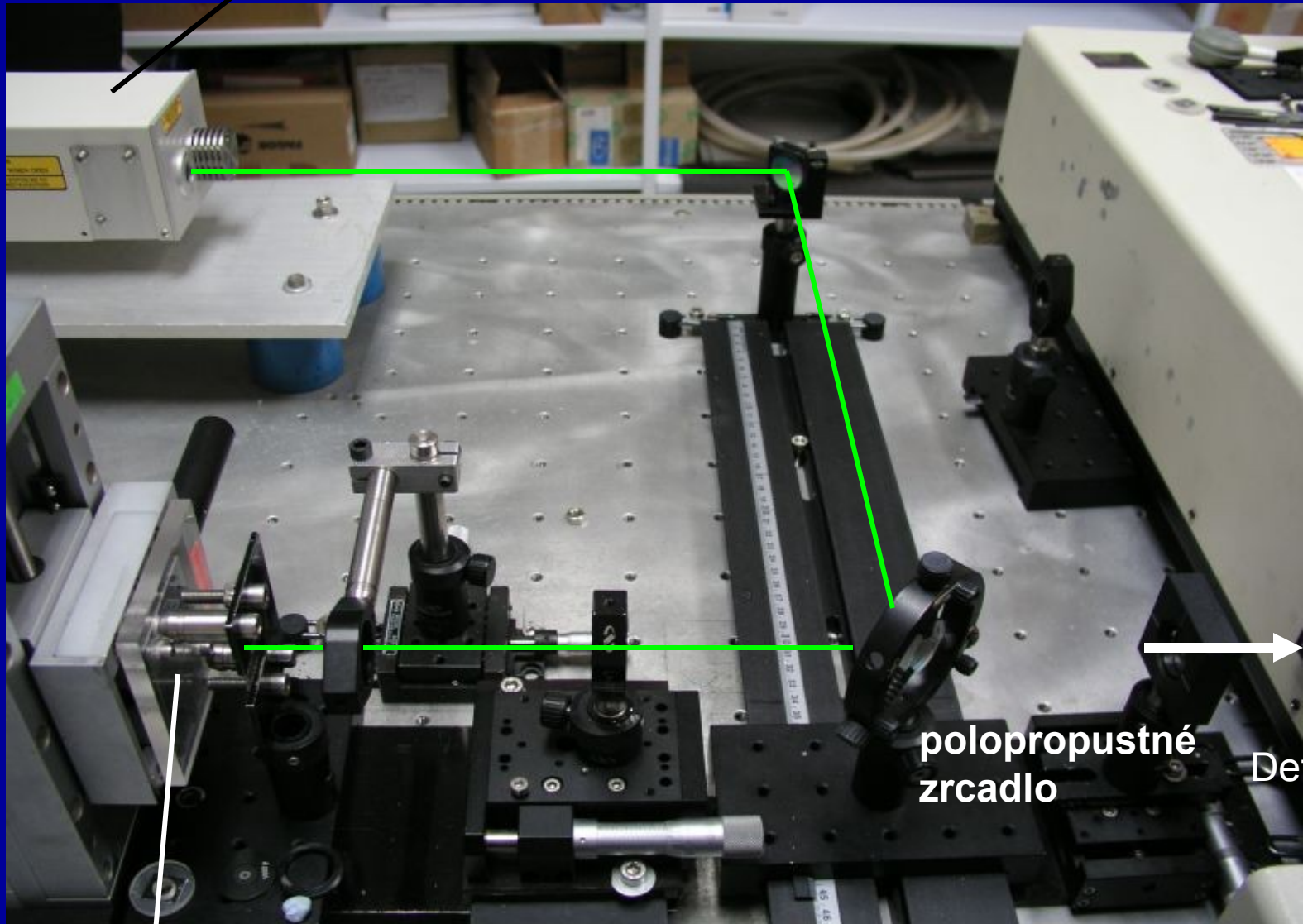
K. Niemax, Laser ablation – reflection on a very complex technique for solid sampling, Fresenius J. Anal. Chem. (2001) 370:332-340)

# Uspořádání s polopropustným zrcadlem (zrcadlem s otvorem)





Laser



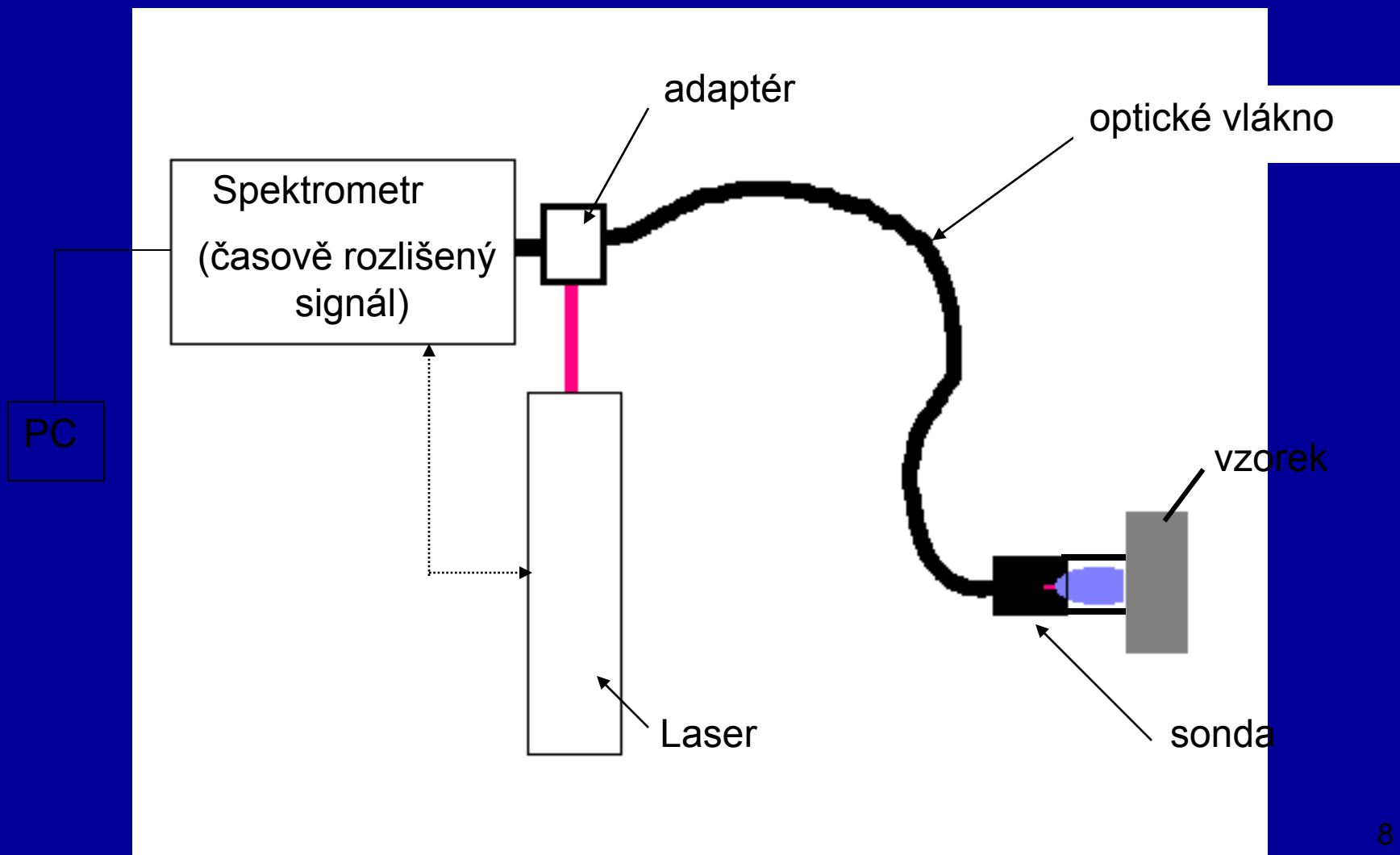
Vzorek

polopropustné  
zrcadlo

Detektor

# Uspořádání s optickými vlákny

přenosná mobilní zařízení – in-situ monitoring





# Field-Portable LIBS Analyzer

## Limity detekce (kovy v půdě)

Be 10 ppm

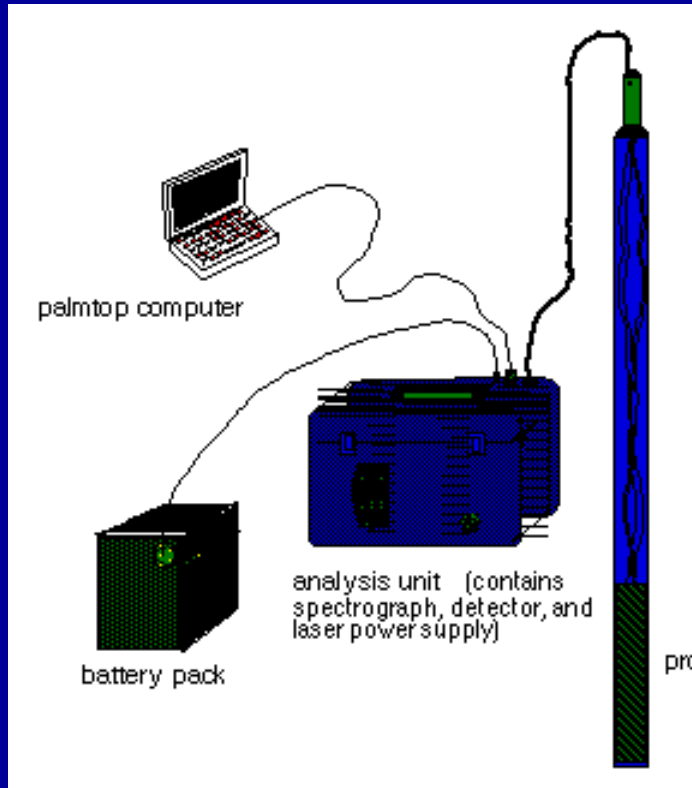
Ba 320 ppm

Pb 156 ppm

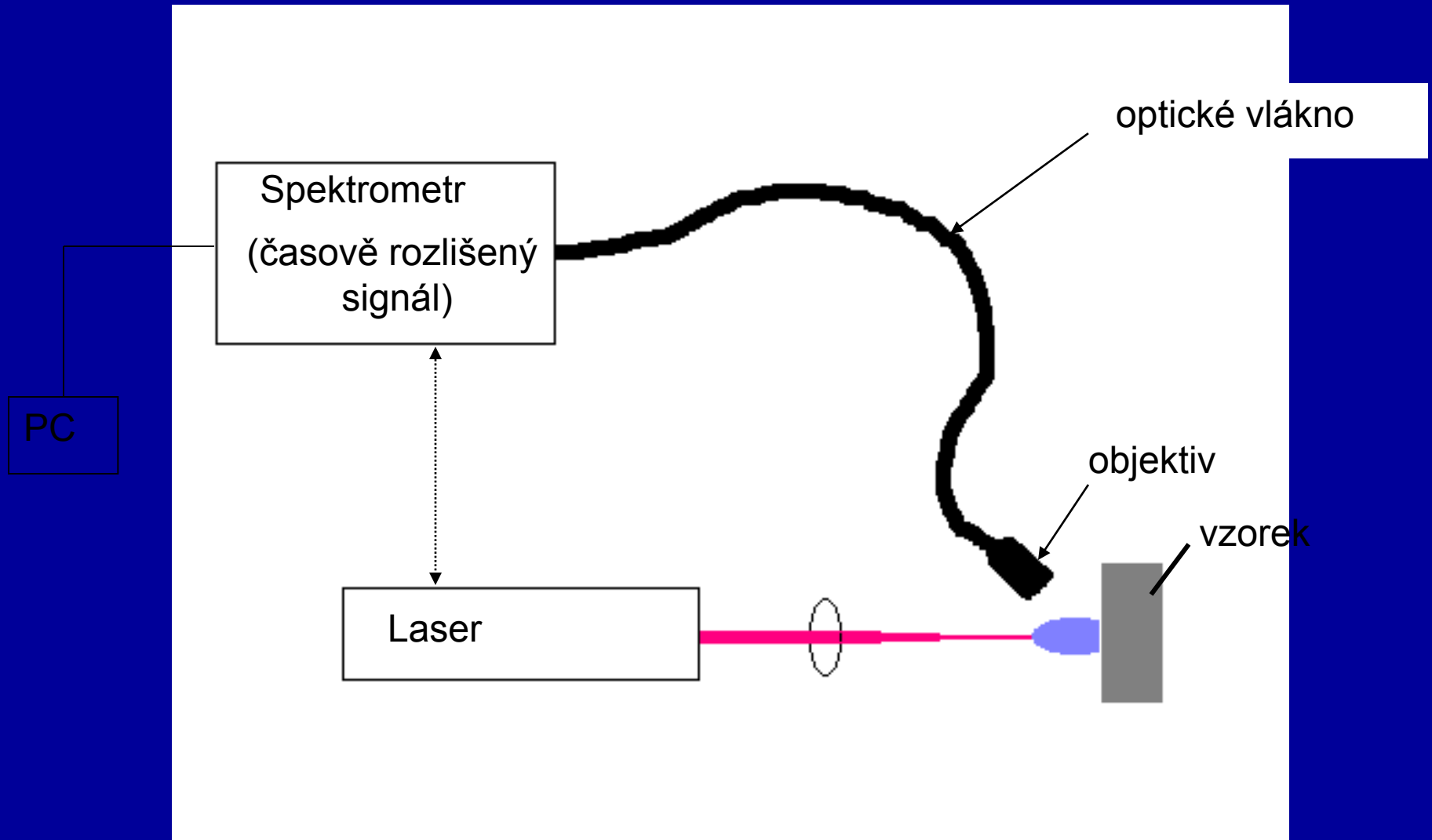
Cr 85 ppm



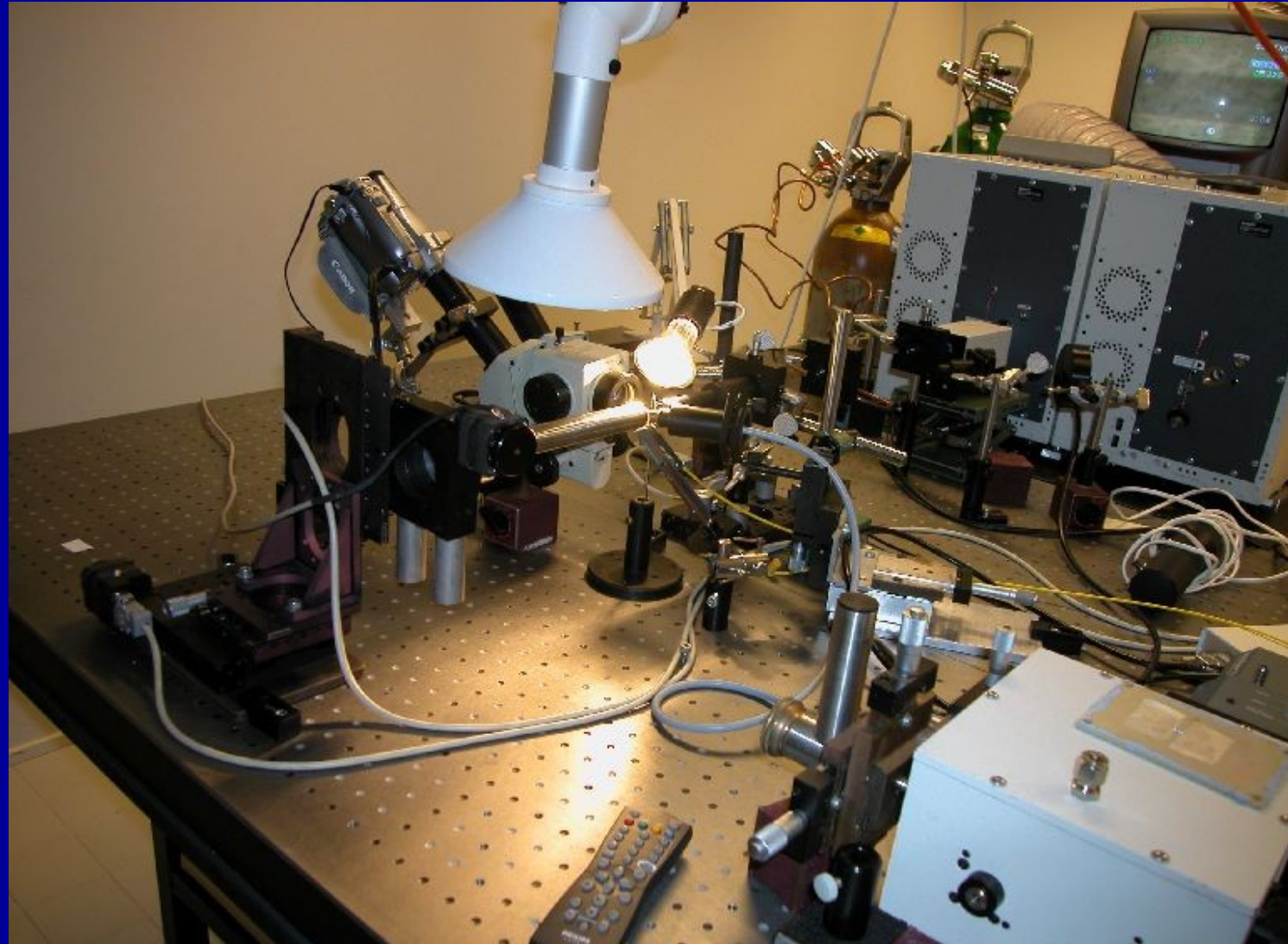
## Detektor min



# Detekce s využitím optického vlákna



# Detekce s využitím optického vlákna



# Aplikace

- průmyslové aplikace – řízení výrobních procesů, kontrola a recyklace surovin, kontrola odpadů a exhalací, kontrola a testy výrobků
- aplikace v analýze životního prostředí – monitoring toxických prvků, půdy, ovzduší, anorganický a organický materiál
- aplikace v bezpečnostních službách (detekce výbušnin a toxických látek)
- farmaceutický průmysl a medicína
- soudní analýzy (zuby, kosti)
- geologie
- analýza archeologických nálezů a uměleckých předmětů
- kosmický výzkum
- uplatnění při vývoji nových materiálů (strojírenství, elektrotechnika, letecký průmysl)

