

# Spektroskopické metody prvkové analýzy

## Výběr z metod:

Indukčně vázané plazma s optickou emisní nebo hmotnostně spektrometrickou detekcí – Inductively Coupled Plasma Optical Emission or Mass Spec (ICP-OES nebo MS)

-zavádění vzorků do plazmatu: 1) zmlžování roztoků, 2) laserová ablace

Spektroskopie laserem buzeného mikroplazmatu – Laser-induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)

# Využití metod optické emisní nebo absorpční a hmotnostní spektrometrie pro stanovení obsahů prvků ve vzorcích všech skupenství

Předpoklad: intenzita měřené veličiny  $I$  se zvětšuje s rostoucím obsahem daného prvku ve vzorku, nejlépe přímou úměrou – lineárně:

$$I = kc + q$$

$k$ ...směrnice přímky,  $q$ ...úsek přímky,  $c$ ...koncentrace (kapaliny, plyny) nebo obsah (pevné vzorky) prvku ve vzorku

Tento vztah se nazývá **kalibrační závislost**, speciálně kalibrační přímka. Je nutné ji proměřit pomocí sady několika ( $n$ ) kalibračních standardů o známých koncentracích:  $[I_1, c_1], \dots [I_n, c_n]$ , obvykle před každou analýzou sekvence vzorků, protože metody OES, AAS, MS nejsou absolutní, ale relativní – porovnává se intenzita s koncentrací.

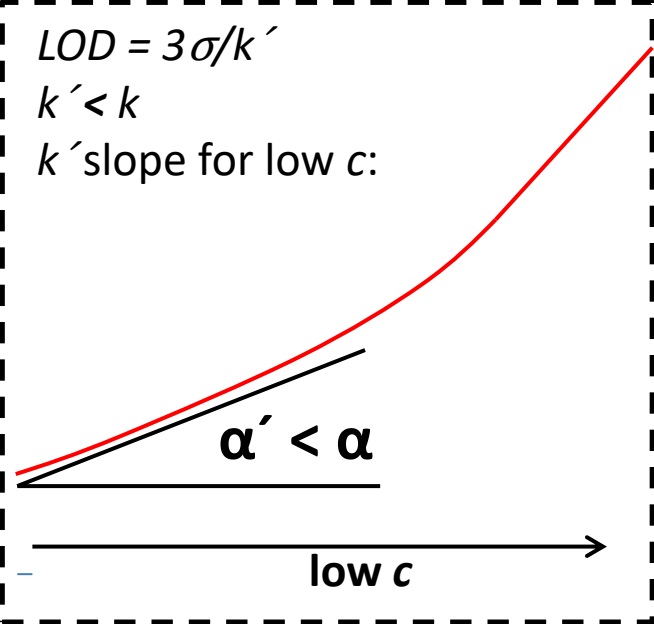
Lineární regresí experimentálních bodů kalibrační přímky získáme její rovnici ( $k, q$ ) – z ní pak vypočteme  $c$  pro změřenou intenzitu a prvek daného vzorku.

**Calibration dependence** – relation between measured signal  $y$  and analyte concentration  $c$

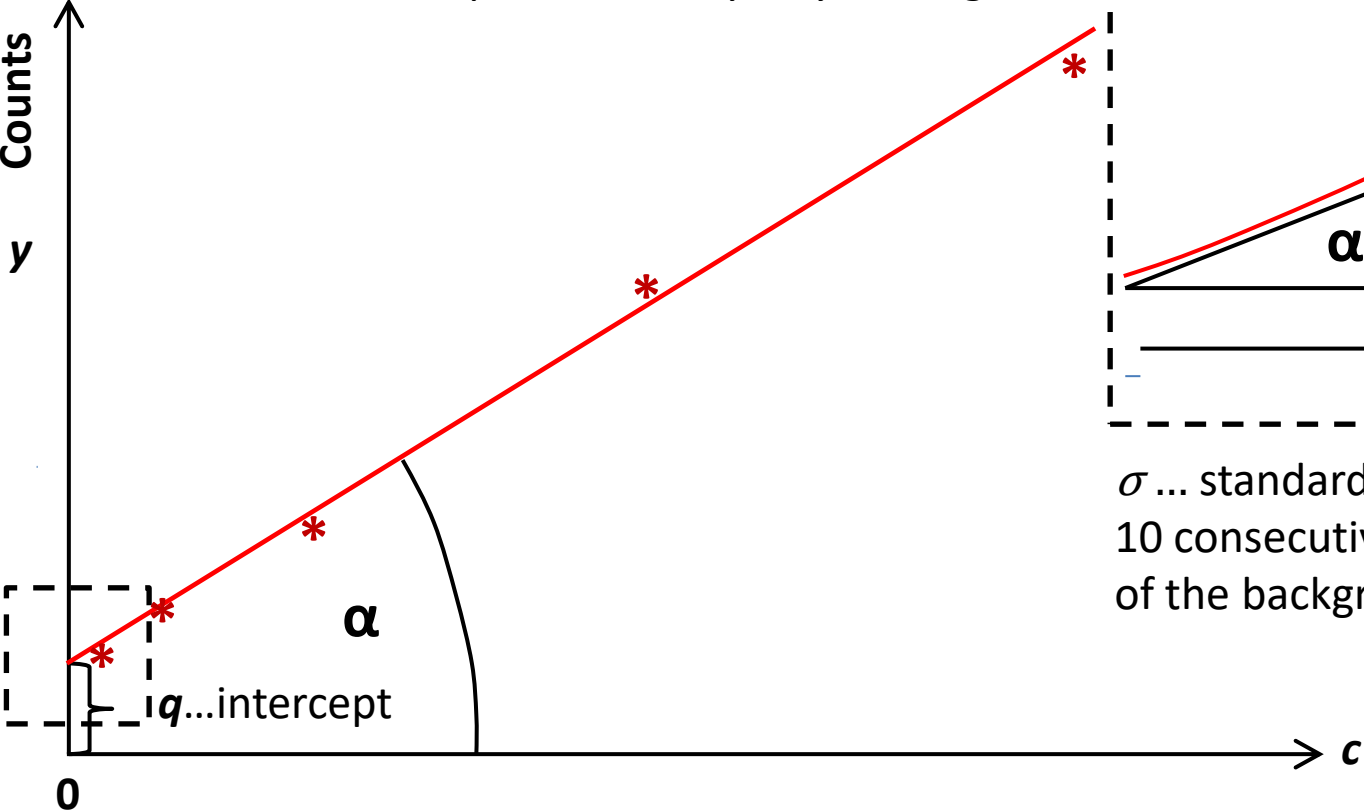
A set of calibration standards \* = samples of known analyte concentration

$$y = kc + q \Rightarrow c = (y - q) / k$$

$k$ ...slope...sensitivity =  $\Delta y / \Delta c = \tan \alpha$



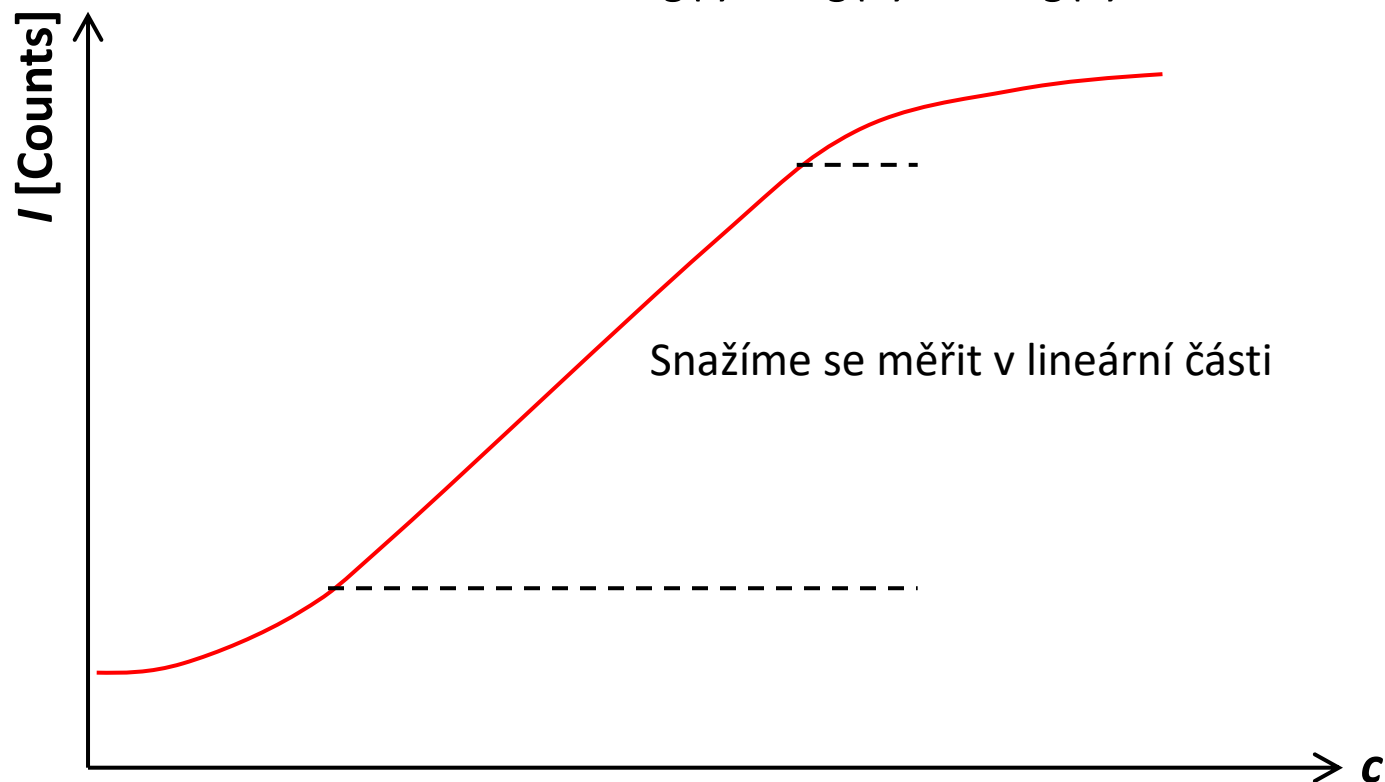
$\sigma$  ... standard deviation from 10 consecutive measurements of the background signal



## Obecný tvar kalibrační závislosti: Scheibe-Lomakin

$$I = kc^b \quad b \neq 1 \text{ pro nízké nebo vysoké } c$$

$$\text{Linearizace: } \log(I) = \log(k) + b \cdot \log(c)$$



# Rozsah kalibračních závislostí

Závisí na spektroskopické metodě, ale obecně

- zdola, kromě nejmenšího počtu atomů, které ještě poskytnou měřitelný signál, je to šum pozadí, nikoliv sama intenzita pozadí
- shora samoabsorpce, nasycení detektoru

## Interference

**Spektrální interference** – překryvy emisních čar nebo čar iontů o stejném či blízkém  $m/z$

**Nespektrální interference** – interference matrice vzorku, tj. u různých látek (kapalné i pevné) se stejným obsahem daného prvku naměříme různý signál a různou zdánlivou koncentraci prvku

-řešení: přizpůsobení kalibračních standardů matici vzorku nebo přidavek standardu ke vzorku

## Excursion – analytical chemistry 1): Limit of Detection (LOD)

Lowest detectable concentration/content/amount of analyte in a sample

99.7 % of background noise intensities comprised in interval  $\pm 3\sigma$

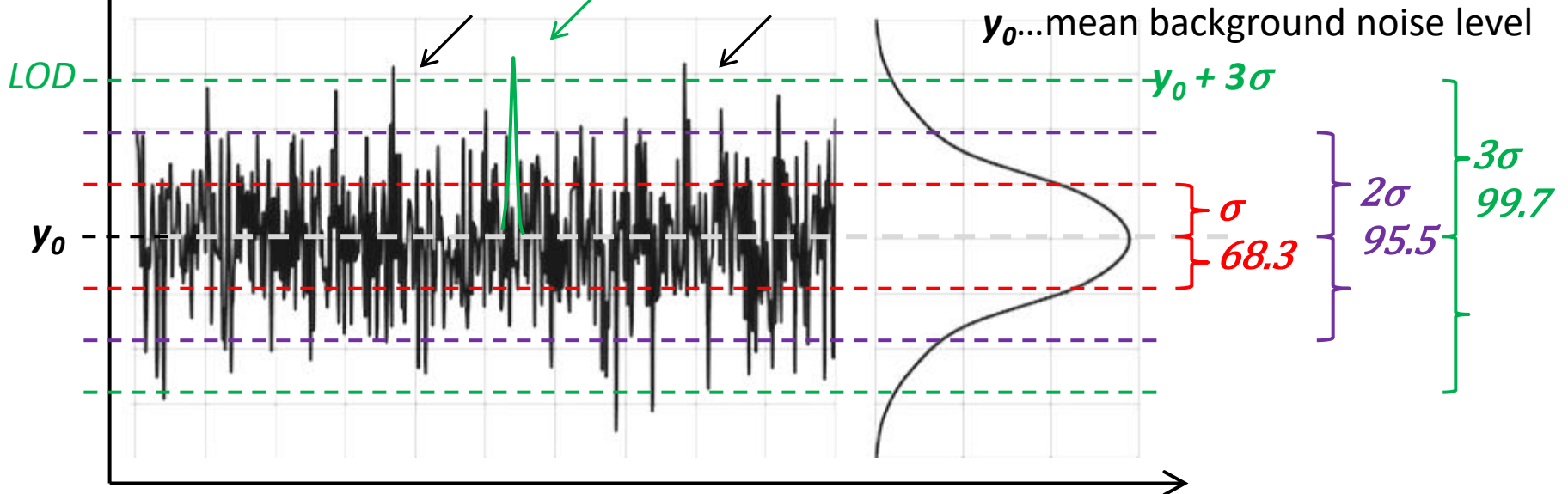
Higher peak - very probably analyte signal (green) -  **$3\sigma$ -limit of detection**

HOWEVER , some noise peaks can still be over (black)

$y_0 + 10\sigma$ ... Limit of Quantification (LOQ)

$LOD < y < LOQ \Rightarrow$  analyte detected but not quantitatively

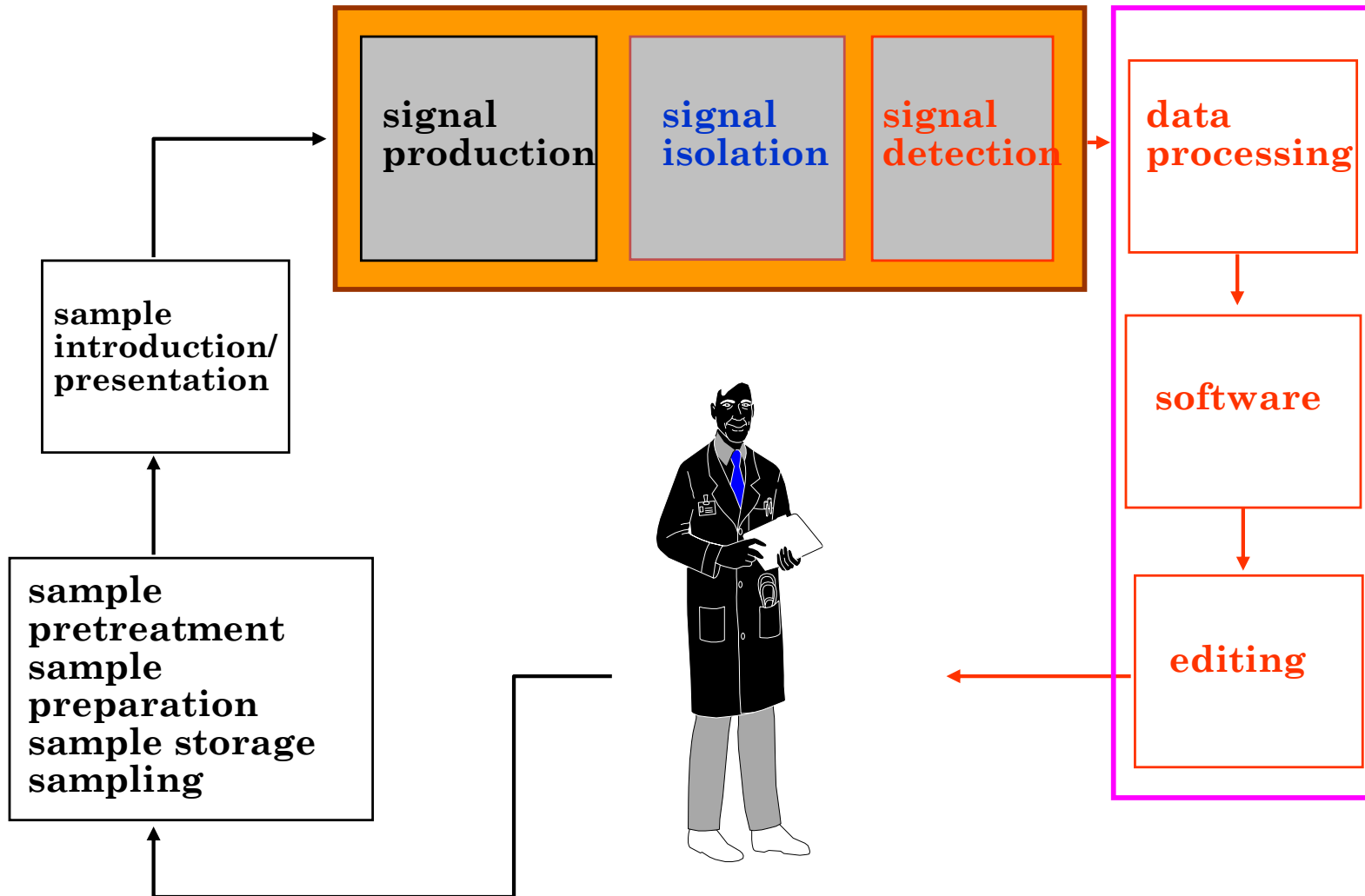
$LOQ < y \Rightarrow$  analyte signal not affected by noise – can be quantified



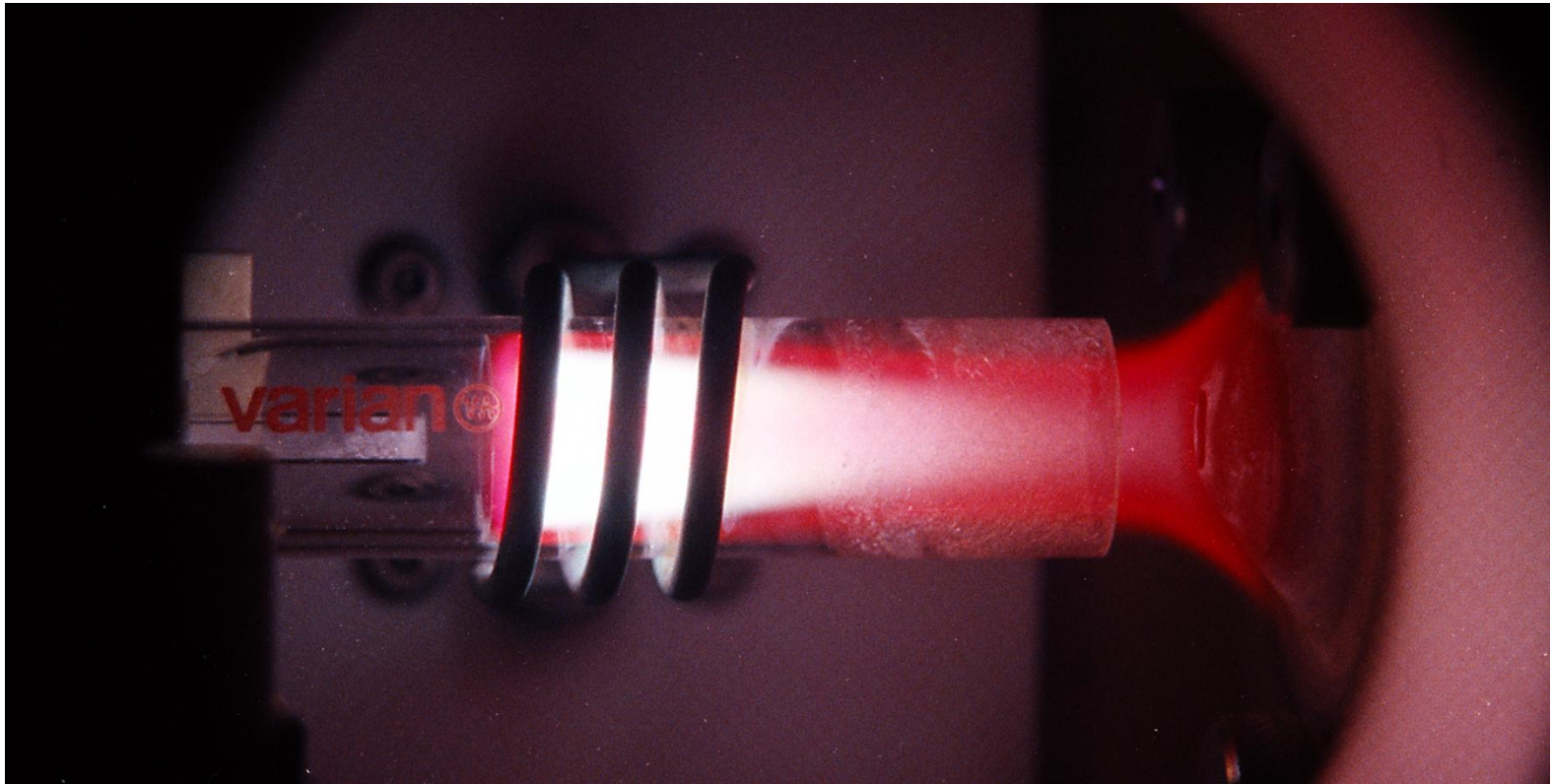
## Princip atomové emisní spektrometrie

- je založena na produkci a detekci čarových **spekter** emitovaných při zářivém přechodu elektronů z energeticky vyššího excitovaného stavu do nižšího základního stavu
- Tyto elektrony jsou ve vnějších vrstvách atomů a nazývají se **optické elektrony**
- Je to **multielementární** metoda
- **Disperzní systém** rozkládá spektrum do prostoru a umožňuje výběr vhodných analytických čar

