

# Čištění a/nebo analýza

Laser ablation (LA) – vzorkování pro OES (nikoliv „měkké techniky“ desorpce LD + něco, MALDI)

+

nebo

Inductively coupled  
plasma (ICP)

+

Optical  
Emission  
Spectrometry  
(OES)

or

Mass  
Spectrometry  
(MS)

Laser-Induced Breakdown  
Spectroscopy (LIBS)

Single Pulse

Double Pulse

Remote/Stand-off

# Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)

Spektroskopie laserem buzeného mikroplazmatu

Další názvy: Laser Induced Plasma Spectroscopy (LIPS)

Laser-Assisted Plasma Spectrometry

A řada dalších názvů...

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

Rychlá multiprvková analýza vzorku v jakémkoliv skupenství i jedním pulzem s echelle spektrografem

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 mikrometry až 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) – nedostatek referenčních materiálů

Samoabsorpce záření horkých atomů chladnější vnější vrstvou – až 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 – méně citlivé než Czerny-Turner)

# 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

## Slévárenství

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

## Minerály

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

## Životní prostředí

- kontaminace
- odpadní vody
- sběrný kovů, šrot

## Farmacie

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

## Další organické vzorky

- papír
- polymery
- dřevo

## Některé pojmy z LA/LIBS

-lens-to-sample distance – vzdálenost čela ostřicí optiky od povrchu vzorku (při analýze ablací obvykle zaostření na povrch nebo několik mm pod povrch vzorku, tj. ohnisko leží pod povrchem vzorku, při čištění pak výše)

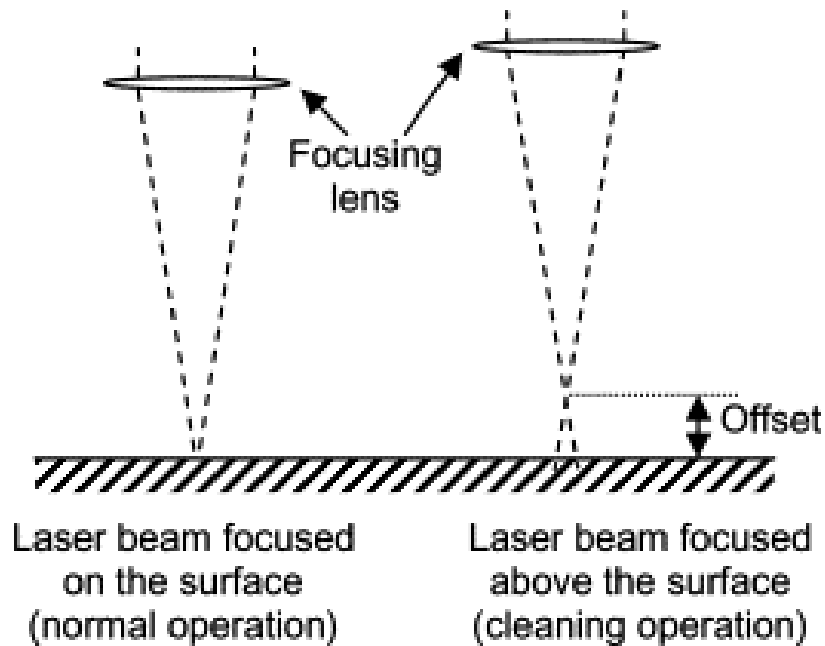
-fluence – plošná hustota energie na povrchu vzorku:  $E_{puls}/(Sample\ area)$

-irradiance – plošná hustota výkonu na povrchu vzorku:  $E_{puls}/t_{puls}/(Sample\ area)$   
při délce pulzu několik ns a energii desítky mJ - irradiance  $GW/cm^{-2}$

Stálé zaostření na vzorek = stálý signál, stálá irradiance

-často optický senzor – diodový laser (červený, zelený), jehož velikost stopy na vzorku sledujeme

-při změně velikosti nebo tvaru stopy (malý kroužek) doostří automaticky nebo ručně



## Kalibrační standardy pro Laserovou ablaci a LIBS

-skleněné kompaktní: NIST 610, 612, 614, 616



-geologické práškové – nutnost lisování tablet s nebo bez pojiva

-kovové kompaktní – společné i pro XRF



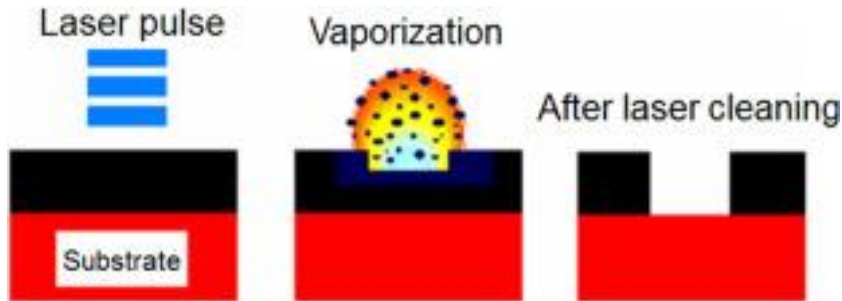


# Úvod do čištění laserem

Odstranit nečistoty nebo vrstvu z opvrchu, ale nepoškodit vzorek

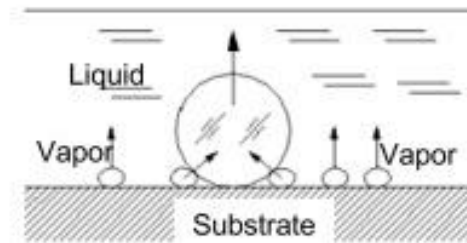
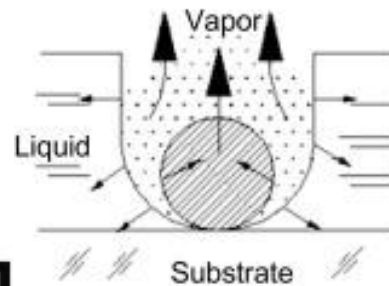
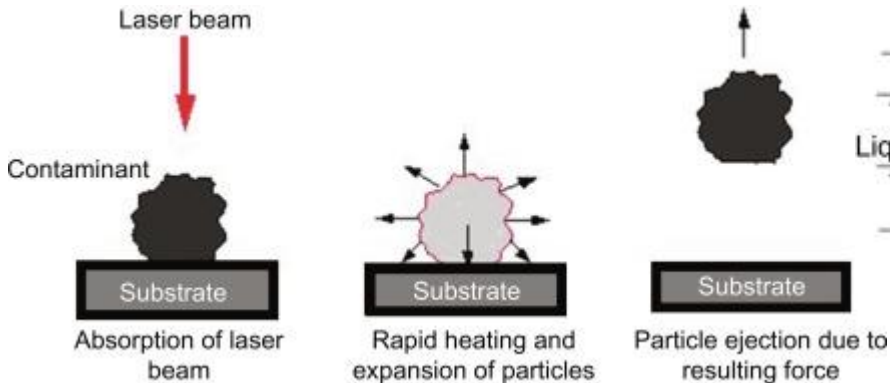
Vypařování, tříštění, ablace, tvorba rázové vlny

Na povrchu může růst vrstva produktů interakce s laserem zhoršující další čištění



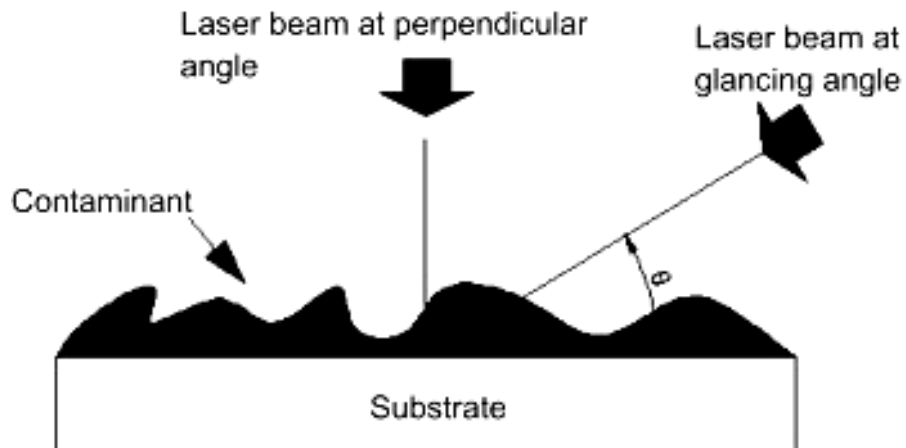
## Suché čištění- dry cleaning

## Mokrý/parní čištění- Wet/Steam cleaning



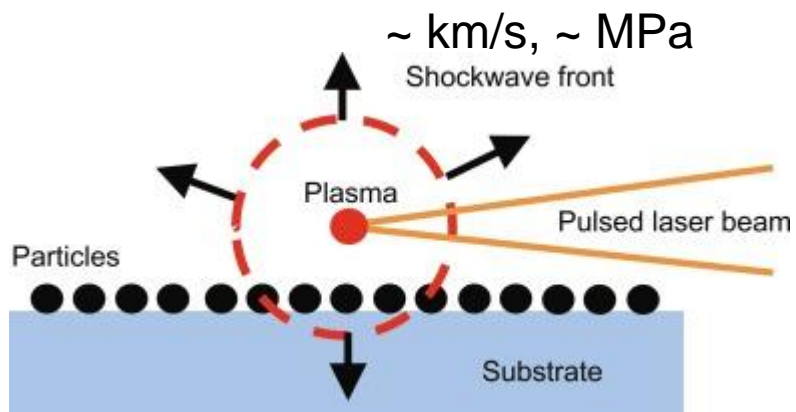
# Úhlové čištění – angular cleaning

-zvyšuje účinnost až 10x



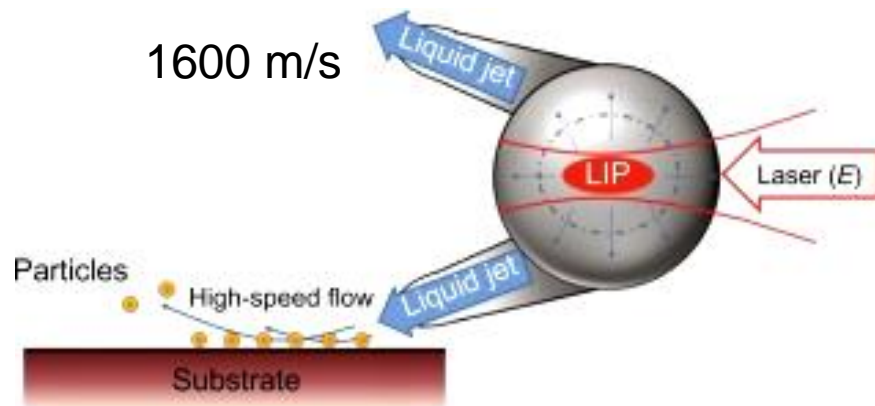
# Čištění rázovou vlnou – shock cleaning

-vzduch, He, N<sub>2</sub>, Ar



# Laser-Assisted Optohydrodynamic Cleaning

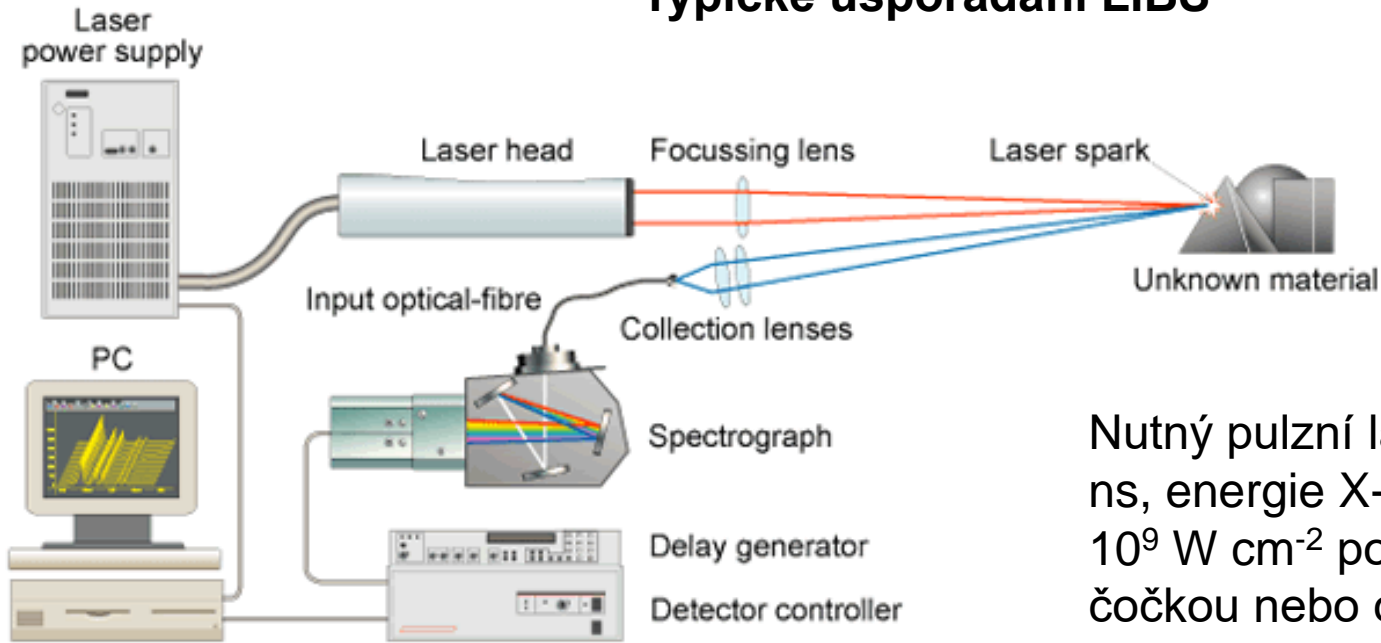
-odstr. nanočástic



# Lasery pro čištění

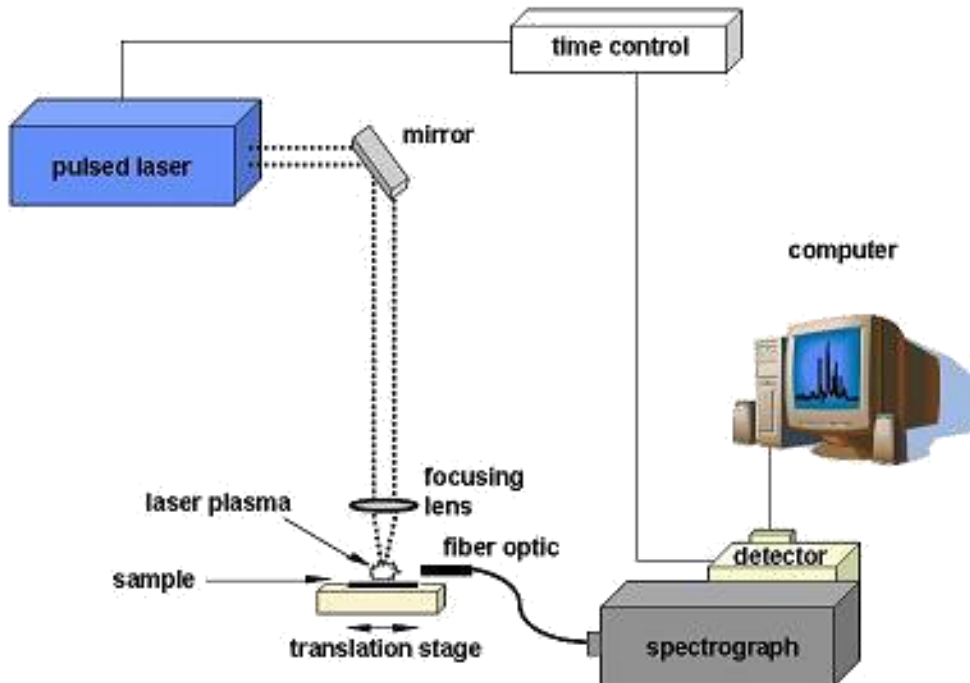
<b>Laser</b>	<b>Wavelength</b>	<b>Typical contaminants to be removed</b>
ArF excimer	193 nm	SiO <sub>2</sub> particles, polymers
KrF excimer	248 nm	Oxides, polymers, oil and grease, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ceramic coating
XeCl	308 nm	Aluminum oxide, iron oxide, silicon
XeF excimer	351 nm	Aluminum oxide, copper oxide
Q-switched lamp pumped or diode pumped Nd:YAG <sup>3</sup> Nanosecond fiber laser	355 nm	Oxides, stains, contaminants, metallic powders
Q-switched lamp pumped or diode pumped Nd:YAG <sup>3</sup> Nanosecond fiber laser	532 nm	Oxides, stains, contaminants, rust, metallic powders, oil and grease
Q-switched lamp pumped or diode pumped Nd:YAG <sup>3</sup> Nanosecond fiber laser	1.06 μm	Surface stripping, surface preparation, oxides, stain, pollutants, rust, metallic powders, oil and grease
TEA (transversely excited atmospheric) CO <sub>2</sub>	9.6 μm	Surface stripping, oil and grease, oxides
TEA CO <sub>2</sub>	10.6 μm	Aluminum oxide, SiC, dirt, resin, iron, silicon, particles, oil and grease, oxides