# Způsoby použití

- identifikace materiálů (sledování vybraných části spektra, „fingerprint“)
- on-line sledování obsahu jednoho nebo několika prvků (monitoring)
- stanovení průměrného složení – bulk analýza
- lokální analýzy – mikroanalýza – (analýza nehomogenit, nanotechnologie)
- mapování povrchů – 2 D mapy prvkového rozložení
- stanovení hloubkového profilu – vrstevnaté struktury a materiály
- stanovení prostorového rozložení prvků ve vzorku – kombinace mapování povrchů a hloubkového profilu – 3 D mapy
- použití v „nedestruktivním“ modu (minimální průměr kráteru, single pulse techniky)
- dálková měření

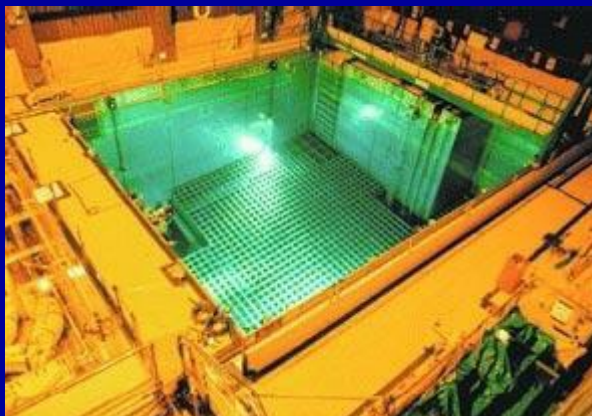
# Identifikace materiálů

- identifikace materiálů při třídění odpadů  
rozlišení kovových materiálů, plasty, papír, dřevo
  - identifikace výbušnin (i na dálku) poměr čar N, O, C
  - identifikace archeologických objektů (pod vodou) dřevo, kovy, mramor ...
- 
- databáze čar prvků, případně molekulových pásů
  - programy pro „učení“ (doplňování knihoven během použití), regresní analýza dat, extrapolace a shluková analýza
  - rychlé on line vyhodnocení signálu (spojení s třídícími stroji, případně s přenosnými zařízeními)
  - není nutno upravovat povrch vzorku - první pulsy laseru čistící, teprve další se použijí pro měření

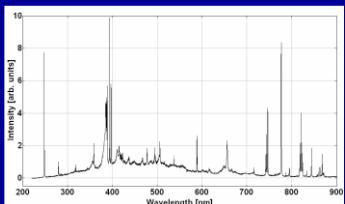


# Identifikace materiálů

➤ identifikace materiálů v bazénech pro vyhořelé palivové články

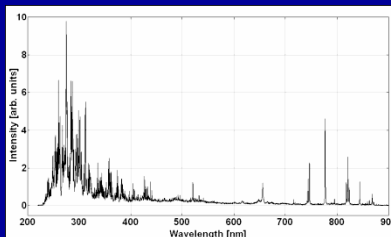


hliníkový disk  
ø 75 mm  
analyzovaný  
pod vodou

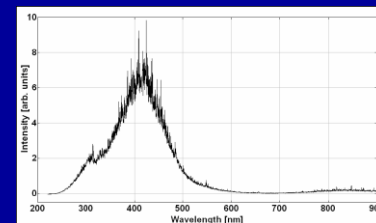


grafit

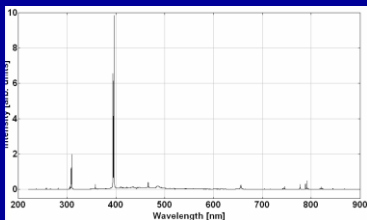
hliník



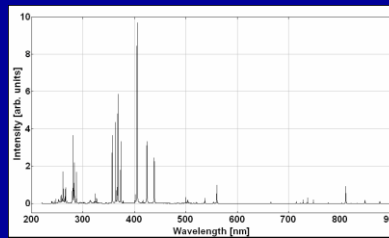
olovo



uran



nerezová ocel





# Monitorování procesů

- monitorování při řezání, vrtání a svařování laserem  
(kontrola kvality materiálu, kontrola sváru)
  - zamezení záměny materiálu
  - odhalení nehomogenit
  - kontrola ochranné atmosféry
  - sledování parametrů svařování
  - tlakové nádoby, součásti reaktorů, letecký a kosmický průmysl
  - kombinace s dalšími metodami (rentgen)



- kontrola struktury materiálů při zátěžových zkouškách
  - změny při teplotním a mechanickém namáhání
  - změna signálu při změně krystalové struktury
  - vliv korozního prostředí na povrchové vlastnosti
- změny chemického složení maziv vlivem otěru součástí
- změny vlastností kapalných medií při poškození potrubí nebo reakčních nádob

# Monitorování procesů

- monitorování při tavení materiálů
  - tavení kovů, skel (vitřifikace radioaktivních materiálů), keramických materiálů
  - výhody: bezkontaktní měření, měření na dálku, výsledky v reálném čase
    - možnost využití jako zpětné vazby
- v hutním průmyslu sledování průběhu taveb (ocel, barevné kovy ...)
- analýza strusek
- analýza vstupních surovin
- analýza konečného produktu (přímo v peci nebo na výstupu z pece bez nutnosti odběru a úpravy vzorků)
- analýza vrstev (pozinkované plechy, ochranné povlaky, povrchové úpravy)
- možnost monitorování výroby mikrosoučástek v elektrotechnice (kontroly vrstevnatých struktur, pokovení kontaktů ...)
- analýza práškových materiálů přímo na pásech, kapalin a plynů přímo v potrubí

# Stanovení průměrného složení „bulk analysis“

- není třeba zařízení pro přesné zaměření laserového paprsku
- použití rozostřeného paprsku pro zachycení větší plochy vzorku
- kvalitativní a kvantitativní analýza

kvalitativní analýza – knihovny spekter viz. identifikace materiálů

kvantitativní analýza – problematika kalibrace, spektrálních a nespektrálních interferencí

výběr vhodných analytických čar

vhodné energie laseru a zaostření

výběr ochranné atmosféry (snížení meze detekce, odstranění interferencí)

výběr vhodného časového režimu měření (zpoždění, délka vzorkovacího okna)

výběr vhodných standardů

vyhodnocení signálu (korekce pozadí, mezivprvkové korekce)

**v závislosti na požadavky přesnosti a správnosti výsledků**

## výběr vhodných analytických čar

- v prvním přiblížení lze vycházet z tabulek pro jiskrovou kvantometrii (tabulky pro LIBS zatím nejsou dostupné, částečně mohou být součástí komerčně dodávaných přístrojů, zpravidla pro konkrétní metodiku)
- využití odborných článků (popsána široká škála aplikací)
- výběr čar s ohledem na možnosti spektrometru (při sledování více prvků výběr čar v jednom spektrálním okně pokud je to možné)
- užitečný je výběr čáry porovnávacího prvku (jehož signál je dostatečně silný, jeho obsah se ve vzorku nemění, nebo jen v malém rozsahu, čára má podobné vlastnosti jako u sledovaných prvků a je poblíž ve spektru) možnost korekce fluktuací excitačních podmínek
- výběr čáry s ohledem na množství prvku ve vzorku (rezonanční čáry jen pro stopové prvky – náchylnost k samoabsorpci)
- vhodnost čar je dána typem vzorku a podmínkami měření, nelze zobecňovat

## výběr vhodné energie laseru, zaostření a atmosféry

- energie a zaostření ve vzájemném vztahu, rozhoduje především hustota zářivého výkonu ( $\sim \text{GW}/\text{cm}^2$ )
- prahová hodnota – vznik mikroplazmatu – průraz atmosféry
- nízké hodnoty – mikroplazma v menším prostoru, menší množství fotonů – nižší citlivost (v některých případech vyhovující), menší narušení vzorku
- chladnější mikroplazma – větší interference, často větší rozsah linearity kalibračních křivek u majoritních prvků
- u vyšších hodnot hustoty zářivého výkonu zvýšení citlivosti, zvýšení pozadí, rozšíření čar (lze odstranit vhodným načasováním), vznik samoabsorbce
- stínění mikroplazmatem u laserů IR, VIS (plasma shielding) naopak snížení citlivosti u vyšších energií laseru
- negativní vliv na průběh kalibračních křivek, tvar kráterů, narušení méně pevných vzorků (tablety, vrstevnaté materiály, polymery ....) drolení, praskání ..
- možnost zaostření ovlivněna vlnovou délkou laseru
- pro kratší vlnové délky použití nižší energie, zaostření na menší plochu

### Výběr atmosféry:

- u bulk analýzy především z důvodu vyšší citlivosti (Ar, He)
- argon – větší mikroplazma trvající delší dobu
- helium – pozitivní vliv na tvar kráterů
- vzduch – nejjednodušší instrumentace

## **výběr vhodného časového režimu**

- zpoždění a integrační doba – s ohledem na dobu přechodu
  - vysoké pozadí rozšíření čáry na začátku
  - vyhasínání na konci (zvýšení šumu)
- liší se čára od čáry (iontové vyhasínají dříve než atomové, některé čáry registrovatelné i několik desítek mikrosekund)
- lze využít pro snížení spektrálních interferencí
- zpravidla kompromisní podmínky pro více čar

## **výběr vhodných standardů**

- co nejpodobnější charakter se vzorkem
- rozsah obsahů sledovaných prvků pokud možno v dostatečně širokém rozmezí
- homogenní
- měly by projít stejnou úpravou jako vzorek
- komerční dostupnost omezená (kovy, skla, půdy, sedimenty, strusky, popílky ..)
- příprava ze sady vzorků o známém složení (analýza jinou technikou)
- standardní přídavky (práškové materiály, taveniny ...)
- rozsah použití daný typem vzorku (matrix efekty – např. různé kalibrace pro různé typy půd, skel apod.)

## vyhodnocení signálu

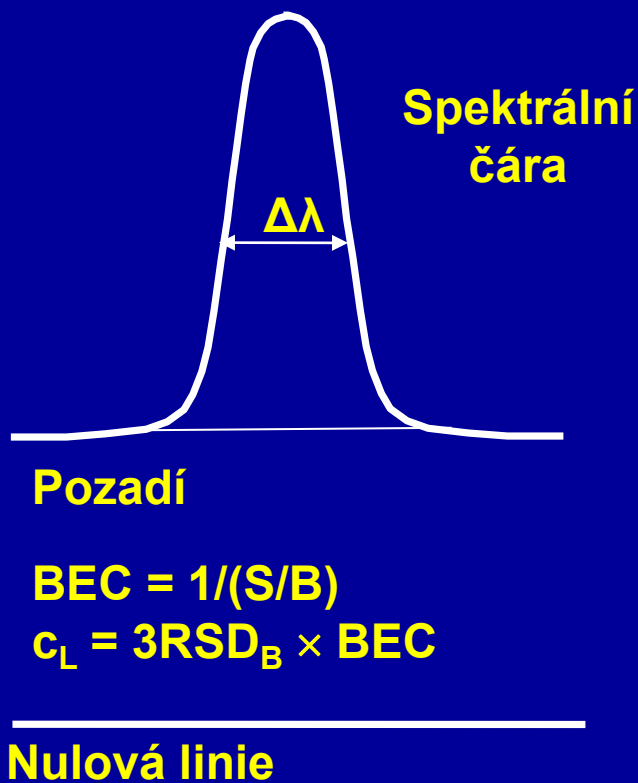
- korekce pozadí – odečet vedle čáry (jednobodová, dvoubodová) problém u spektrometrů s nižším rozlišením a u složitých spekter
- bez korekce pozadí (posun kalibrační křivky na ose y, při neměnném pozadí)
- s použitím porovnávacího prvku

- sestrojení kalibračních křivek (často i nelineárních)
  - použití různých čar pro různé rozsahy obsahů
  - meziprvkové korekce

- použití bezkalibračních technik



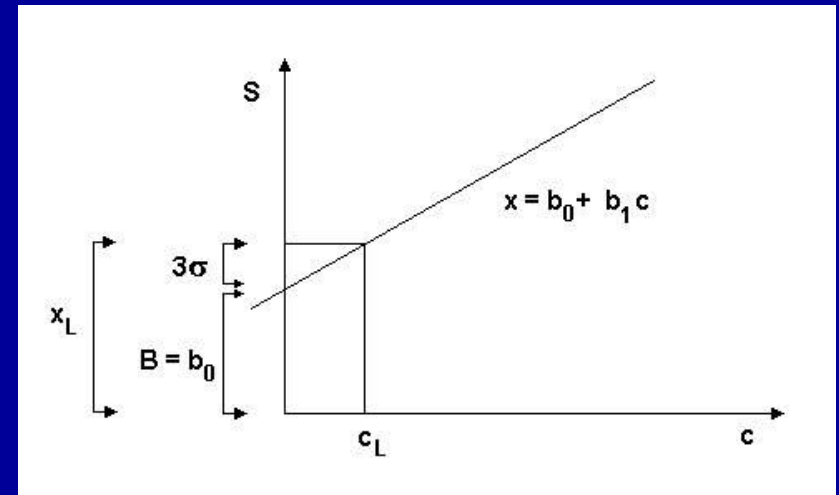
# Koncentrace ekvivalentní pozadí a mez detekce