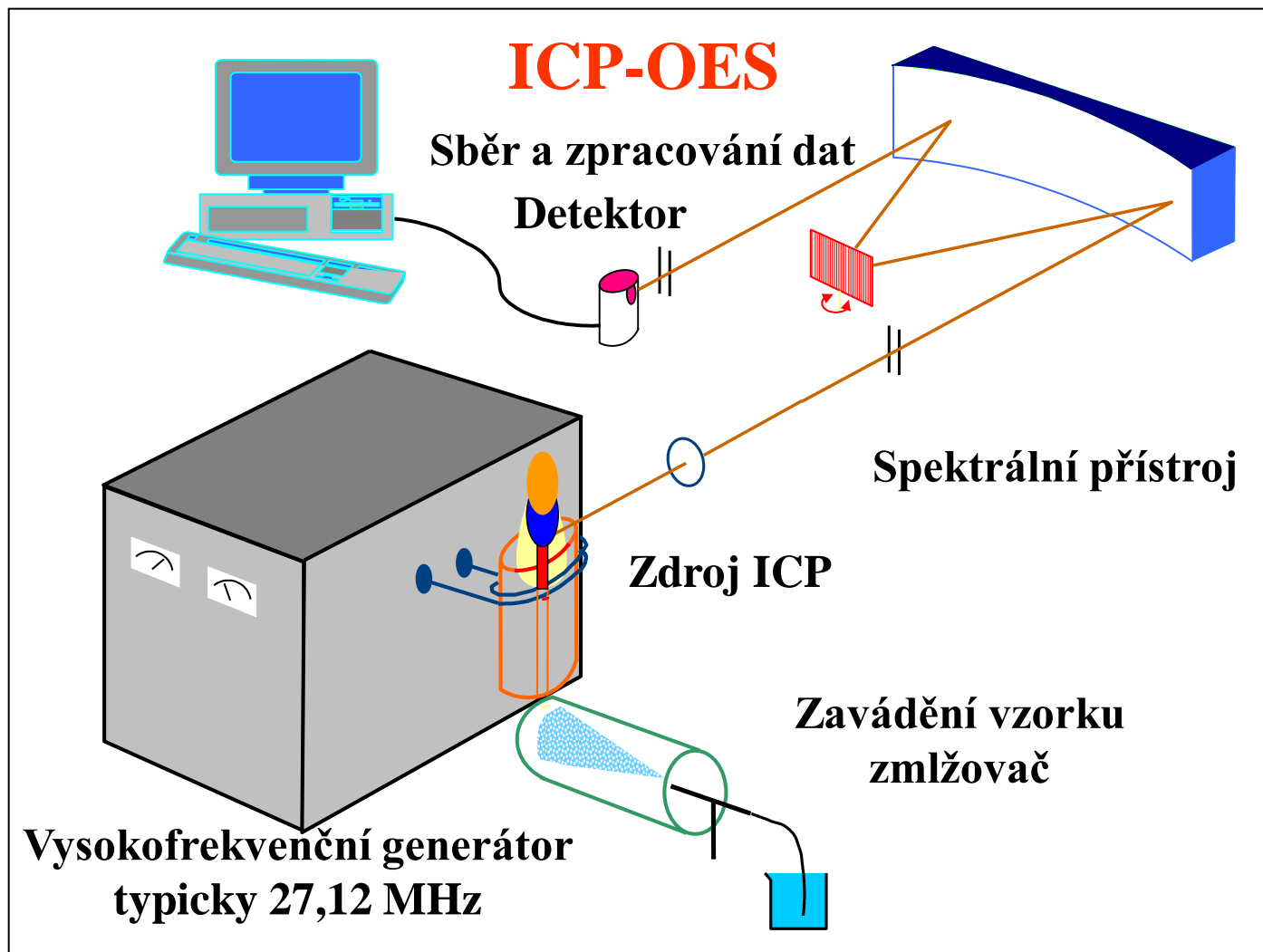
# Schéma analýzy







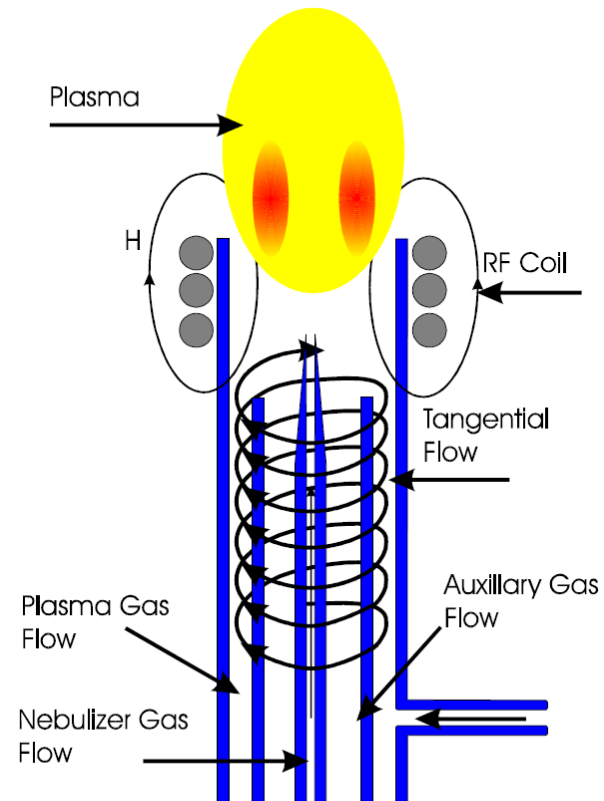
# Princip ICP-OES

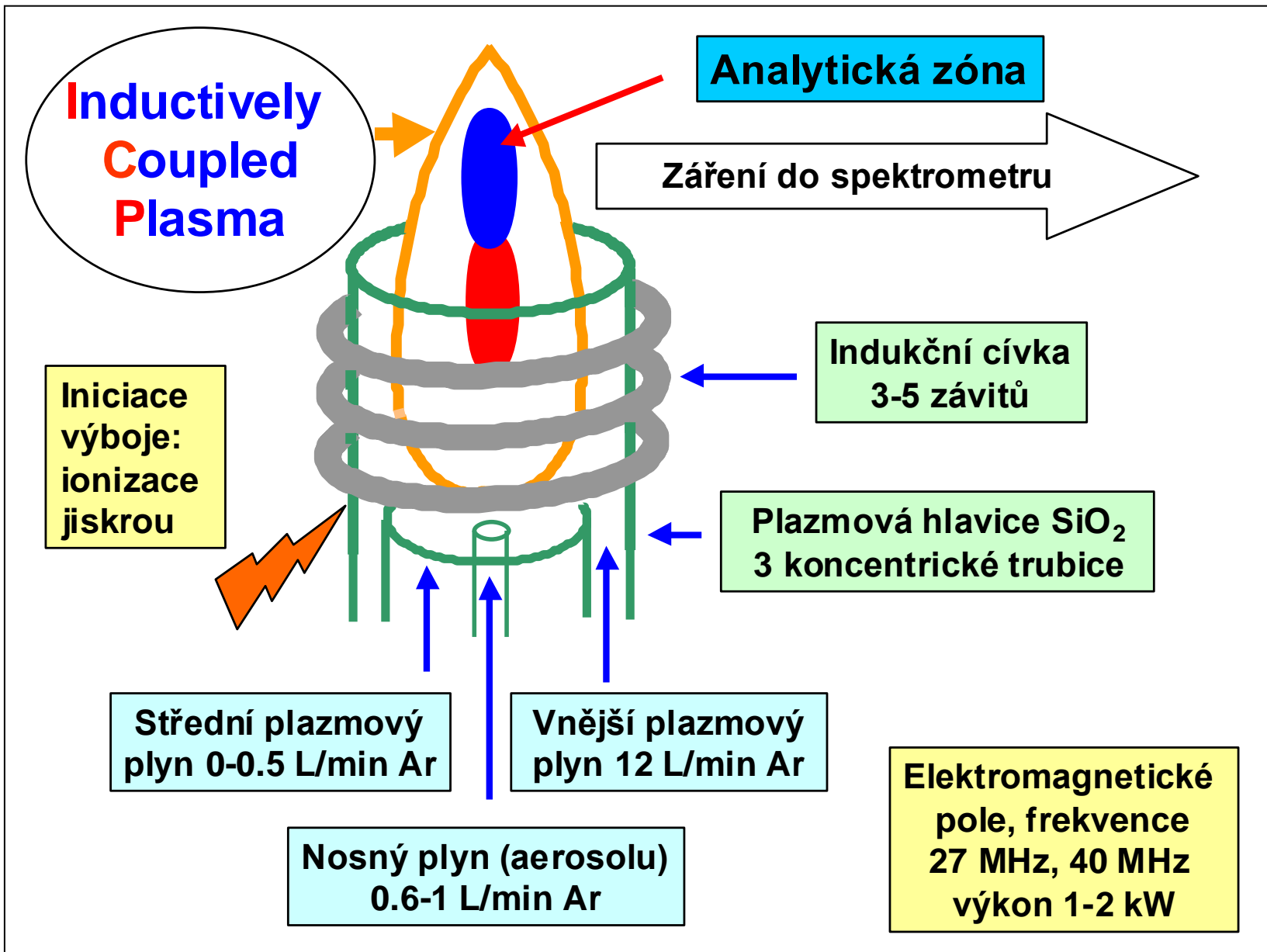


# Indukčně vázané plazma

- **Základní aplikace ICP**
- Excitační zdroj pro atomovou emisní spektrometrii (ICP-AES), excitace M a M+
- Ionizační zdroj pro anorganickou hmotnostní spektrometrii (ICP-MS), 90%-ní ionizace: M+
- Atomizační prostředí pro atomovou fluorescenční spektrometrii (ICP-AFS), dokonalá atomizace

- **Schéma plazmové hlavice**





# Fyzikální vlastnosti ICP výboje

❏ chladnější centrální kanál se vzorkem je obklopen horkým anulárním plazmatem a vzorek neproniká do indukční oblasti



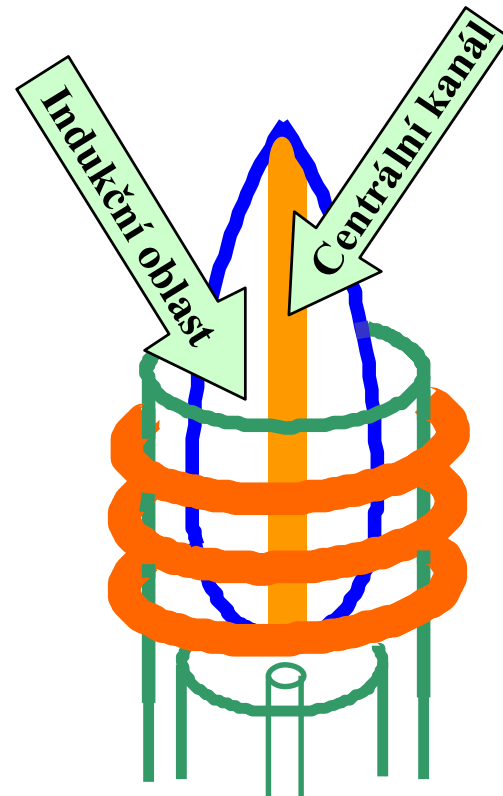
❏ excitované atomy v kanálu nejsou obklopeny atomy v nižších energetických stavech



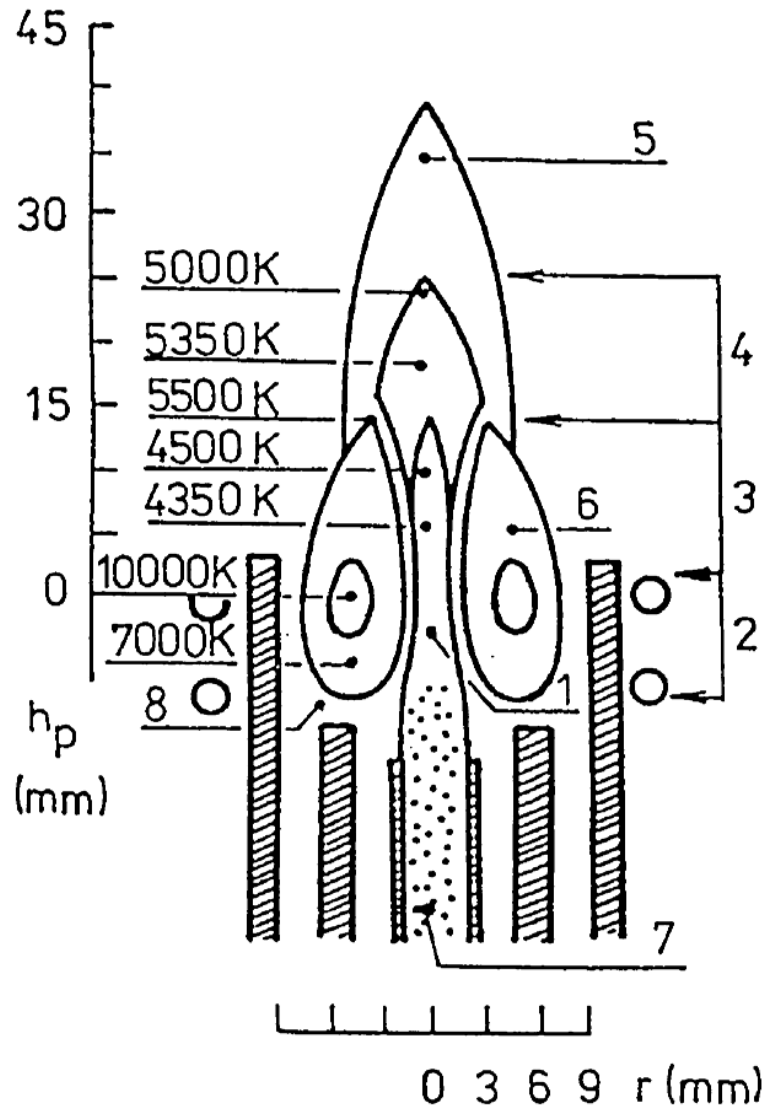
❏ v indukční oblasti je minimální samoabsorpce (nebo s. nenastává)



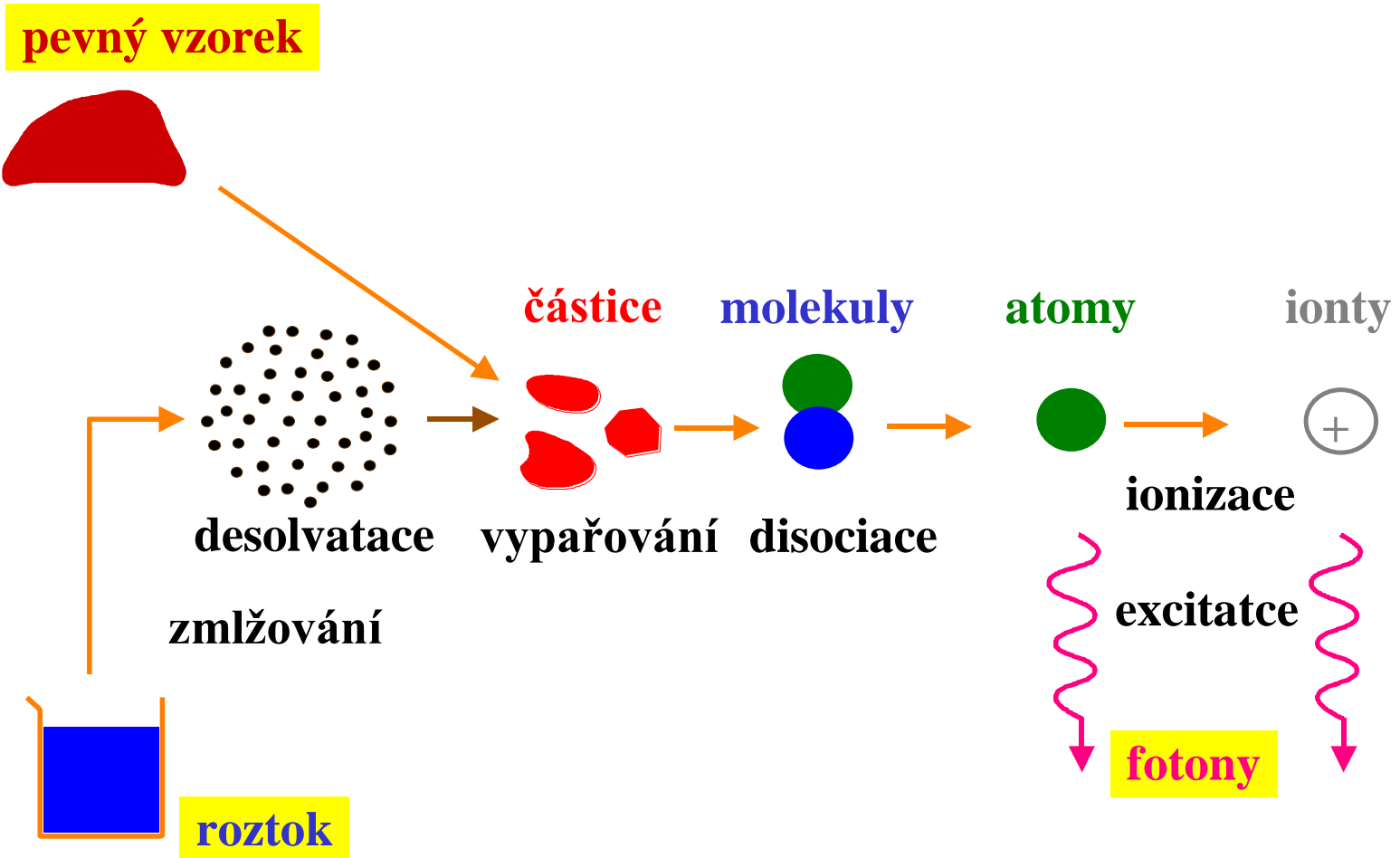
❏ linearita kalibračních závislostí je 5-6 řádů



# Schema ICP výboje



# Generování analytického signálu v AES



# Vnášení vzorku do plazmatu

## Vzorky

- Kapalné (mokrý nebo suchý aerosol)
- Pevné (suchý aerosol, přímé vypařování vzorku)