# Typické uspořádání LIBS

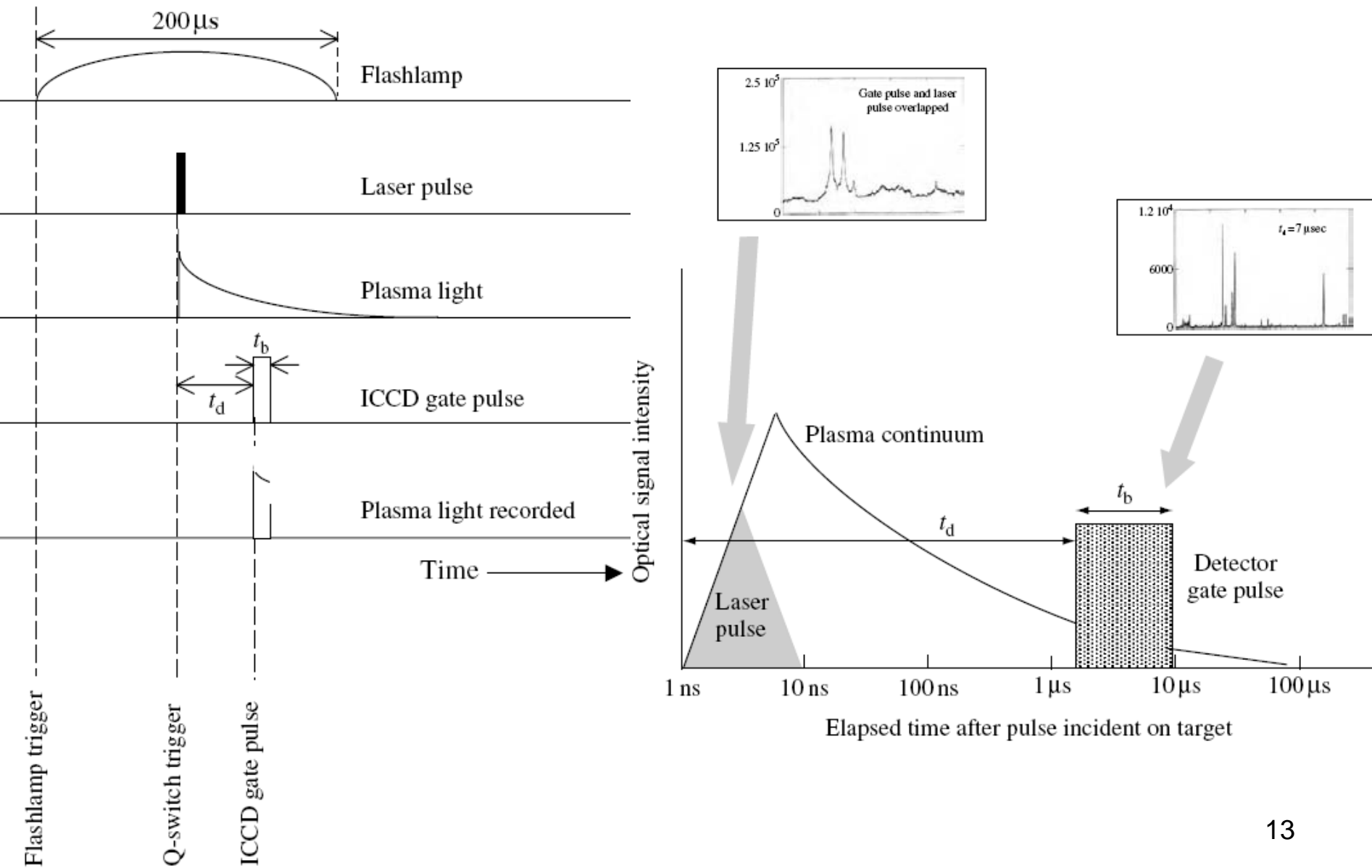


Nutný pulzní laser – délka pulzu X ns, energie X-XXX mJ, irradiance  $10^9 \text{ W cm}^{-2}$  po zaostření spojnou čočkou nebo opt. soustavou

Časově rozlišené spínání laseru a detektoru – nutnost použití ICCD (Intensified Charge Coupled Device) a delay generátoru (např. přijme z laseru napěťový pulz, vyčká XXX ns - X  $\mu\text{s}$  a vyše spouštěcí pulz do spektrografu – měří spektrum se zpožděním po pulzu laseru)



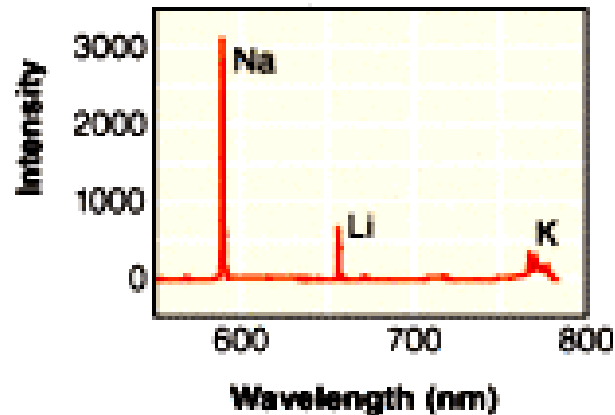
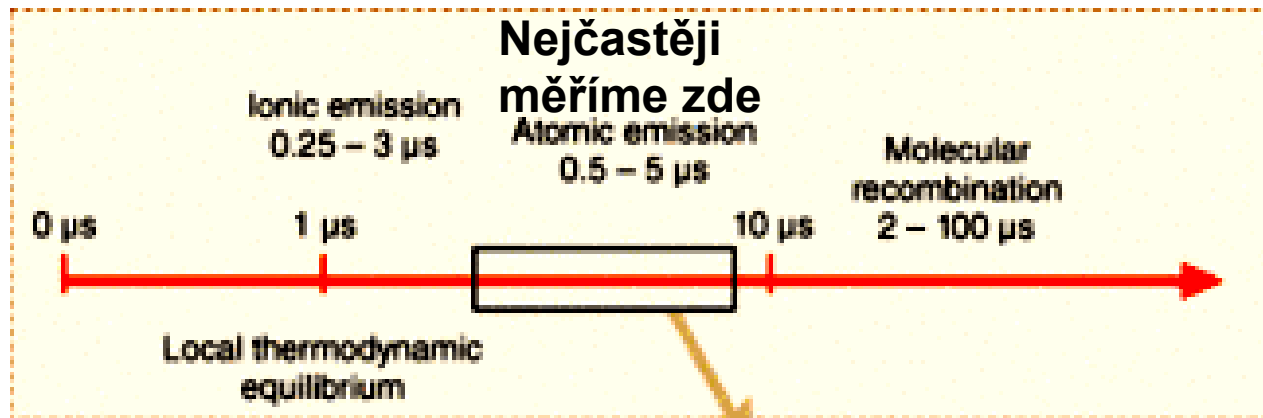
# Časový sled událostí měření spektra LIBS – př. Nd: YAG laser



# Časový vývoj emise LIBS

Souvisí s počátečním nárůstem a exponenciálním poklesem teploty

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

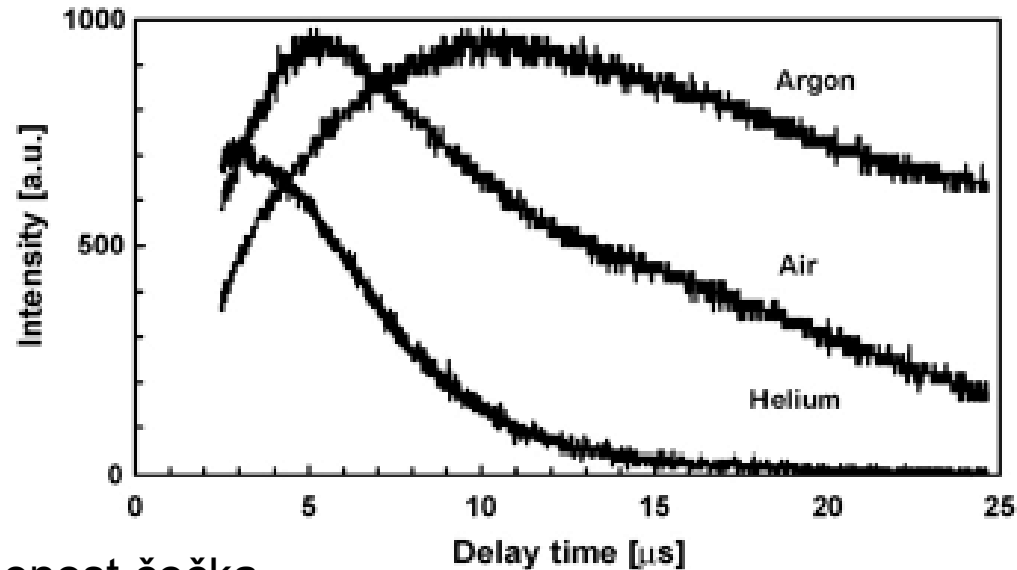


# Nejdůležitější aspekty LIBS

Většinou shodné s ostatní laserovou ablací

## Irradiance

Okolní atmosféra (vzduch, Ar, He)  
– různé časové průběhy intenzit čar  
– různá tepelná vodivost a excitační/  
ionizační/disociační energie plynů



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

Osnova (matrice) vzorku

Výkon laseru, stabilita

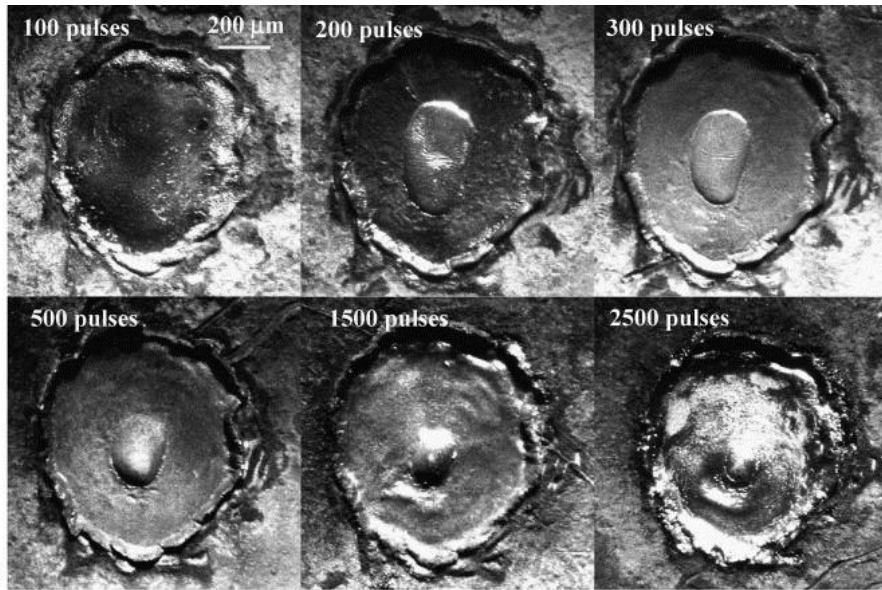
Gating – synchronizace okamžiku měření s pulzem laseru

Úhel dopadu paprsku na vzorek

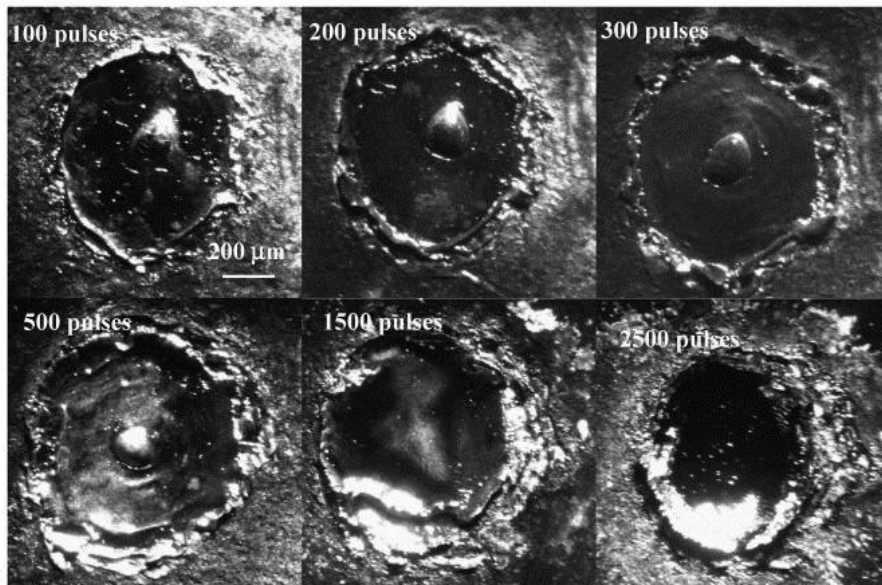
Způsob zaostření paprsku na vzorek

Způsob sběru záření (čočka nebo optické vlákno, zrcadlo)

K. Novotný et al., Appl. Surf. Sci.  
253, 3834-3842 2007



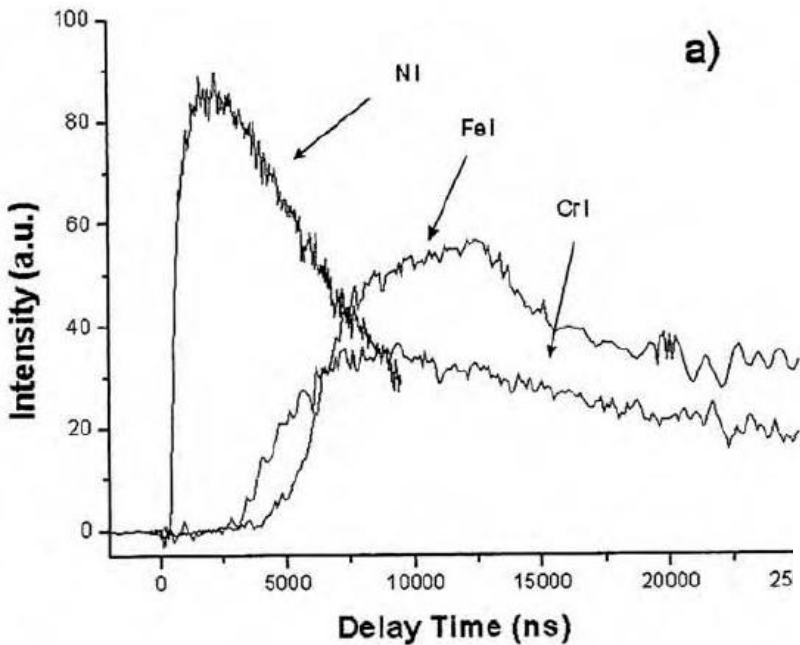
Zn coating—Sollac – vrstva na oceli  
 – fotografie kráterů: 100, 200, 300,  
 500, 1500 a 2500 pulzů s energií 100  
 mJ v: (a) vzduch, zaostřeno -20 mm,  
 (b) argon, zaostřeno -15 mm



K. Novotný et al., Appl. Surf. Sci.  
 253, 3834-3842 2007



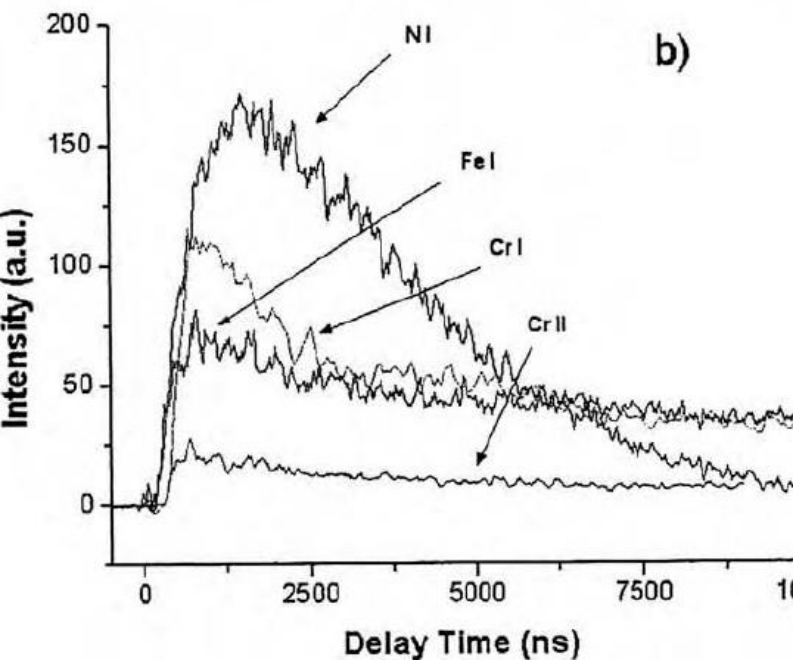
# Kvantitativní analýza - kalibrační závislosti



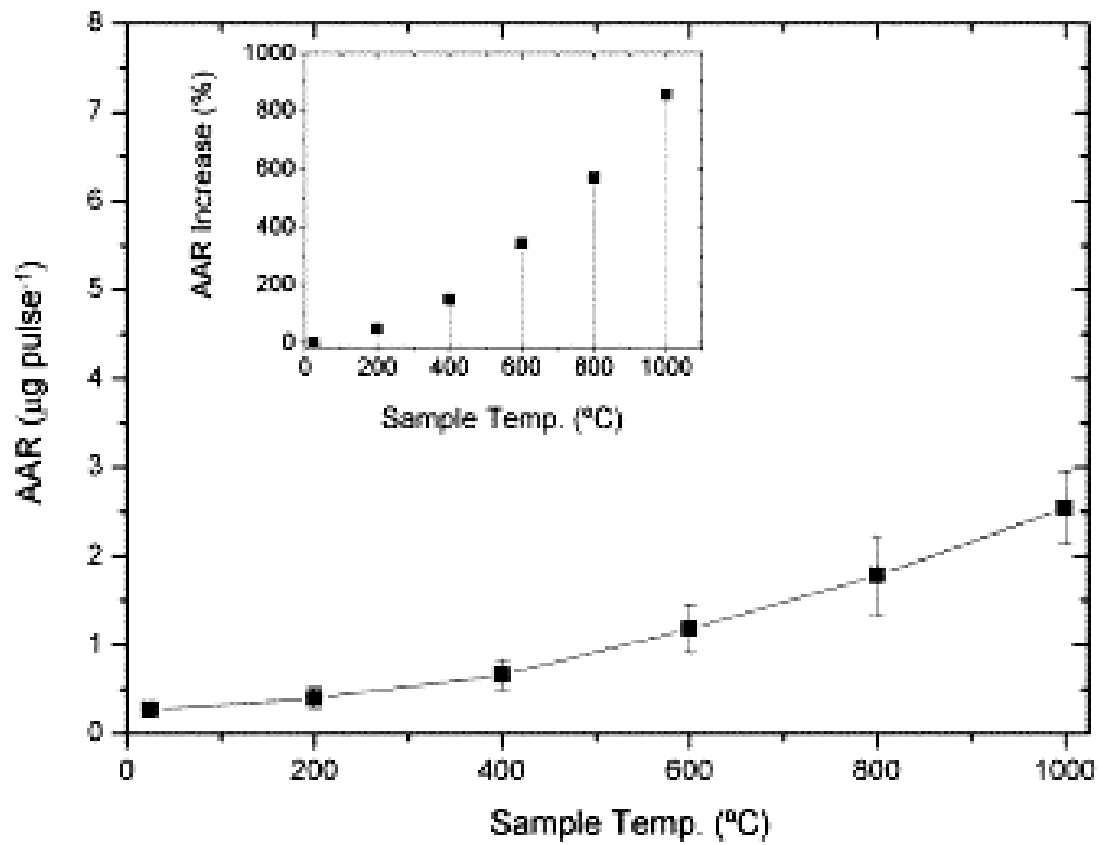
Obecně  $I(c) = ac^b$  Scheibe-Lomakin,  
ideálně lineární  $I(c) = ac + d$