$$I_L \quad S = I_L/c_A$$
$$B (= I_B)$$

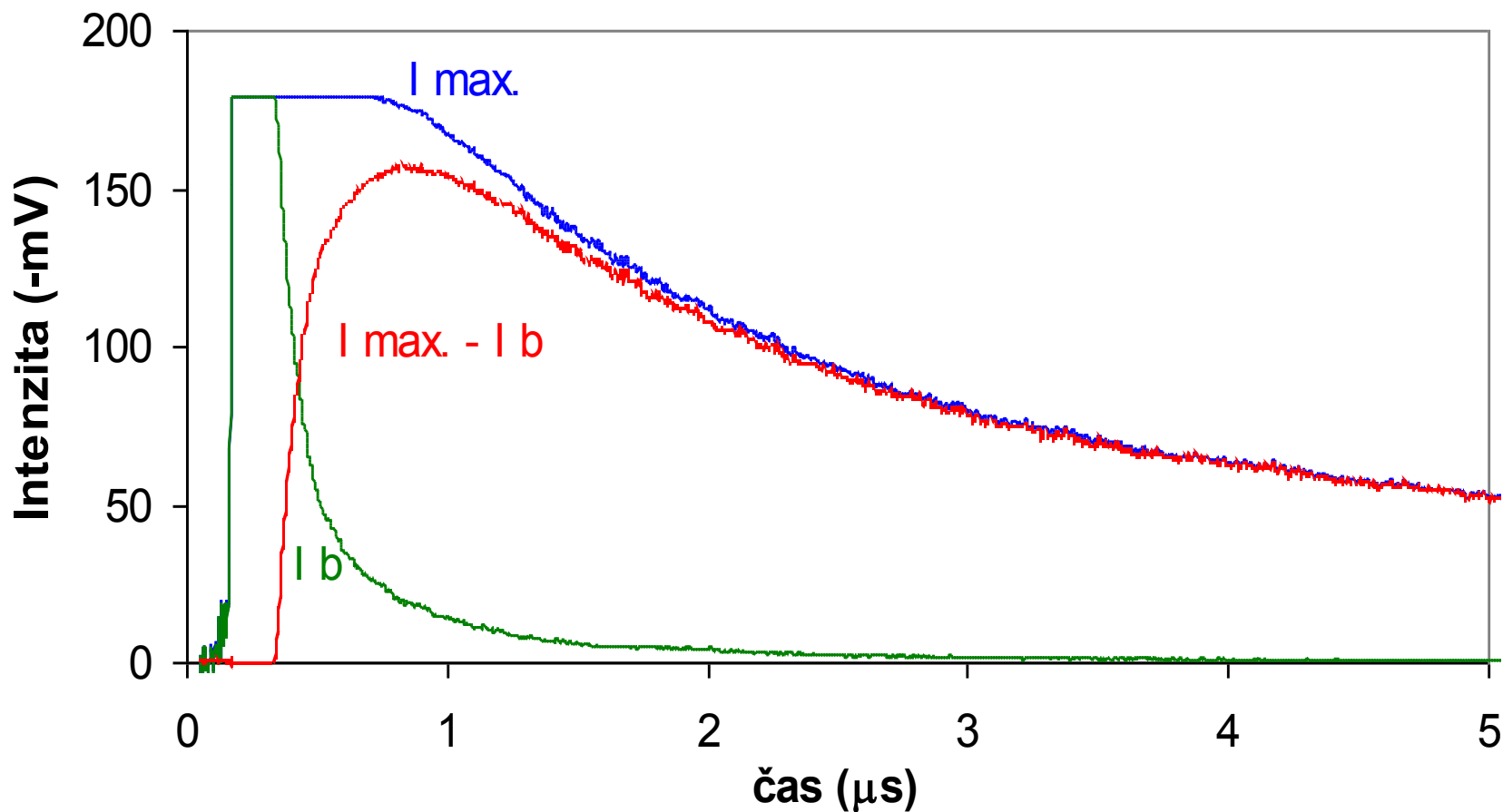
$RSD_L$

$RSD_B$



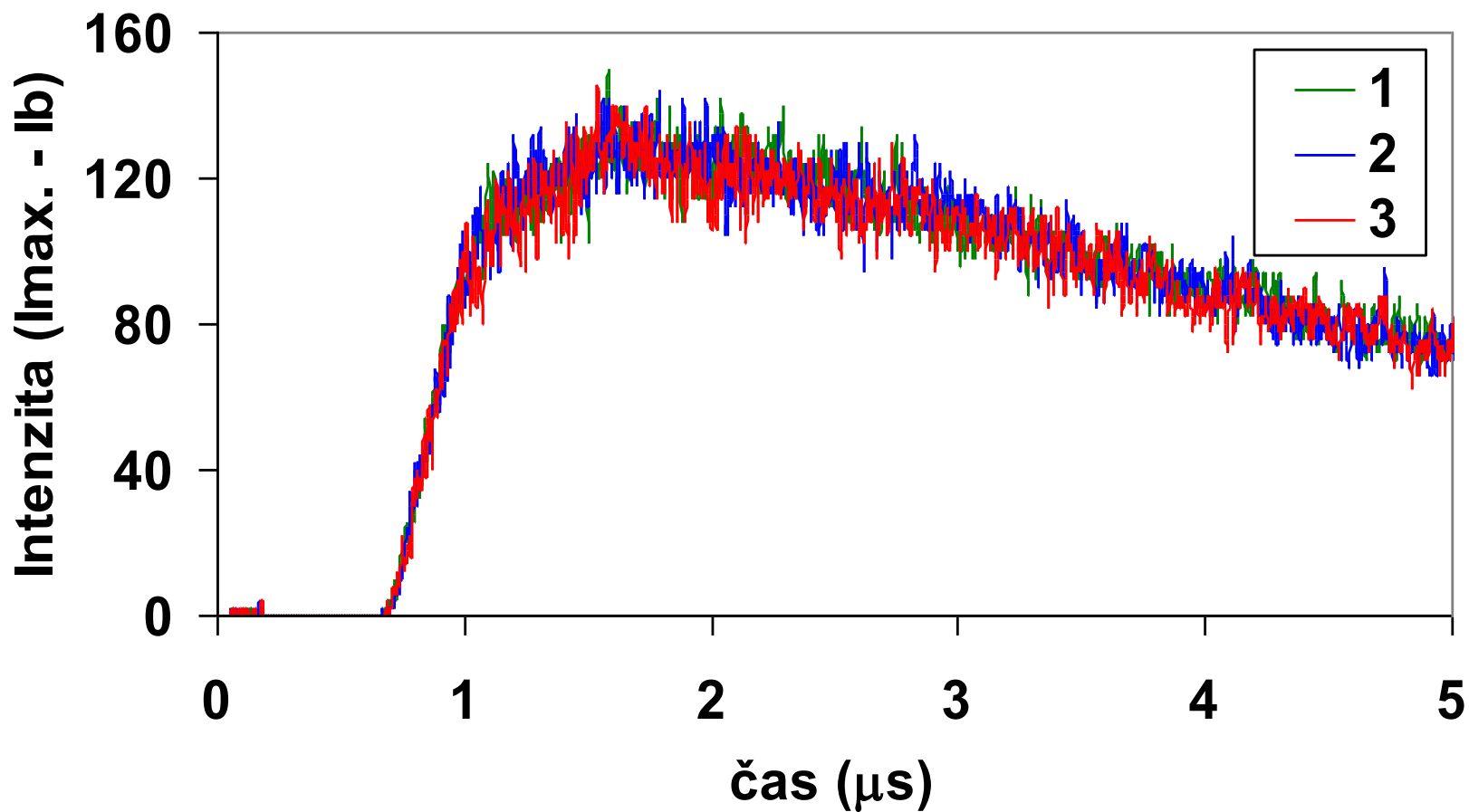
Průběh signálu 50 ns až 5  $\mu$ s po pulsu laseru v maximu čáry Cr I - 520,84 nm ( $I_{\max}$ ),  
na pozadí při 520,50 nm ( $I_b$ ) a rozdíl signálů v maximu a na pozadí ( $I_{\max} - I_b$ ).  
Měření vzorku 558 (27,98 % Cr), průměrný signál po 128 pulsech laseru.

## Cr(I) 520,842 nm



Rozdíl signálů v maximu čáry Mn 404,135 nm a na pozadí 404,215nm ( $I_{\max.} - I_b$ ).  
Měření vzorku 522 (0,42%), průměrný signál po 128 pulsech laseru.

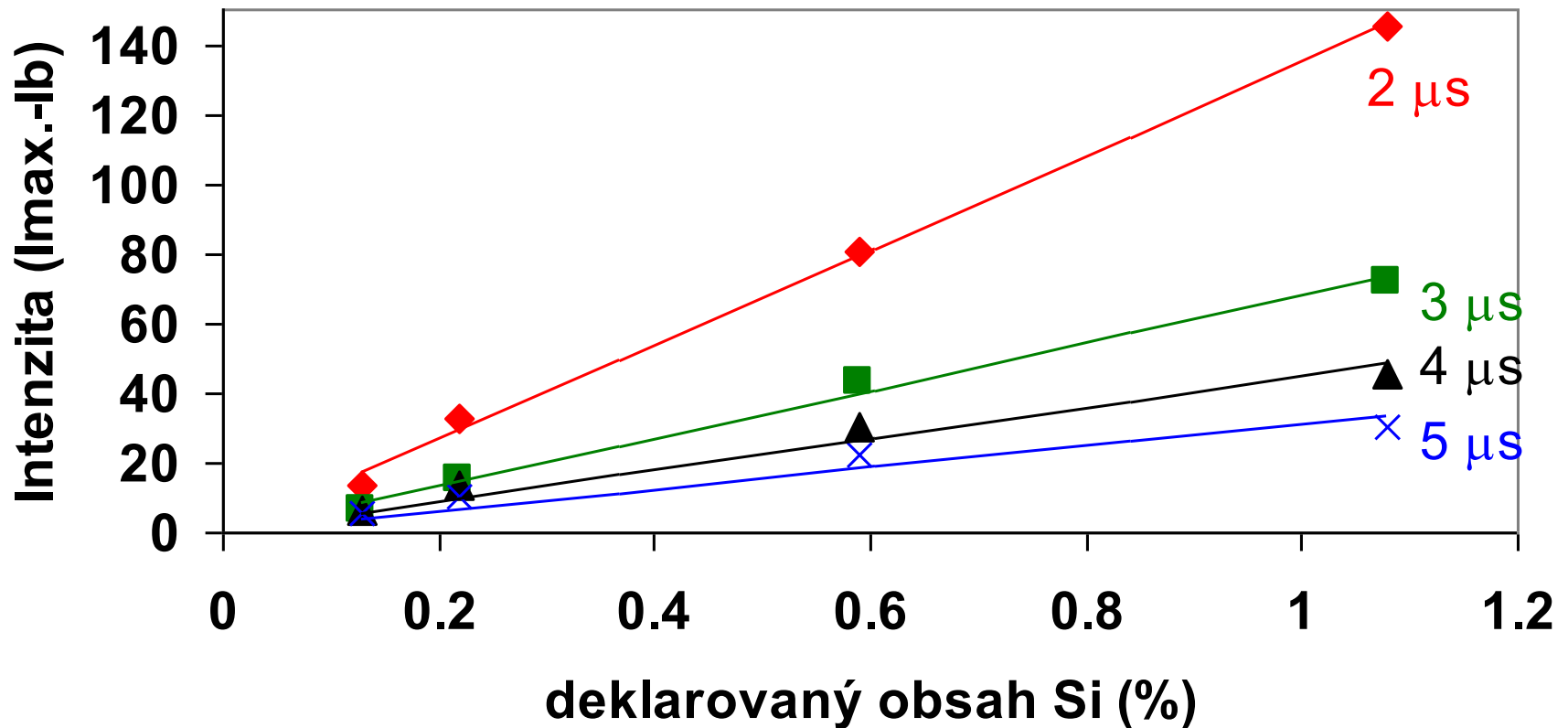
### Mn 404,135 nm



## Kalibrační křivka pro Si

Si(I) 288,158 nm odečet pozadí 288,358nm ( $I_{\max} - I_b$ ).  
průměrování 128 pulsů laseru  
3 měření v různých místech vzorku

### Si 288,158 nm



Odhad mezí detekce (LOD):  
trojnásobek směrodatné odchylky pozadí

prvek čára (nm)	LOD (%)				
	1 $\mu$ s	2 $\mu$ s	3 $\mu$ s	4 $\mu$ s	5 $\mu$ s
Cr 520,842	0,058	0,027	0,034	0,023	0,023
Mn 404,135	0,092	0,043	0,054	0,035	0,042
Si 288,158	0,037	0,039	0,027	0,020	0,025
Mo 553,303	0,025	0,015	0,019	0,020	0,025
Ni 352,454	0,049	0,024	0,025	0,024	0,028

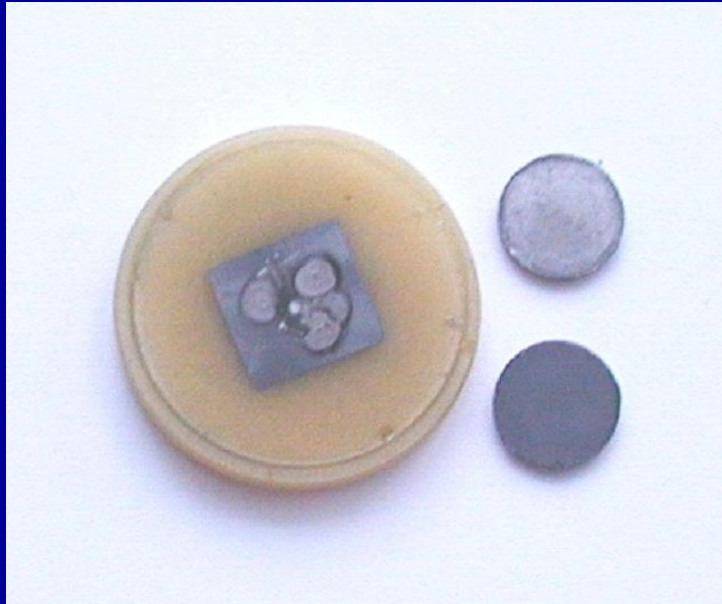
- není třeba složitá úprava vzorků ani ochranná atmosféra
- měření bez kontaktu se vzorkem
- možná další optimalizace a zlepšení parametrů systému

# Příprava vzorků – práškové tablety s pojivem (stříbro)

- Mletí a homogenizace v kulovém mlýně FRITSCH Pulverisette 7 (10 minut, 420 otáček/min), lisování do tablet na ručním hydraulickém lisu Mobiko SP2, lisovací čas 30 s, tlak 7,5 MPa
- Lisování směsi práškových karbidů s práškovým stříbrem v hmotnostním poměru 1:1

# Příprava vzorků – kompaktní karbidy wolframu

- Zalití do kruhové polymetakrylátové formy o průměru 3,5 cm a tloušťce 7 mm.
- Následně zabroušení a vyleštění povrchu vzorků





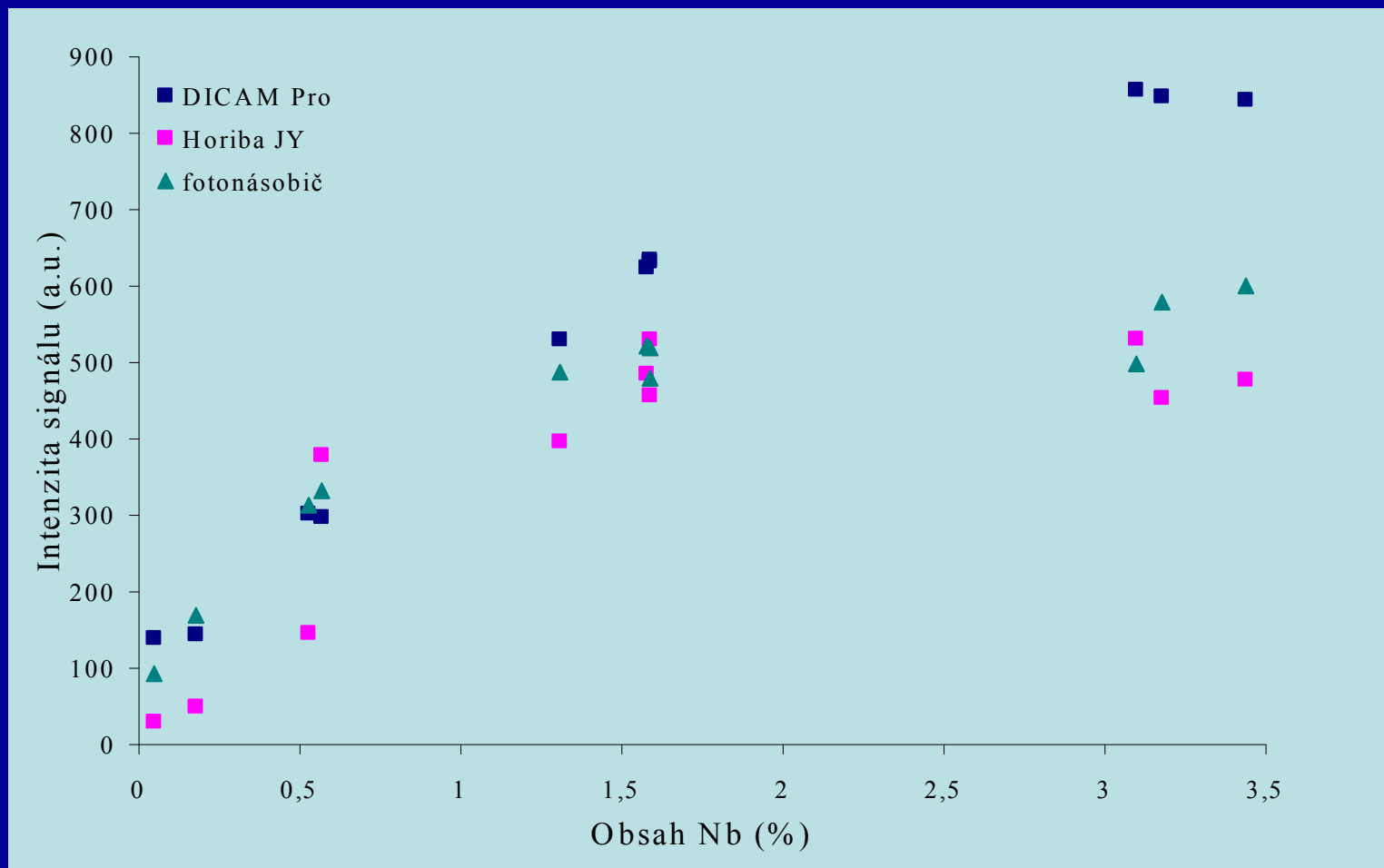
# Popis vzorků – kompaktní karbidy wolframu

- Obsah niobu: 0,02 – 3,21 % (m/m)
- Obsah titanu: 0,02 – 14,9 % (m/m)
- Obsah tantalu: 0,05 – 8,10 % (m/m)
- Obsah kobaltu: 3,67 – 12,90 % (m/m)

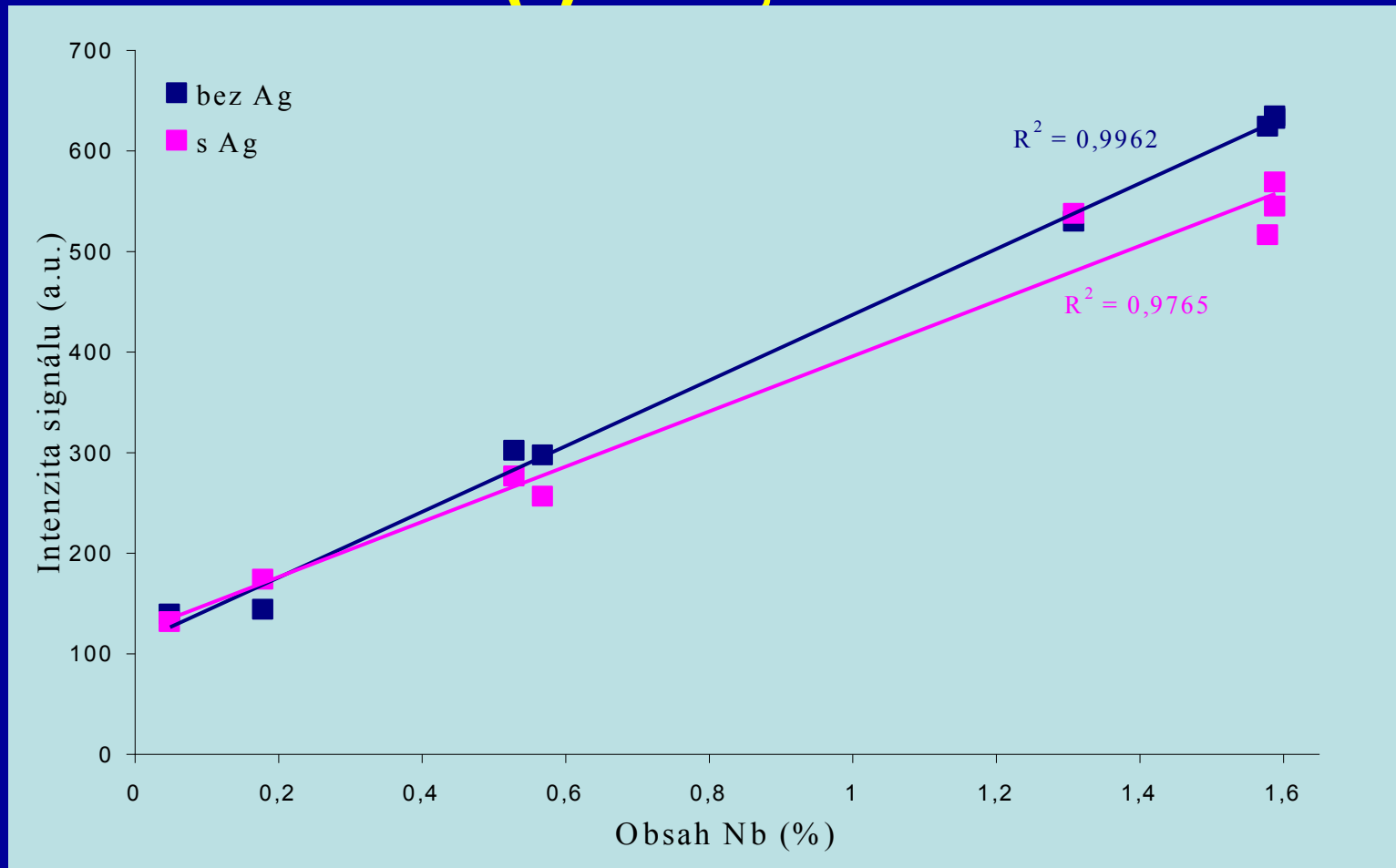
# Použité vlnové délky

Prvek	Vlnová délka (nm)	Energie (eV)
Nb (I)	358,02	3,5950
Nb (I)	405,89	3,1865
Nb (I)	407,97	3,1268
Ta (I)	648,53	3,5694
Co (I)	350,25	6,7355
Ti (I)	361,03	4,5004
Ti (I)	498,19	4,9188
Ti (I)	597,85	3,9495