## Požadavky na vlastnosti aerosolu

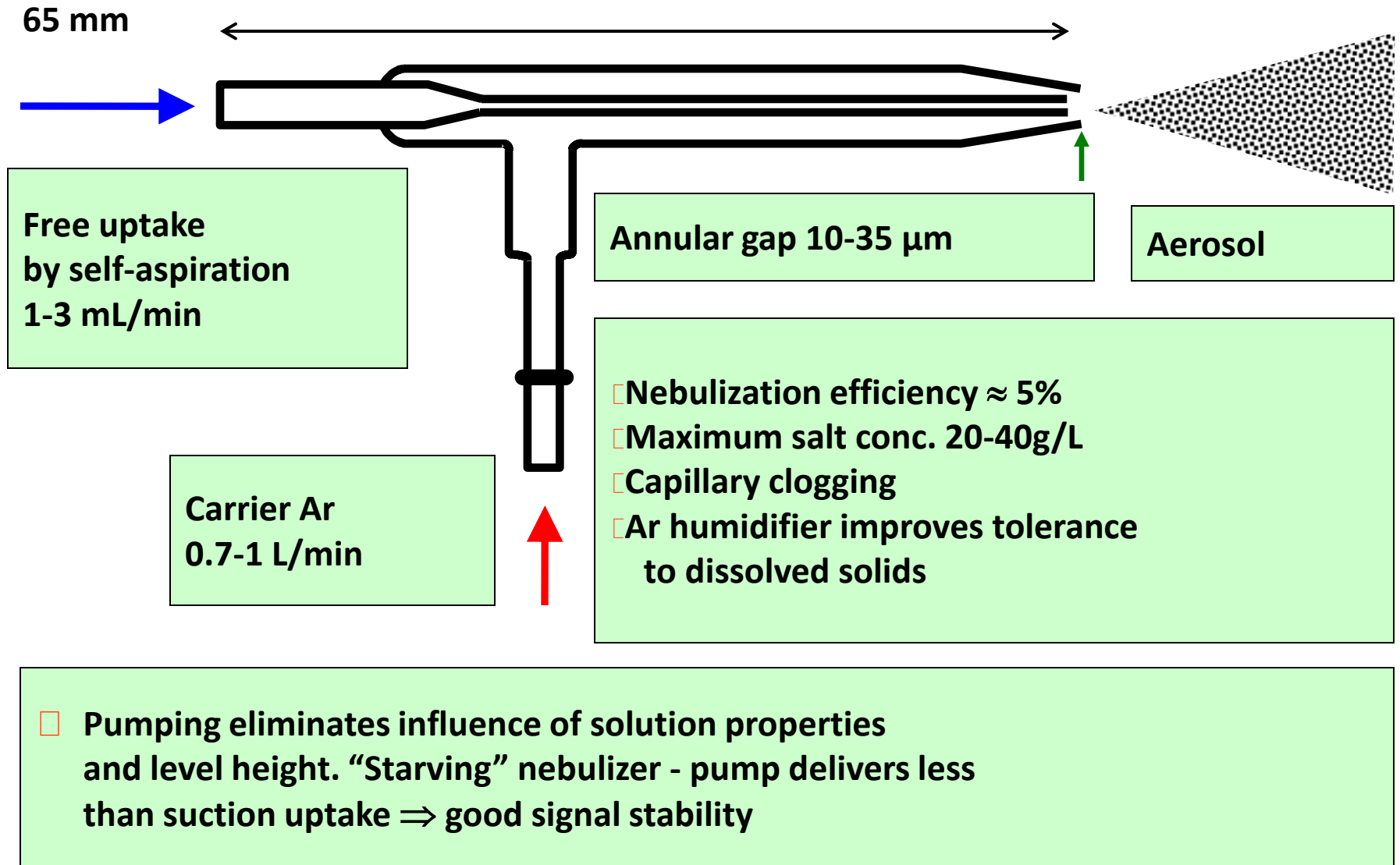
- Účinná tvorba aerosolu nezávislá na vlastnostech vzorku
- Dobrá účinnost transportu aerosolu
- Minimální paměťový efekt
- Stabilita tvorby a transportu aerosolu
- Identické složení vzorku a aerosolu
- Dominantní zastoupení jemných částic aerosolu



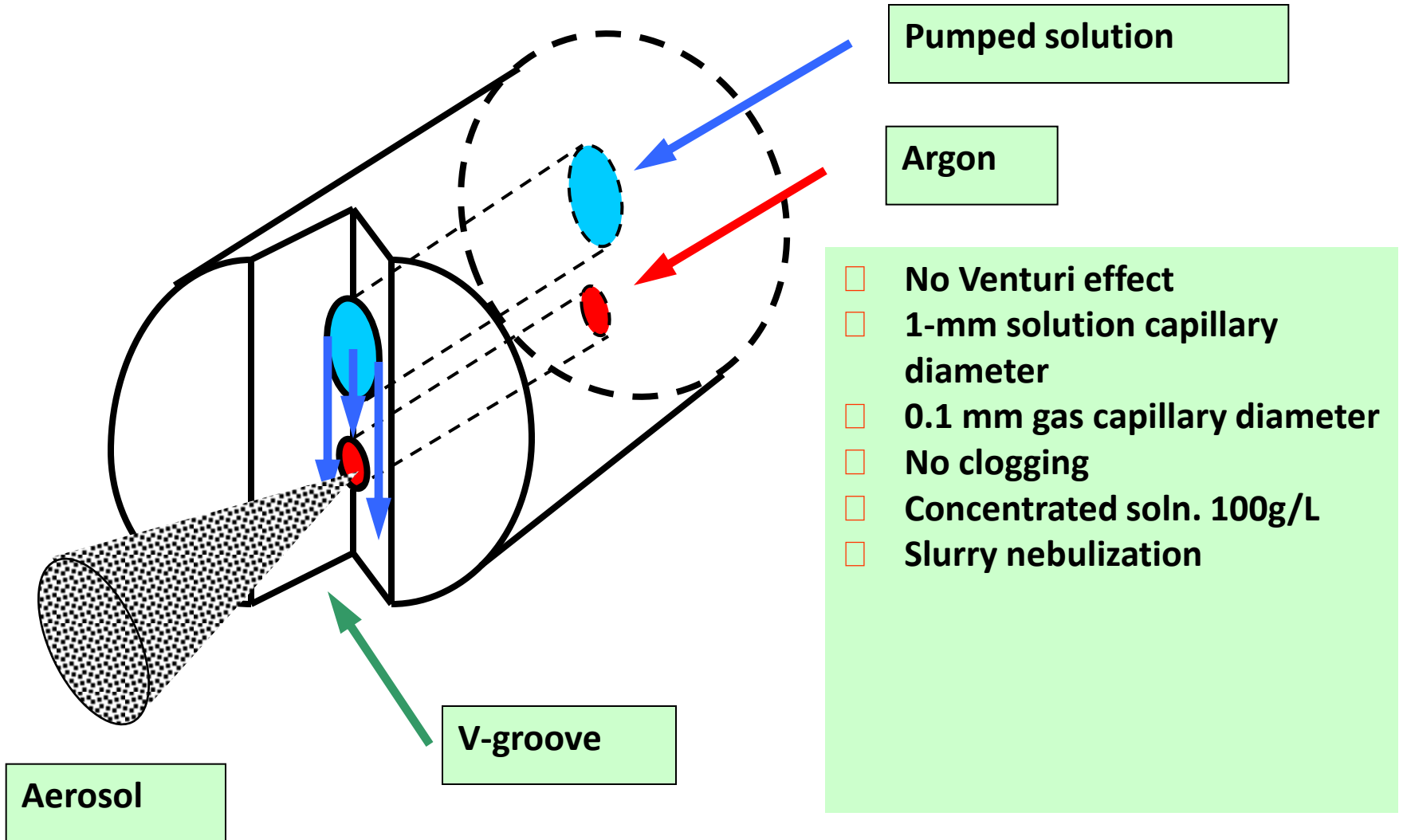
## Vybrané typy zmlžovačů kapalin

- Koncentrický zmlžovač se sacím efektem (Meinhard)
- Úhlový zmlžovač (Kniseley)
- V-drážkový zmlžovač (Volcott+Sobel)
- Mřížkový zmlžovač (Hildebrand)
- Ultrazvukový zmlžovač (Dunken+Pforr)

# MEINHARD CONCENTRIC GLASS NEBULIZER (CGN) SELF-ASPIRATING (VENTURI EFFECT)



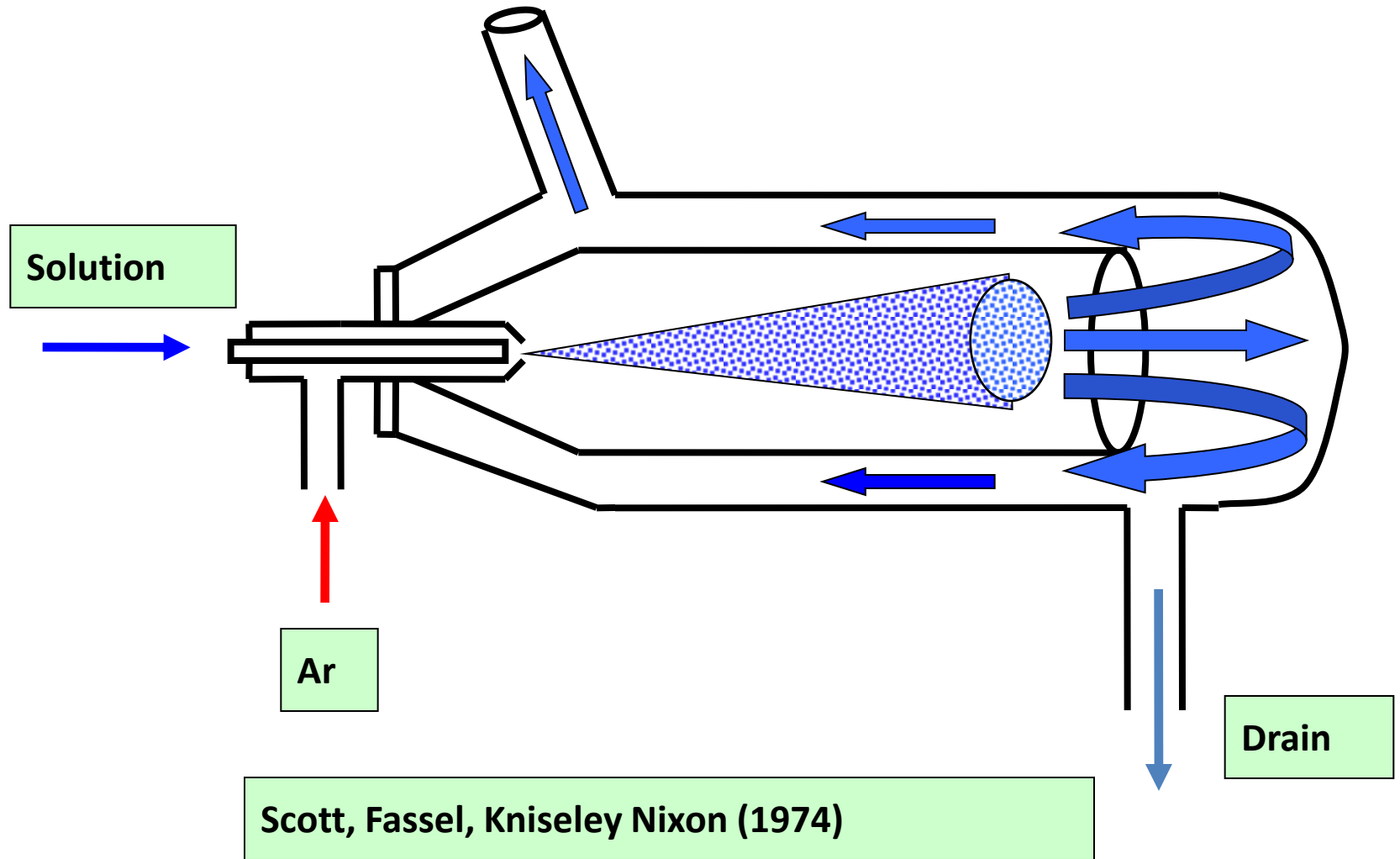
# V-groove nebulizer = high solids nebulizer = maximum dissolved solids nebulizer



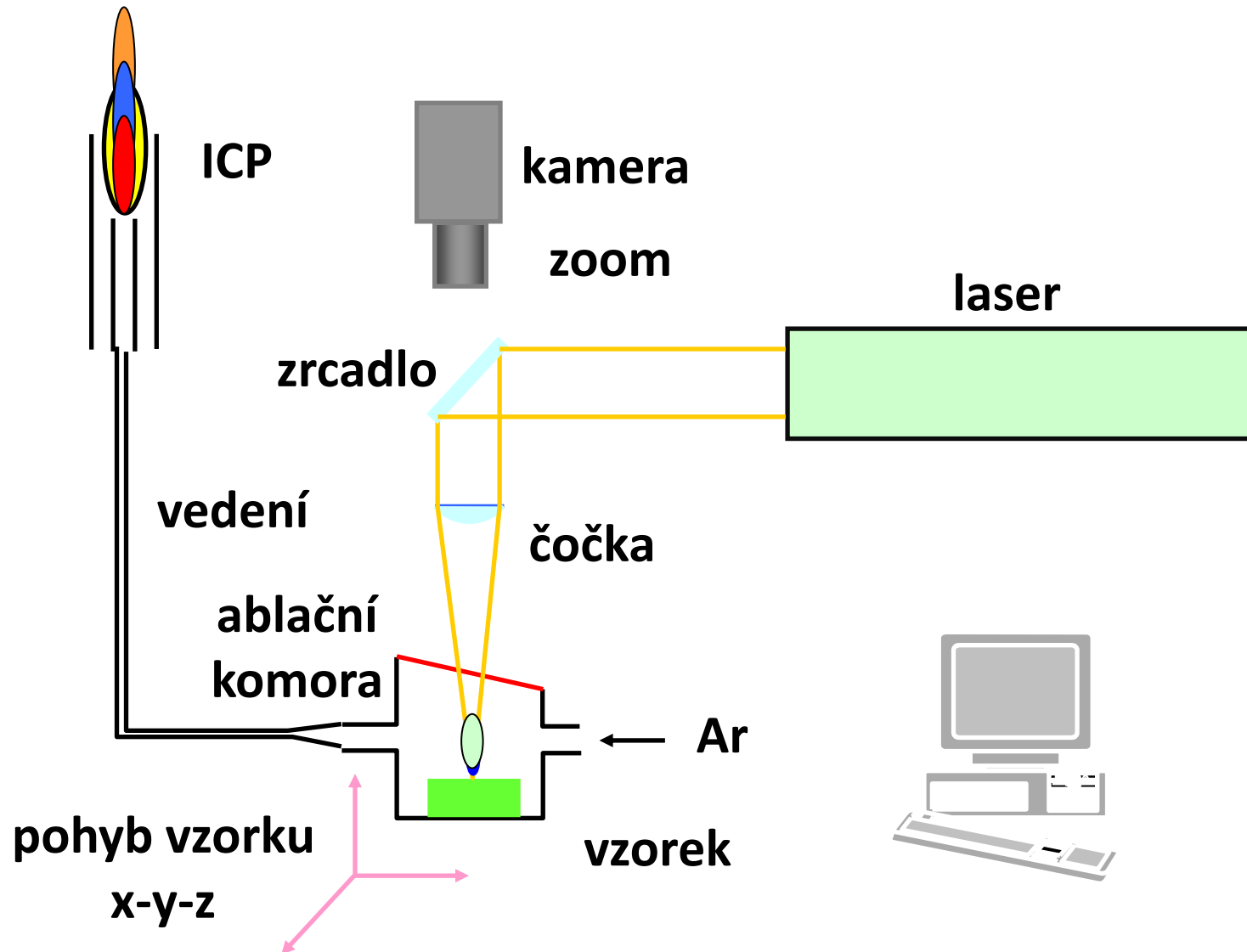
Wolcott & Sobel 1978

Suddendorf & Boyer 1980

# Scott double-pass spray chamber



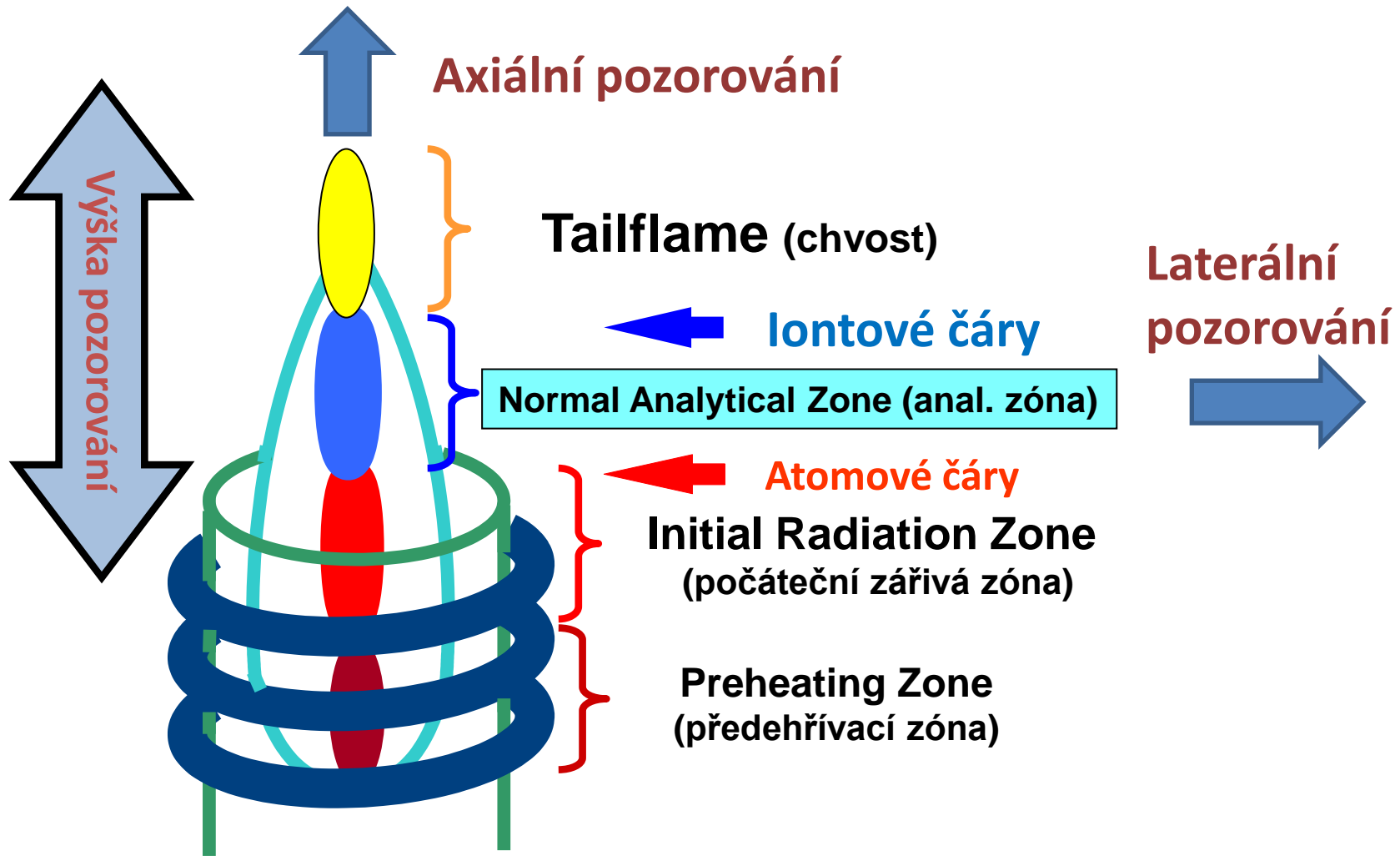
# Instrumentace LA-ICP spektrometrie



## Analytické vlastnosti ICP-AES

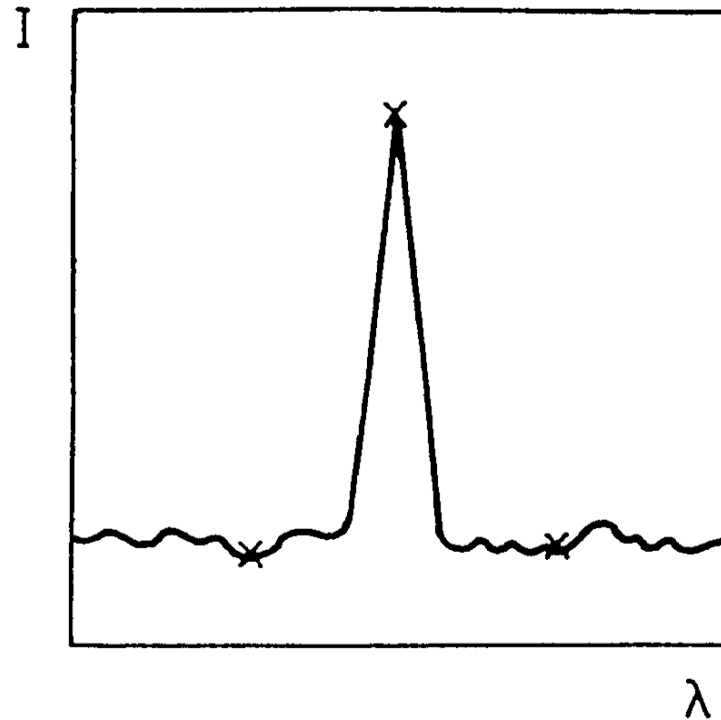
- Stanovení 73 prvků včetně P, S, Cl, Br, I
- Simultánní a rychlé sekvenční stanovení
- Vysoká selektivita (rozlišení spektrometru)
- Nízké meze detekce (0.1-10 ng/ml)
- Lineární dynamický rozsah 5-6 řádů
- Minimální interference osnovy ( $< \pm 10$  % rel.)
- Přesnost (0.5 - 2 % rel.)
- Správnost ( $\sim 1$  % rel.)
- Vnášení kapalných, plynných a pevných vzorků
- Běžné průtoky (ml/min) i mikrovzorky ( $\mu\text{l}/\text{min}$ )
- Rychlost stanovení  $10^2 - 10^3$  /hod.
- Automatizace provozu