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

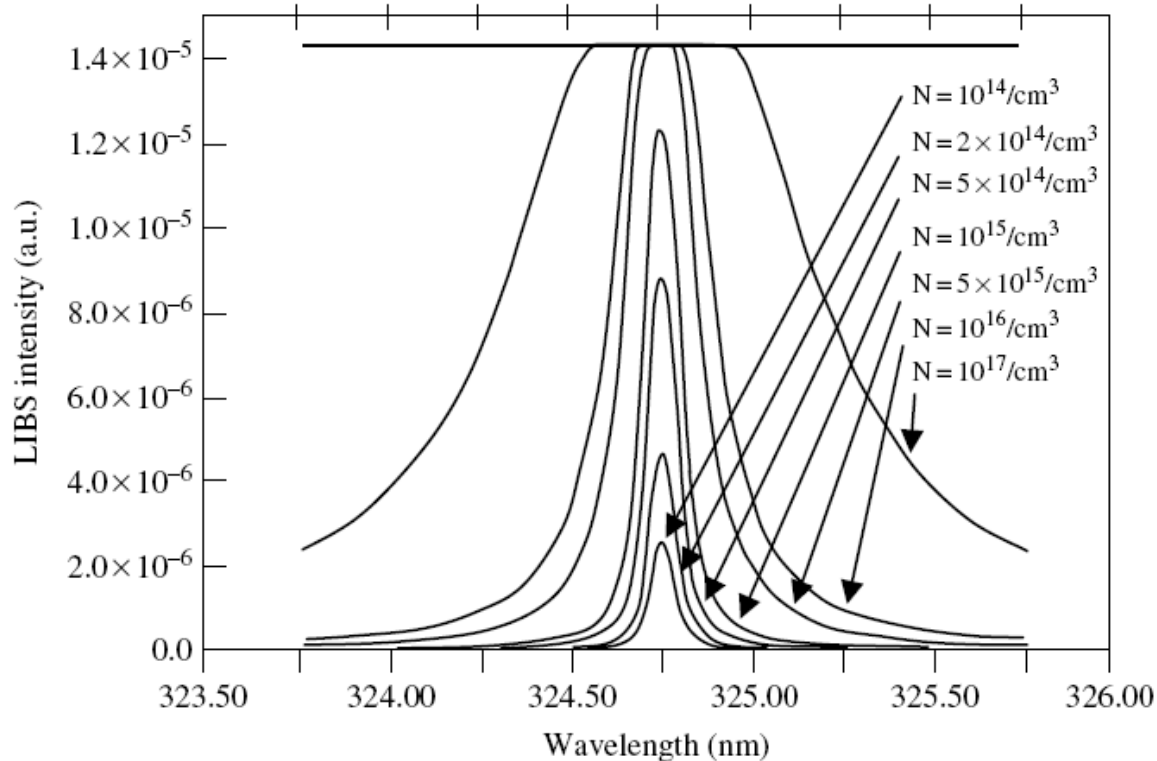
a)  $1,5 \cdot 10^9$ , b)  $2 \cdot 10^{11}$  W cm<sup>-2</sup>



Korekce kalibrace u tavenin – fce teploty vzorku

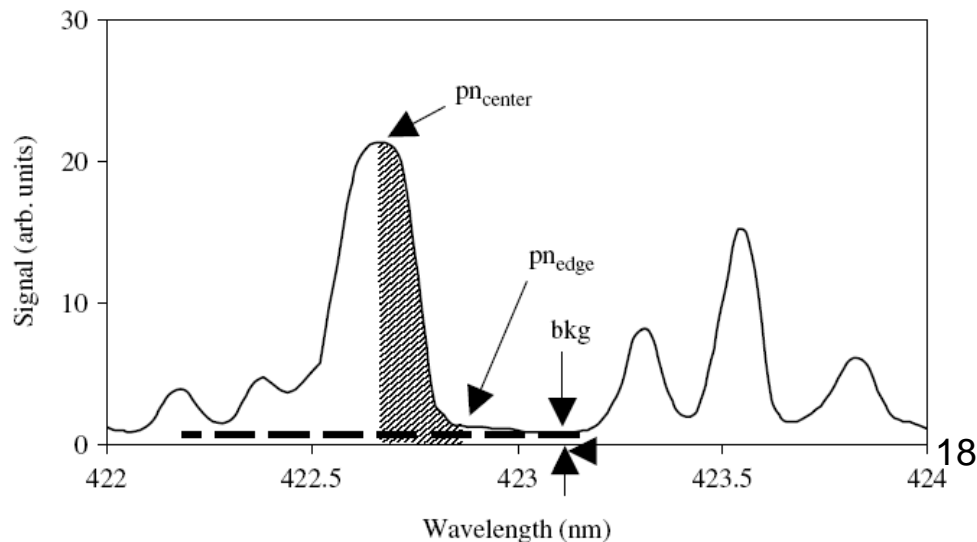


# Závislost intenzity a profilu čáry na hustotě elektronů – bezkalibrační LIBS - problematické



Mikroplazma obsahuje většinou nezářící fragmenty vzorku - limity detekce obecně horší než u roztokové analýzy AES, typicky: 1-100 mg/kg podle okolností

Spolehlivější je intenzita jako plocha čáry



LIBS spíše semikvantitativní analýza

Citlivá na lehké prvky – doplňková analýza k XRF

Správnost a přesnost: 10-30 % obvyklá odchylka

Vyžaduje kalibraci standardy ze stejného materiálu, jako je vzorek (matrix matched calibration)

-podobné nebo stejné standardy jako pro LA-ICP-MS a XRF

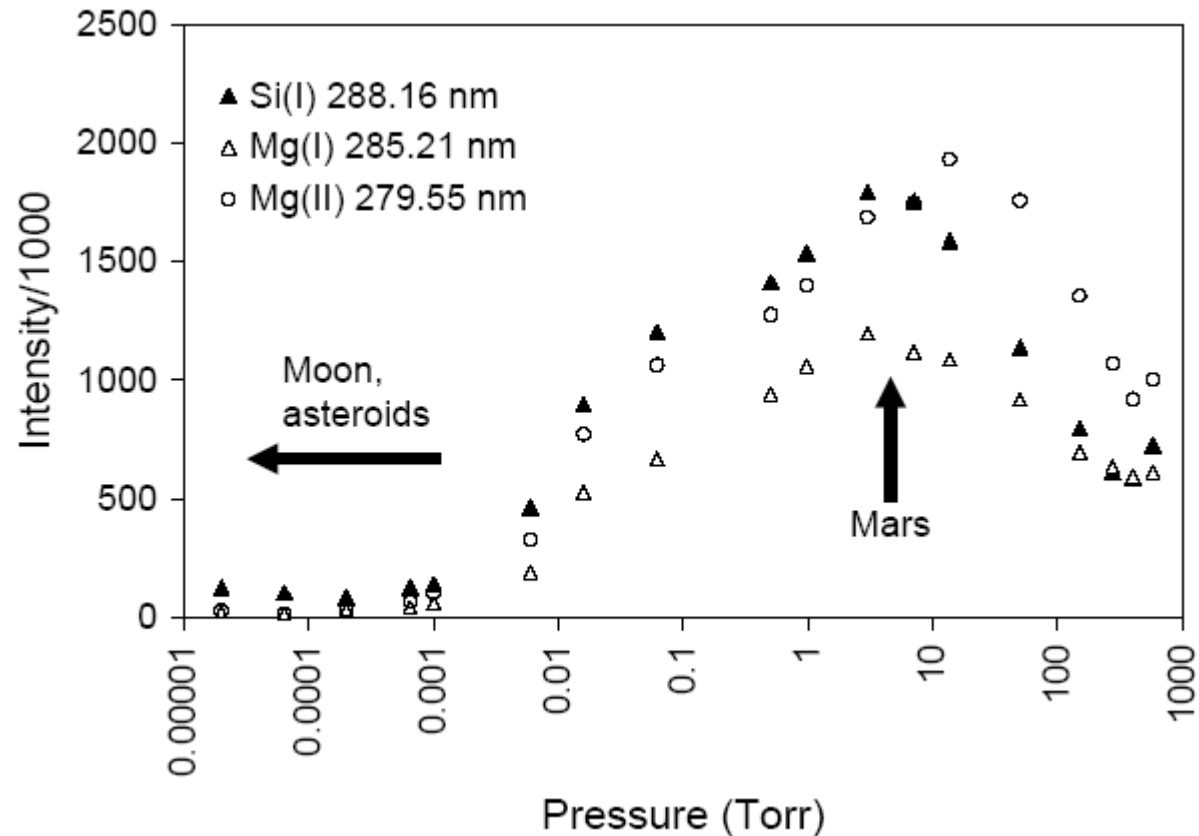
Možnost stanovit téměř všechny prvky

-u halogenů a nekovů vysoké limity detekce (LOD) (desetiny %)

-u ostatních prvků LOD 0,1-10 mg/kg v pevném vzorku

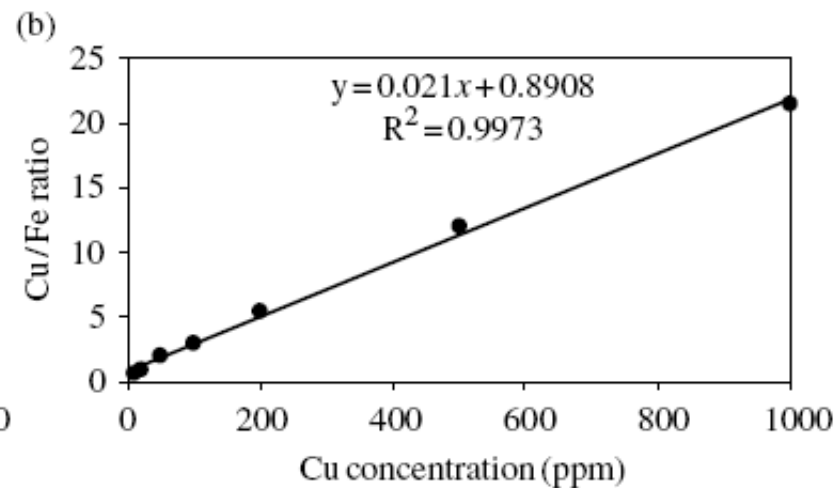
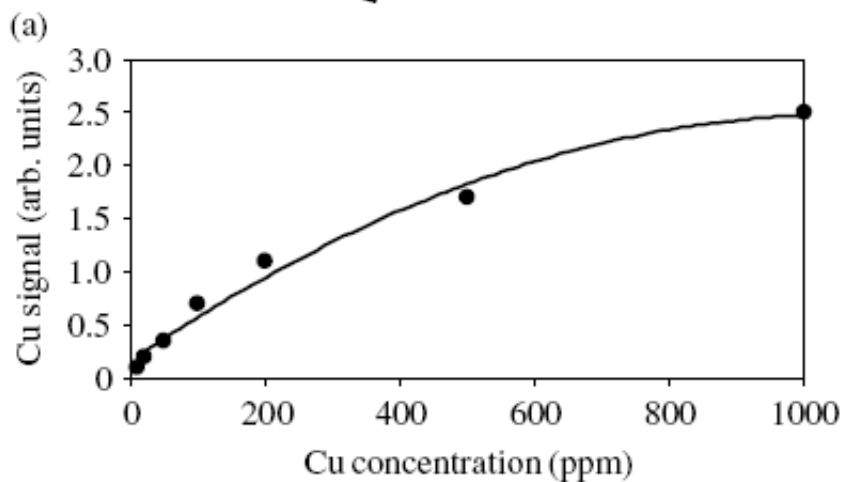
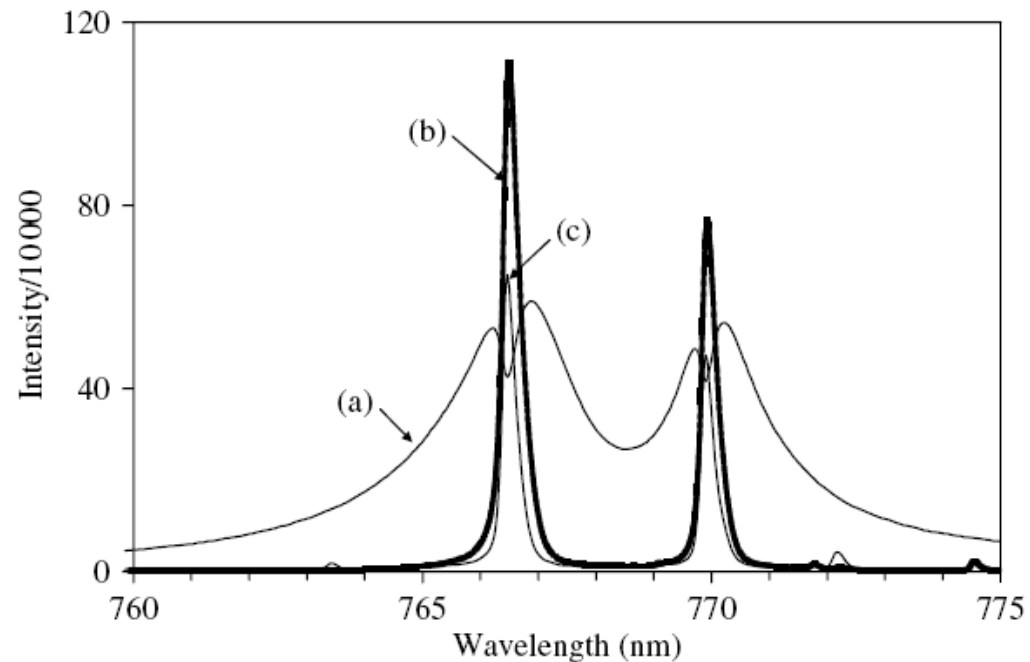
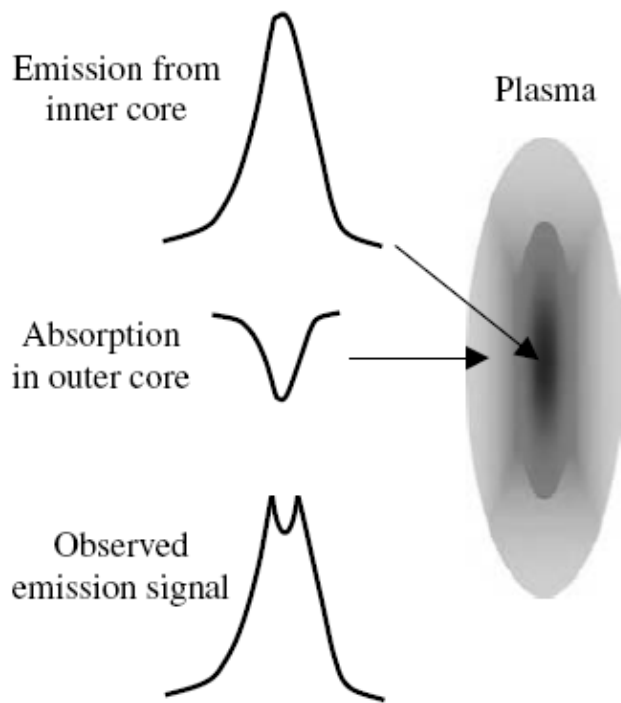
LOD velmi závisí na konkrétním zařízení a vzorku