# Srovnání experimentálních uspořádání, tablety bez pojiva

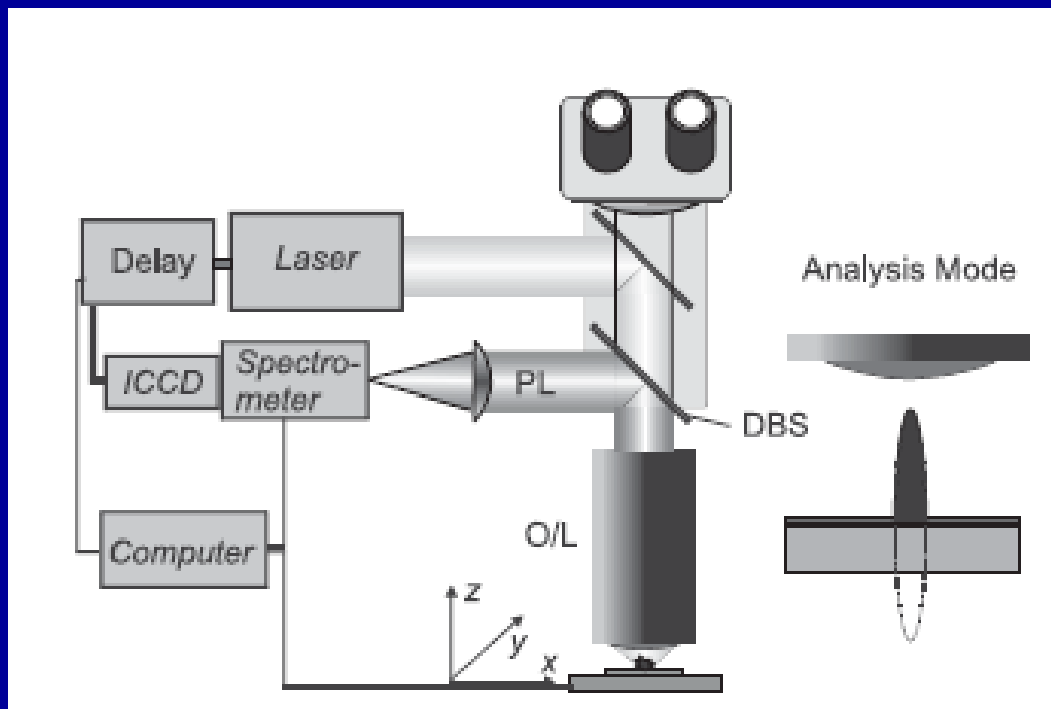


# Srovnání výsledků práškové karbidy wolframu niob Nb(I) 405,89 nm



# Lokální analýza – mikroanalýza

- zařízení pro přesné zaměření laserového paprsku
- sledování tvaru kráterů a průběhu ablace CCD kamerou

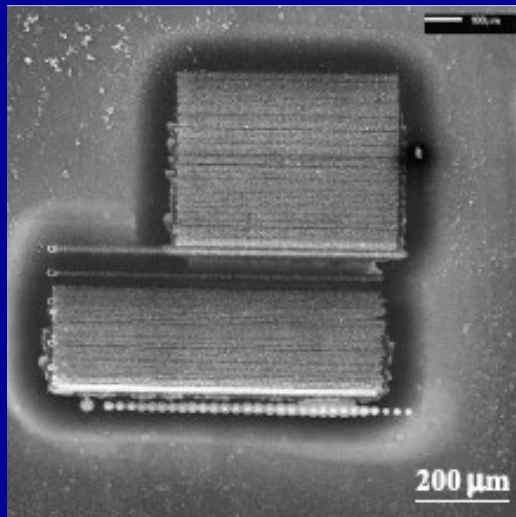


-s použitím vhodné optiky  
velikost kráterů i pod  $1 \mu\text{m}$   
(pod  $100 \mu\text{m}$  běžně)

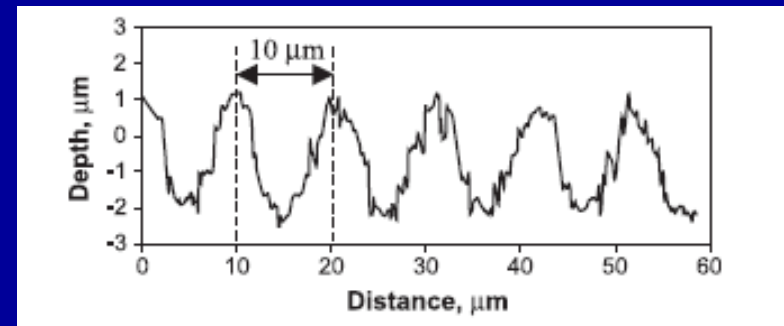
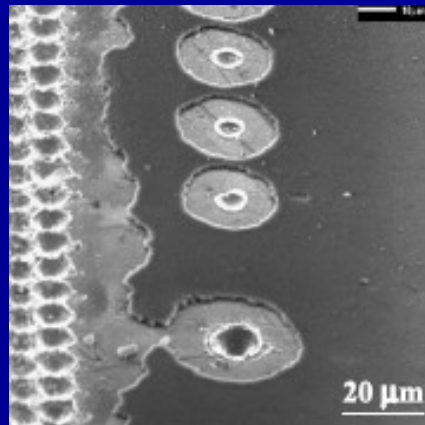
- geologické materiály
- nanotechnologie
- biologické materiály

# Mapování povrchů

- zařízení pro přesné zaměření laserového paprsku
- sledování tvaru kráterů a průběhu ablace CCD kamerou
- automatizovaný posun vzorku - rastry

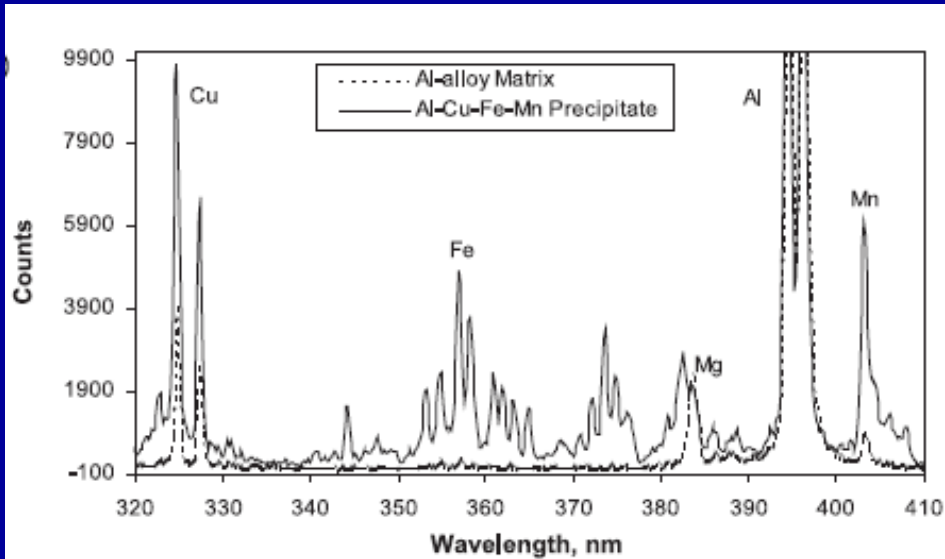


Mapování povrchu hliníkové slitiny



266 nm, 8 μJ

# Mapování povrchů

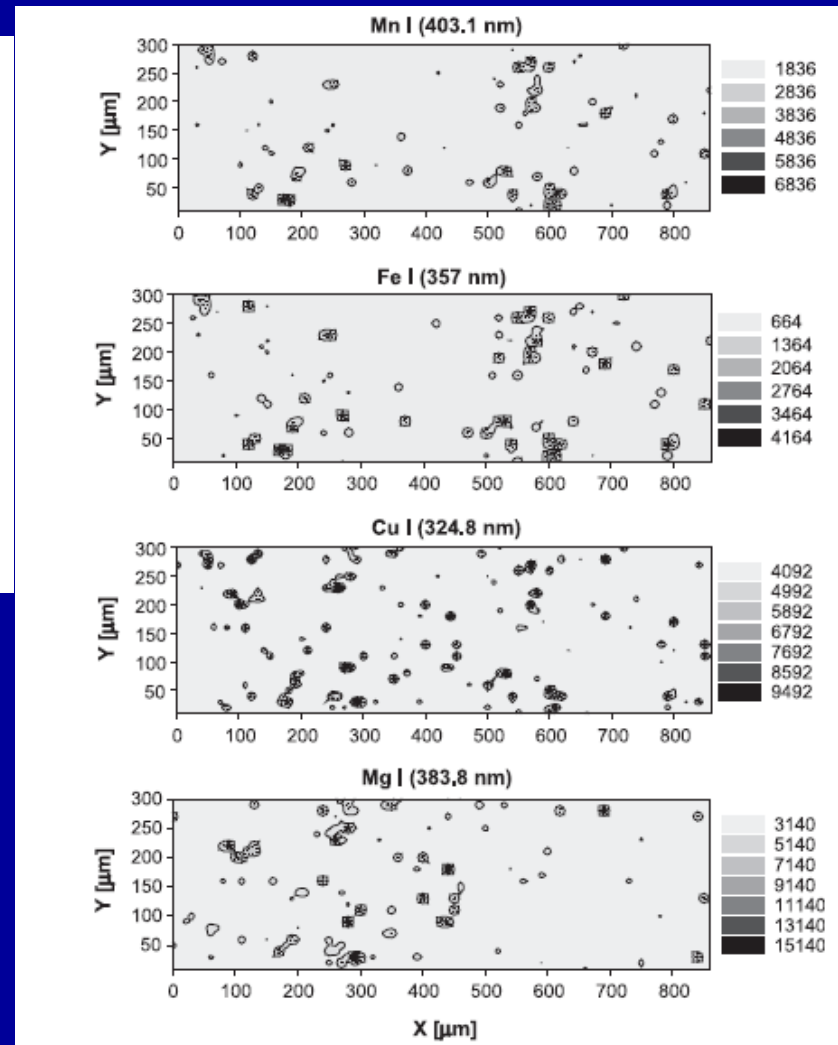


identifikovány 2 druhy precipitátů:

Al–Cu–Fe–Mn

Al–Cu–Mg

problém redepozice materiálu kolem kráterů



# Mapování povrchů

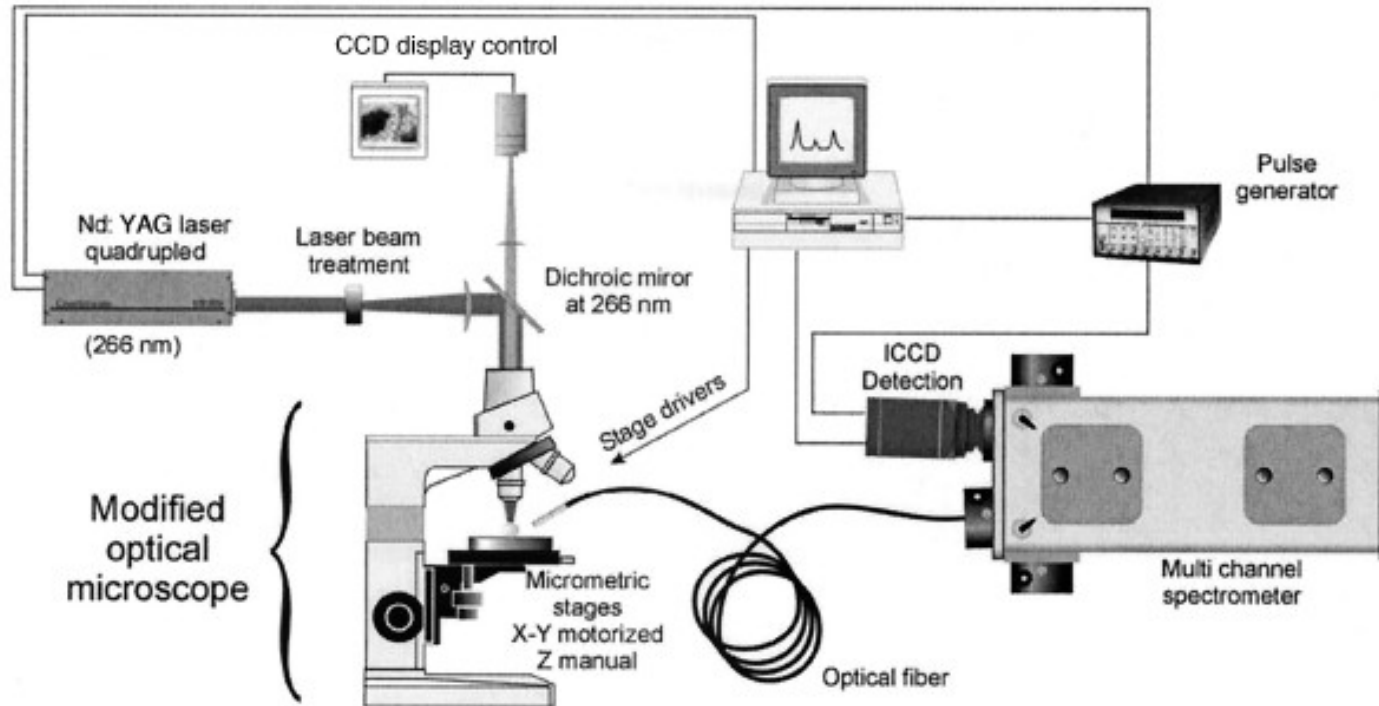


Fig. 1. Schematic of the micro-LIBS experimental setup.

**Micro-laser-induced breakdown spectroscopy technique: a powerful method for performing quantitative surface mapping on conductive and nonconductive samples**

Denis Menut, Pascal Fichet, Jean-Luc Lacour, Annie Rivoallan, and Patrick Mauchien

20 October 2003 Vol. 42, No. 30 APPLIED OPTICS



# Mapování povrchů

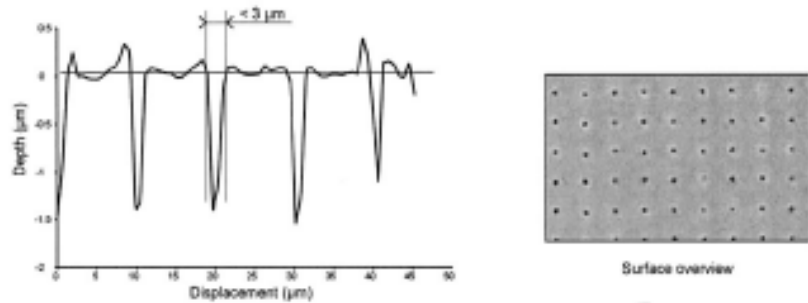


Fig. 3. Resolution of micro LIBS measured on a steel sample during a mapping test. The surface profile was obtained with the use of a light-phase microscopic interferometer.

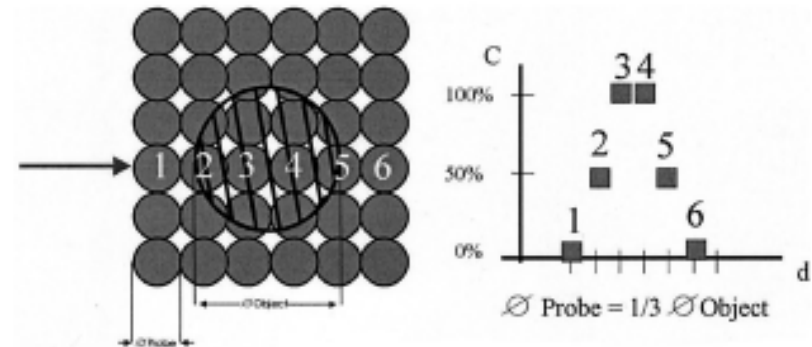


Fig. 4. Analytical resolution of a laser probe. At least four laser shots are required for the best concentration.