# Laterální a axiální pozorování



# Měření intenzity emise

- Sekvenční spektrometry – odečte se intenzita v maximumu čáry ze skenu – vysoký šum (krátká integrace) nebo se proměří okolí vrcholu čáry a několika body se proloží vhodná funkce (parabola, Gaussova..) a z ní se odečte maximum emise.
- Simultánní spektrometry – jednotlivými kanály se proloží vhodná funkce a z ní se odečte hodnota emise a pozadí. Integrační doba je u všech kanálů detektoru stejná a dostatečně dlouhá



Průběh intenzity ve zvoleném spektrálním okně s maximumem čáry a body pro korekci pozadí



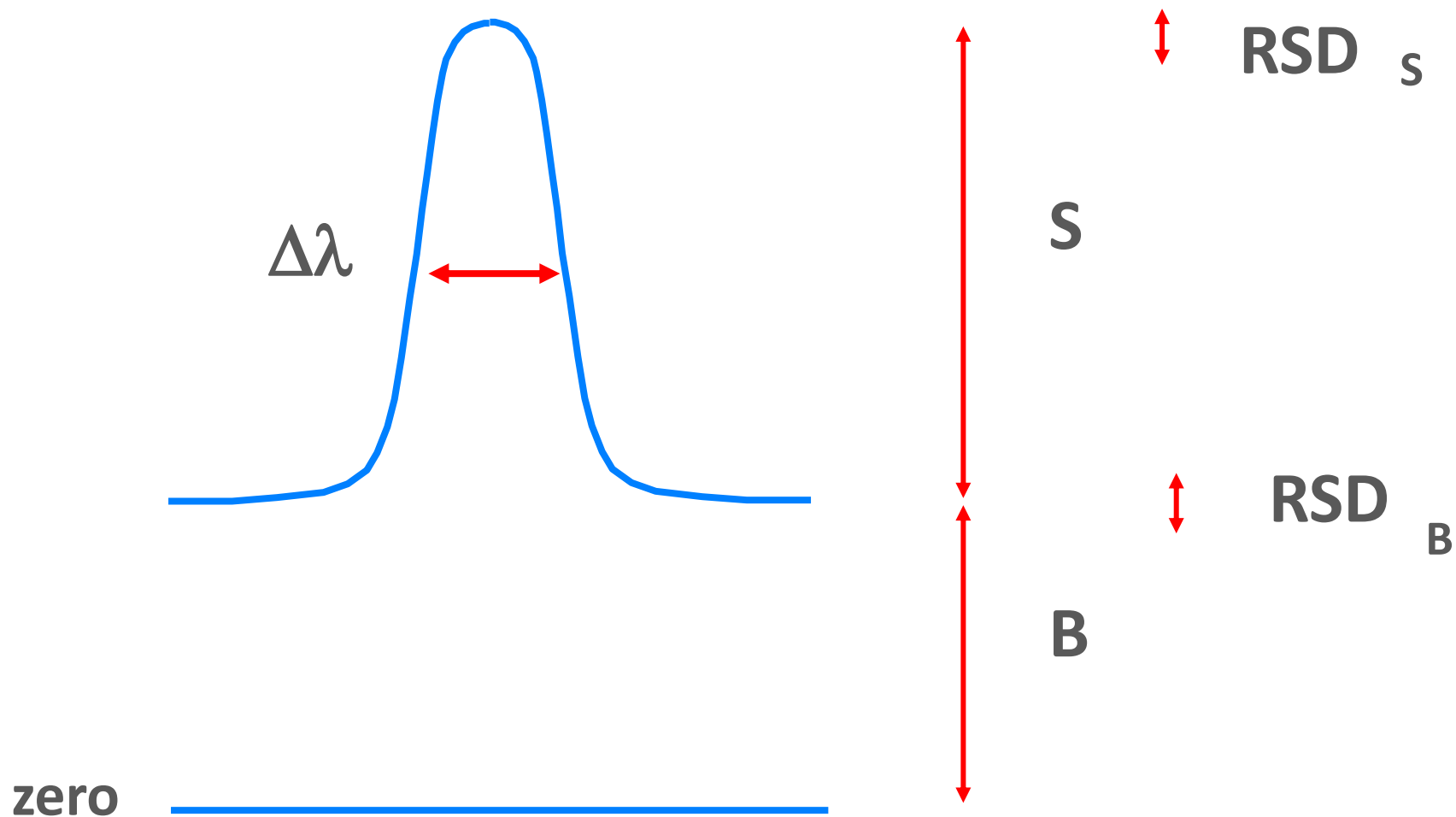
# Spektrální interference

- Velké množství čar vybuzených v ICP znamená vysokou pravděpodobnost překryvu atomových a iontových čar. V oblasti 200 – 400 nm je to asi 200 000 čar.
- Eliminace:
  - Velká rozlišovací schopnost spektrometru (100 000 – 500 000)
  - Výběr vhodné čáry podle atlasu čar (např. NIST) nebo podle seznamu čar a jejich relativních intenzit v programu ICP spektrometru, zde bývají uvedeny i pravděpodobné interference
  - Matematické korekce podle modelových vzorků interferentů – není optimálním řešením, ale u vzorků s maticí s vysokým počtem čar (Fe, W, Mo, U, Th, REE....) nutné. Mnohdy je nutné přejít na jinou metodiku (např. ICP-MS)
- Interference s molekulovými pásy, jejichž složky, i když slabé, mnohdy pokrývají celé spektrum
  - Molekulové pásy ICP plazmatu: Ar, OH, NH, ...
  - Molekulové pásy z matrice vzorku: CO, CN, NH, .....

# Nespektrální interference

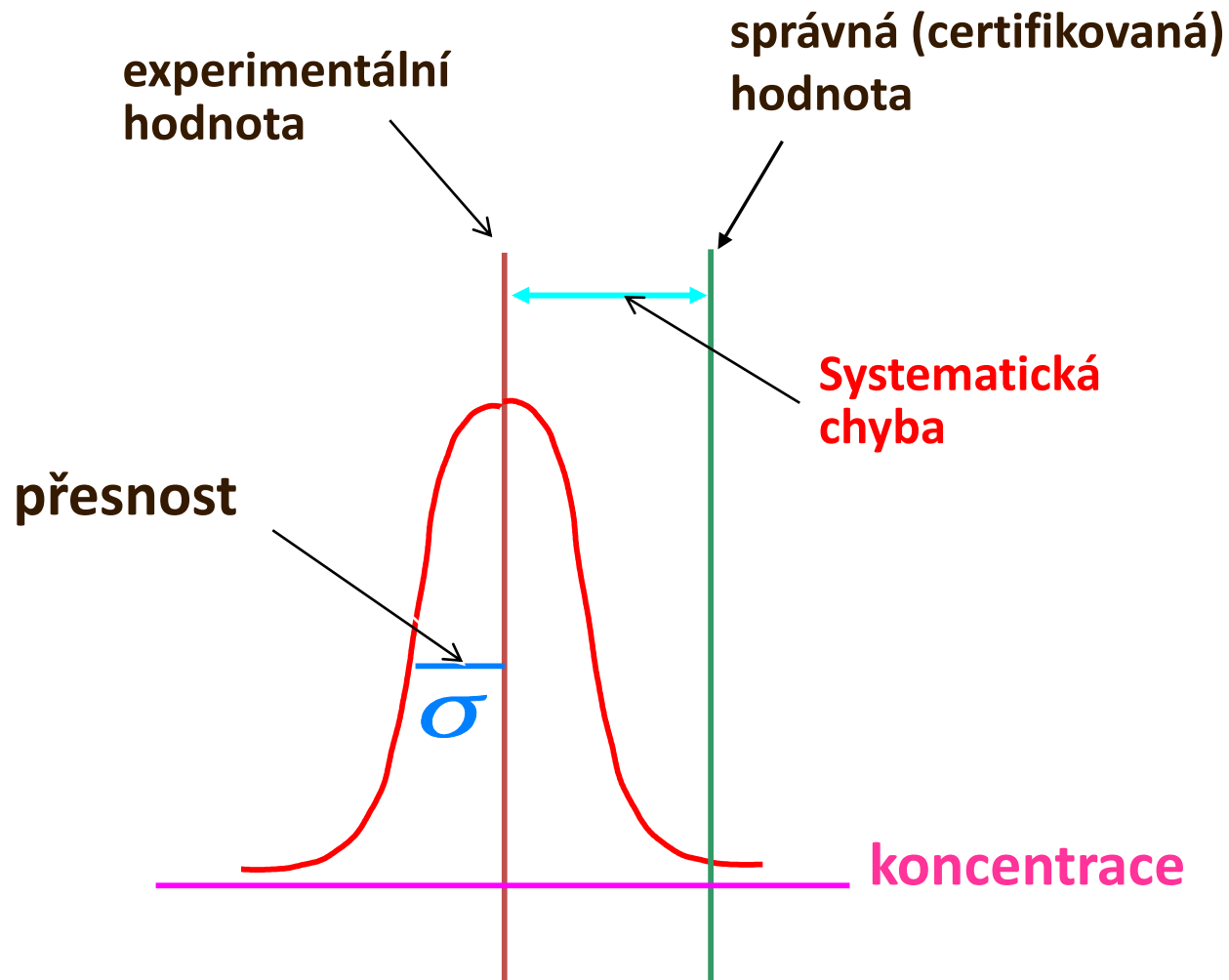
- Interference zmlžování - složení a distribuci velikosti částic aerosolu ovlivňuje:
  - Povrchové napětí roztoku vzorku
  - Hustota roztoku vzorku
  - Typ zmlžovače
- Interference snadno ionizovatelných prvků ve vysokých koncentracích (větší než 1 – 10 g/l)
  - Snižují excitační teplotu
  - Ovlivňují stupeň ionizace analytu
  - Snižují koncentraci atomů v metastabilním stavu (Ar\*)

# Spektrální čára



- Koncentrace ekvivalentní pozadí je koncentrace, pro kterou platí  $S=B$  (Background Equivalent Concentration, **BEC**)

# Výsledky měření



# Pracovní parametry zdroje ICP

- Frekvence generátoru  $f$
- Příkon do plazmatu  $P$
- Průtoky plynů  $F$ :
  - vnější plazmový  $F_p$
  - střední plazmový  $F_a$
  - nosný aerosolu  $F_c$
- Průtok roztoku vzorku  $v$
- Výška pozorování  $h$  nebo axiální pozorování
- Integrační doba  $t_i$

# Srovnání ICP metod atomové spektrometrie

	<b>ICP</b>	<b>Plasma emission</b>	<b>Plasma–mass spectrometry</b>
Detection limits (ng/g)		0.1–10	0.000 01–0.000 1
Linear range		$10^5$	$10^8$
Precision			
short term (5–10 min)		0.1–2%	0.5–2%
long term (hours)		1–5%	<5%
Interferences			
spectral		many	few
chemical		very few	some
mass		—	many
Sample throughput		6–60 elements/min	all elements in 2–5 min
Dissolved solid		1–20%	0.1–0.4%
Sample volume		medium	medium
Purchase cost		4–9	10–15

# ICP iontový zdroj

- Většina prvků je ionizována z >90%  
(pouze As z 52%; Se z 33%; S z 14% a  
F z 0,001%)
- V argonovém ICP plazmatu vznikají přednostně jednou nabitě pozitivní ionty
- Malá disperze kinetické energie iontů – vhodné pro kvadrupólový filtr

## Rozhraní ICP - MS

- musí splňovat tyto požadavky:
  - Vzorkovat ionty v místě jejich vzniku, tj. v analytickém kanále ICP.
  - Převést ionty z oblasti atmosférického tlaku do vakua.
  - Zachovat stechiometrii analytů při transportu iontů.



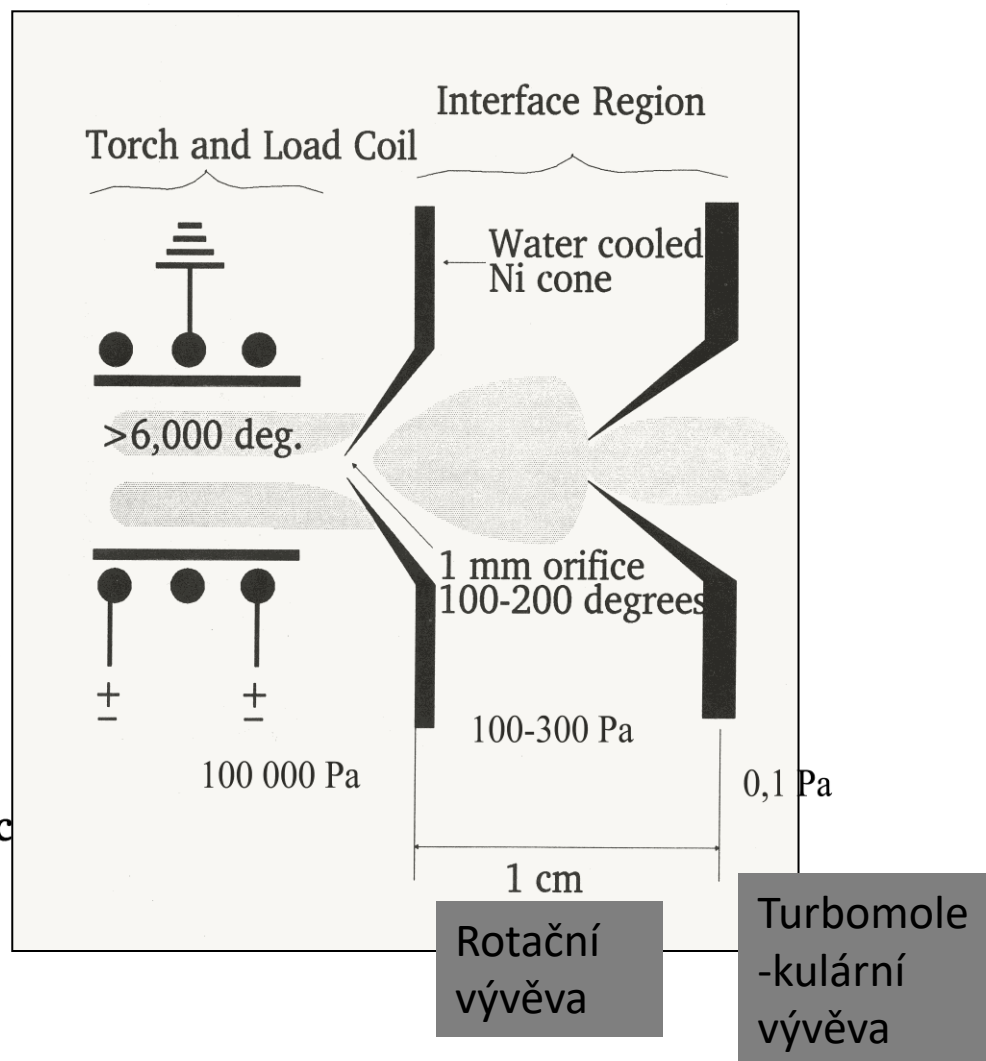
# Vakuové rozhraní

## Ions must be transferred from:

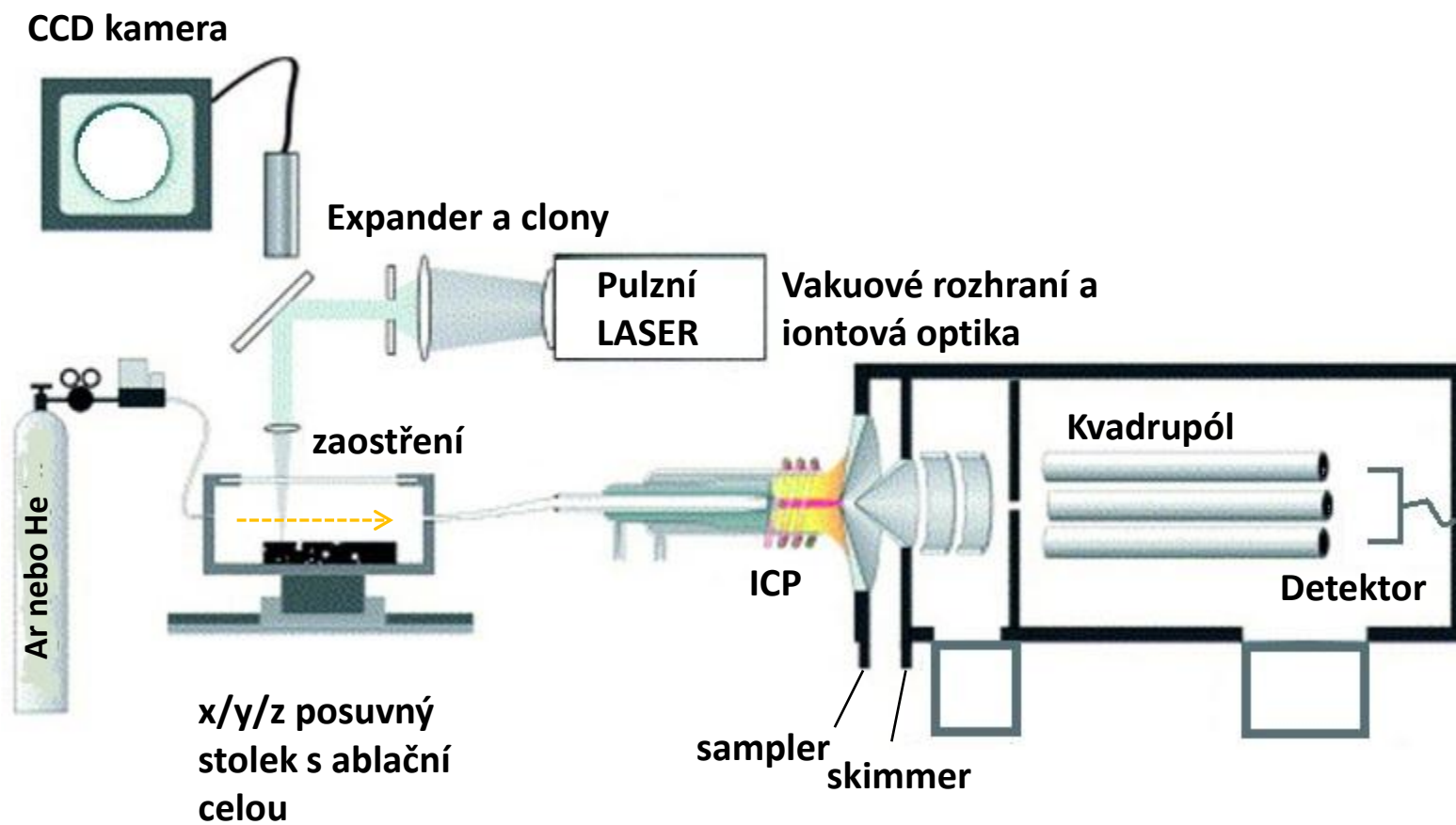
- 6000°C to - 250°C
- atmospheric pressure to  $10^{-5}$  Torr
- a corrosive chemical environment
- an atmosphere of 99.9% argon atoms

## Plasmalok™ Interface Design results in:

- low ion energies with a small energy distribution
- no orifice discharge, no orifice ions in the spectrum
- long orifice lifetime
- relative independence of the ion optic parameters from the plasma conditions



## Schéma typického zařízení LA-ICP-MS



## Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)

Spektroskopie laserem buzeného mikroplazmatu

Další názvy: Laser Induced Plasma Spectroscopy (LIPS)

Laser-Assisted Plasma Spectrometry

Laser-spark plasma spec...a řada dalších názvů...