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



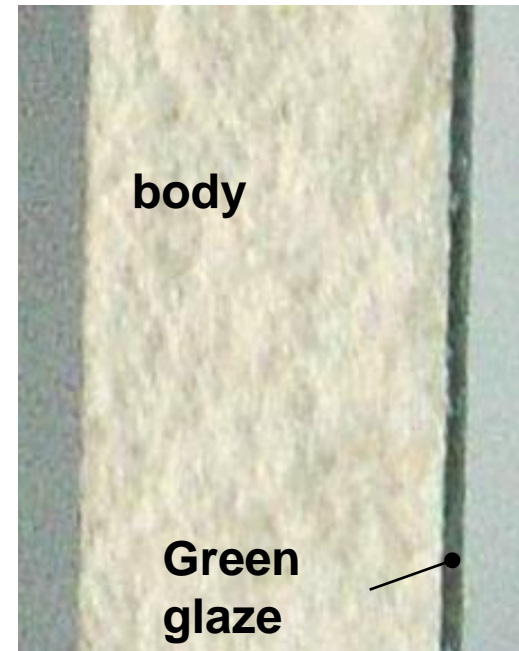
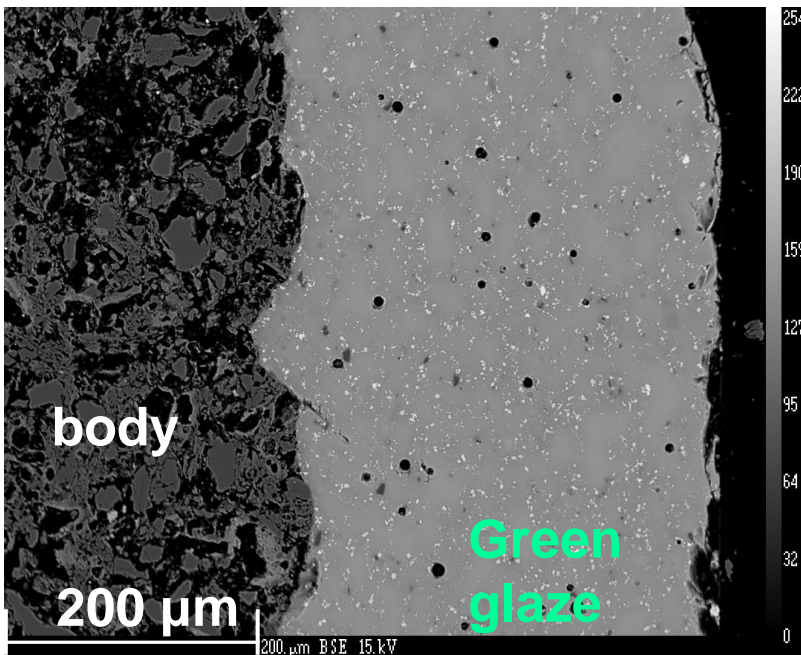
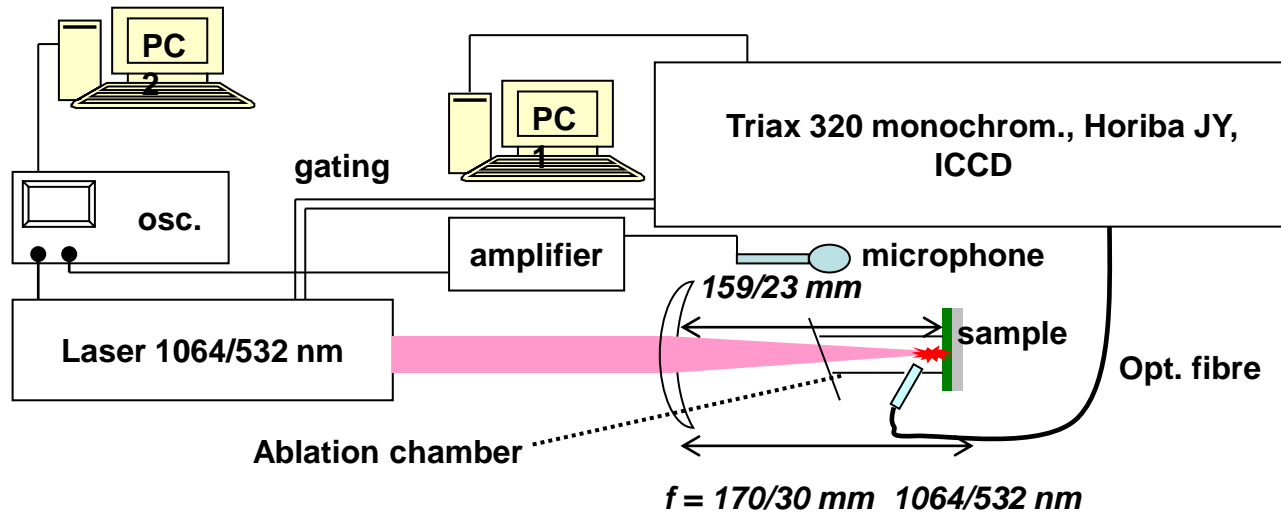
Pod 0,001 Torr nepozorována žádná změna. 1 Torr = 133 Pa

# Projevy samoabsorpce



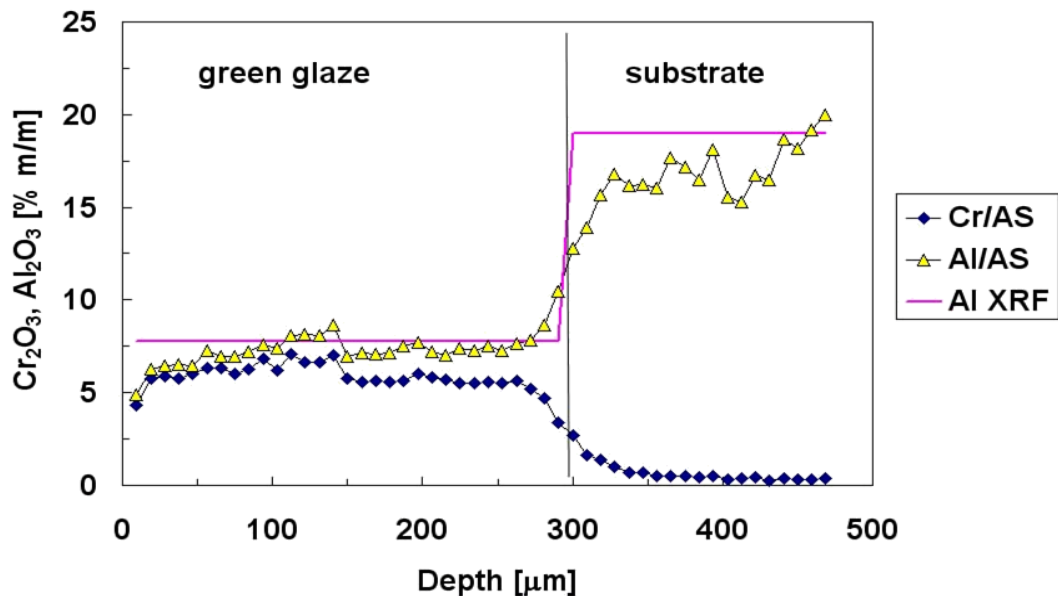
Někdy (stejné chování čar a homogenní rozmístění vnitřního srovnávacího prvku) pomůže vnitřní standardizace

# LIBS – příklad vnitřní standardizace na doprovodný akustický signál

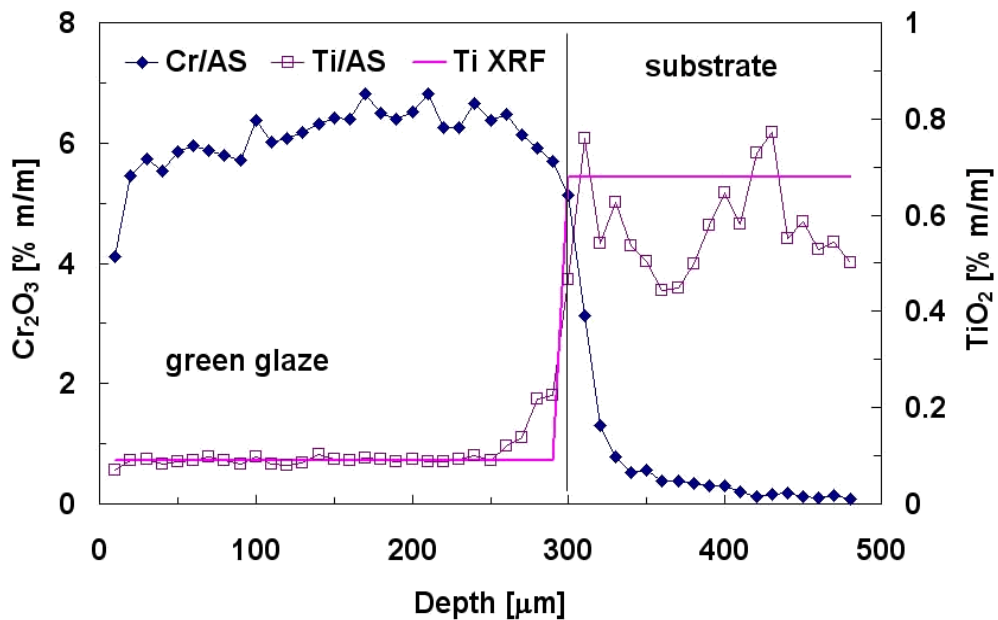


1064 nm

# Vnitřní standardizace na doprovodný akustický signál AS



Cr I 295.368, Al I 309.271 nm

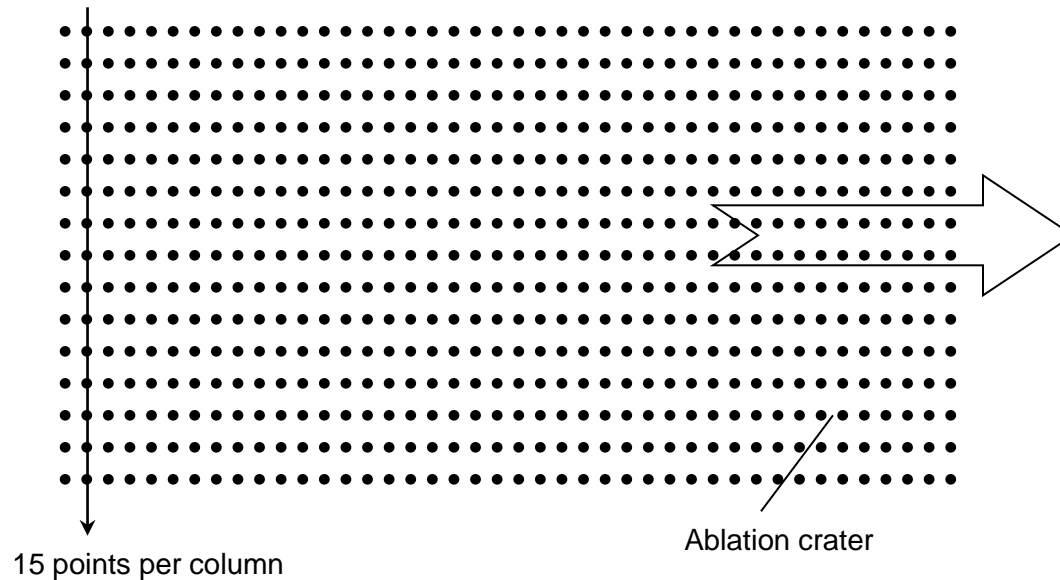


Cr I 336.805, Ti II 334.904 nm

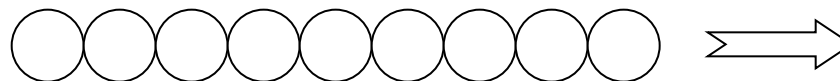
# Povrchová analýza - mapování: Diskrétní charakter LA – síť kráterů na povrchu

Laterální rozlišení omezeno velikostmi kráterů a hustotou pokrytí.