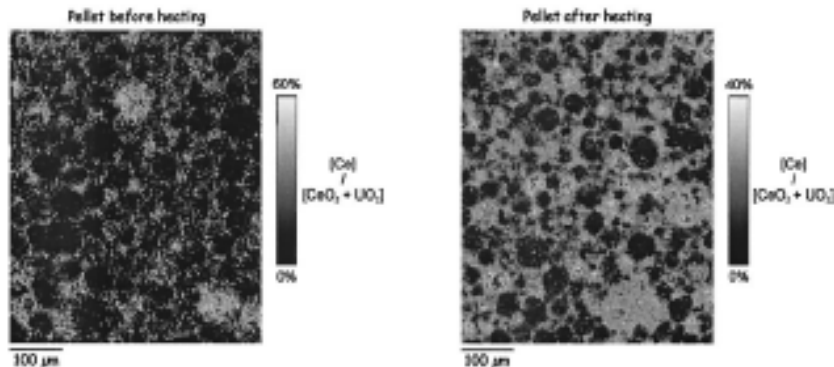


Fig. 5. Mapping of a ceramic pellet surface with 3- $\mu\text{m}$  spatial resolution before and after heating of the pellet.

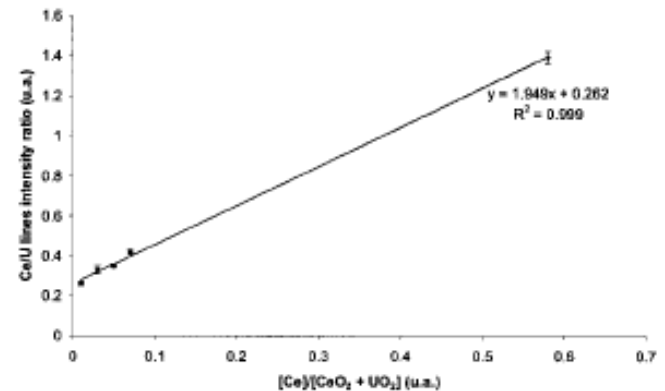


Fig. 6. Calibration of Ce in  $[\text{CeO}_2, \text{UO}_2]$  pellets.

# Mapování povrchů

stanovení nehomogenit v keramických materiálech

stanovení nehomogenit v kovech

prostorové rozložení prvků v geologických materiálech, půdách, popílcích

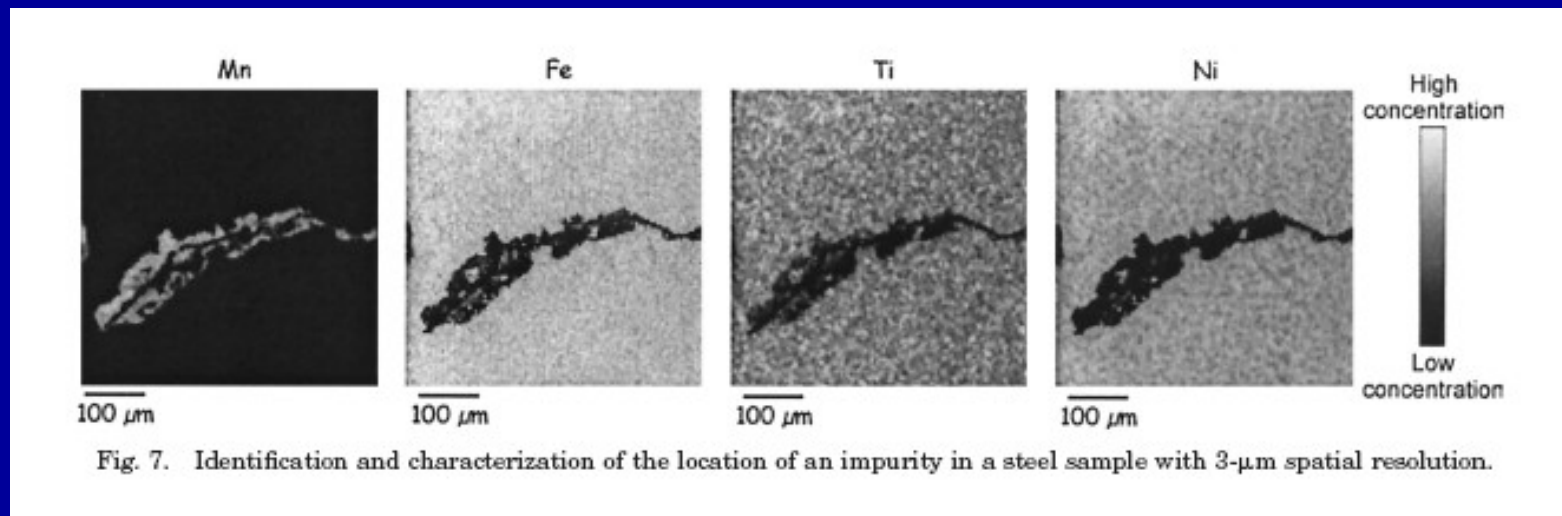


Fig. 7. Identification and characterization of the location of an impurity in a steel sample with 3- $\mu\text{m}$  spatial resolution.

# Mapování povrchů

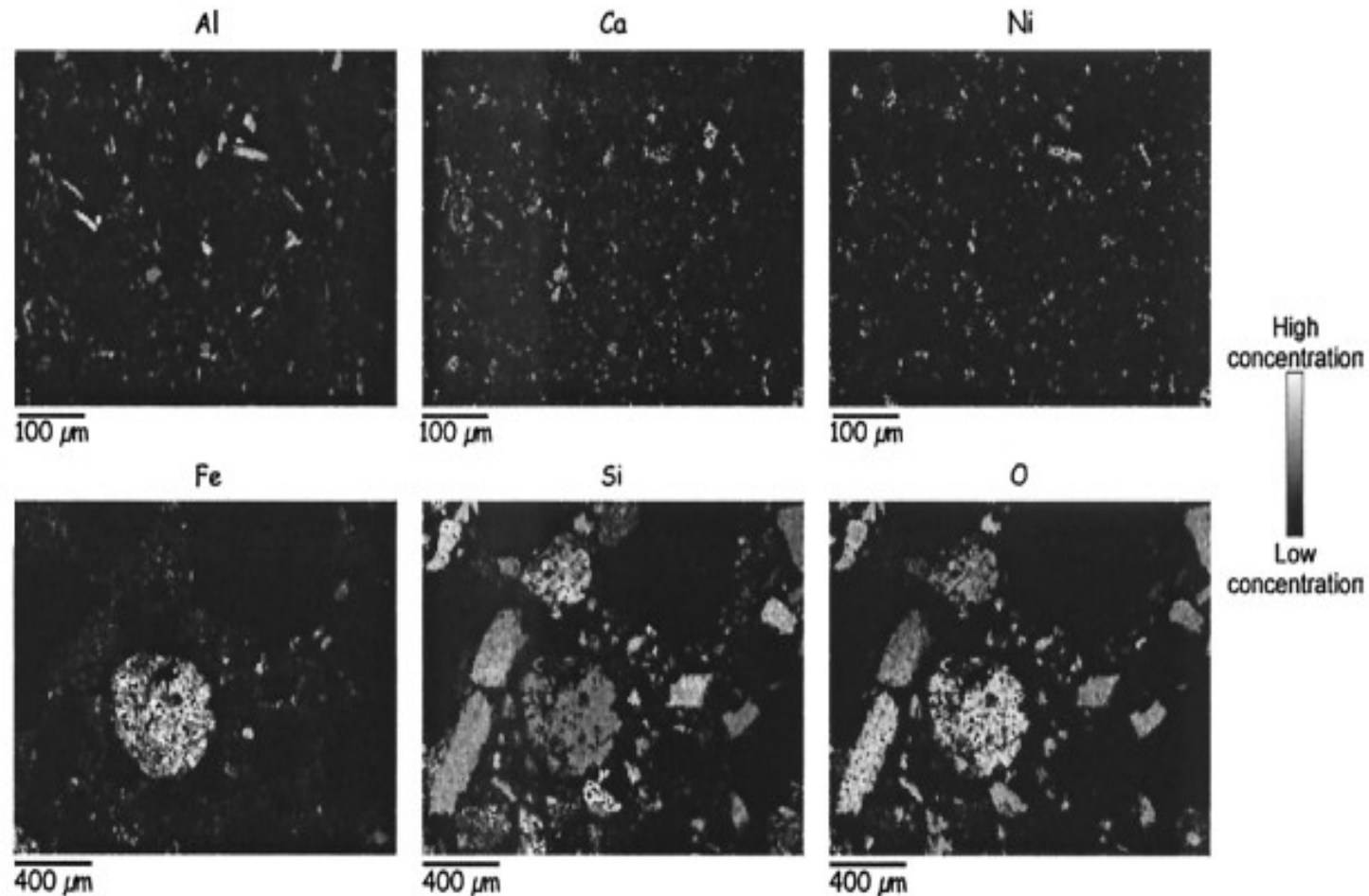


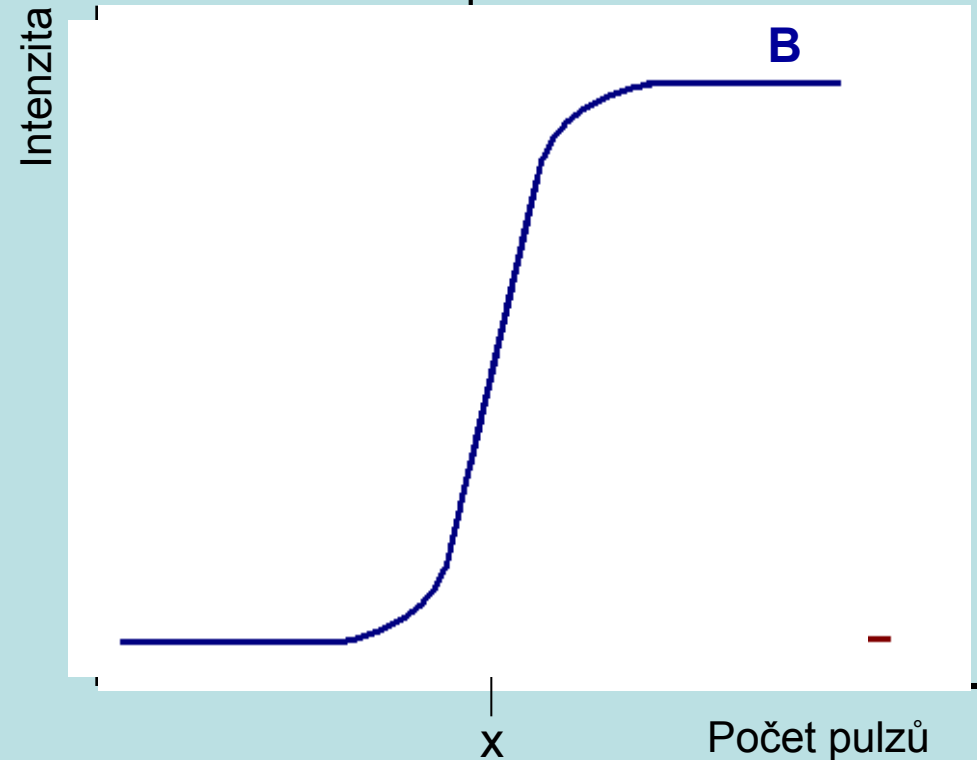
Fig. 8. Catch of alluvial soil along the Garonne River bed (top) and of a volcanic ash sample (bottom). Surface distribution of multiple elements with 3- $\mu\text{m}$  (top) and 10- $\mu\text{m}$  (bottom) spatial resolution. We deduced the composition of micro areas by using micro LIBS to image the results.

# Stanovení hloubkového profilu

výhody jednoduchost, cena, minimální příprava vzorku, využití pro různé druhy vzorků, atmosférický tlak (další metody - GD-OES, LA-ICP-OES/MS, SIMS, EPXMA)

- vliv vlastností laserového paprsku na tvar kráteru a hloubkové rozlišení (vlnová délka, profil paprsku délka pulzu)
- široký rozsah - tloušťky vrstev (desítky nm až stovky  $\mu\text{m}$ )

# Hlubkový profil



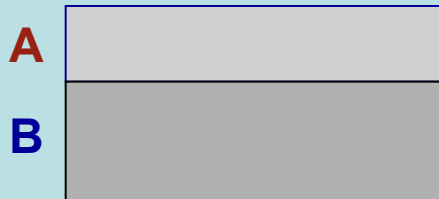
## Průměrná ablační rychlost (AAR)

[nm/pulz]

$$\text{AAR} = \frac{\text{tloušťka vrstvy}}{\text{počet pulzů (x)}}$$

## Hlubkové rozlišení (DR) [μm]

$$\text{DR} = \text{AAR} \cdot 10^{-3} \cdot \text{počet pulzů (dr)}$$



# Vzorky

Vzorek	Tloušťka Zn vrstvy [ $\mu\text{m}$ ]	Obsah Zn [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ ]
Galfan	6	59
Galvanneal	9	59,1
<b>Electroplated Zn</b>	<b>10</b>	<b>71,1</b>
Hot dipped Zn	20	131,3
Aluzink	24	36,9