- ✓ Odnož 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
- ❑ **Odlišné 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 – *téměř cokoliv*

## 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 – *téměř jakákoliv*

## Slévárství

- 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

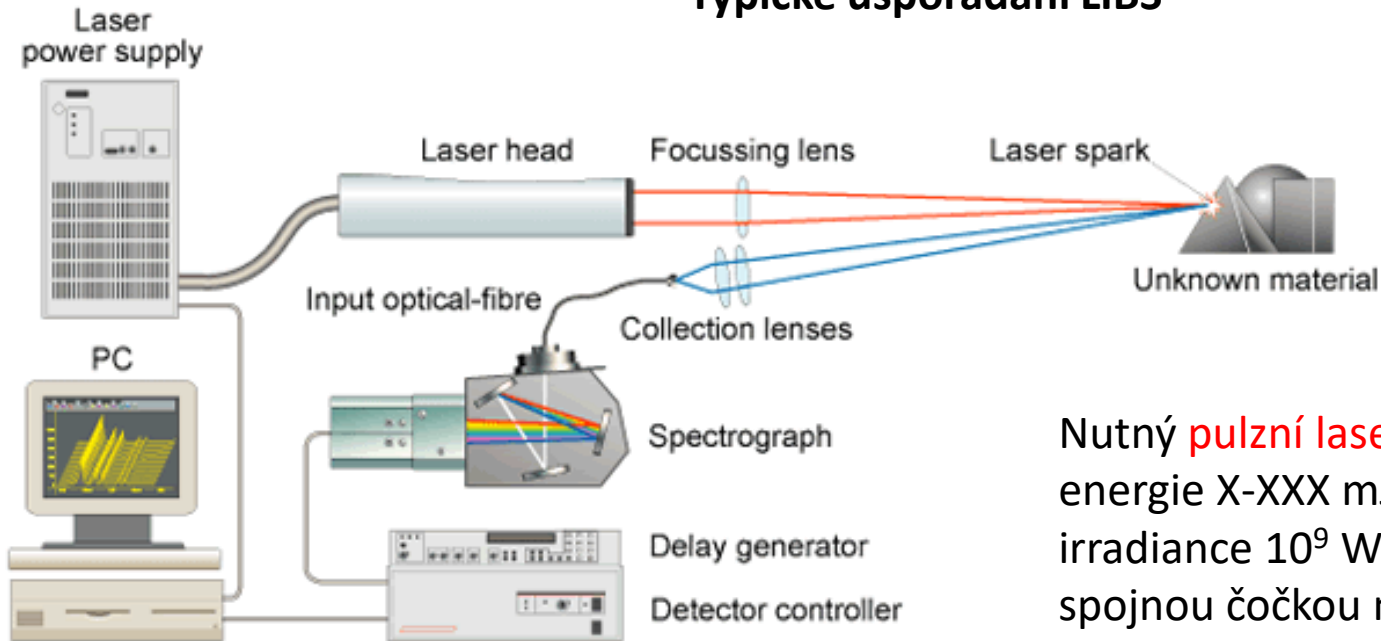
## Další organické vzorky

- papír
- polymery
- dřevo

## Lasery pro ablaci

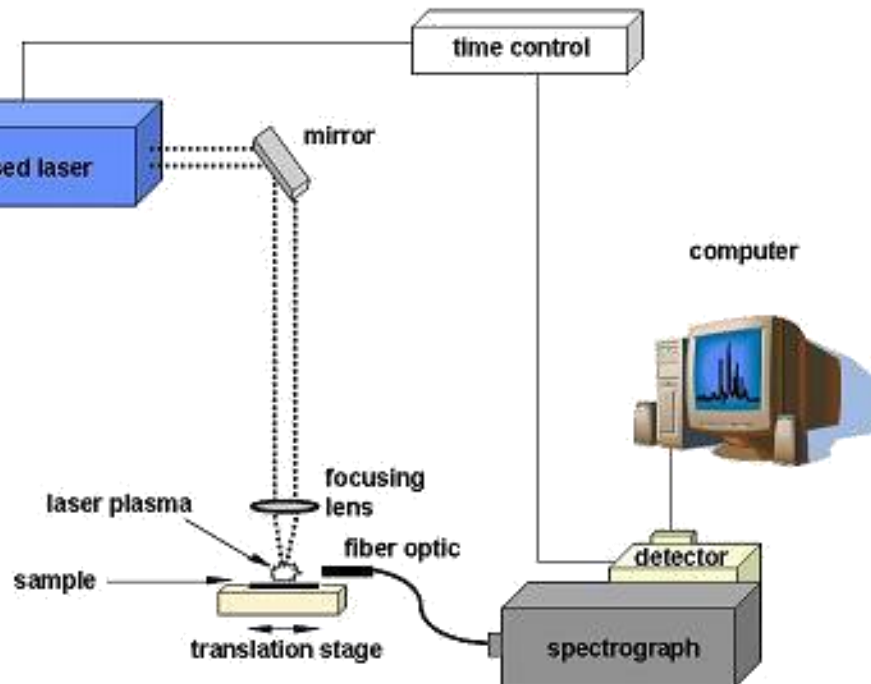
<b>Laser</b>	<b>Wavelength</b>	<b>Typical contaminants to be removed</b>
ArF excimer	193 nm	SiO <sub>2</sub> particles, polymers
KrF excimer	248 nm	Oxides, polymers, oil and grease, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ceramic coating
XeCl	308 nm	Aluminum oxide, iron oxide, silicon
XeF excimer	351 nm	Aluminum 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



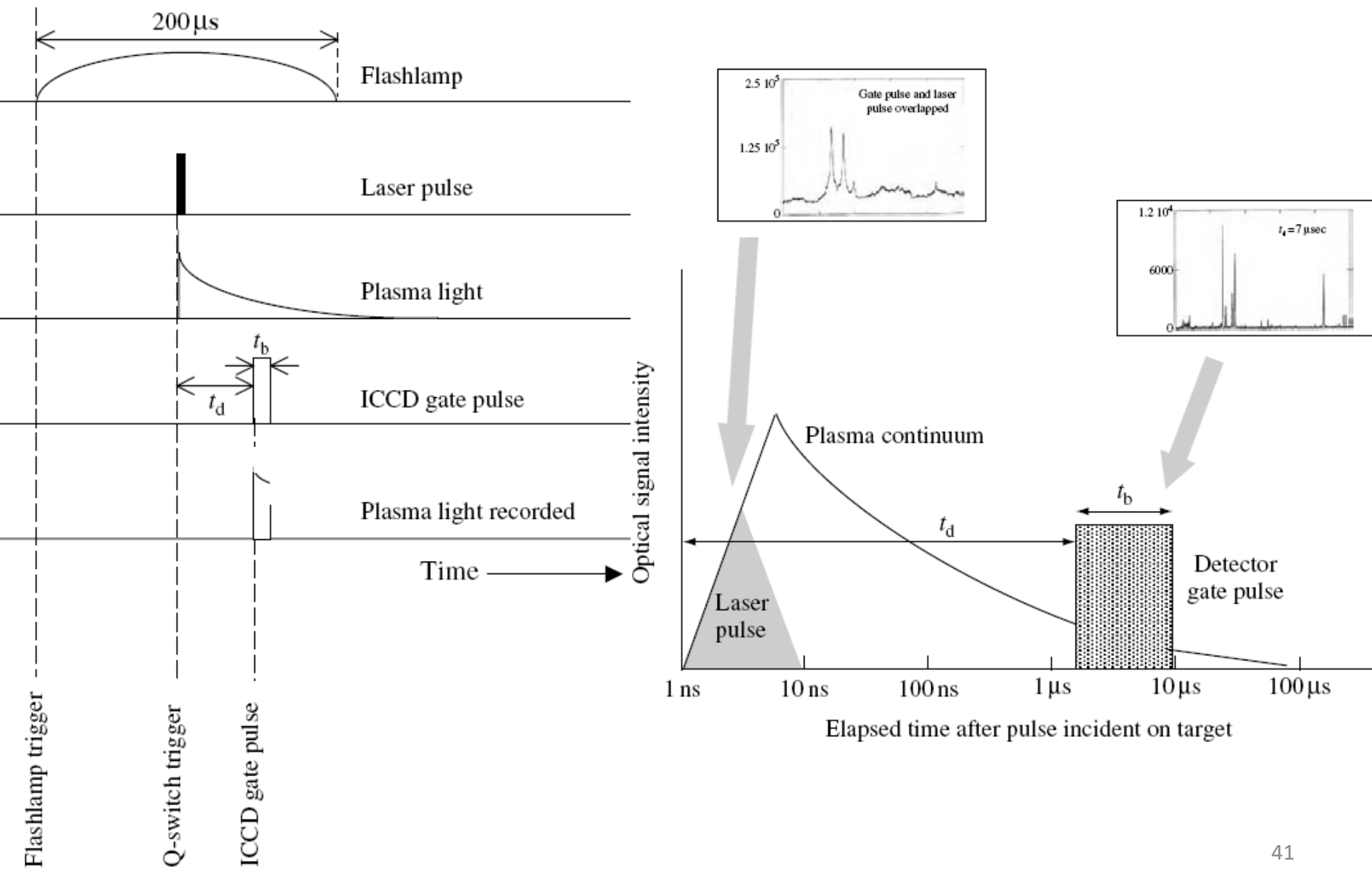
Nutný **pulzní laser** – délka pulzu X ns, energie X-XXX mJ, irradiance  $10^9 \text{ W cm}^{-2}$  po zaostření spojnou čočkou nebo opt. soustavou

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





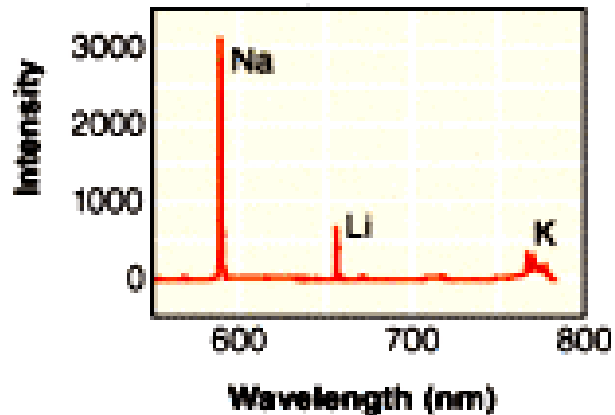
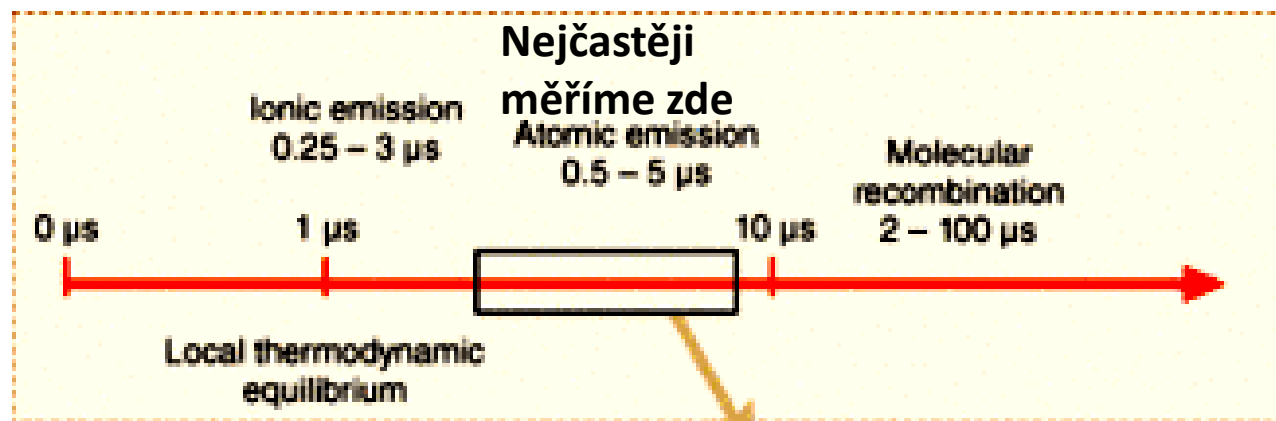
# Časový sled událostí měření spektra LIBS – př. Nd: YAG laser



## 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)



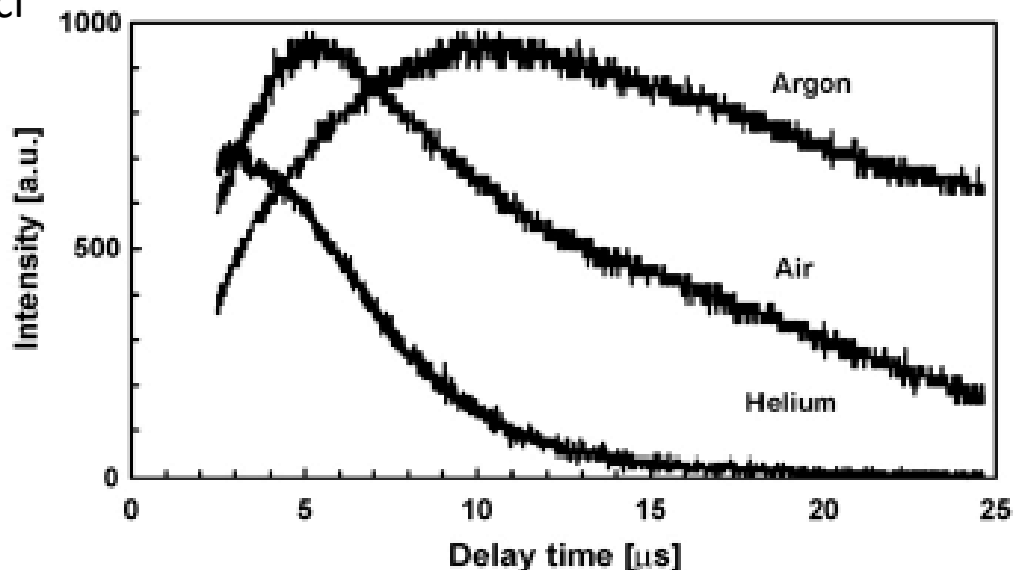
## Nejdůležitější aspekty LIBS

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
- těžké atomy Ar omezují expanzi => menší a teplejší mikroplazma



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

Osnova (matrice) vzorku

Výkon laseru, stabilita

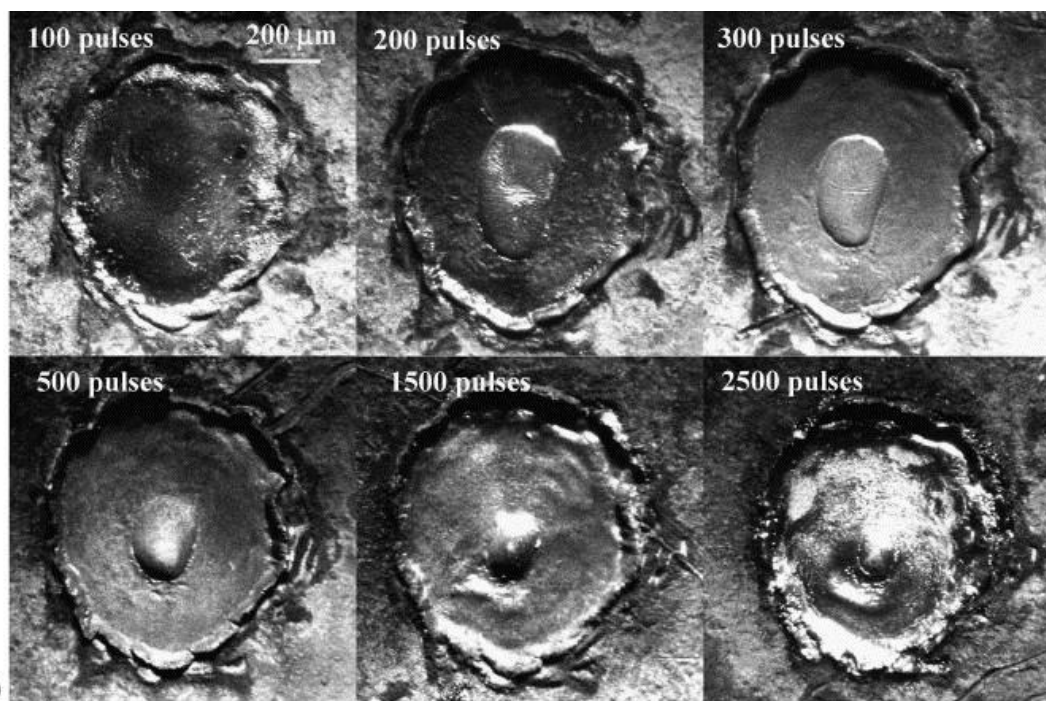
Gating – synchronizace okamžiku měření s pulzem laseru

Úhel dopadu paprsku na vzorek

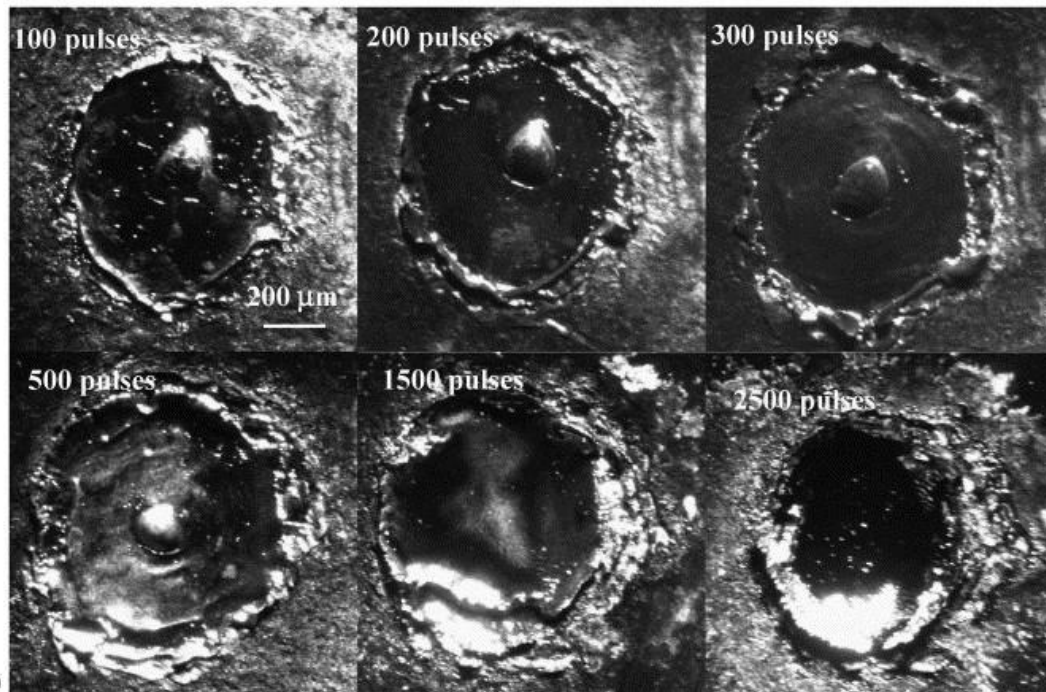
Způsob zaostření paprsku na vzorek

Způsob sběru záření (čočka nebo optické vlákno, zrcadlo)