Example of ablation craters matrix – no overlap

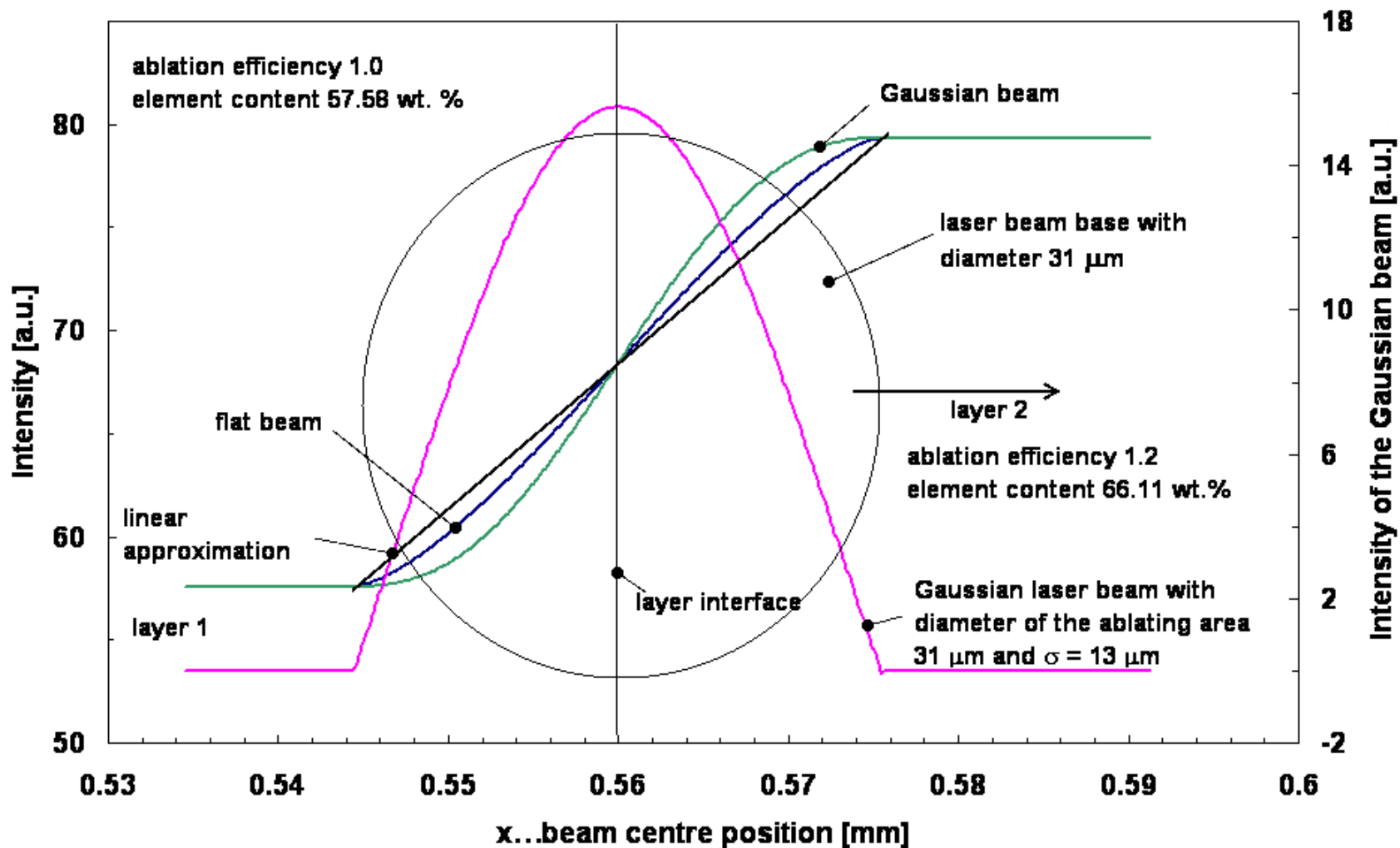


Výhodné umístění: vzdálenost kráterů = průměru kráterů



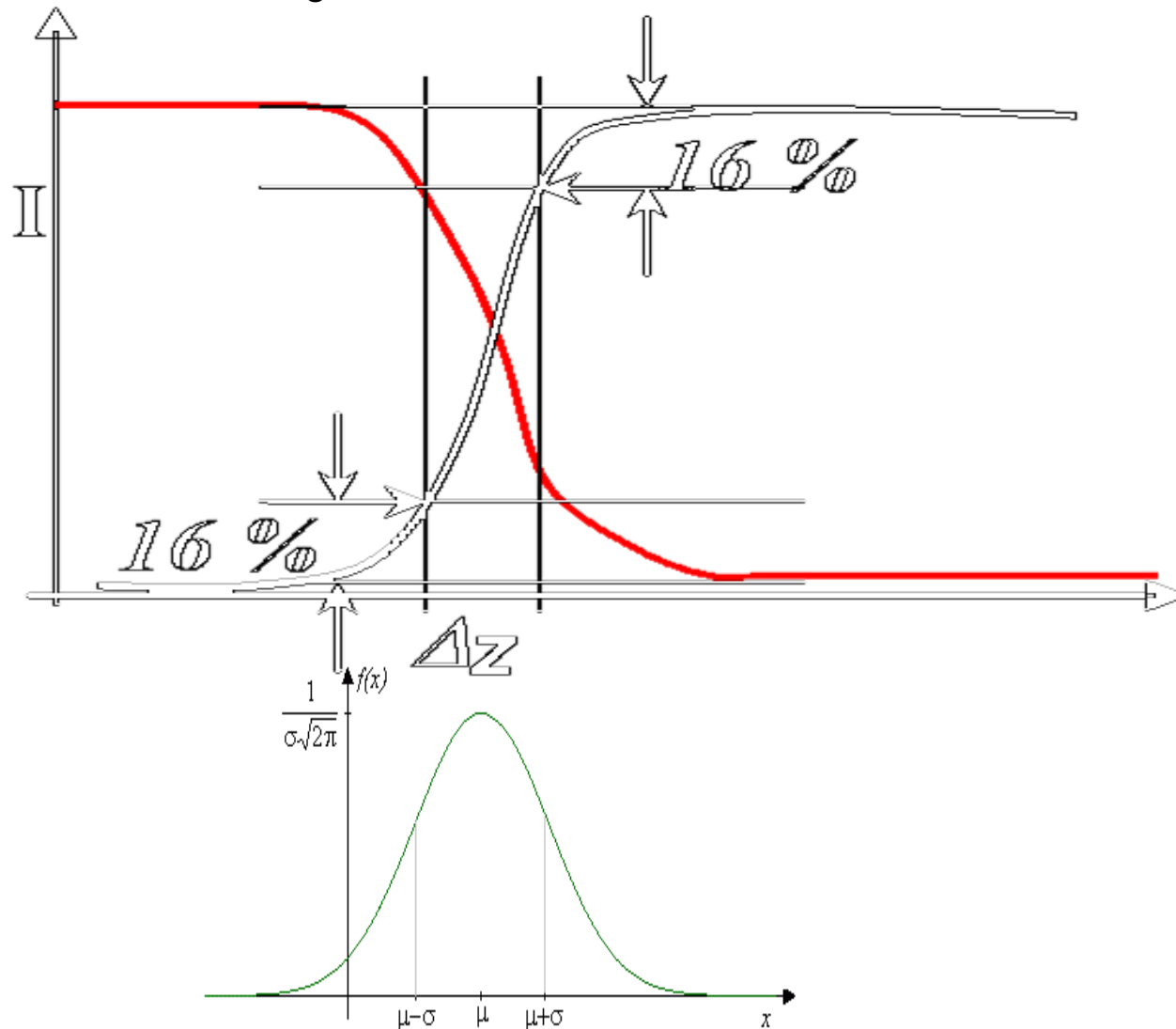


**Př. Porovnání laterálního rozlišení – přejezd ostrého rozhraní gaussovským a plochým laserovým paprskem**

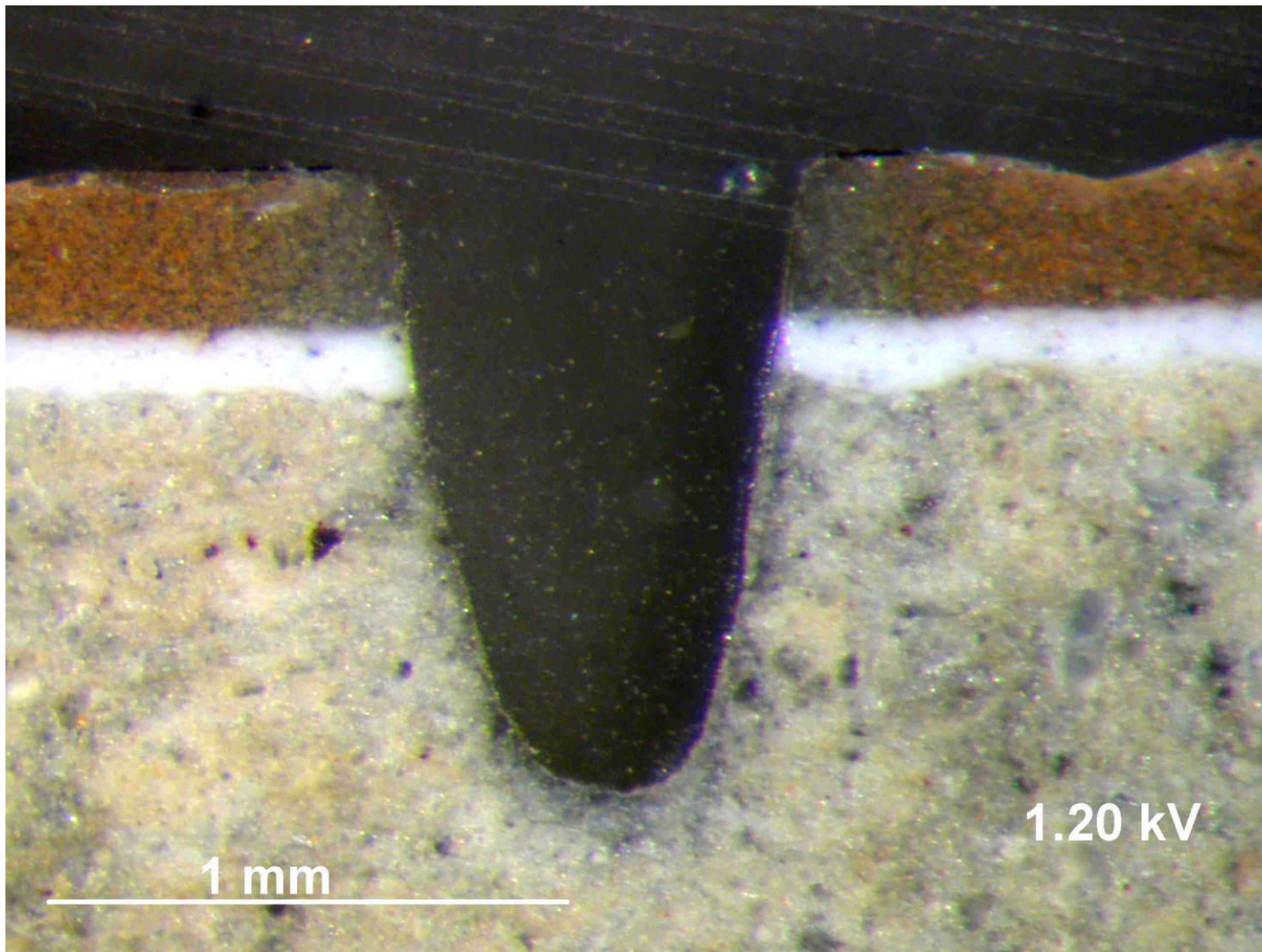


## Ablace do bodu: jedna z definic hloubkového rozlišení

Ostré rozhraní mezi 2 vrstvami: hloubkový interval vymezující změnu signálu z 16 na 84 % nebo 84 - 16 % maxima. resp.- z Gaussovy křivky a intervalu  $\pm$  sigma kolem hranice mezi vrstvami.

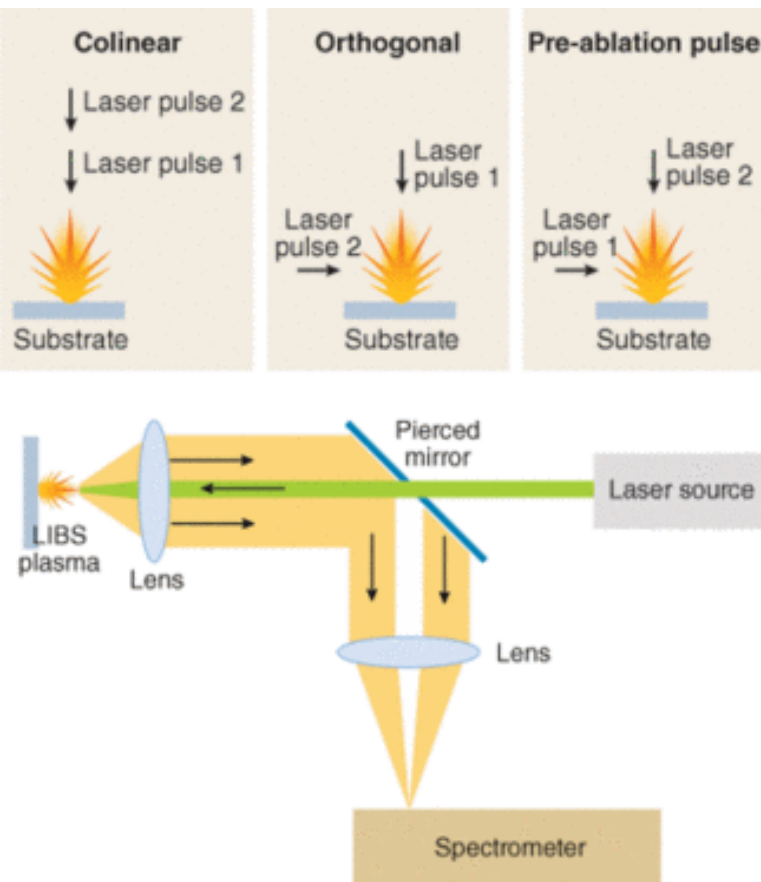


## Př. řezu ablačního kráteru v keramické dlaždici

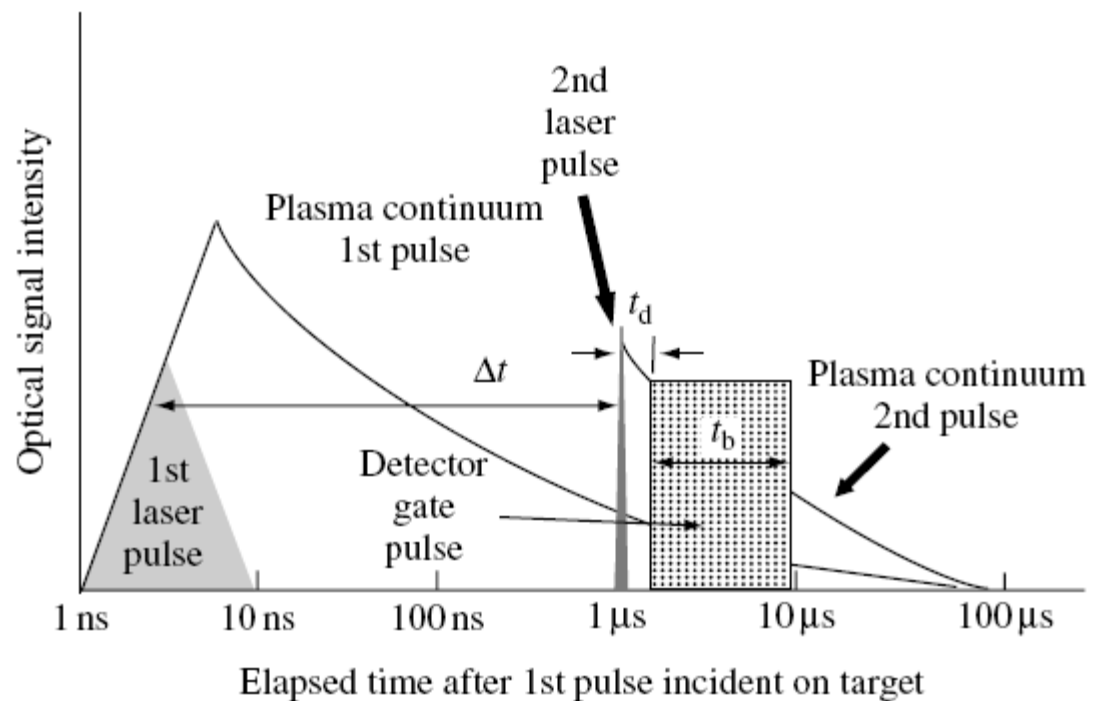


# Double-Pulse LIBS

## Prostorové uspořádání



1. pulz vytvoří nad vzorkem mikroplazma
2. pulz zasáhne a dobudí (reexcituje) mikroplazma vytvořené 1. pulzem



# Double-pulse LIBS

## Výhody

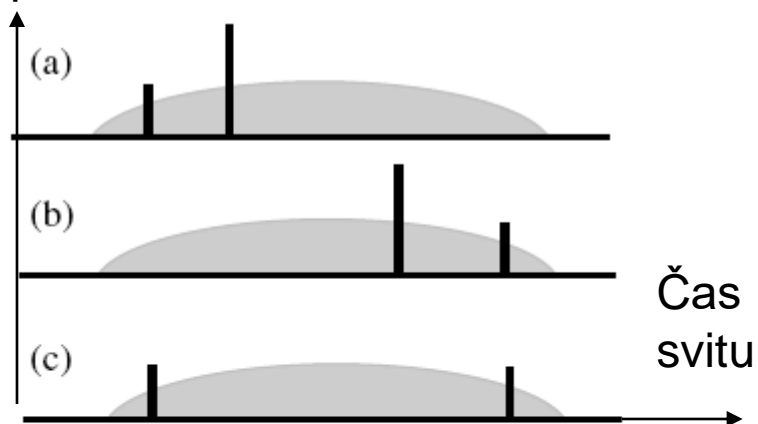
- Nárůst citlivosti o 1-2 řády, možnost 2 stejných (rezonanční DP-LIBS) nebo kombinace různých vlnových délek, nejlépe UV ablační, IR reexcitační
- Hloubkové profilování vrstev nebo povrchové mapování s lepším hloubkovým resp. laterálním rozlišením – malý kráter, ale dostatečný signál
- Mikromapování heterogenních vzorků s lepším rozlišením než single pulse LIBS
- Laditelné reexcitační lasery na selektivní excitaci atomů
- Kombinace s dalšími technikami jako fluorescence nebo Ramanova spektroskopie
- Použití fs laseru jako ablačního – velmi malé pravidelné krátery

## Nevýhody oproti single-pulse LIBS

Složitější a dražší instrumentace

## Double pulse s jedním laserem – využití doby svitu výbojky

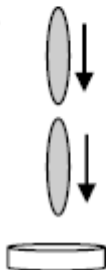
Energie pulzů



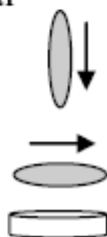
Netypicky dlouhé prodlevy  
mezi pulzy: 40 – 160  $\mu\text{s}$ ,  
vhodné pro souosé uspořádání  
– společná optika

Užití při podvodním průzkumu  
– pevné vzorky

Collinear



Orthogonal

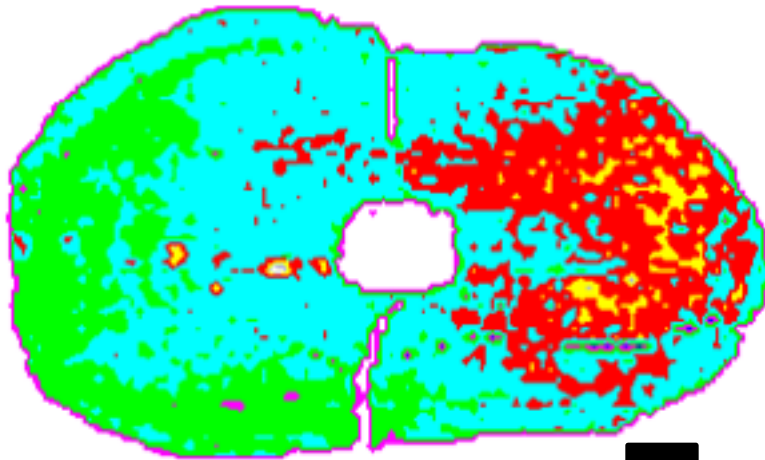
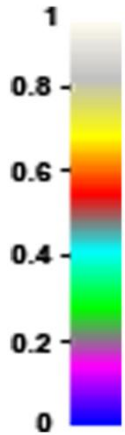


# Single Pulse vs Double Pulse LIBS

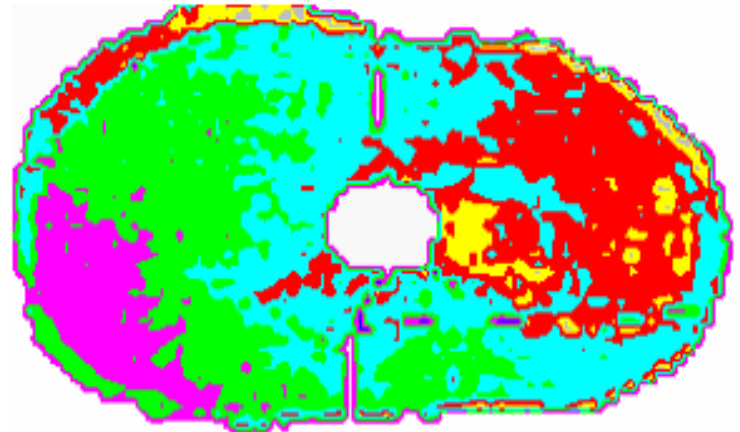
Ca

SP LIBS

DP LIBS



2 mm



Větší citlivost při  
lepším povrchovém  
rozlišení

# Spektroskopické měření tvrdosti

Využití poměru  $I_{\text{ion}}/I_{\text{atom}}$

Předpoklad: větší povrchová tvrdost znamená pružnější odraz rázové vlny zpět do mikroplazmatu – více energie na jeho zahřátí, a tím i ionizaci, proto intenzity iontových čar vzrostou na úkor čar atomových

$I_{\text{ion}}/I_{\text{atom}}$  (tvrdší povrch) >  $I_{\text{ion}}/I_{\text{atom}}$  (měkčí povrch)

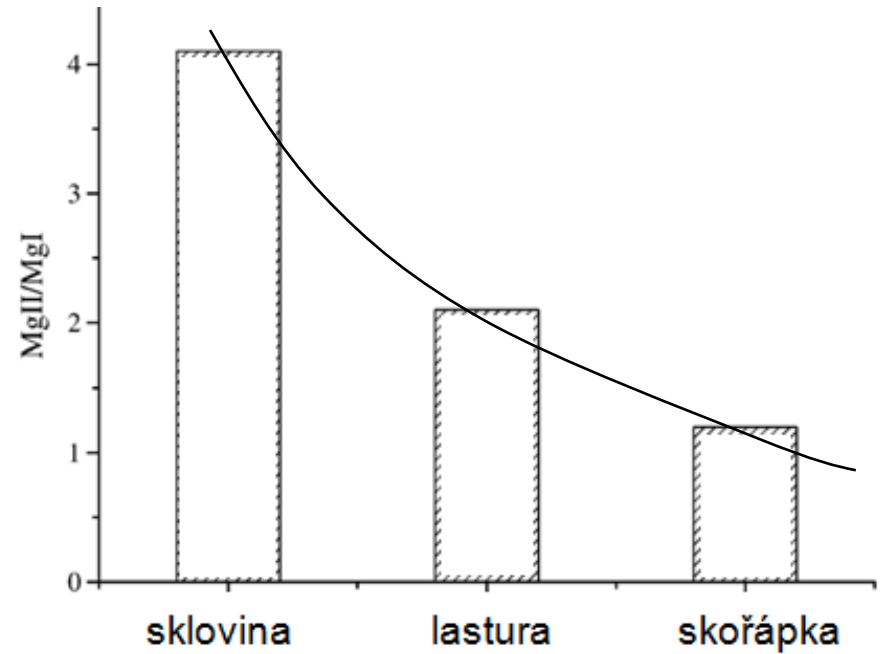
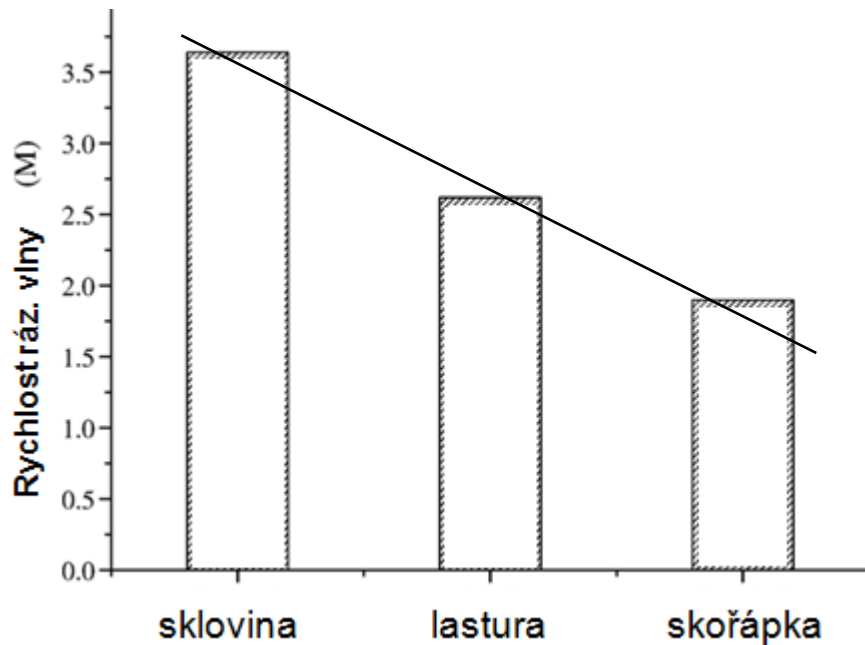
Platnost uvnitř určité skupiny vzorků s podobnými matricemi, např.: zuby, kosti, vápenec, omítky, betony