# Experimentální uspořádání LIBS



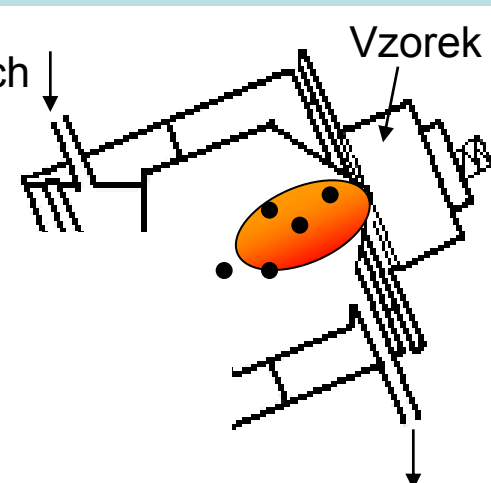
Nd:YAG Laser Brilliant

1064 nm

10 Hz

4.4 ns

Ar, He, vzduch

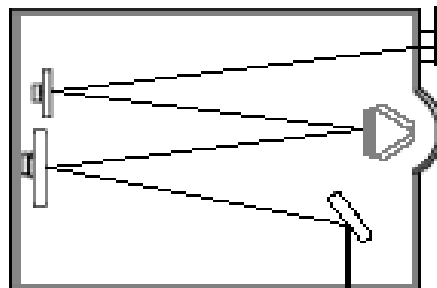


Jobin Yvon – Triax 320

Optický kabel

Ablační komora

Ar, He, vzduch



Osciloskop TDS 1012

Fotonásobič

Řídící jednotka

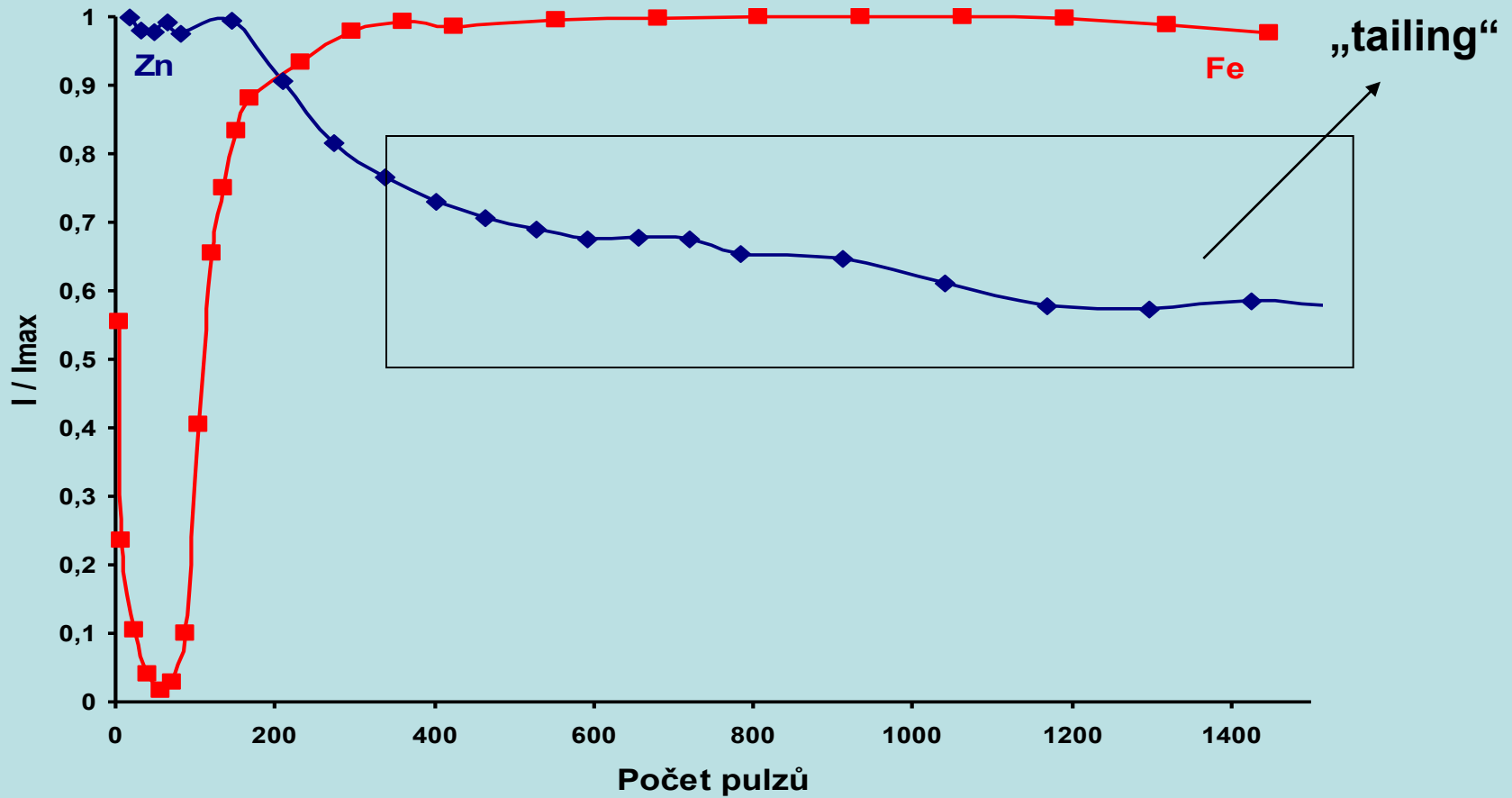
Hamamatsu R328

Klíčovací patice Hamamatsu C1392



# Vliv ablační atmosféry

Vzduch

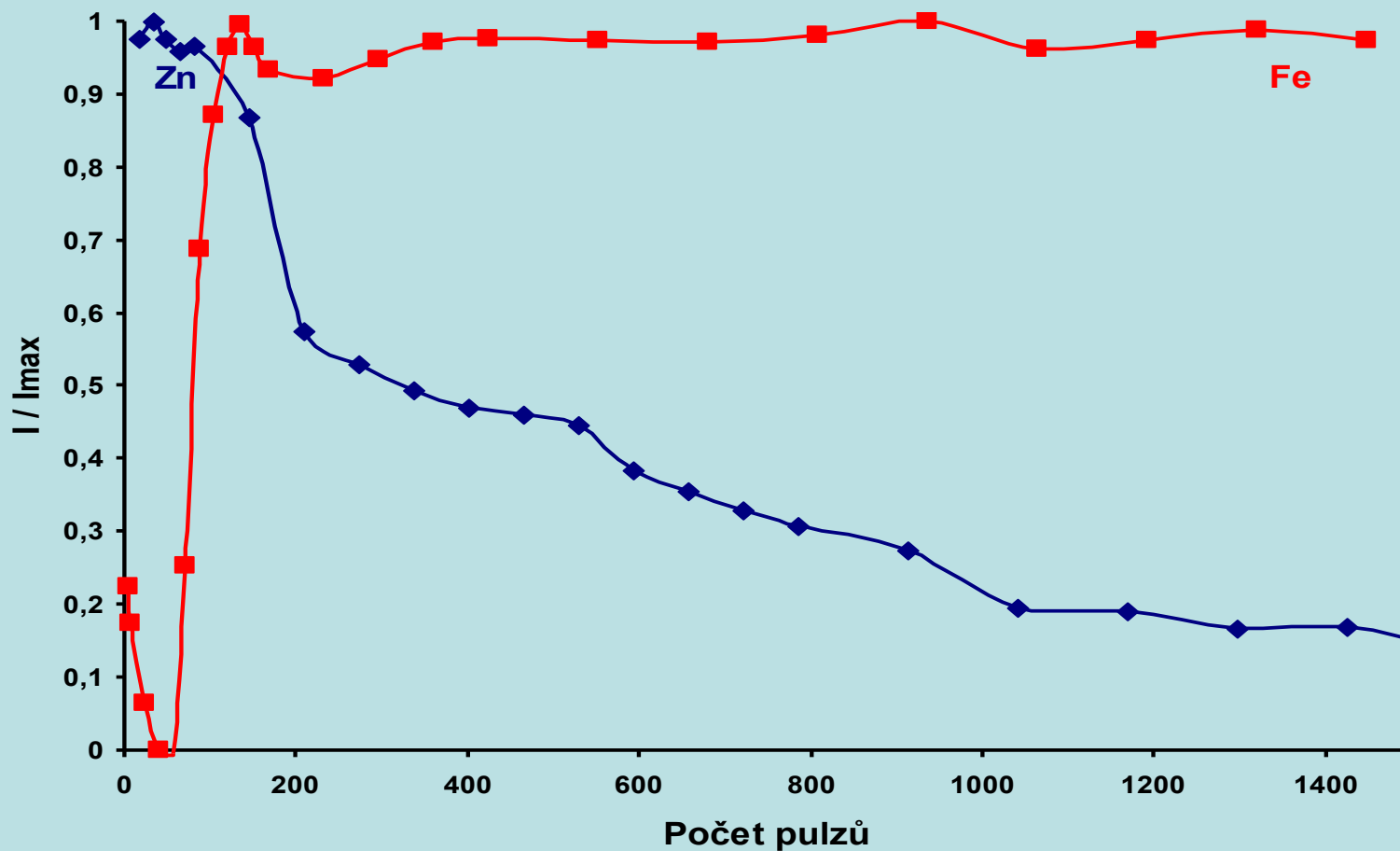


Electroplated Zn – Sollac, Zn (I) 280,08 nm, Fe (I) 344,06 nm, 100 mJ/pulz, vzduch -20 mm, 5  $\mu$ s.



# Vliv ablační atmosféry

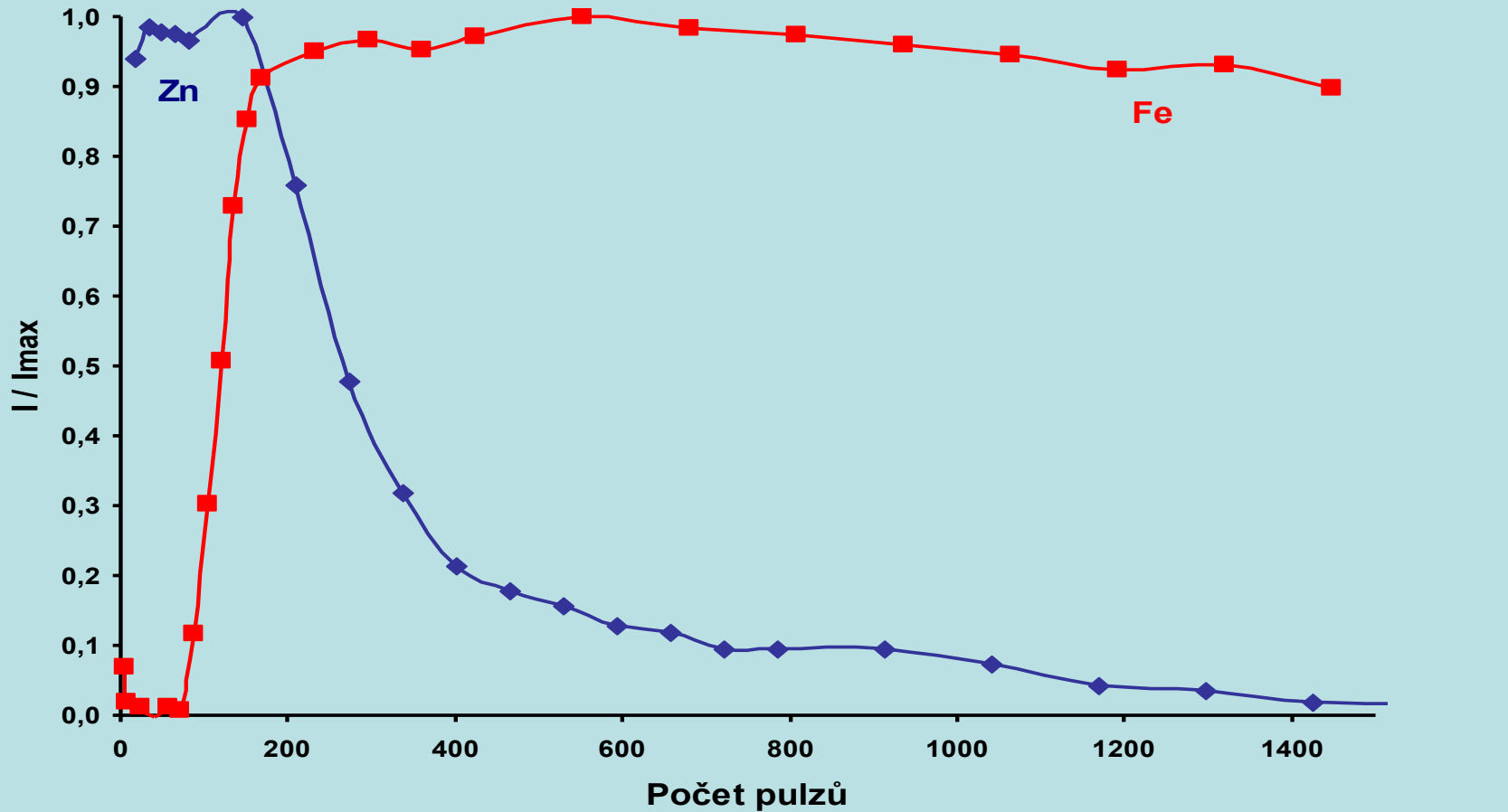
Argon



Electroplated Zn – Sollac, Zn (I) 280,08 nm, Fe (I) 344,06 nm, 100 mJ/pulz, argon -15 mm, 5  $\mu$ s.

# Vliv ablační atmosféry

Helium



Electroplated Zn – Sollac, Zn (I) 280,08 nm, Fe (I) 344,06 nm, 100 mJ/pulz, helium -20 mm, 5  $\mu$ s.

# Krátery

100

200

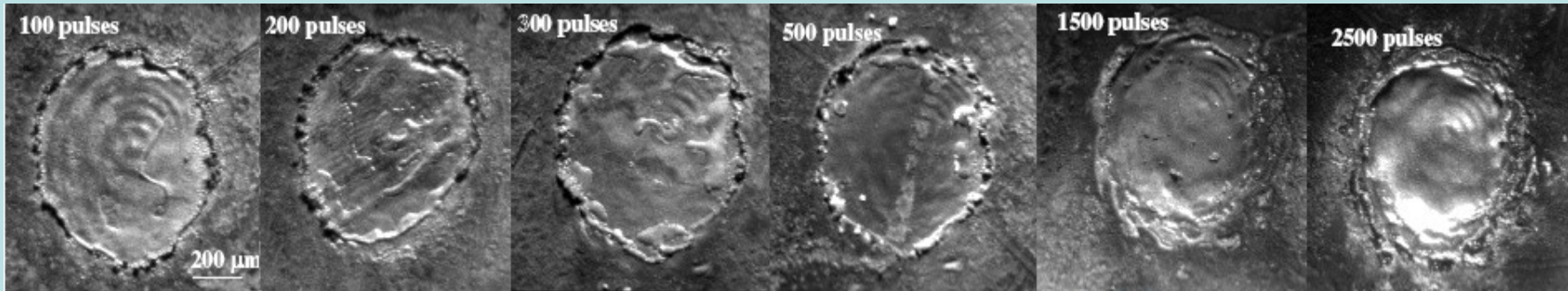
300

500

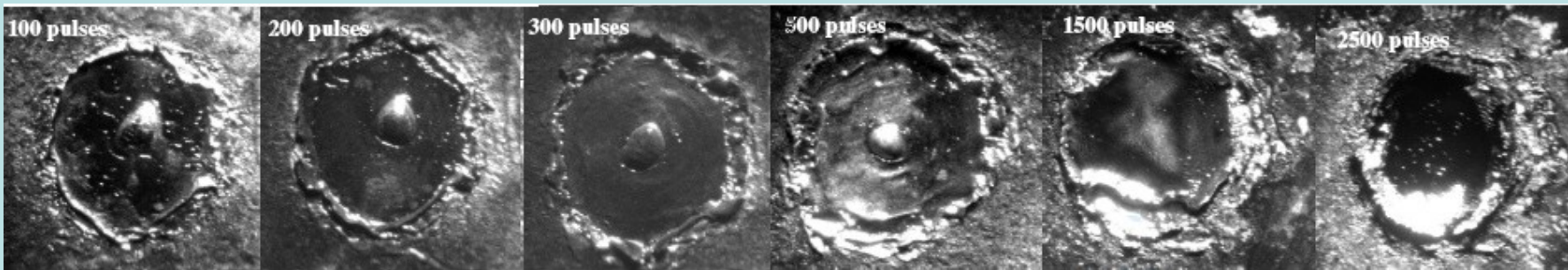
1500

2500

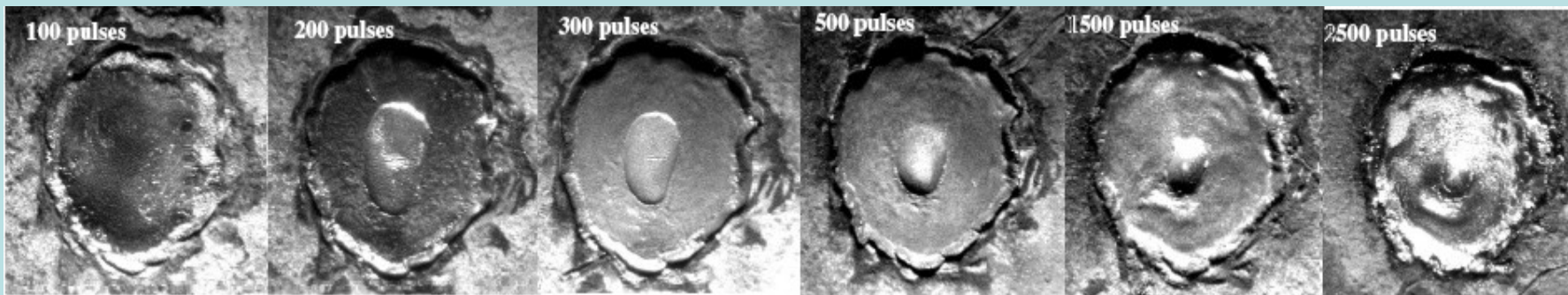
Helium



Argon



Vzduch

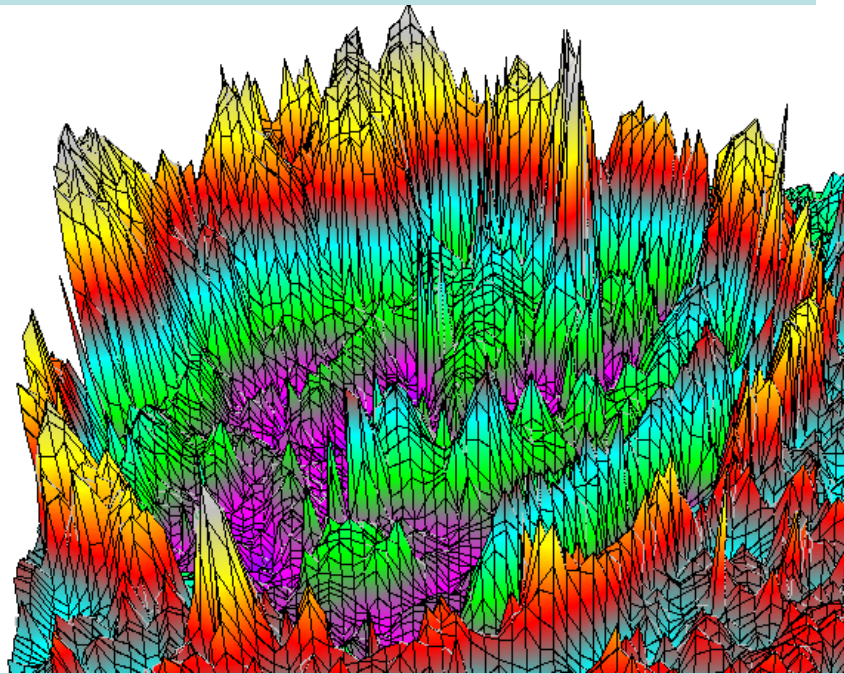


Electroplated Zn – Sollac, Zn (I) 280,08 nm, Fe (I) 344,06 nm, 100 mJ/pulz,  
He -20 mm, Ar -15 mm, vzduch -20 mm.