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

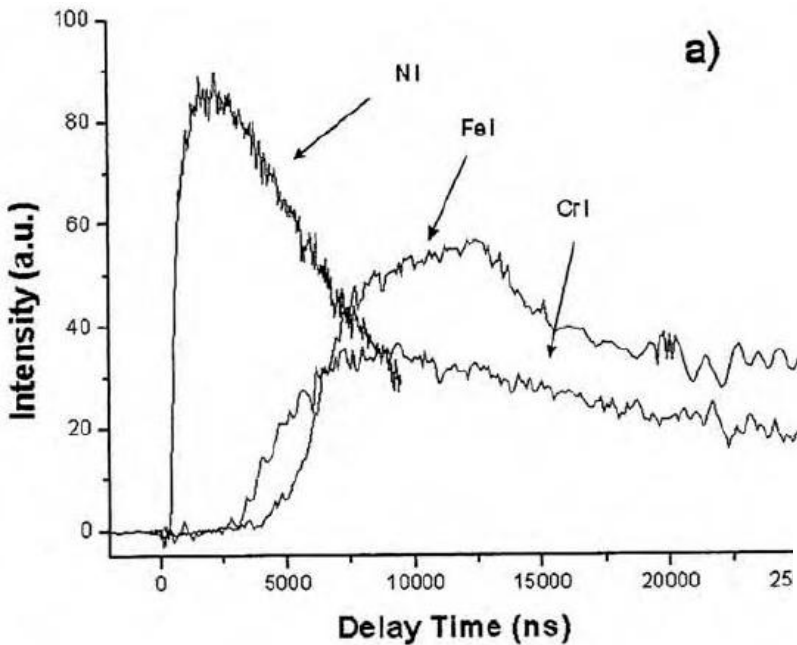


Zn coating—Sollac – vrstva na oceli –  
 fotografie kráterů:100, 200, 300, 500,  
 1500 a 2500 pulzů s energií 100 mJ v: (a)  
 vzduch, zaostřeno -20 mm, (b) argon,  
 zaostřeno -15 mm



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

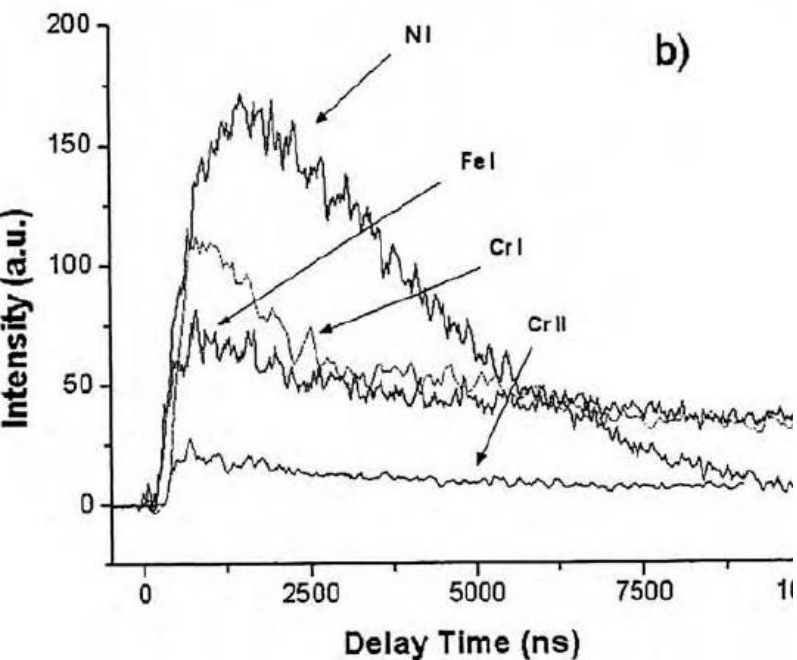
# Kvantitativní analýza - kalibrační závislosti



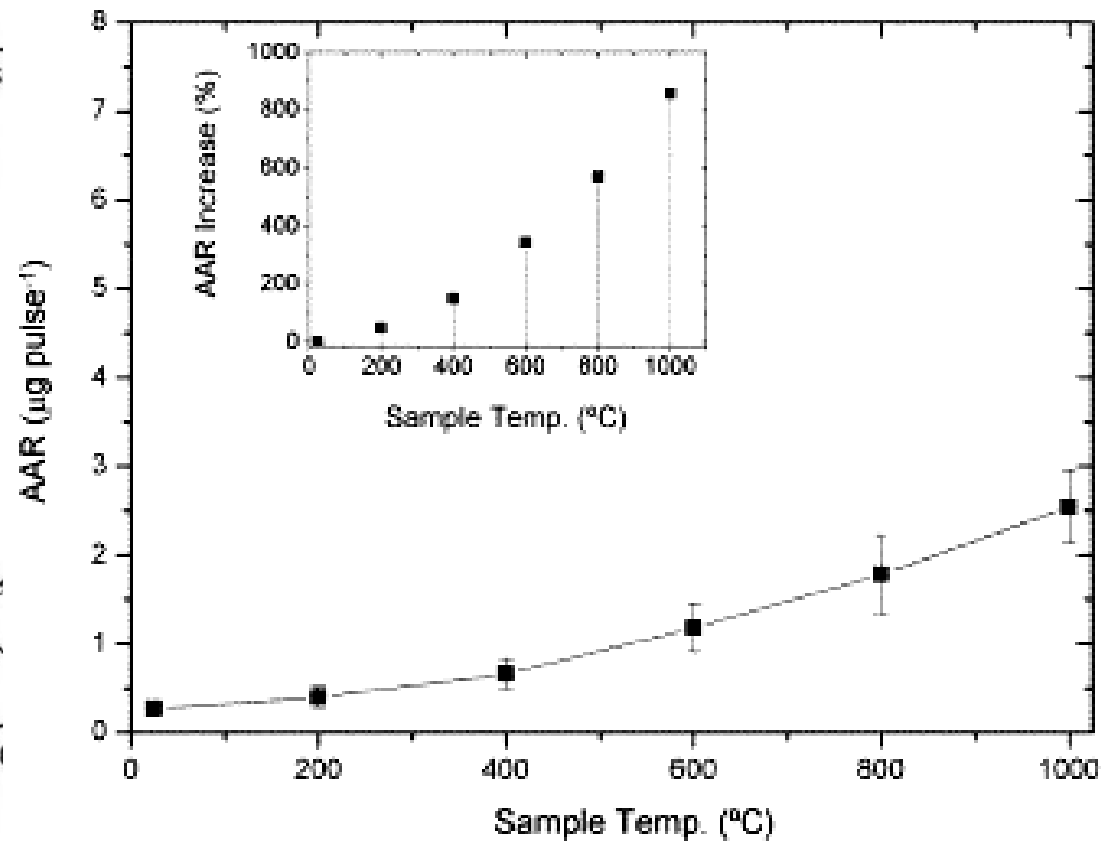
Obecně  $I(c) = ac^b$  Scheibe-Lomakin, ideálně lineární  $I(c) = ac + d$

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

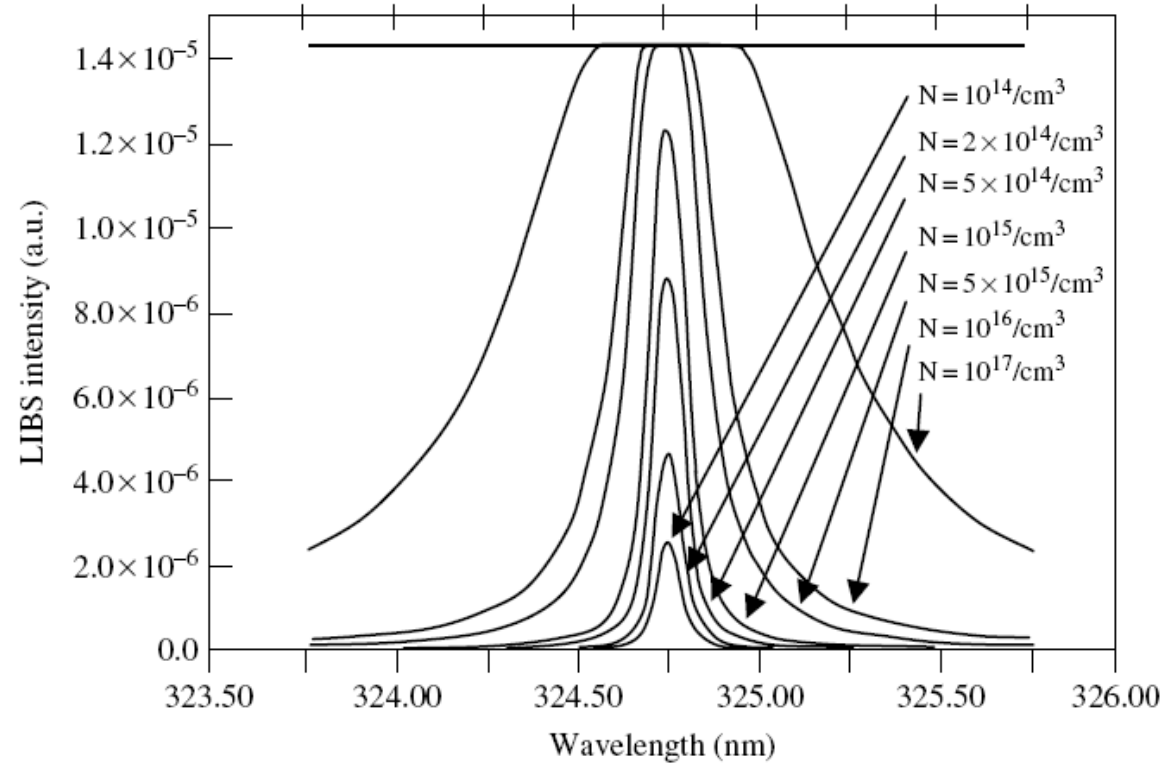
a)  $1,5 \cdot 10^9$ , b)  $2 \cdot 10^{11} \text{ W cm}^{-2}$



Korekce kalibrace u tavenin – fce teploty vzorku

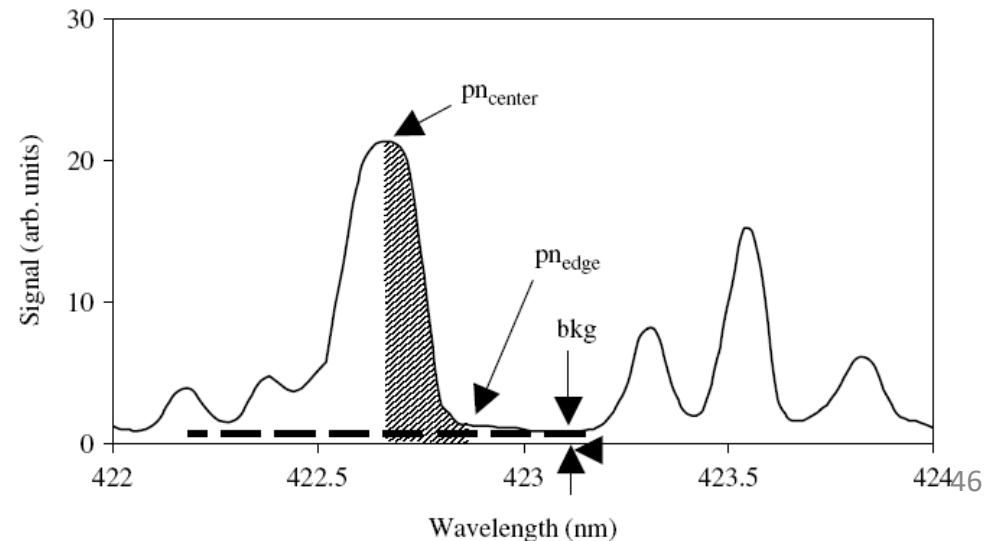


# Závislost intenzity a profilu čáry na hustotě elektronů – bezkalibrační LIBS - problematické



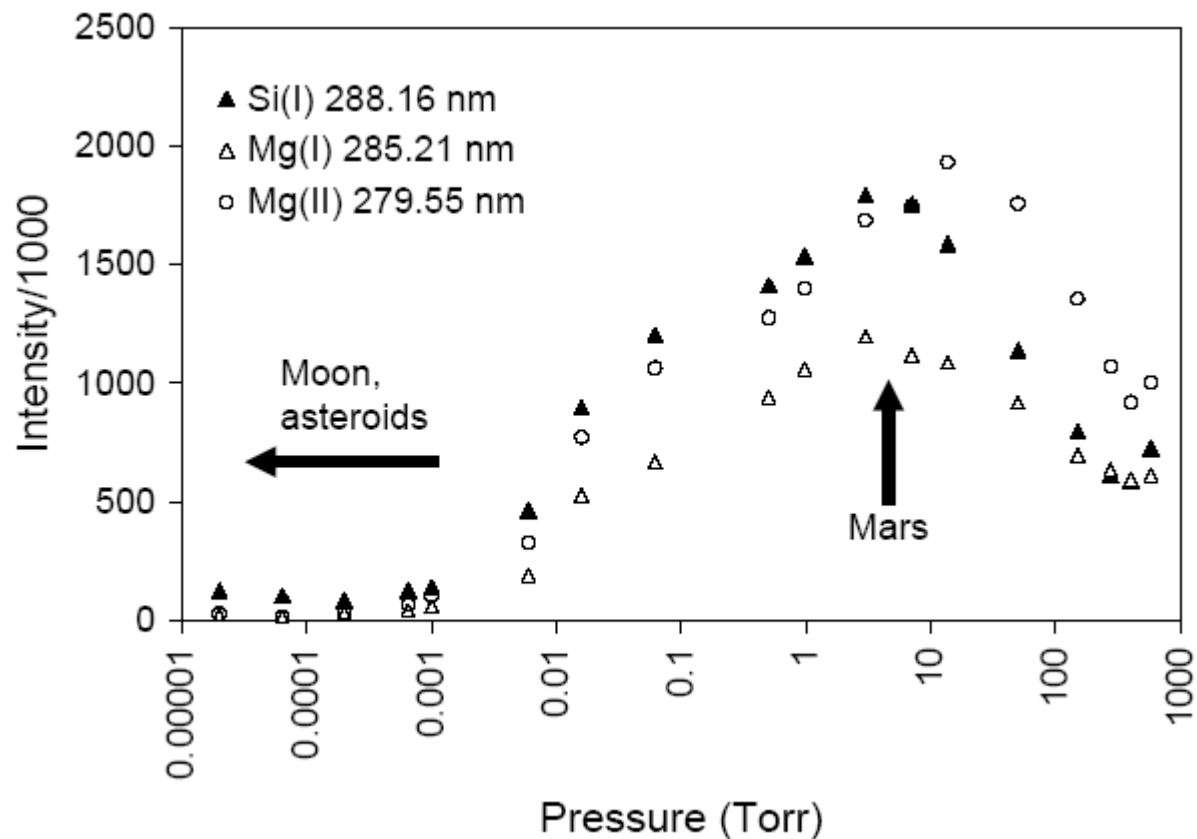
Mikroplazma obsahuje většinou nezářící fragmenty vzorku - limity detekce obecně horší než u roztokové analýzy AES, typicky: 1-100 mg/kg podle okolností

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 aj. 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

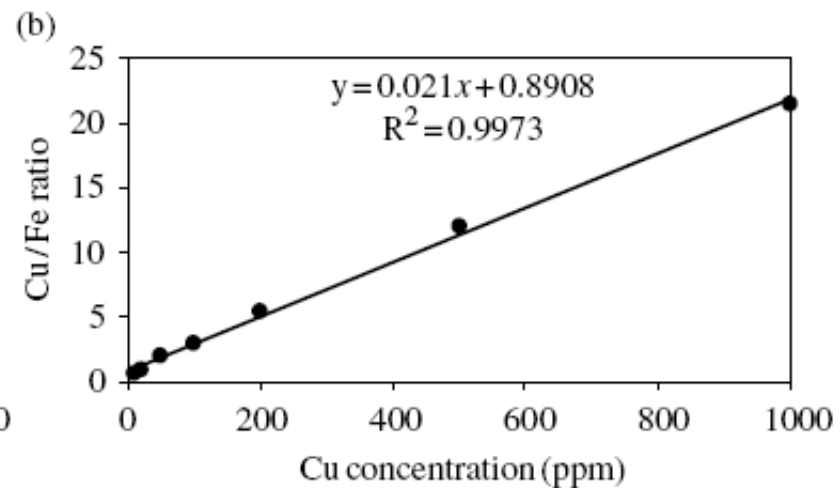
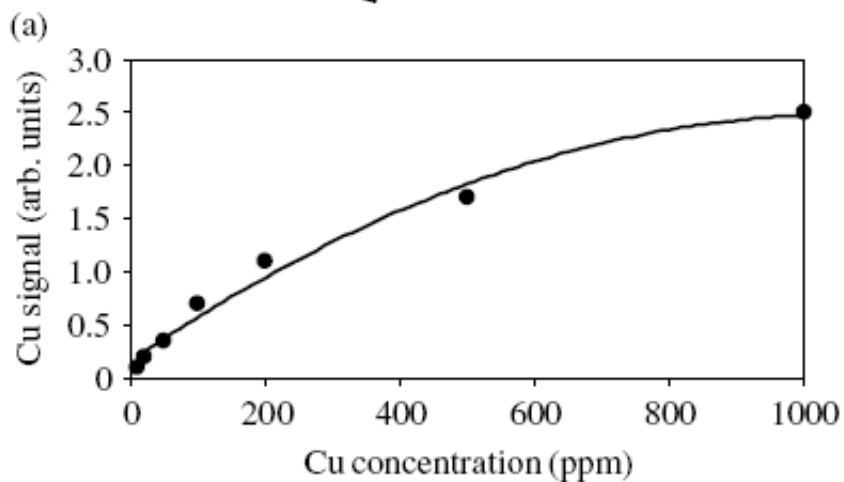
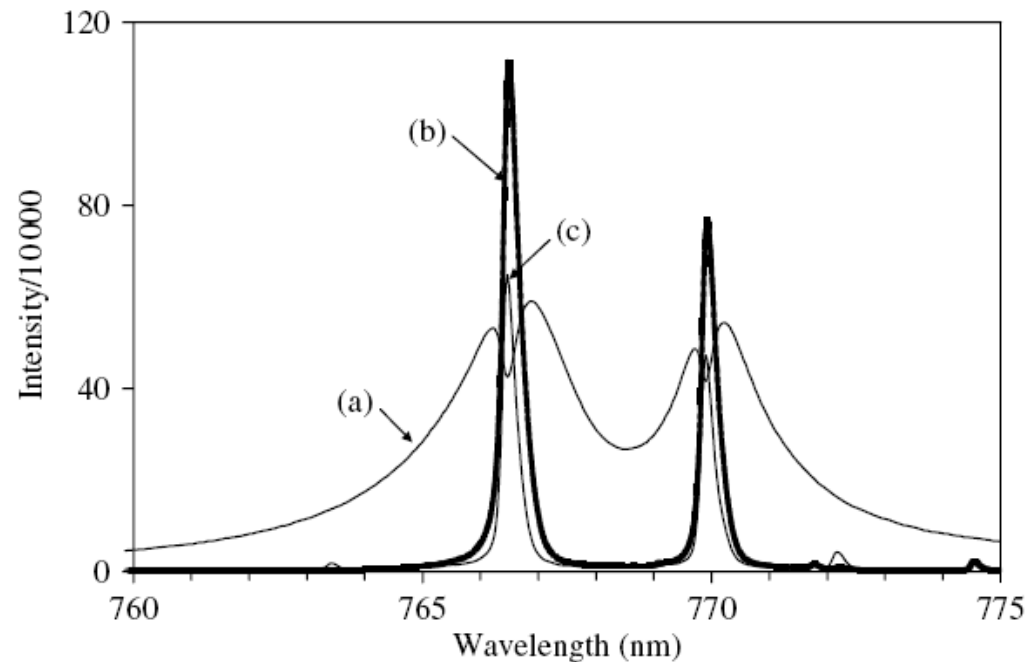
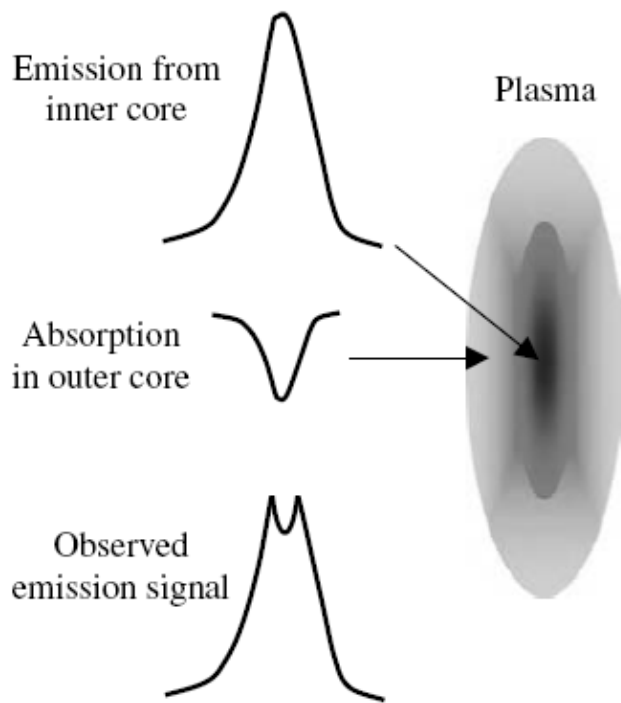
## Závislost intenzity emise na tlaku – důležité pro Mars (7 Torr) – nízký tlak a Venuši – vysoký tlak (90 atm)