Obecně neplatí mezi různými skupinami vzorků, např. vápenec, křemen, zuby, kovy

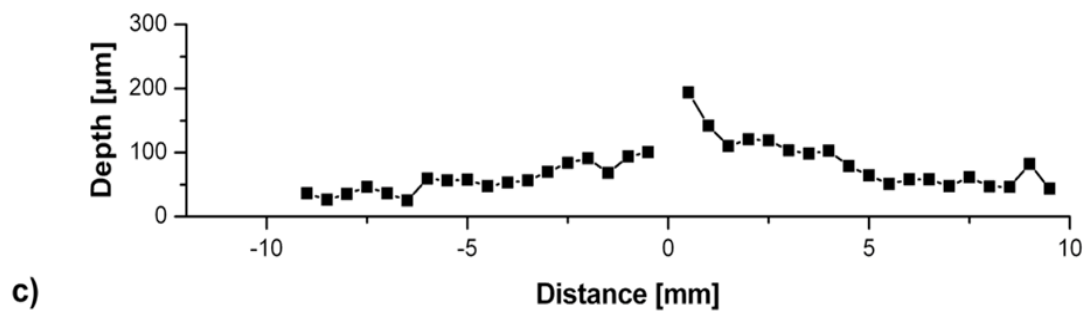
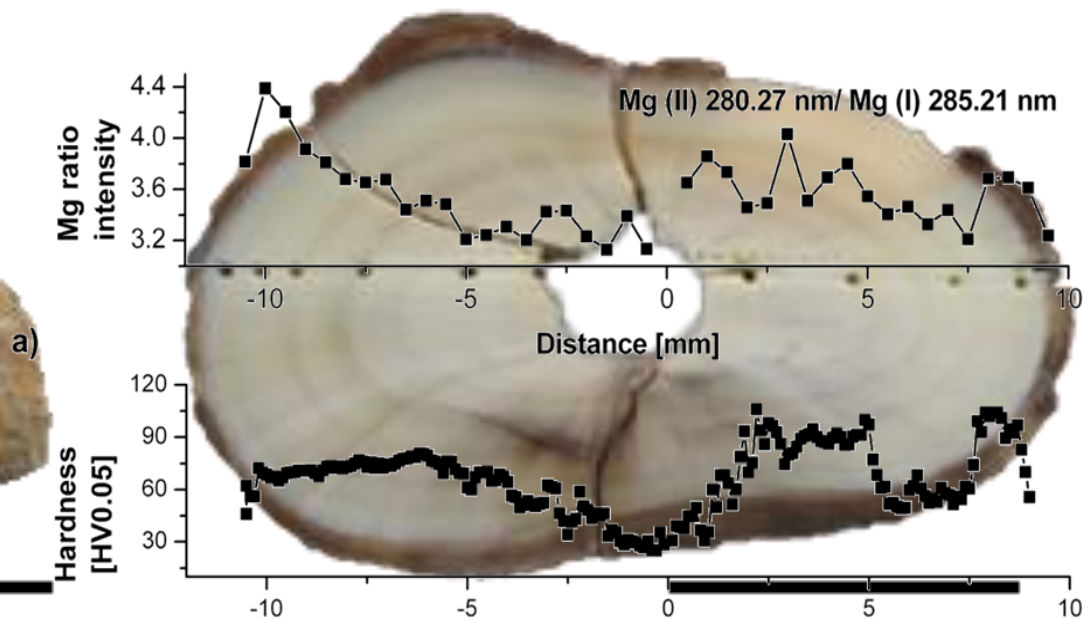


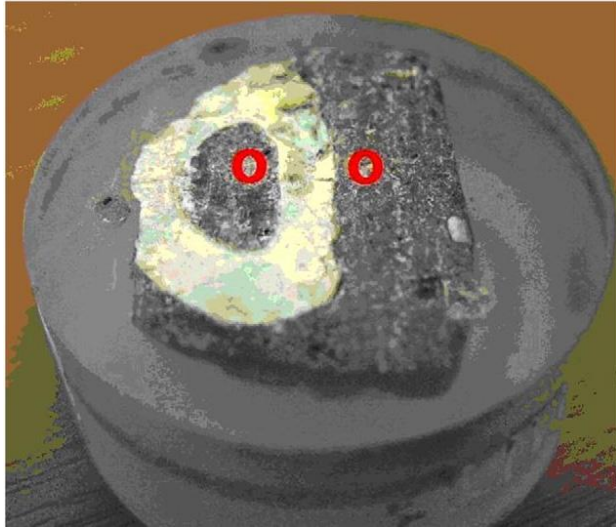
Model závislostí: 1)  $T$  vs tvrdost, 2)  $I_{\text{ion}}/I_{\text{atom}}$  vs tvrdost, 3) rychlost rázové vlny vs tvrdost

1) a 2) prezentovány experimentální *lineární* závislosti – neplyne z teorie (Sahova rovnice:  $n_e$  může růst s  $T$ )



# Př. aplikace LIBS: Měření relativní tvrdosti z poměru intenzit iontové a atomové čáry



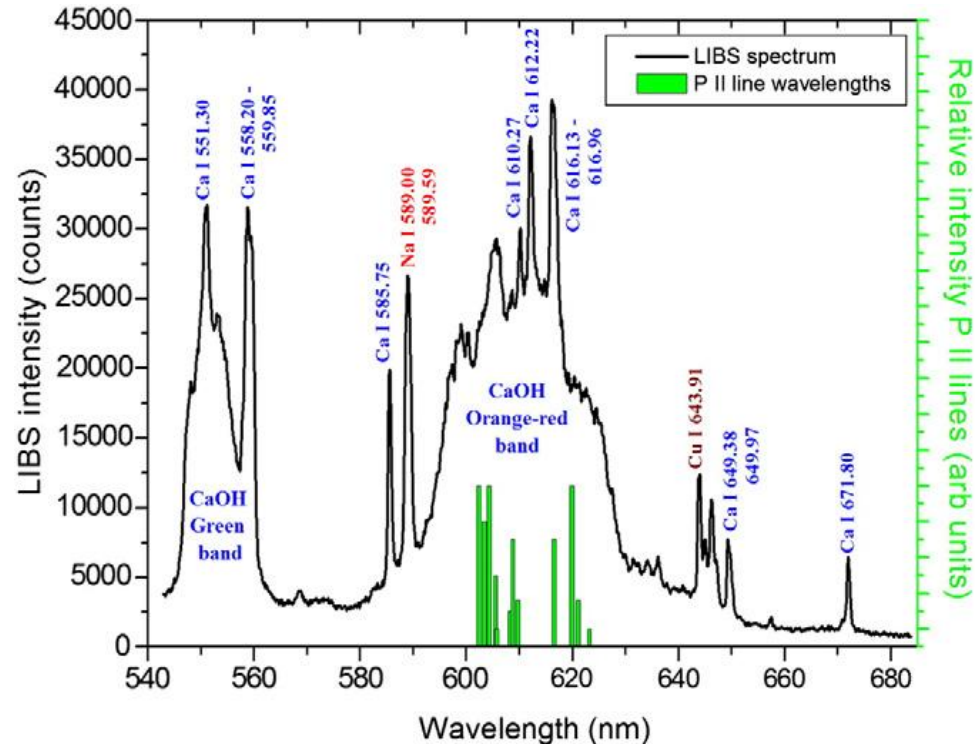
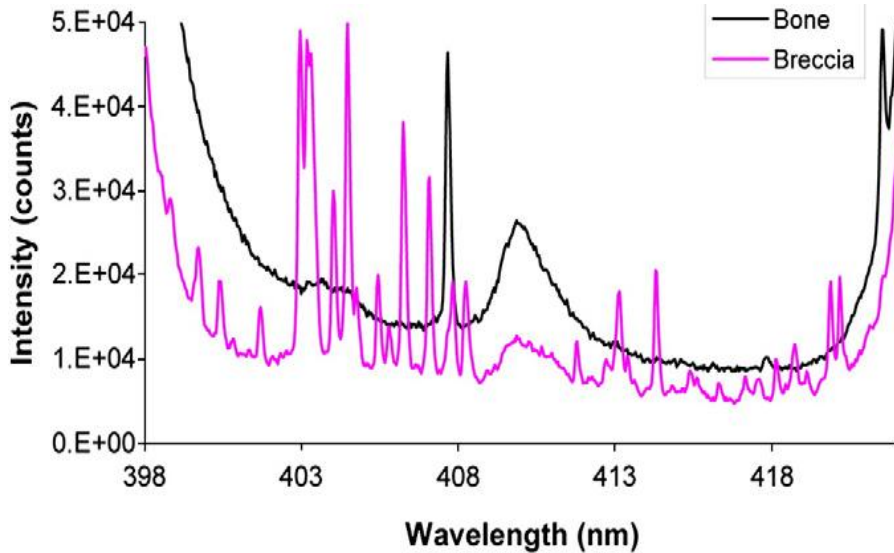


## LIBS fosilních kostí a zubů

– rozlišení mezi zachovalou a zkamenělou tkání

*Malapa, Jižní Afrika*

Dlouhá prodleva pulz – detektor 25  $\mu$ s –  
molekulové pásy přezáří čáry P



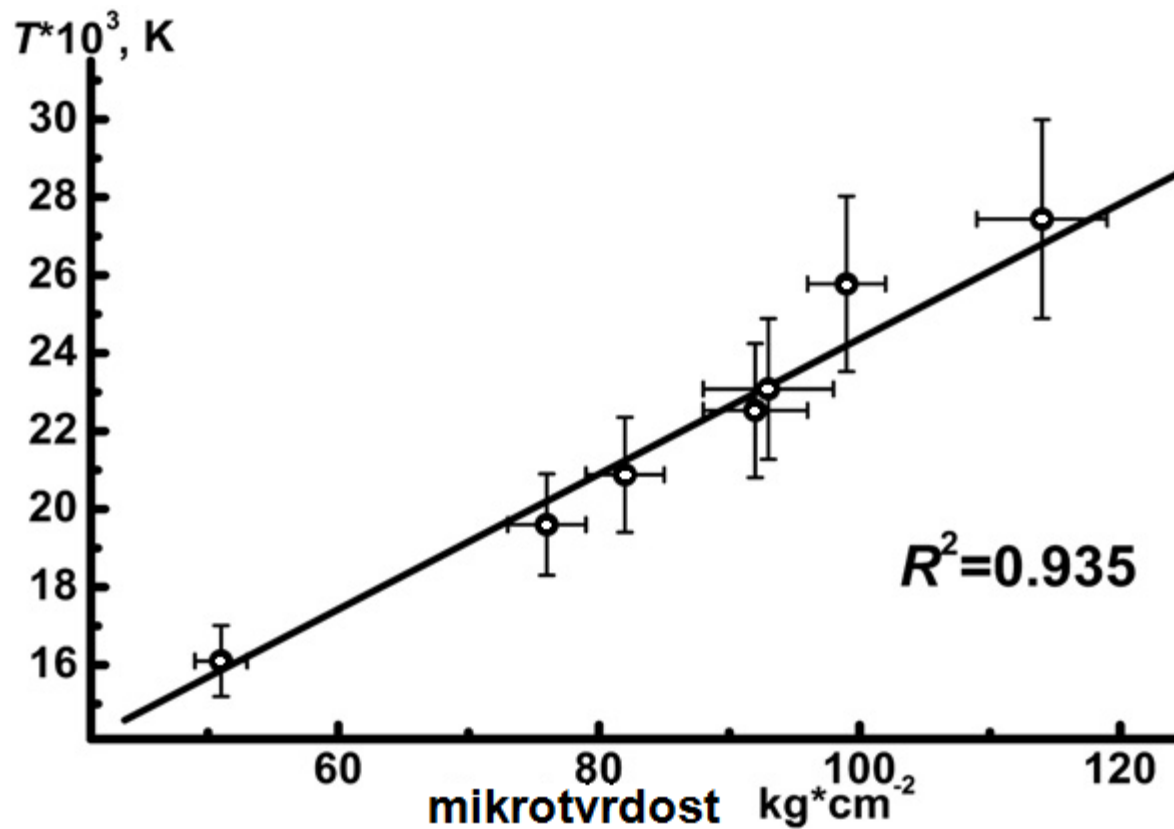
Byla publikována:

Rostoucí závislost tvrdosti na

-rychlosti odražené rázové vlny

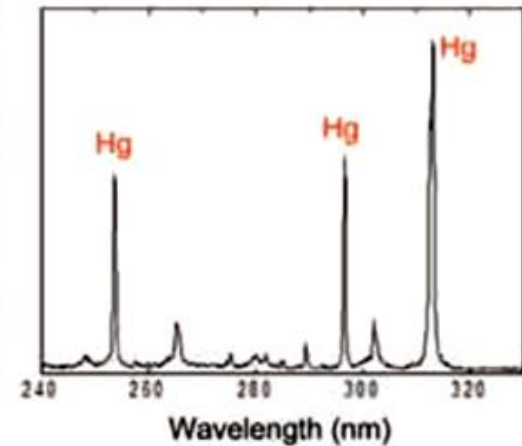
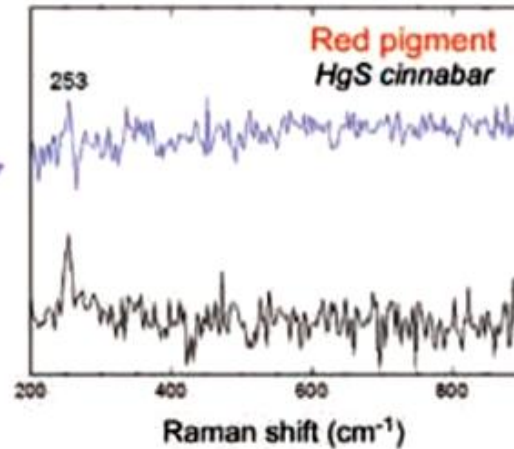
-excitační teplotě mikroplazmatu

Př.: Al-Cu-Li slitina



## Př. Identifikace pigmentu – laser 532 nm

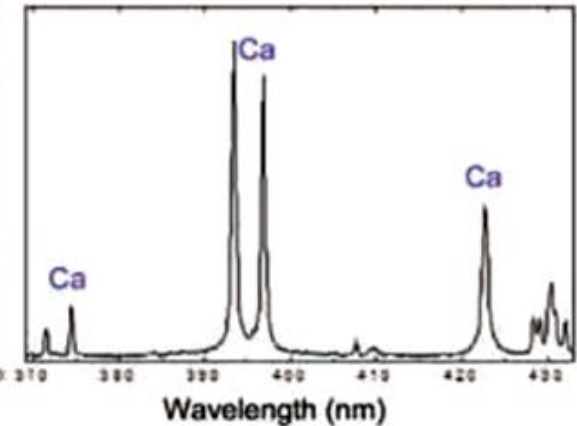
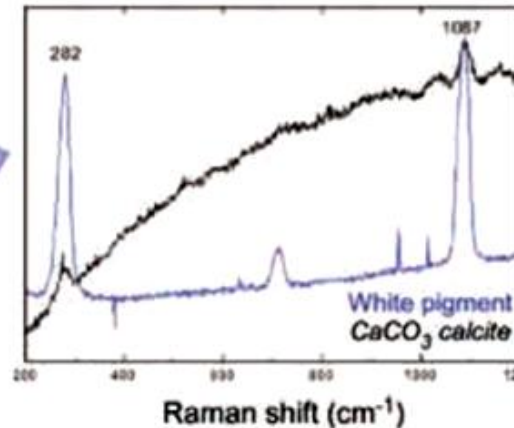
*Evangelismos (1800 AD)*



**Raman**

**LIBS**

*Minoan pottery (ca. 1800 BC)*



D.W. Hahn, N. Omenetto, LIBS review, Part II, Appl. Spectrosc. 66, 347-419, 2012.

FIG. 10. Complementary use of LIBS and Raman in the identification of pigments in art works. [Reproduced courtesy of Anastasia Giakoumaki and Demetrios Anglos (IESL-FORTH and University of Crete, Heraklion, Crete, Greece).]