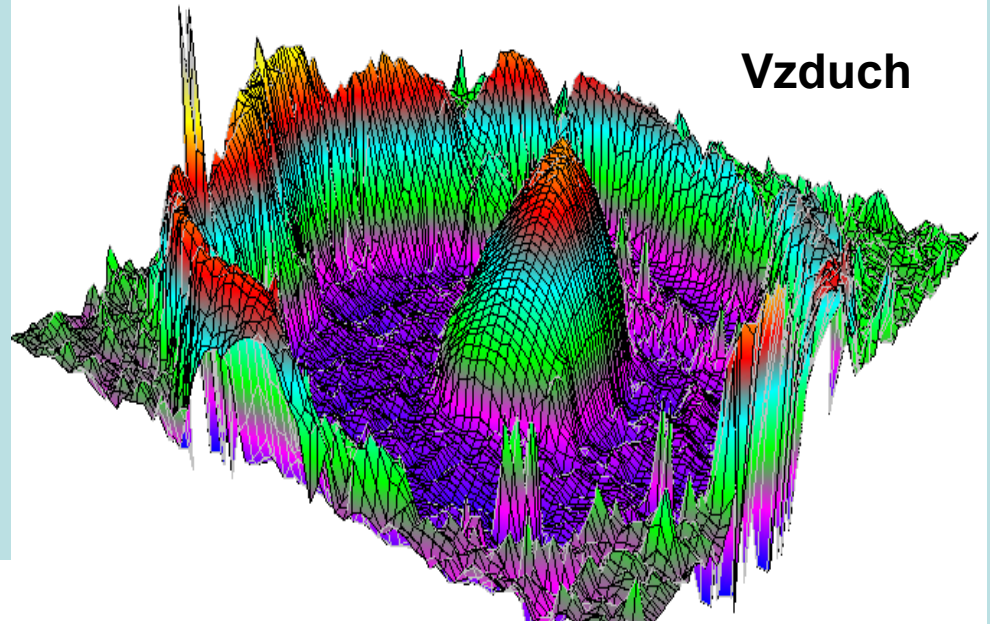


**3D profily ablačních kráterů  
po dopadu 200 laserových  
pulzů o energii 100 mJ**

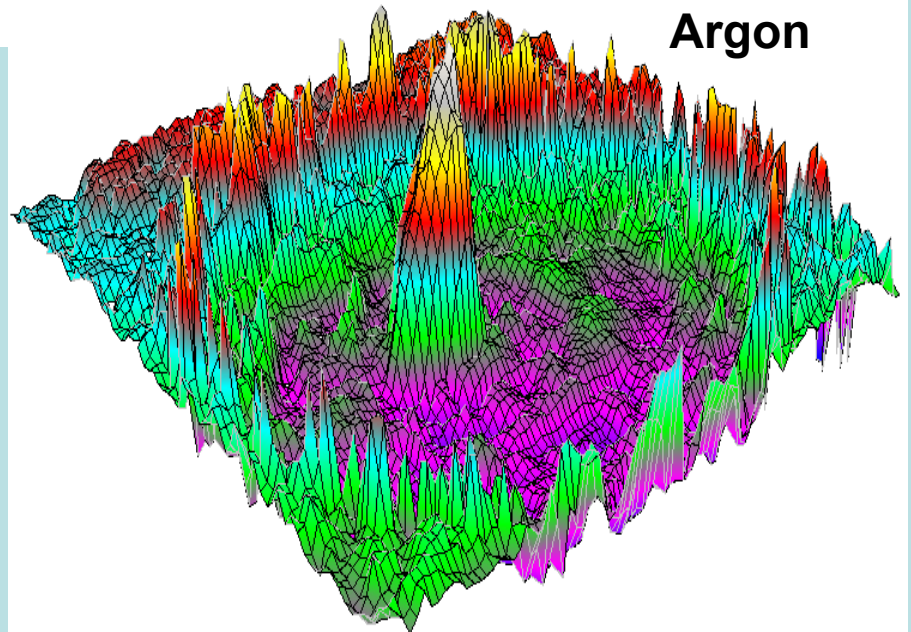
**Helium**



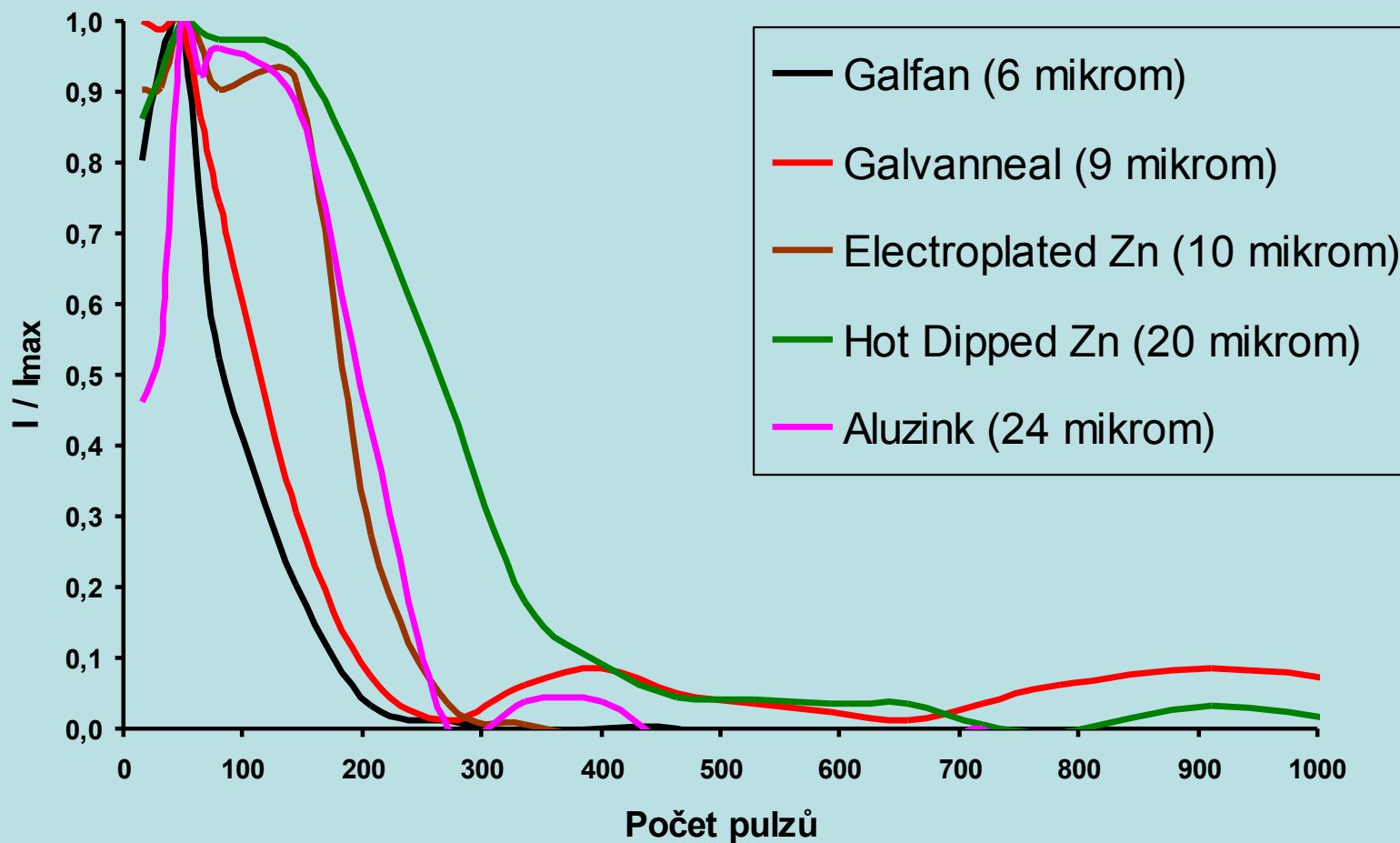
**Vzduch**



**Argon**

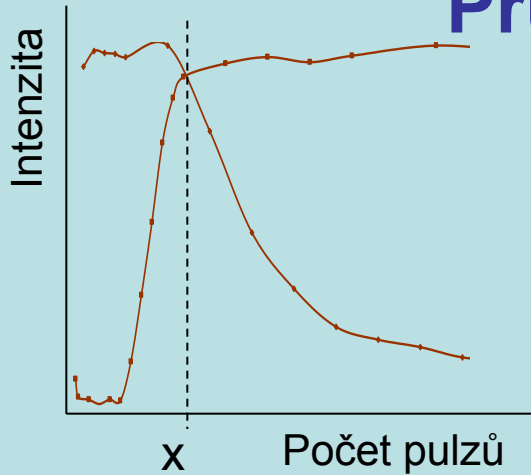


# Hlubkový profil



Zn (I) 280,08 nm, Fe (I) 344,06 nm, 100 mJ/pulz, He -20 mm, 10  $\mu$ s.

# Průměrná ablační rychlost



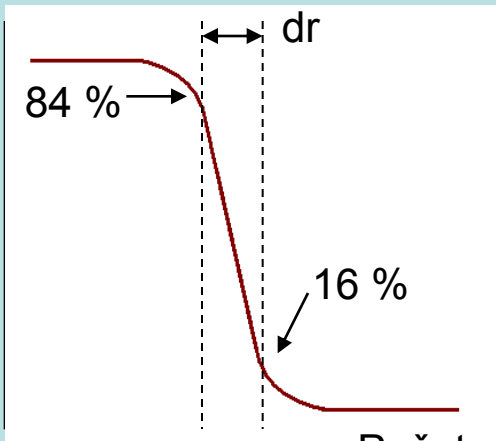
$$\text{AAR} = \frac{\text{tloušťka Zn vrstvy}}{\text{počet pulzů (x)}}$$

**Vliv atmosféry (5  $\mu\text{s}$ , 100 mJ/pulz)**

**Electroplated Zn – Sollac (100 mJ/pulz)**

	AAR [nm/pulz]	
	Hlubkový profil	Profilometr
Argon	88	73
Vzduch	49	48
Helium	59	56

Intenzita



# Hlubkové rozlišení

$$DR = AAR * dr$$

Počet pulzů

**Helium (100 mJ/pulz)**

Vzorek	Tloušťka vrstvy Zn [μm]		DR Fe [μm]		DR Zn [μm]	
	5	10	5	10	5	10
Galfan	6		2	2	28	9
Galvanneal	9		~	~	23	15
Electroplated Zn	10		4	3	19	5
Hot Dipped Zn	20		12	7	25	13
Aluzink	24		15	10	28	14

# Stanovení prostorového rozložení prvků ve vzorcích 3 D mapování

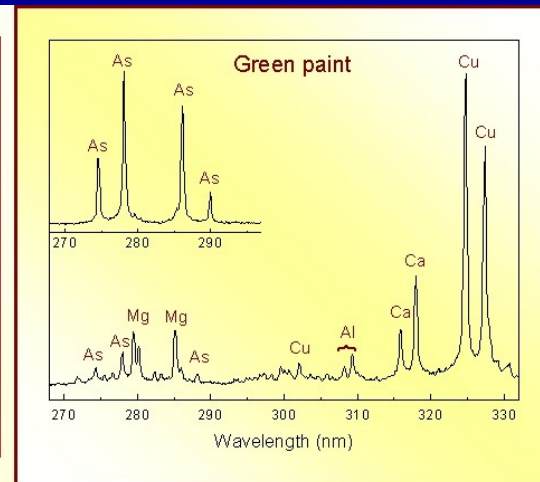
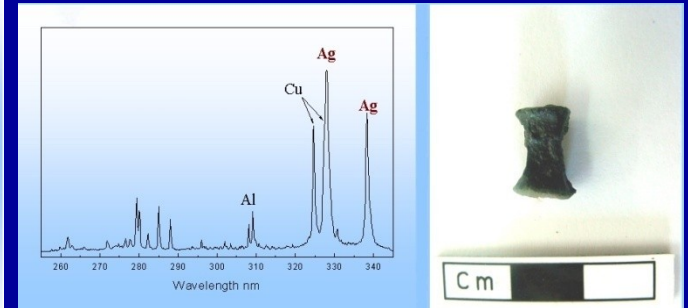
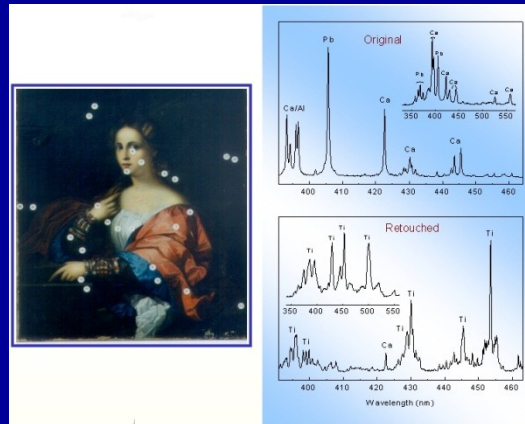
- kombinace mapování povrchu a stanovení hloubkového profilu
- vliv vlastností laserového paprsku na tvar kráteru, hloubkové a prostorové rozlišení (vlnová délka, profil paprsku délka pulzu)
- aplikace na vrstevnaté materiály (keramické dlaždice)
- zatím nepříliš rozšířená technika (postery na konferencích)



# Analýza uměleckých předmětů

Hellenic Project for Wider Application (Řecko)

množství materiálu 20-200 ng  
hloubka krátera 1-20  $\mu\text{m}$   
průměr krátera < 100  $\mu\text{m}$



# Analýza uměleckých předmětů



# Analýza uměleckých předmětů

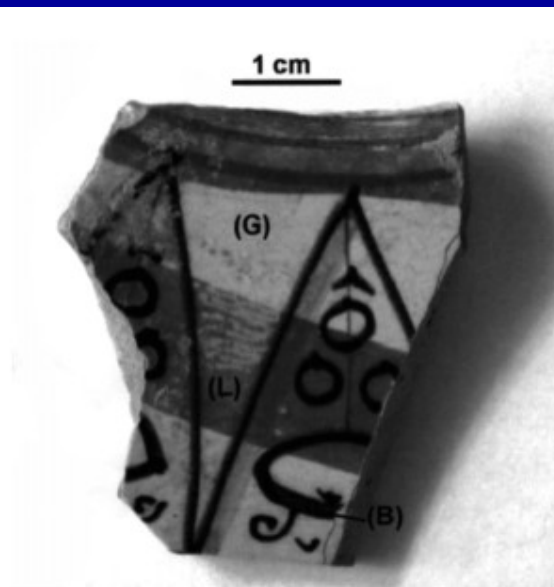


Fig. 1. Ceramic sample D29—areas analyzed by LIBS are signed with (G)—glaze, (B)—blue pigment, (L)—golden luster.



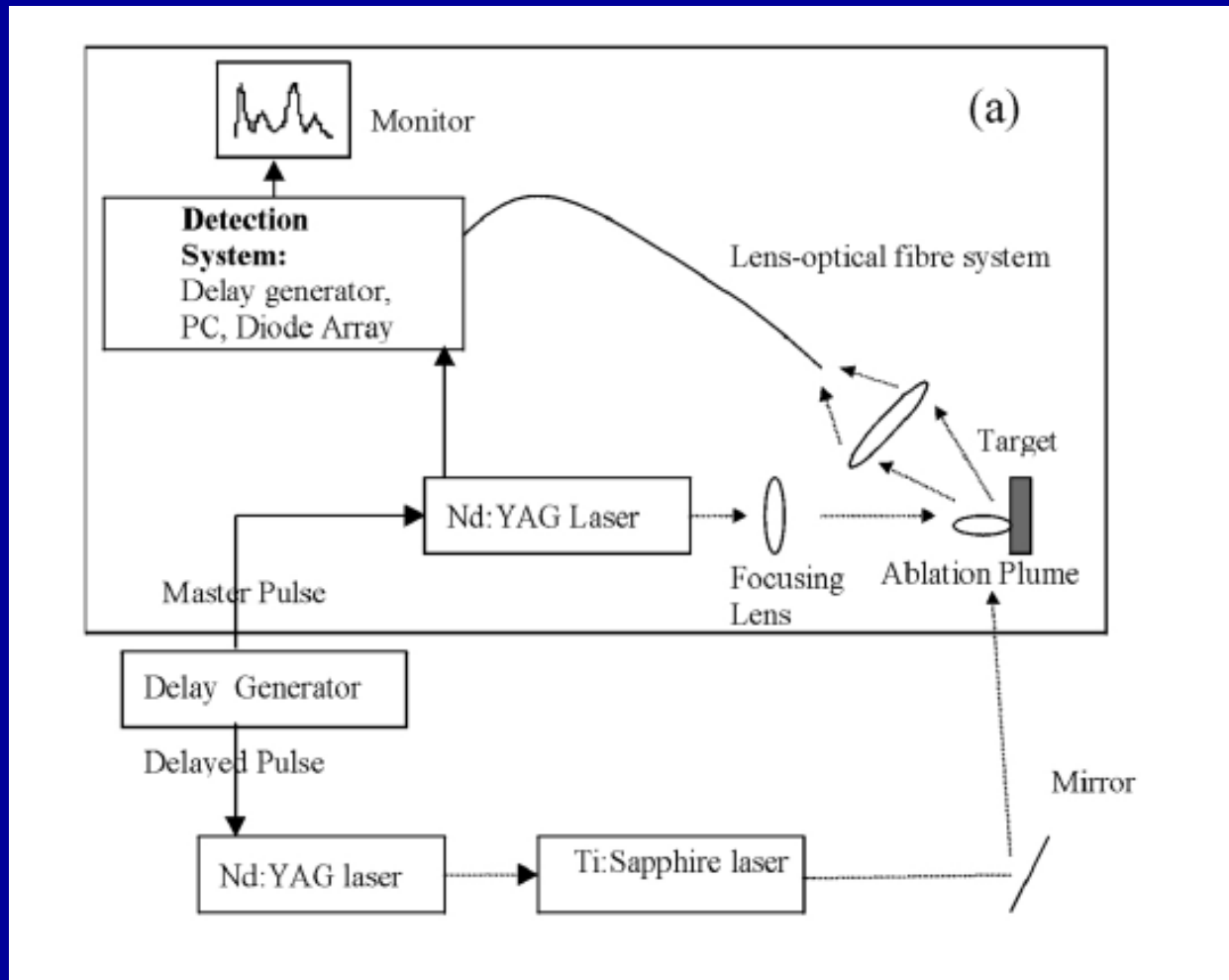
Fig. 2. Fragment of Roman sculpture: the areas analyzed by LIBS are shown by arrows.