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

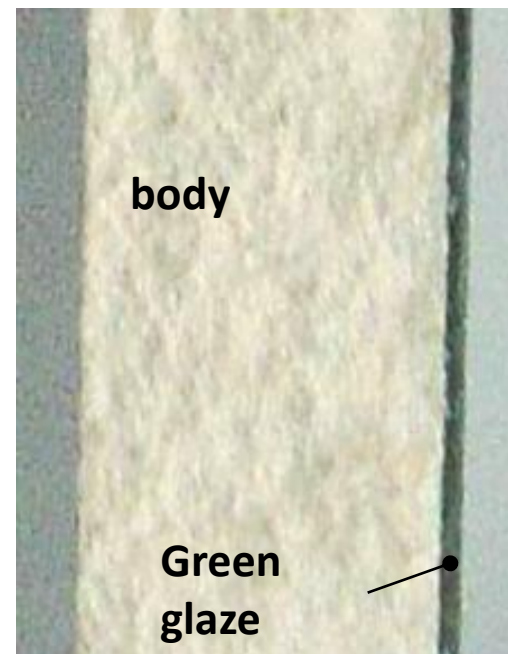
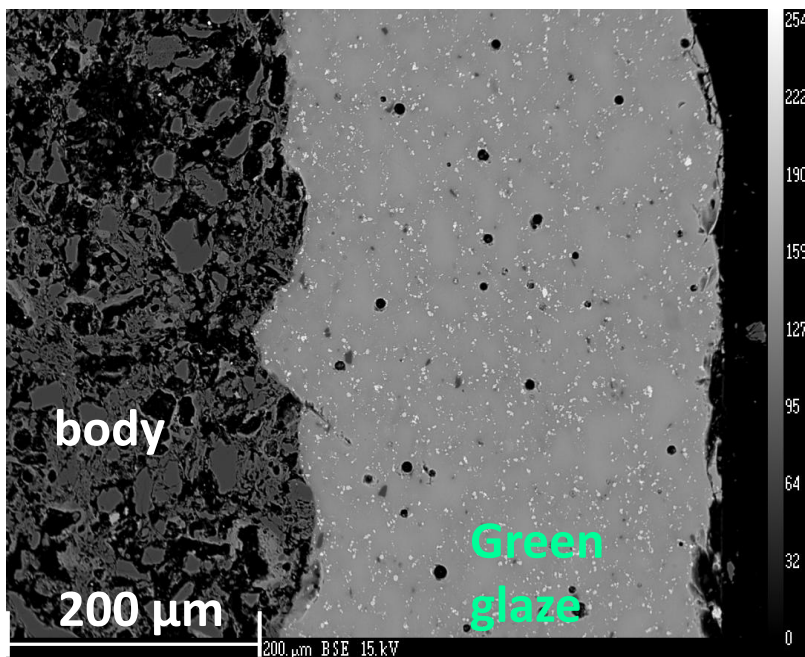
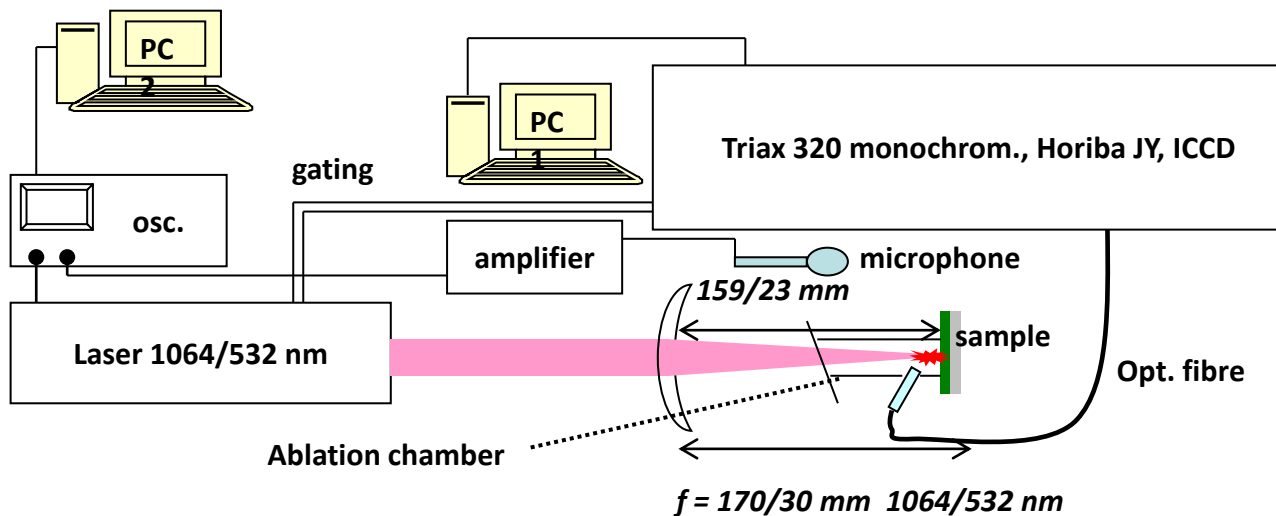


## Projevy samoabsorpce



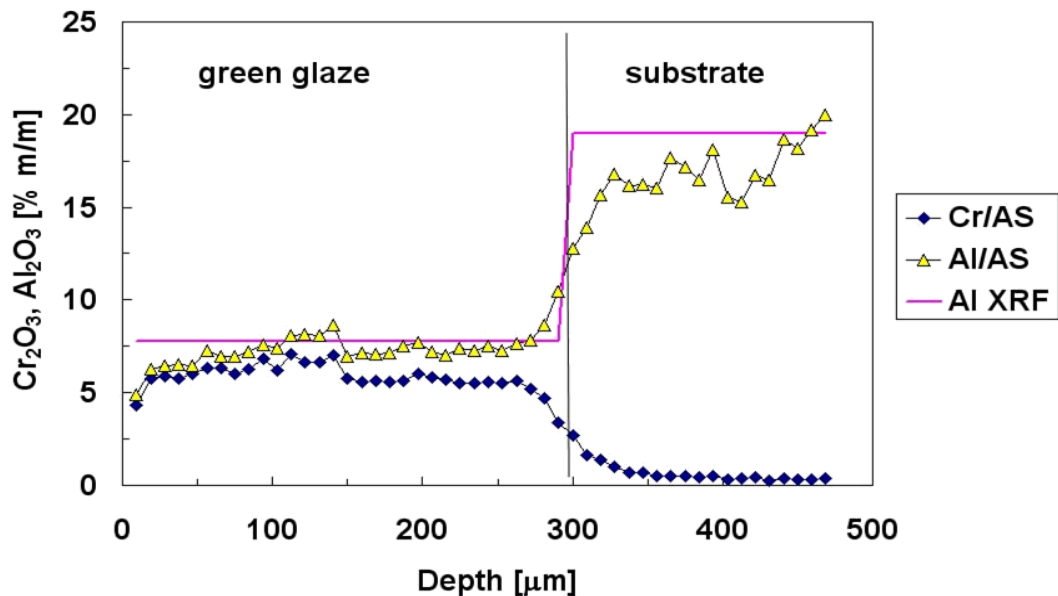
Někdy (stejné chování čar a homogenní rozmístění vnitřního srovnávacího prvku) pomůže vnitřní standardizace

# LIBS – příklad vnitřní standardizace na doprovodný akustický signál

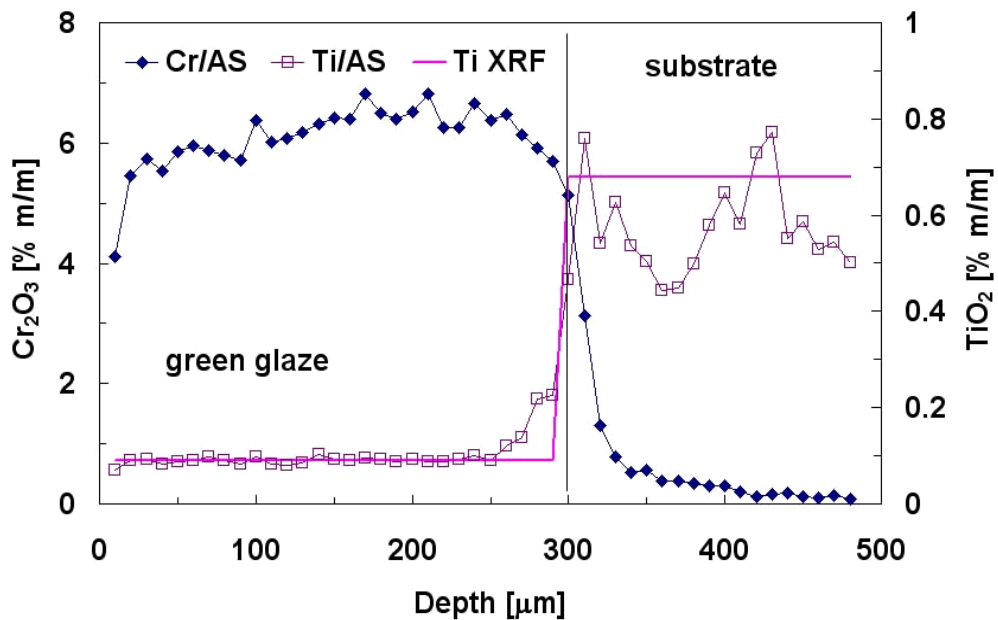


1064 nm

### Vnitřní standardizace na doprovodný akustický signál AS



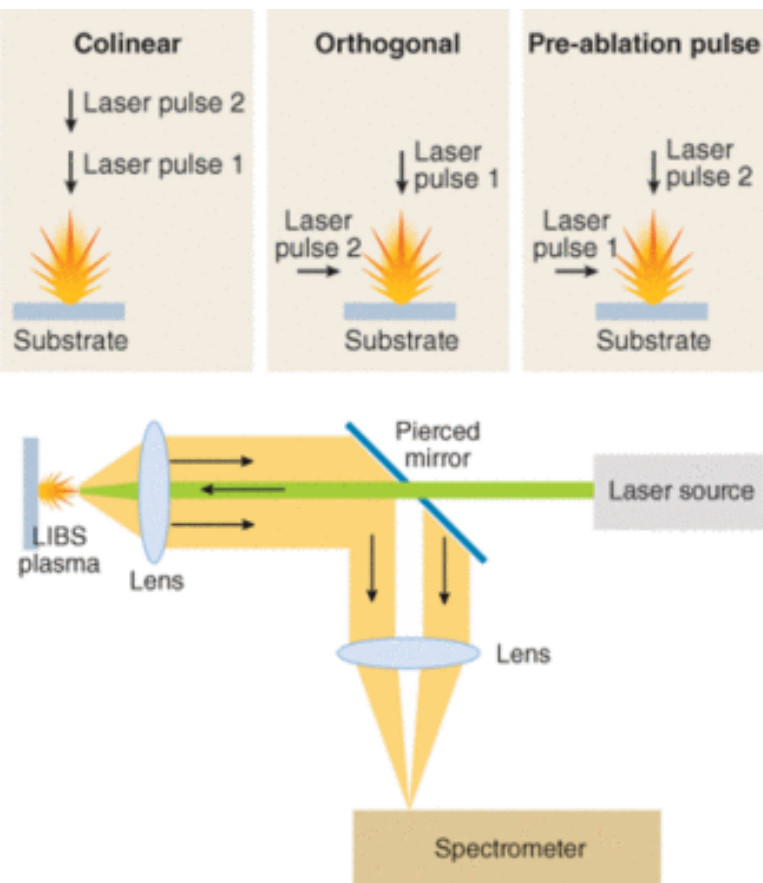
Cr I 295.368, Al I 309.271 nm



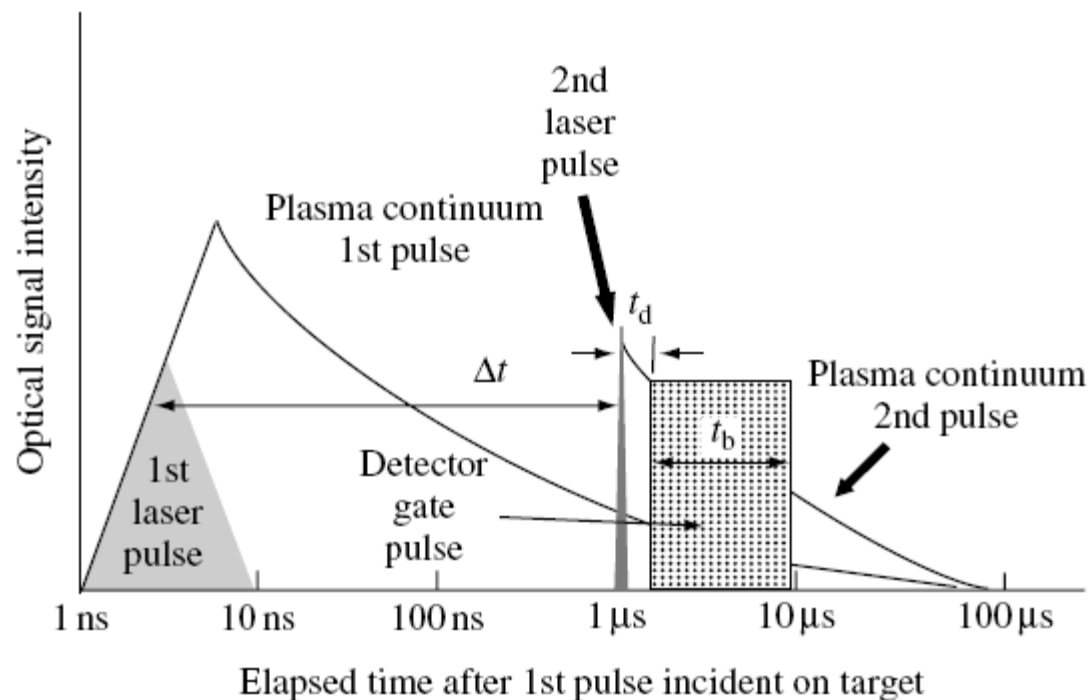
Cr I 336.805, Ti II 334.904 nm

## 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

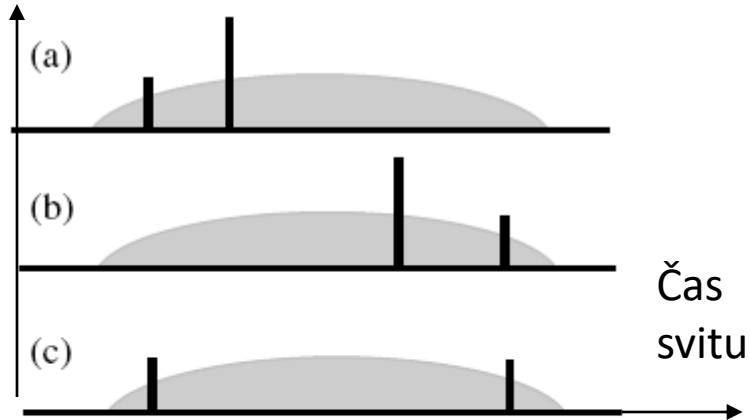
- ❑ **Nárůst citlivosti o 1-2 řády**, možnost 2 stejných (rezonanční DP-LIBS) nebo kombinace různých vlnových délek, nejlépe UV ablační, IR reexcitační
- ❑ **Hlubkové profilování** vrstev nebo povrchové mapování s **lepším** hloubkovým resp. laterálním **rozlišením** – malý kráter, ale dostatečný signál
- ❑ **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

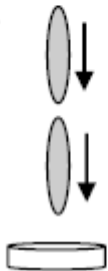
Energie pulzů



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

Užití při podvodním průzkumu – pevné vzorky

Collinear

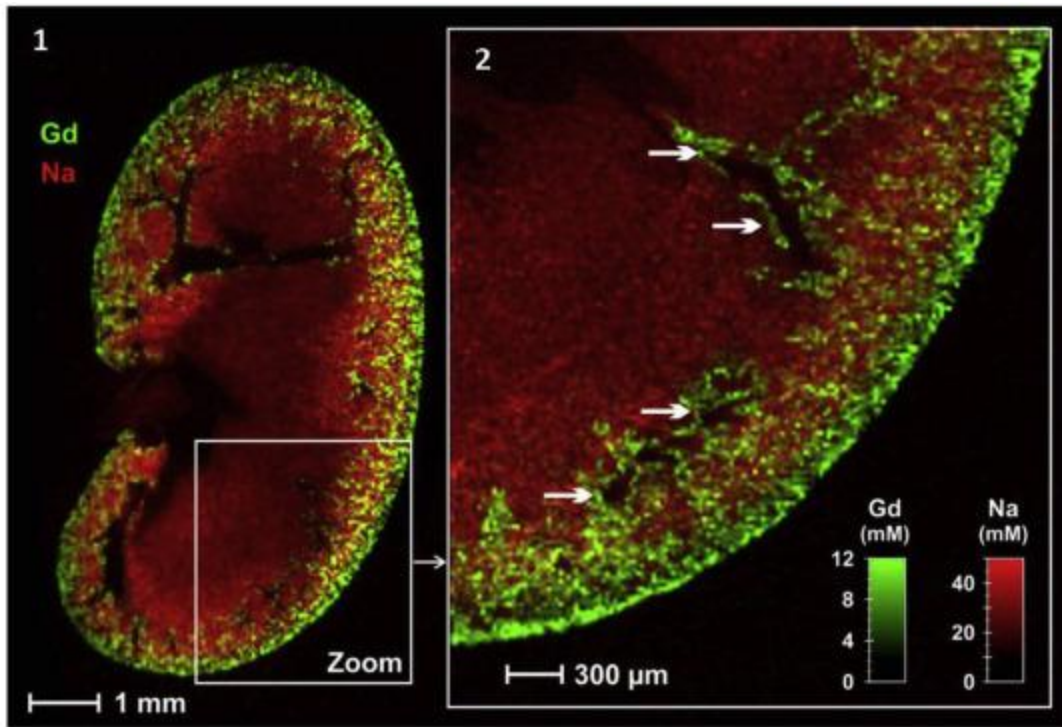


Orthogonal

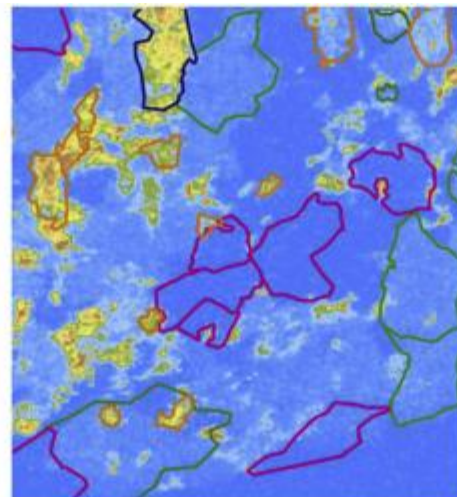
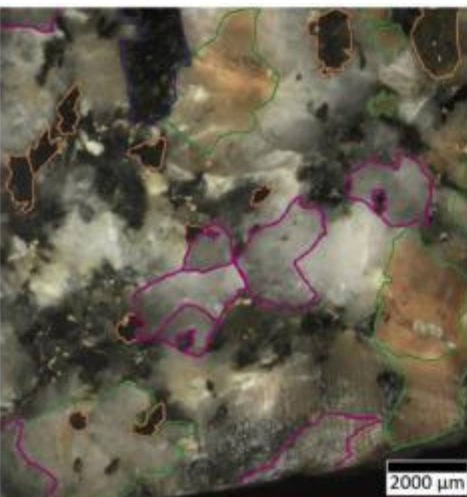