## 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

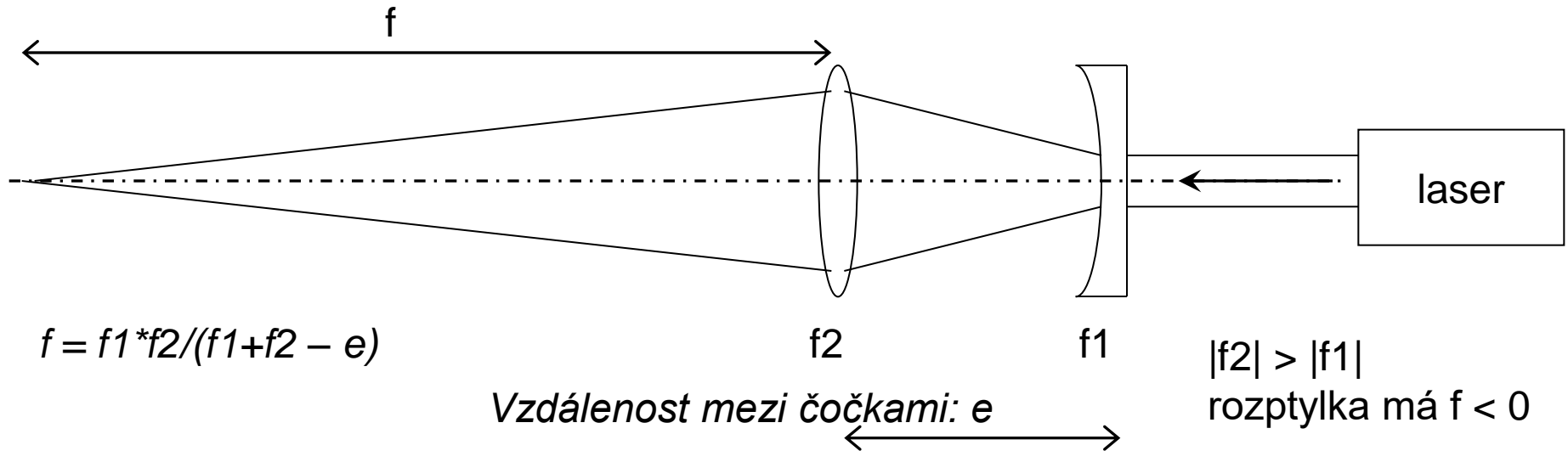
Nevýhody – výkonnější laser, obtížné zaostřování paprsku a zaměřování

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



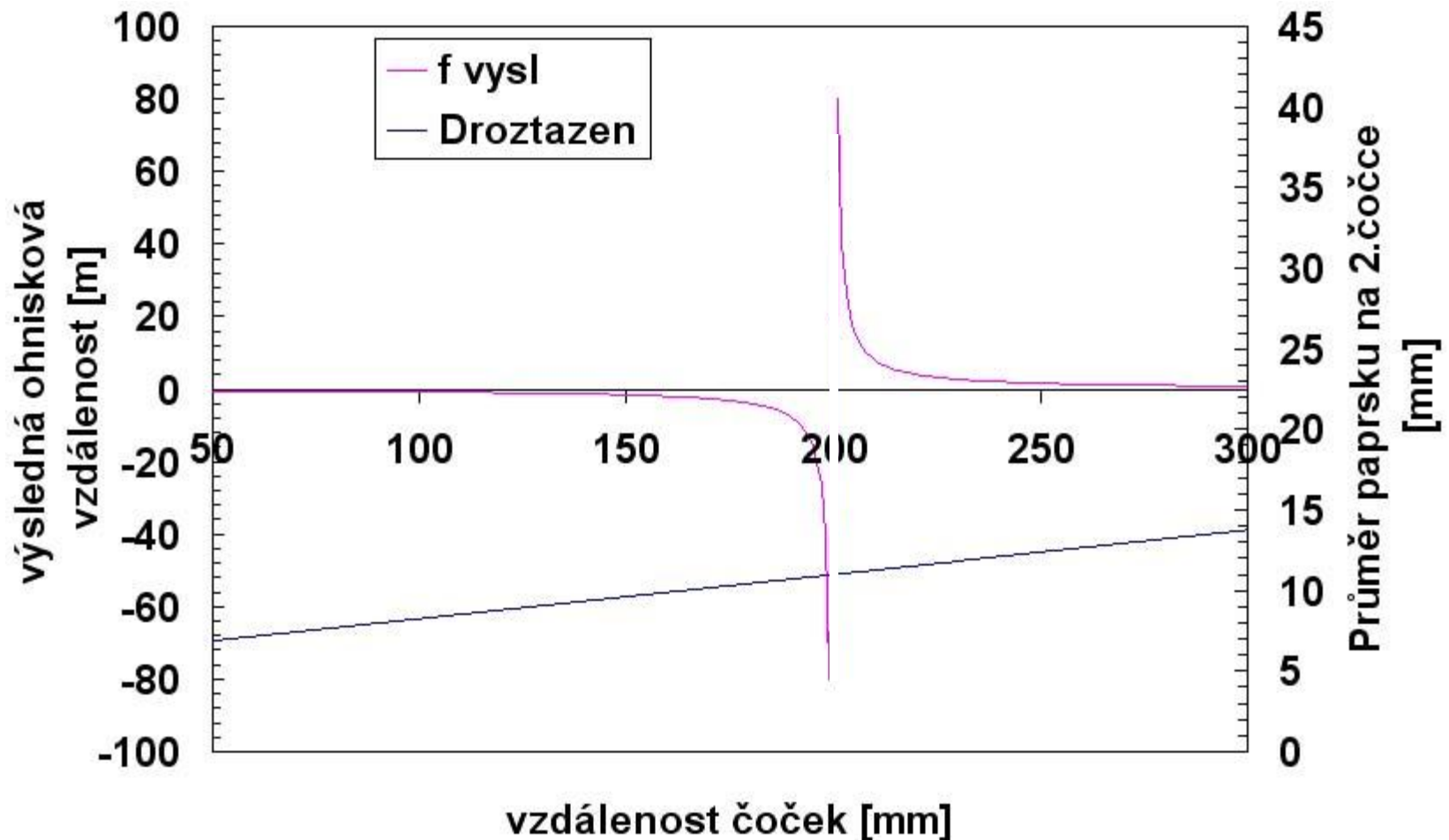
$$f = f1 * f2 / (f1 + f2 - e)$$

Vzdálenost mezi čočkami:  $e$

$|f2| > |f1|$   
rozptylka má  $f < 0$

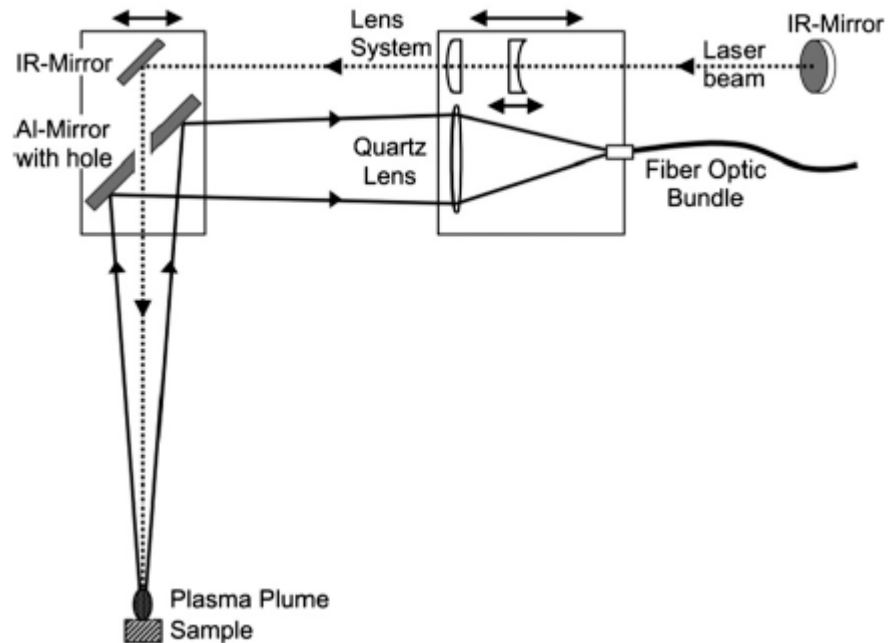
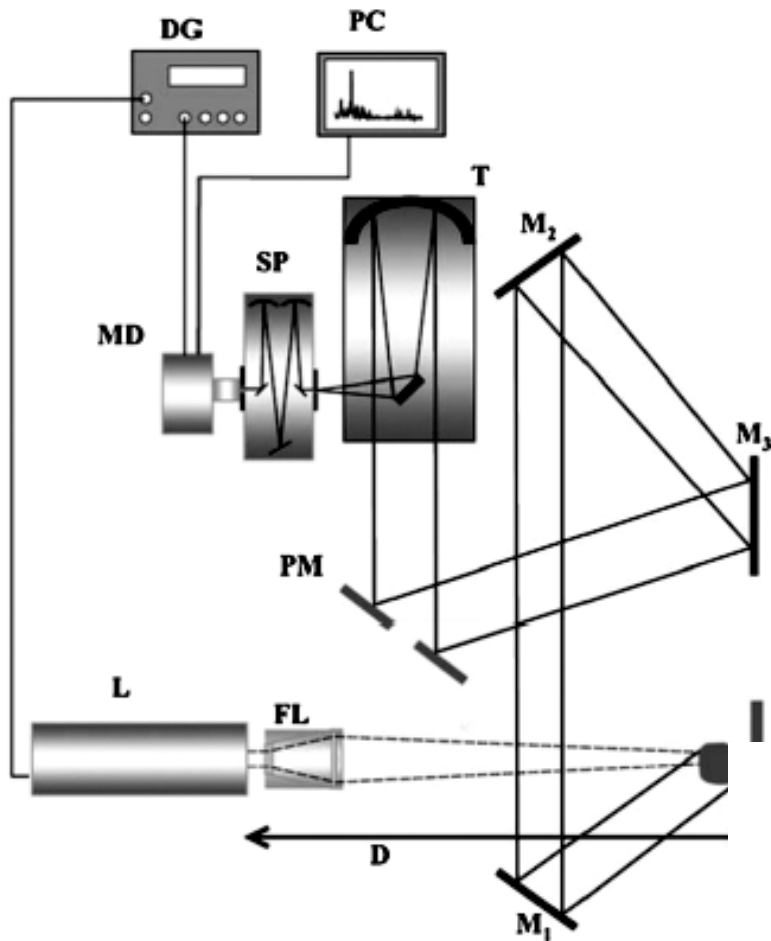
**Aby to fungovalo jako spojka:  $e < f1 + f2$  - Keplerův,  $e > f1 + f2$  - Galileův**

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

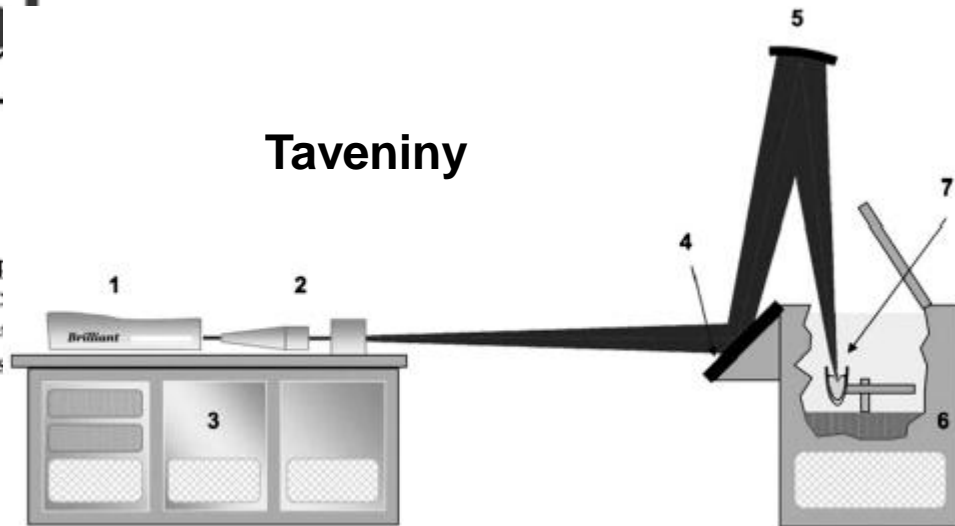
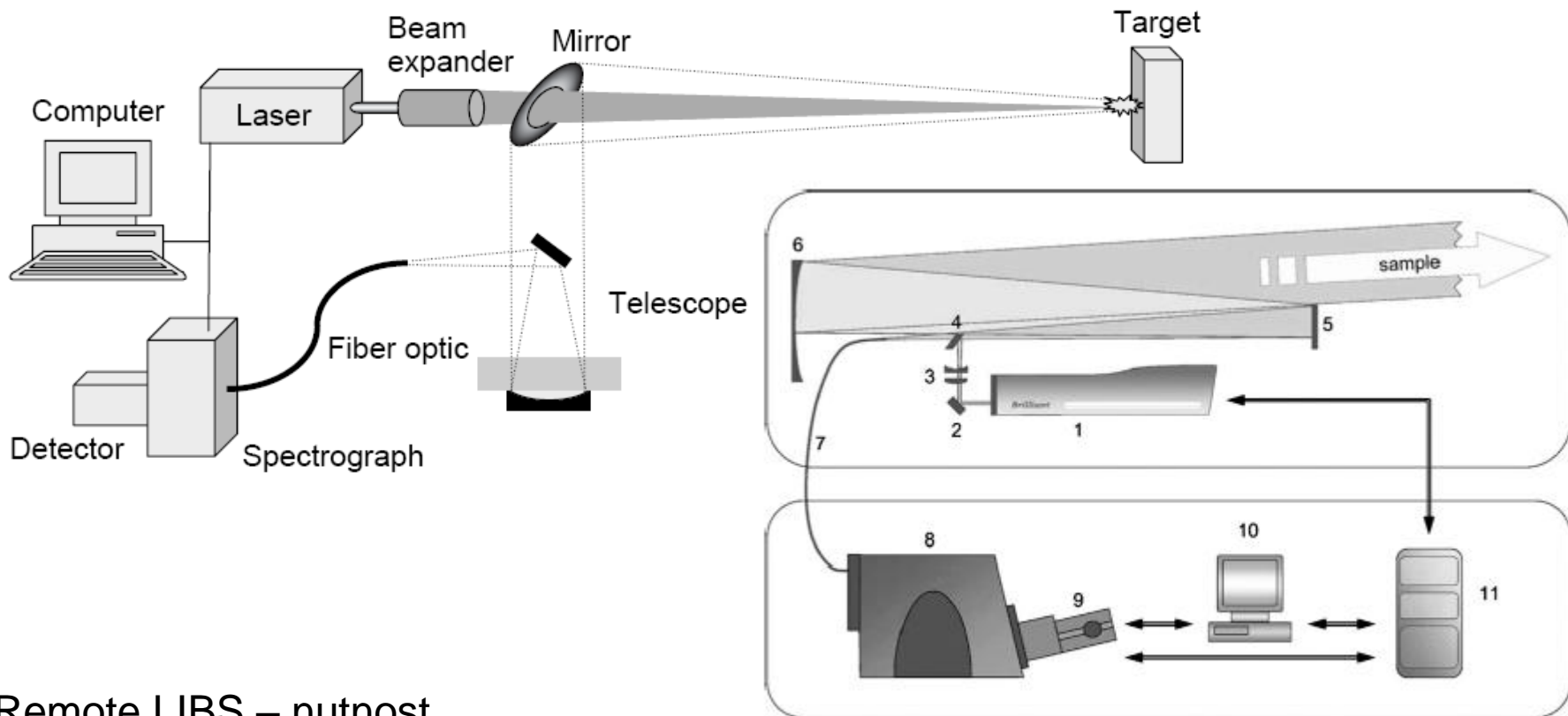


Fig. 1. Experimental setup used for remote monitoring of high-temper samples by LIBS. L laser, FL focusing lenses, M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub>, M<sub>3</sub> flat mirror pierced mirror, T telescope, SP spectrograph, MD multi-channel detector, digital delay/pulse generator, PC personal computer. With kind permission Springer Science and Business Media.



## Zrcadlové uspořádání na dálkovou detekci – obvykle z Newtonova dalekohledu



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

# Př. Uspořádání remote LIBS: 6-10 m, průměr kráterů asi 1 mm



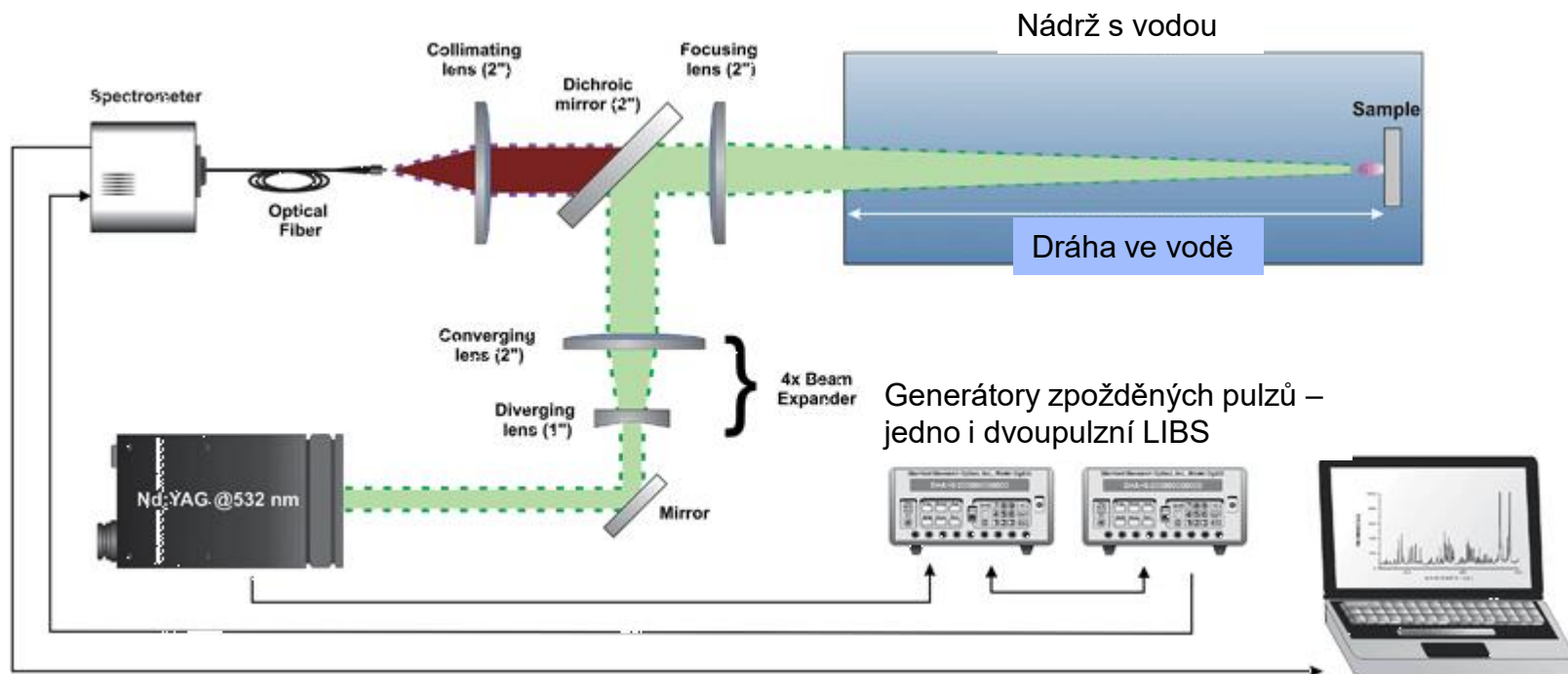
(VUT-FSI, Ústav fyzikálního inženýrství: J. Kaiser, J. Novotný, A. Hrdlička, R. Malina, D. Prochazka)