Table 2  
Description of bronze samples analyzed

Sample	Description	Dated
Finger	Fragment of Roman sculpture	I Century BC
MN16	Coin with head of Marco Aurelio, weight 8 g.	AC 140
MN9	Coin with head of Nerone, weight 3.3 g.	AC 54
MN40	Coin of 5 centesimal, with head of Vittorio Enmanuele II, weight 4.5 g.	AC 1862

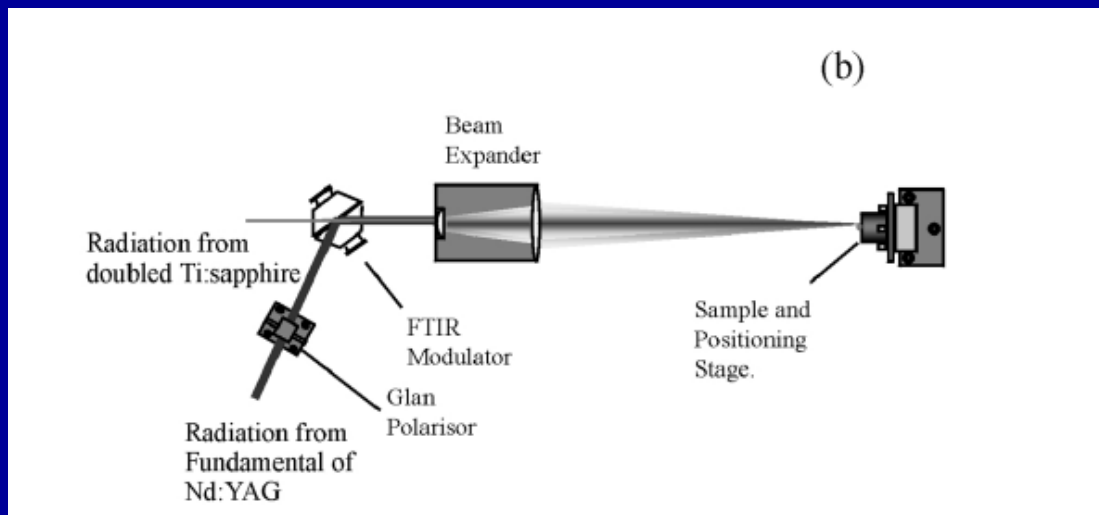
# Kombinace LIBS a LIFS

➤ zvýšení citlivosti a selektivity metody



Sensitive and selective spectrochemical analysis of metallic samples: the combination of laser-induced breakdown spectroscopy and laser-induced fluorescence spectroscopy: H.H. Telle,, D.C.S. Beddows, G.W. Morris, O. Samek  
Spectrochimica Acta Part B 56 (2001) 947-960

# Kombinace LIBS a LIFS



meze detekce ~ 100 ppm  
v kovových materiálech

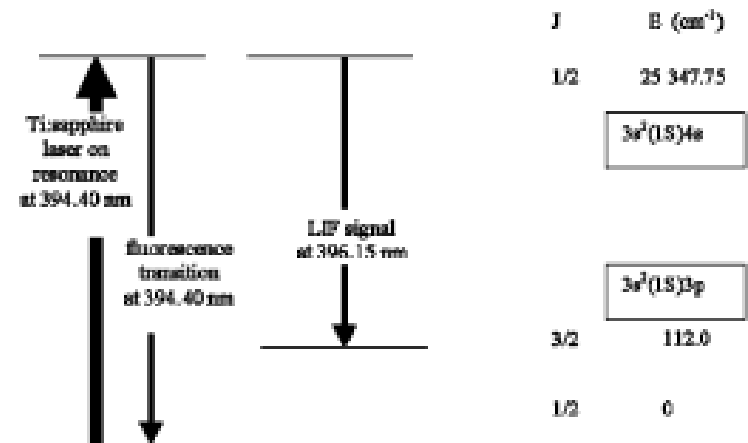
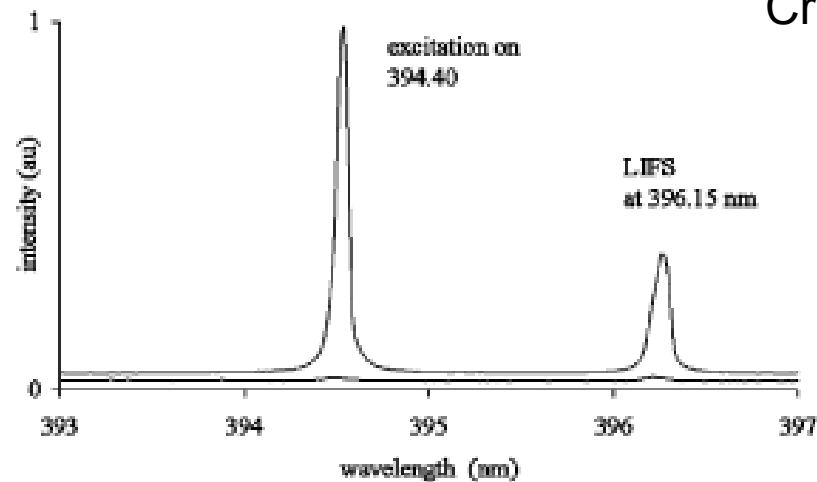
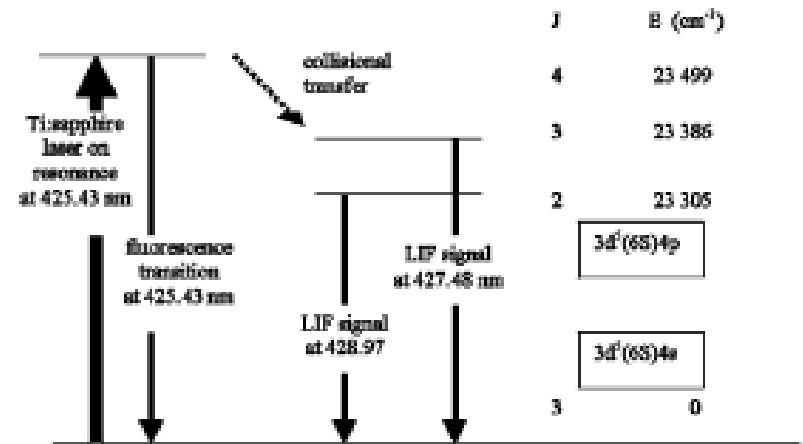
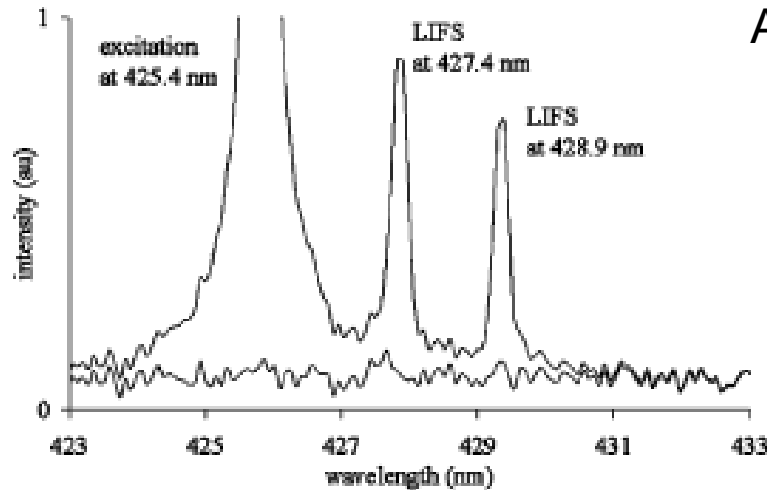
Table 1

Experimental parameters for LIFS for elements investigated in this study. Relevant spectral data are included

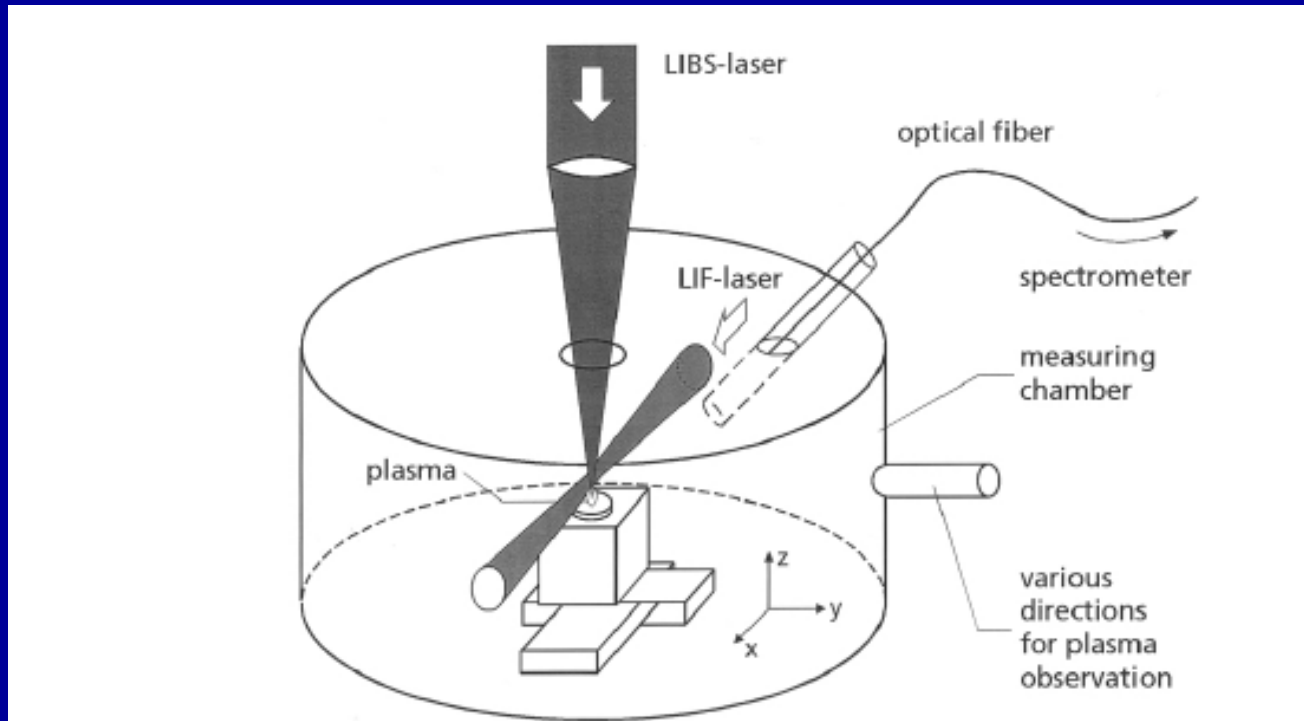
Element	Probe wavelength (nm)	Observation wavelength (nm)	$\tau$ (ns)	Experimental set-up	Pulse energies	
					Probe (mJ)	Ablation (mJ)
Al	394.40 ( $2\omega$ )	396.15	10	L; F	4	20
Cr	425.40 ( $2\omega$ )	427.48	33	L; F; M	2	15
		428.97	31			
Fe	425.08 ( $2\omega$ )	432.58	20	L; F; M	4	20
		430.79	29			
Si	251.61 ( $3\omega$ )	288.16	5.3	L; F	1	20

Abbreviations: L, laboratory set-up; F, remote fibre set-up; M, remote FTIR modulator set-up. Values for the radiative lifetimes  $\tau$  were obtained from Lide [15].

# Kombinace LIBS a LIFS



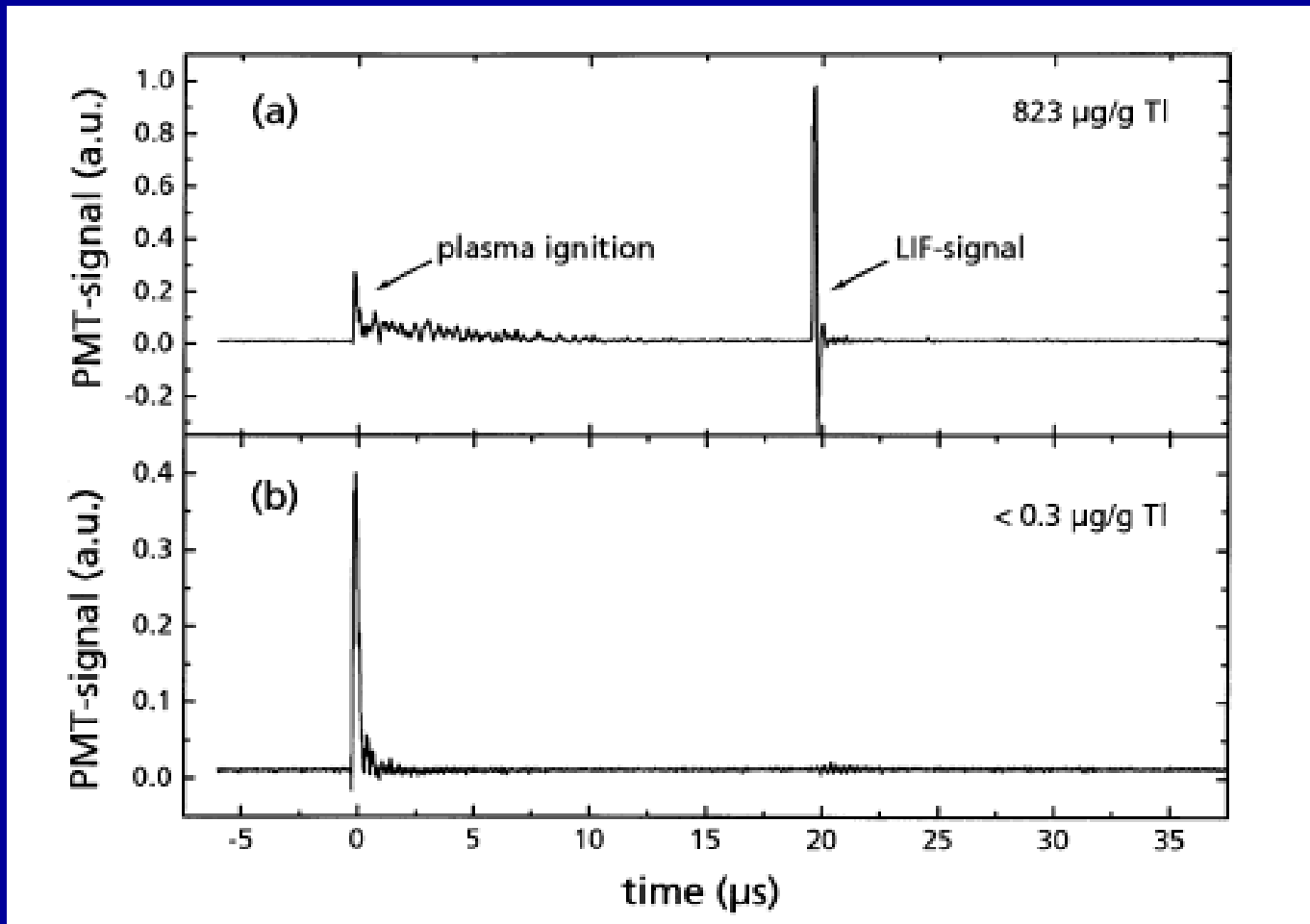
# Kombinace LIBS a LIFS



Analysis of heavy metals in soils using laser-induced breakdown spectrometry combined with laser-induced fluorescence

Frank Hilbk-Kortenbruck,, Reinhard Noll, Peter Wintjens, Heinz Falk, Christoph Becker  
Spectrochimica Acta Part B 56 (2001) 933-945

# Kombinace LIBS a LIFS





# Kombinace LIBS a LIFS

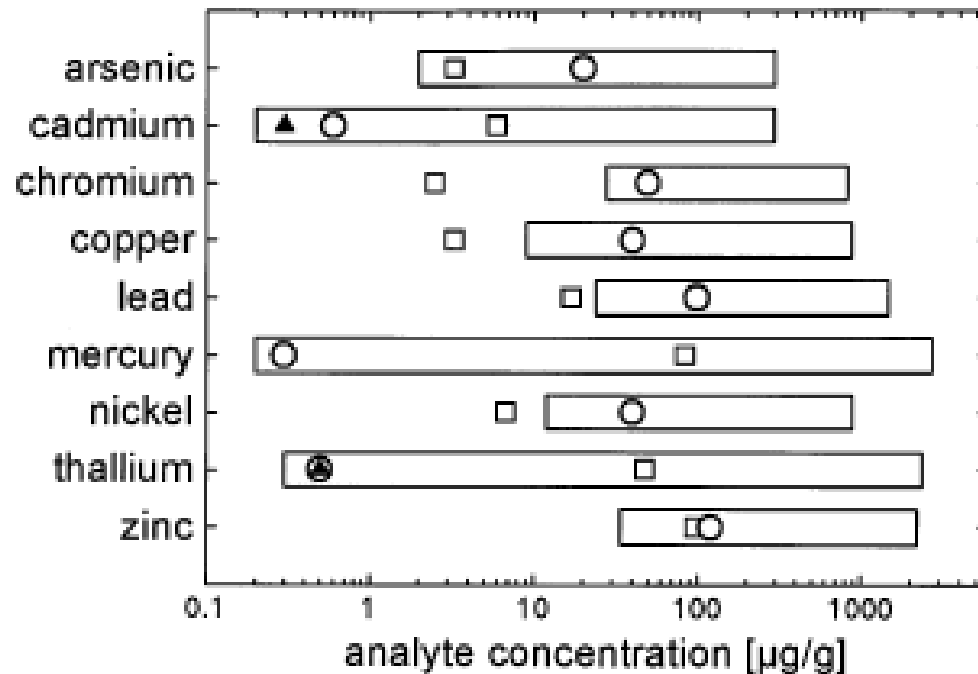


Fig. 7. Illustration of the detection limits ( $LOD_{3\sigma}$ ) demonstrated with LIBS (□) and LIBS-LIF (▲) for the analysis of soils at atmospheric pressure in comparison with German regulatory limits for unpolluted soils (Z0, ○). The bars depict the range of analyte concentrations covered by the calibration samples.