Mobilní zařízení – dálková LIBS na 20 m: Newtonův dalekohled – detekce, čočková soustava – zaostřování paprsku laseru (diodami čerpaný Nd: YAG 1064 nebo 532 nm)



## LIBS ve vodě

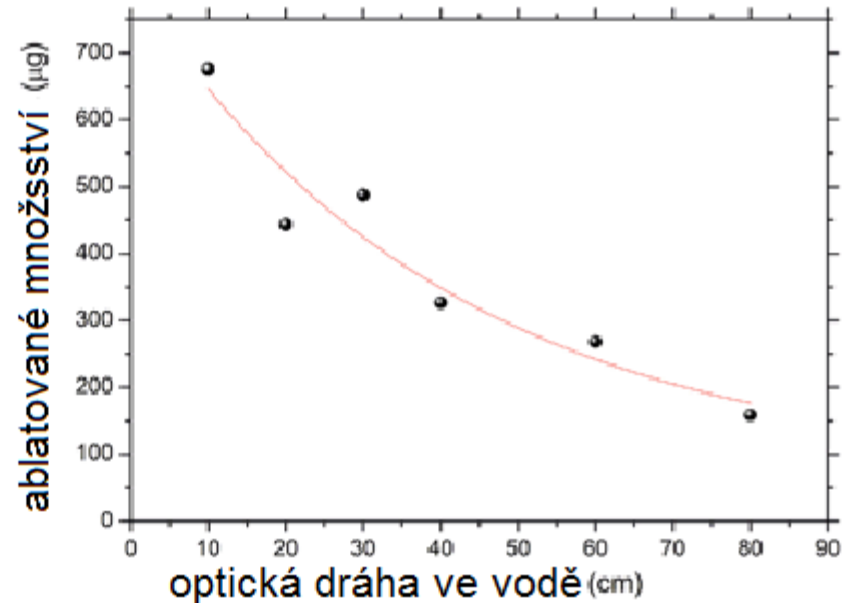
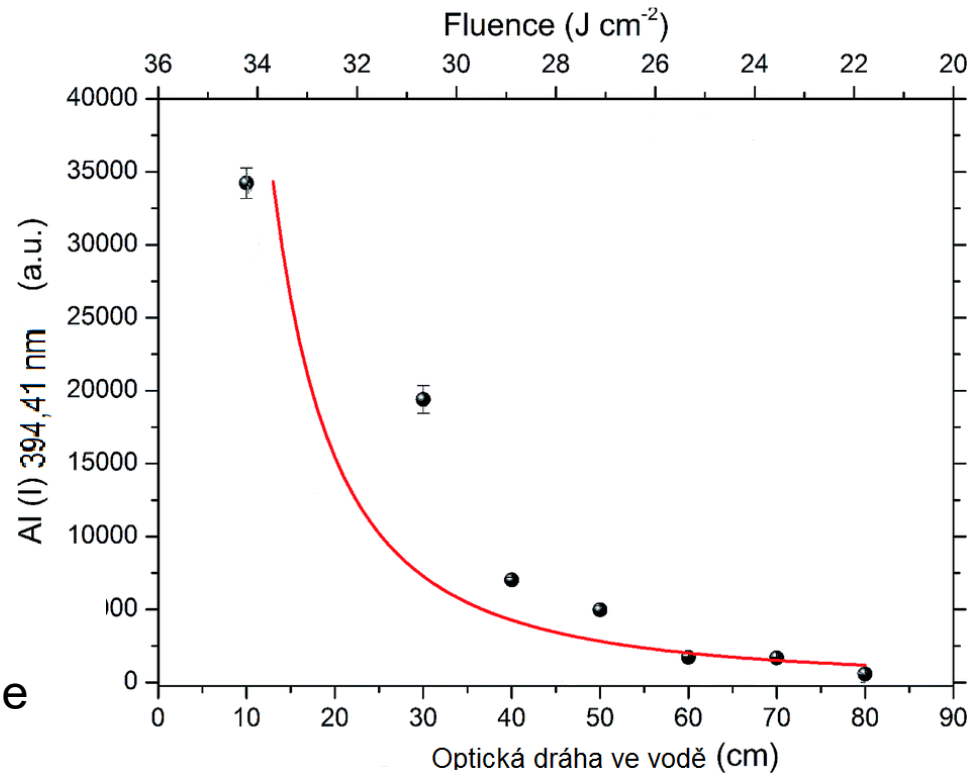
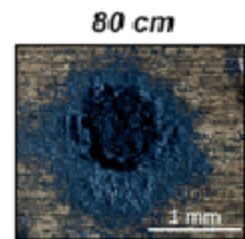
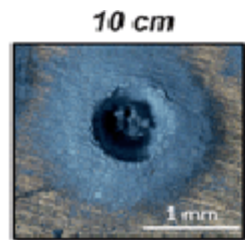
Vyžaduje krátkou vzdálenost (sondu) laserového paprsku od vzorku, je třeba sonda, nevhodné pro dálkovou bezkontaktní analýzu



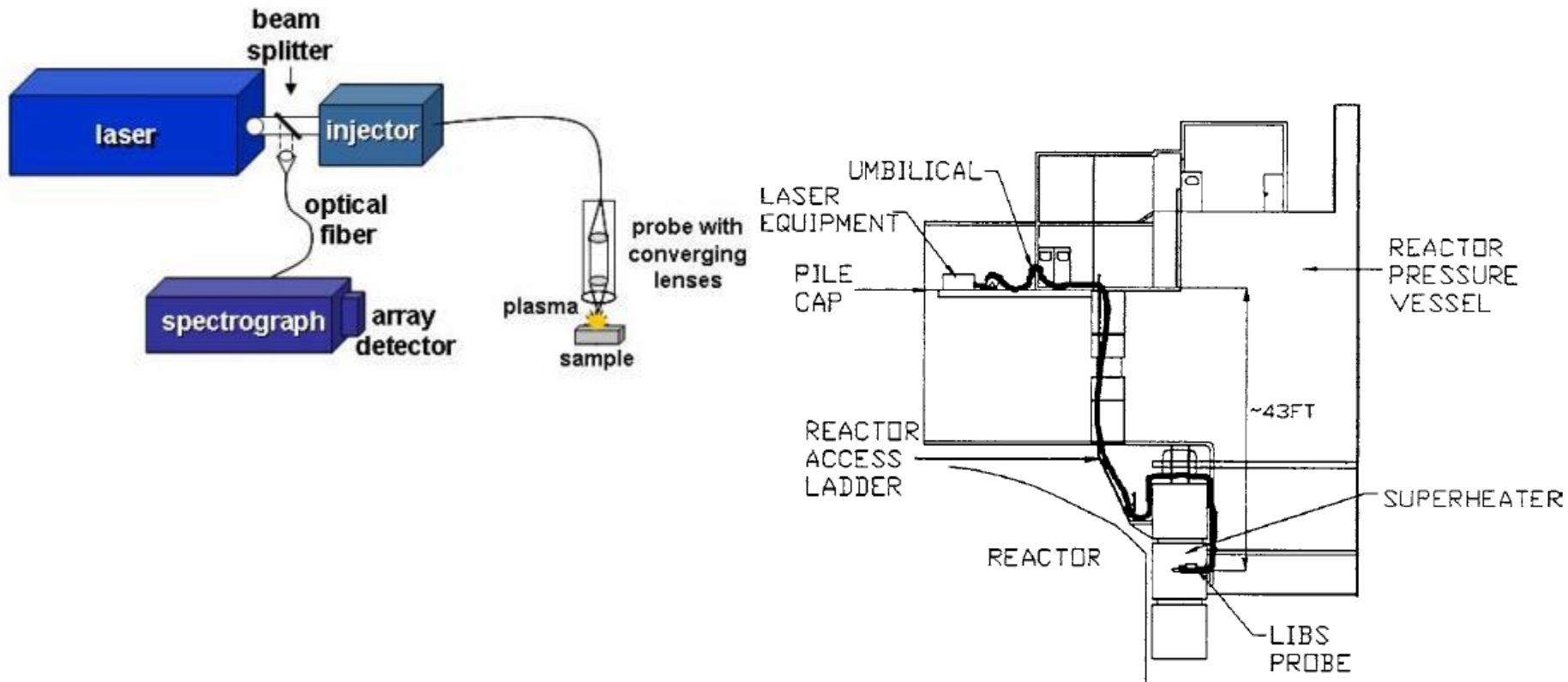
F. J. Fortes , S. Guirado , A. Metzinger and J. J. Laserna, *J. Anal. At. Spectrom.*, **30**, 1050-1056, 2015.

Útlum a defokuzace paprsku i mikroplazmatu ve vodě (absorpce a rozptyl ve vodě, velký index lomu), vysoký tlak v hloubce

Vzhled a hloubka kráteru - ablatované množství klesá se vzdáleností terče ve vodě



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



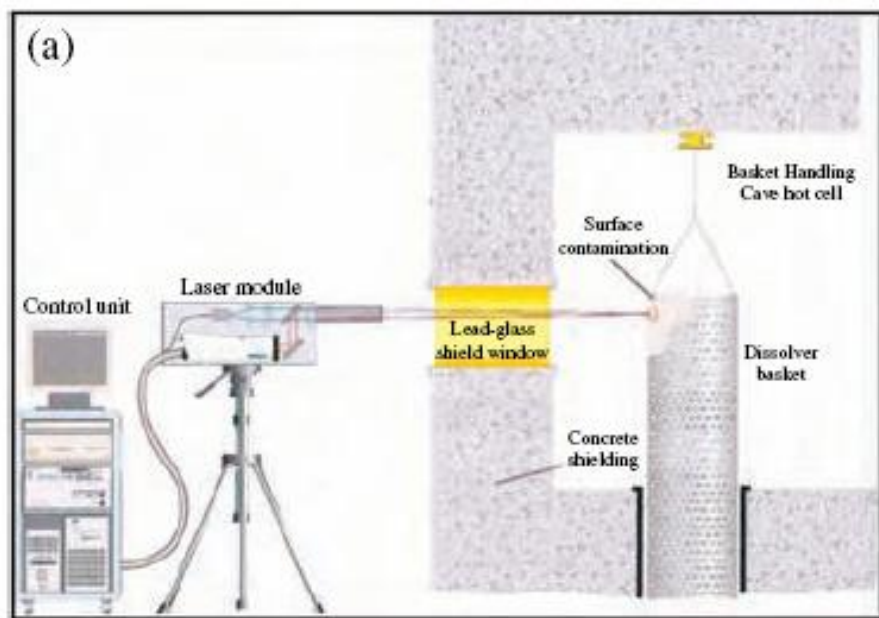
# Přenosná zařízení (portable LIBS) do terénu



Model 0117



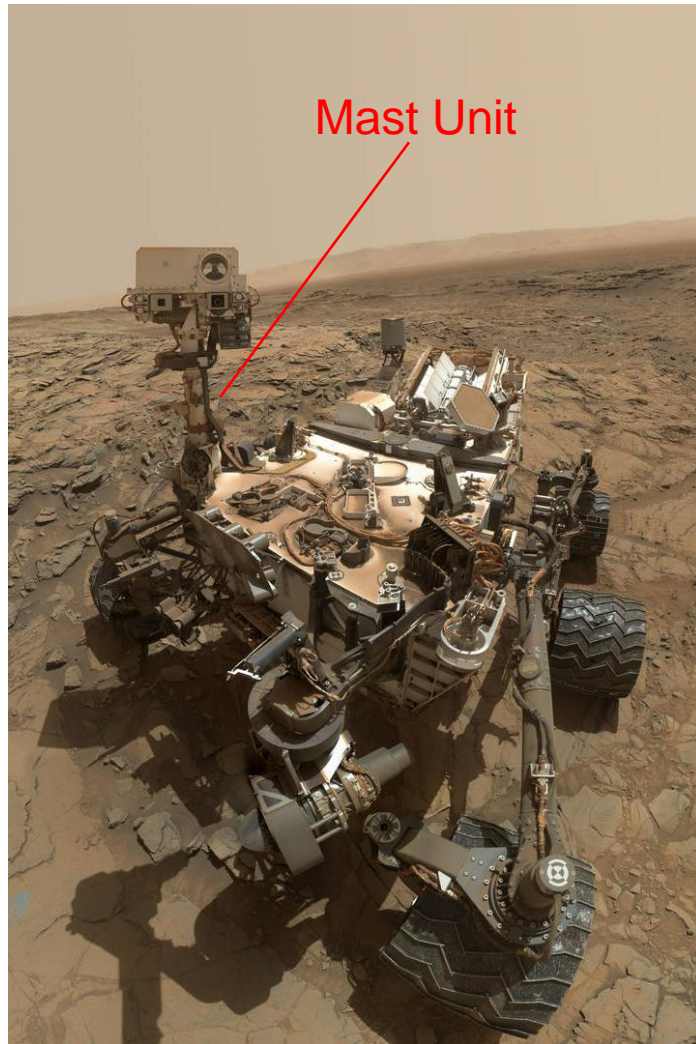
## Dálková analýza v nebezpečném prostředí – výbušniny, vnitřek reaktoru



**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)



# ChemCam – Mars rover Curiosity 2012



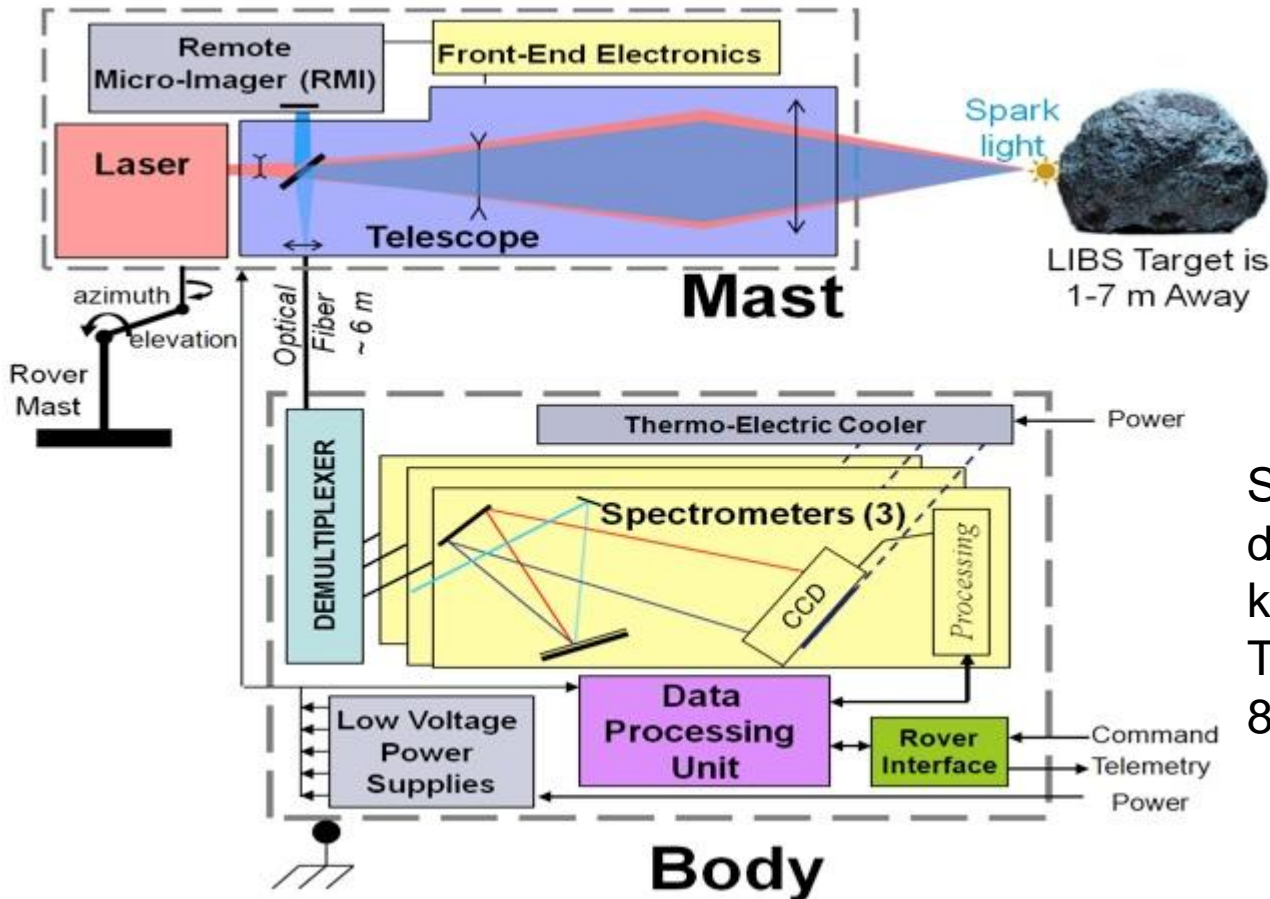
- Pulzní (Q-switch) Nd:KGW (Nd:KGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) laser, 1067 nm, gaussovský profil paprsku, 1-10 Hz,
- 1 GW/cm<sup>2</sup>, kráter 0,3 – 0,6 mm, ~14 mJ pulzy, 5 ns.
  - Kvantitativní stanovení: Na, Mg, Al, Si, Ca, K, Ti, Mn, Fe, H, C, O, Li, Sr, Ba. Na Zemi také zkoušeno: S, N, P, Be, Ni, Zr, Zn, Cu, Rb, Cs.
  - 50-75 pulzů a 10% (ne)správnost a (ne)přesnost pro majoritní prvky na 7 m.

Sada kalibračních terčů



[http://www.nasa.gov/mission\\_pages/](http://www.nasa.gov/mission_pages/)

# ChemCam – Mars rover Curiosity 2012



Sběr záření 110 mm dalekohledem na opt. kabel.  
Trojitý spektrometr 240 - 850 nm,