# Použití – prvkové mapy - měkké i tvrdé tkáně



myší ledvina

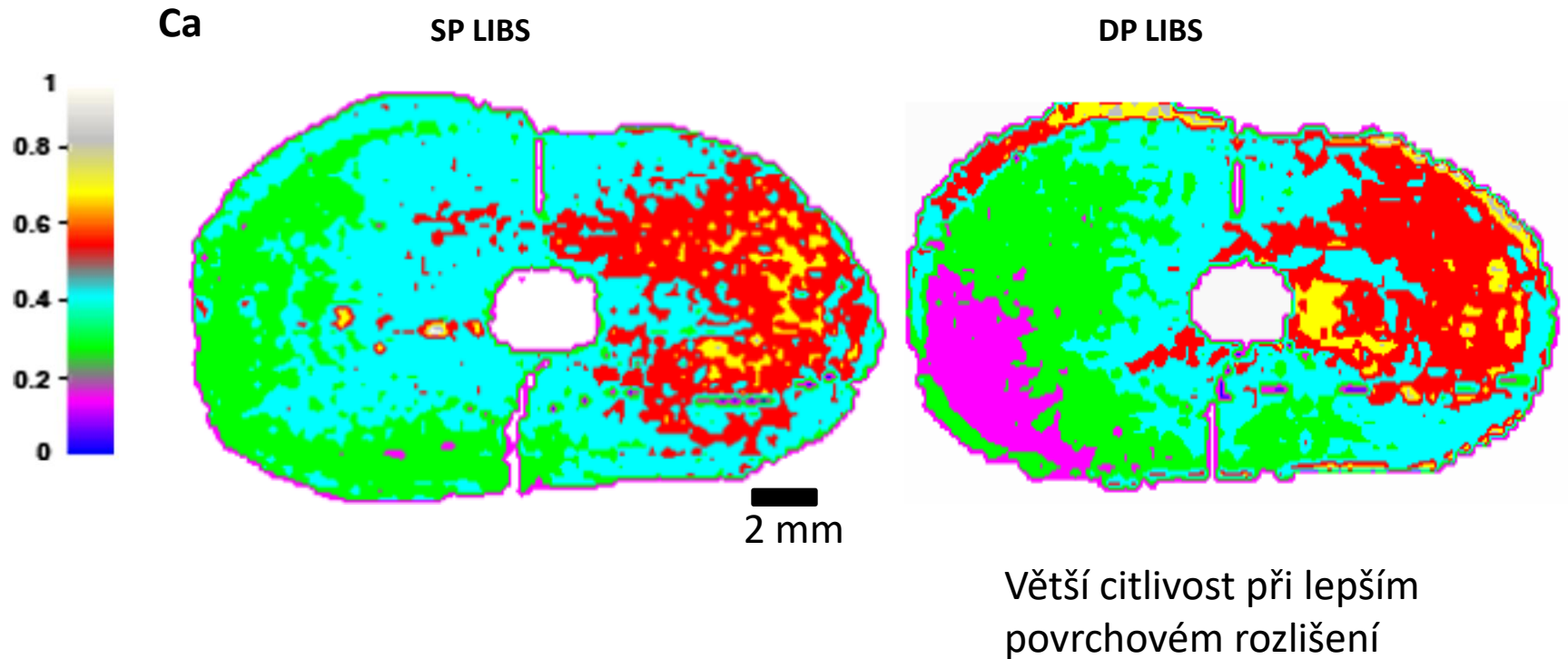


žula

Amphibole	Feldspar
Biotite	Quartz



## Single Pulse vs Double Pulse LIBS





# Spektroskopické měření relativní tvrdosti

➤ Využití poměru  $I_{ion}/I_{atom}$

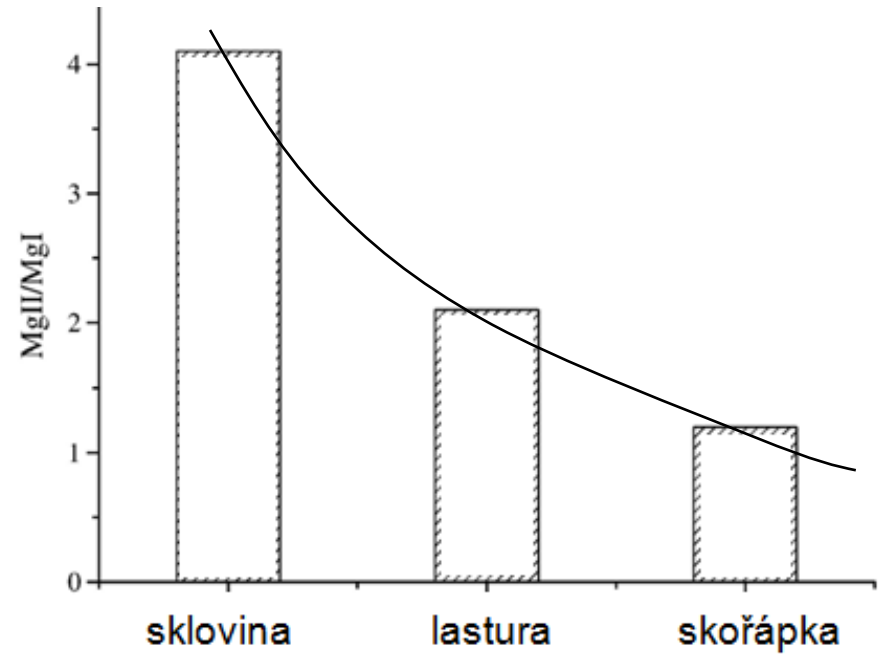
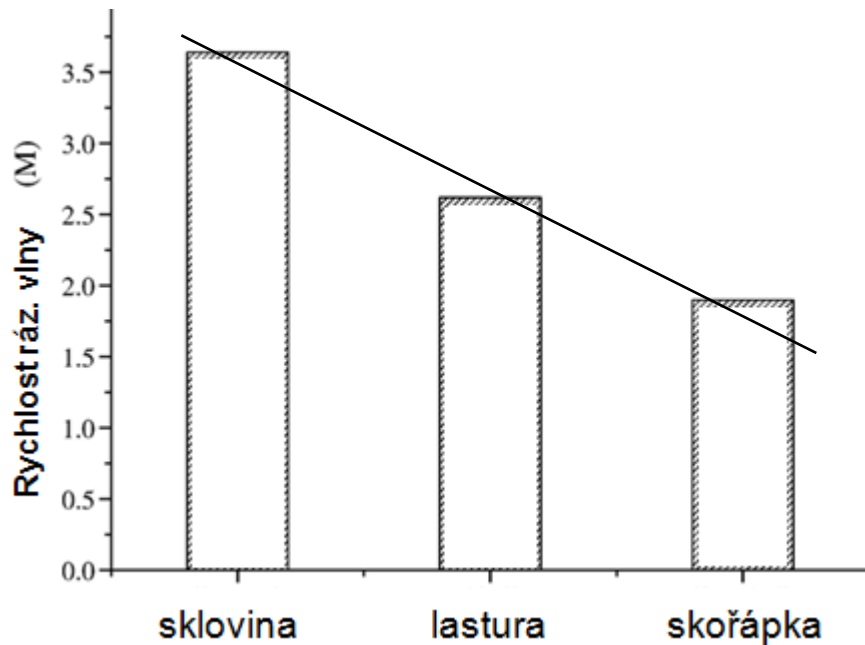
➤ **Předpoklad:** větší povrchová tvrdost znamená pružnější odraz rázové vlny zpět do mikroplazmatu – více energie na jeho zahřátí, a tím i ionizaci, proto intenzity iontových čar vzrostou na úkor čar atomových

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

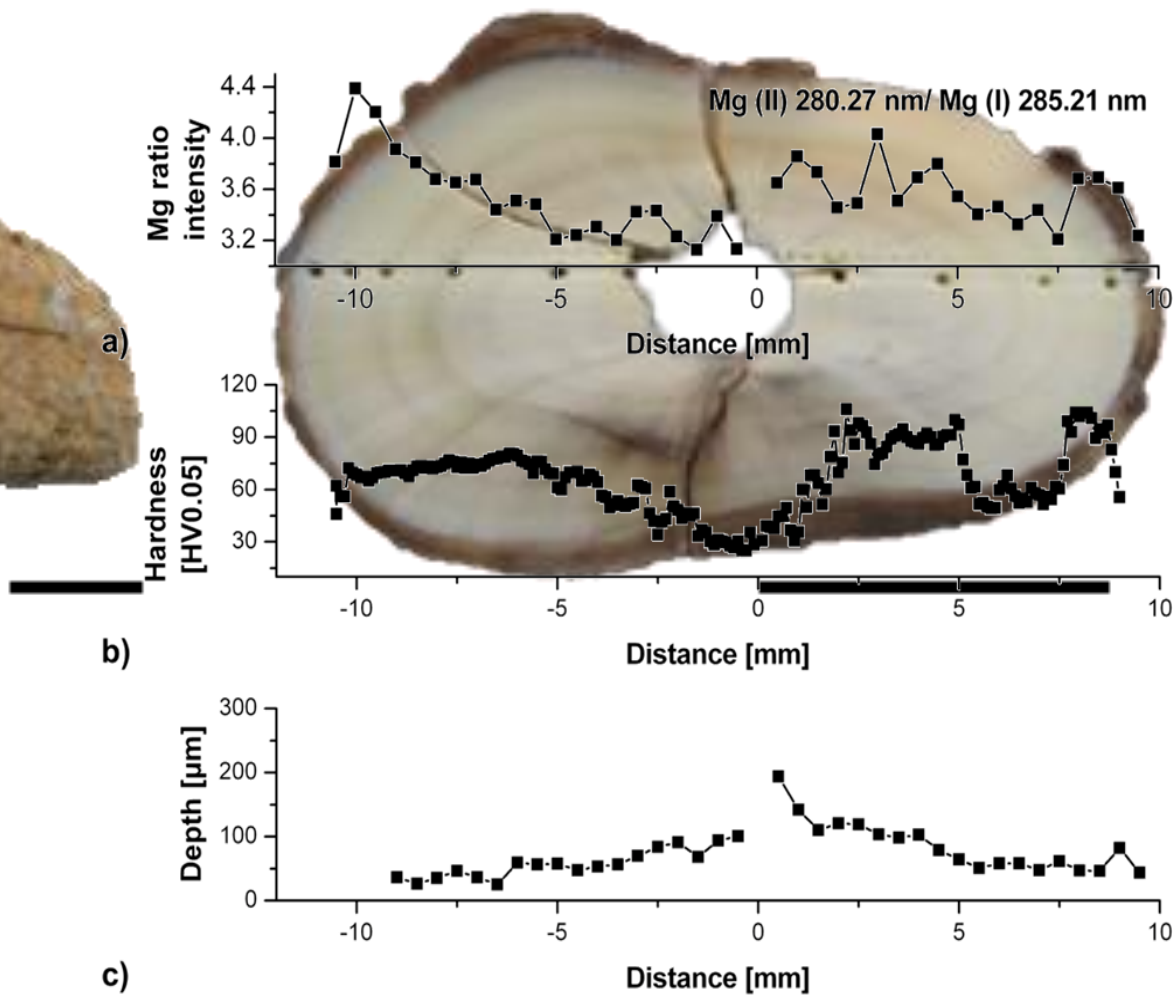
➤ **Platnost uvnitř určité skupiny** vzorků s podobnými matricemi, např.: zuby, kosti, vápenec, omítky, betony

➤ **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



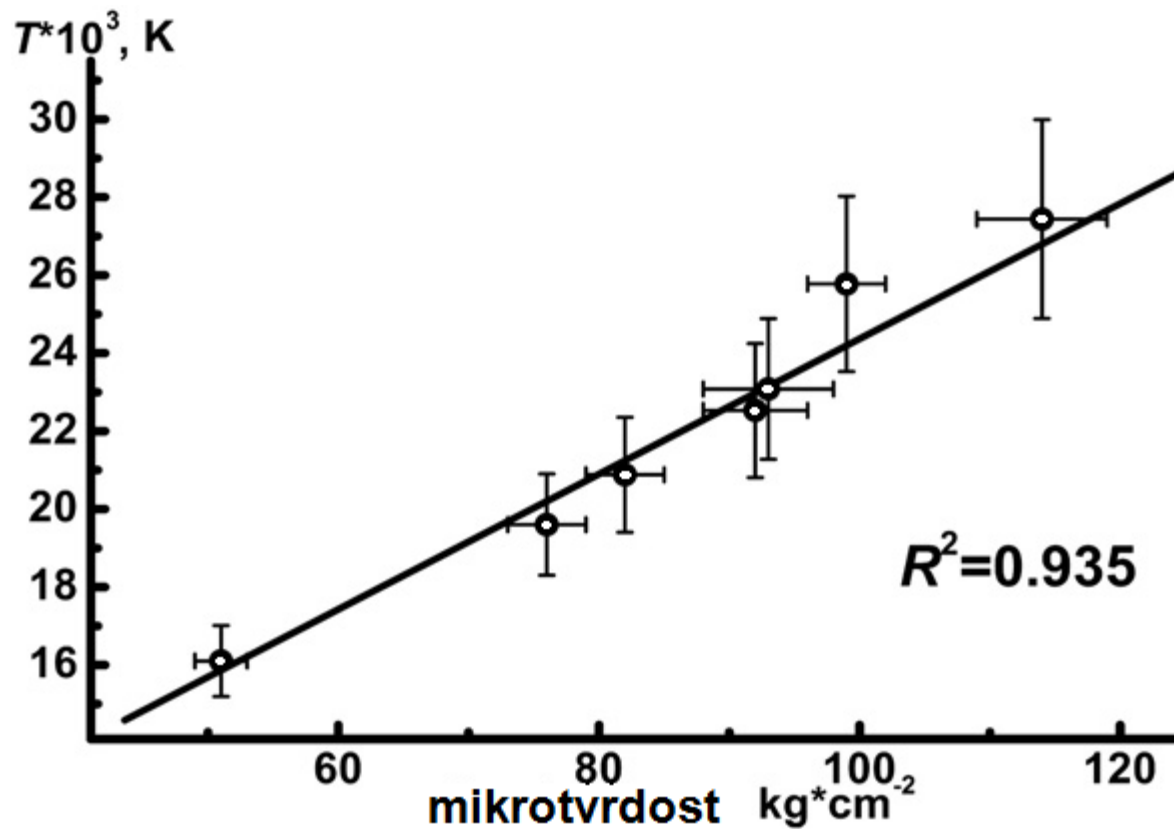
Byla publikována:

Rostoucí závislost tvrdosti na

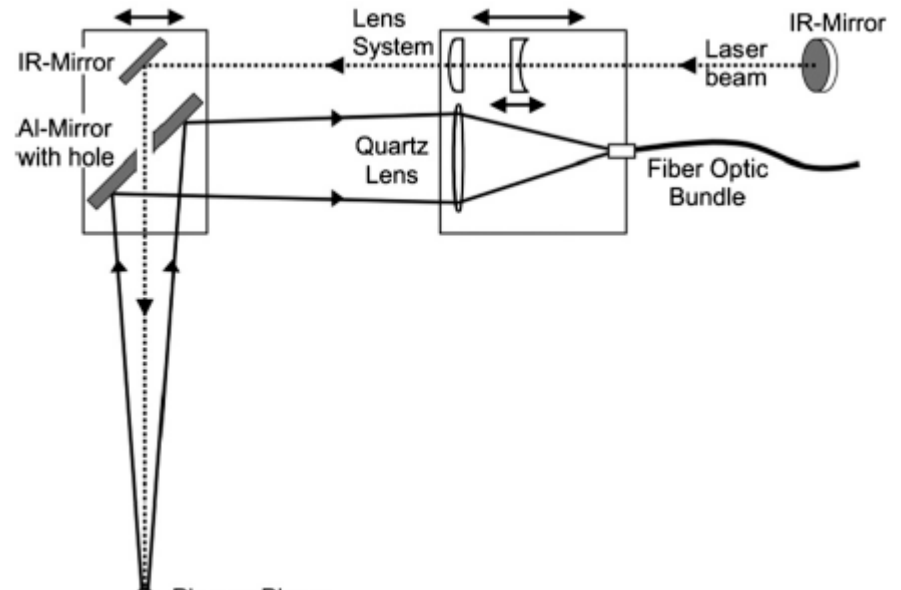
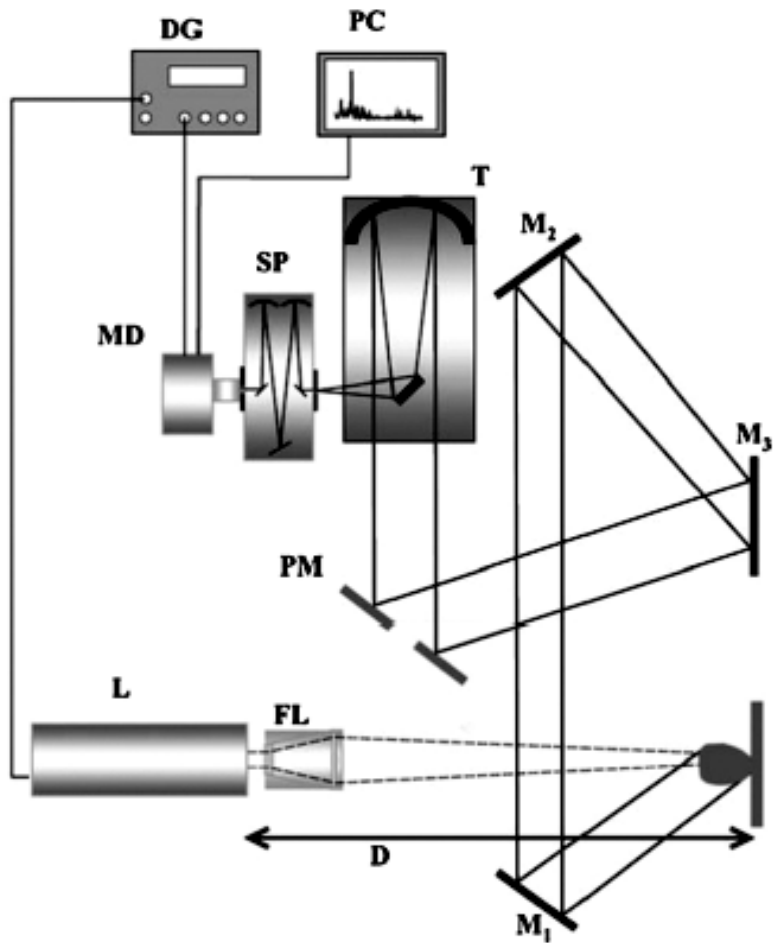
-rychlosti odražené rázové vlny

-excitační teplotě mikroplazmatu

Př.: Al-Cu-Li slitina



# Dálková detekce - různá experimentální uspořádání



Taveniny

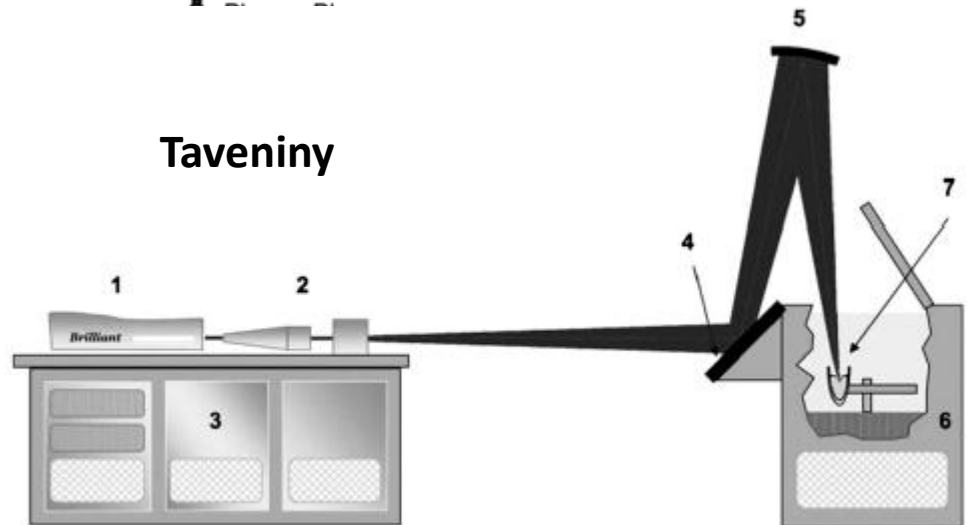
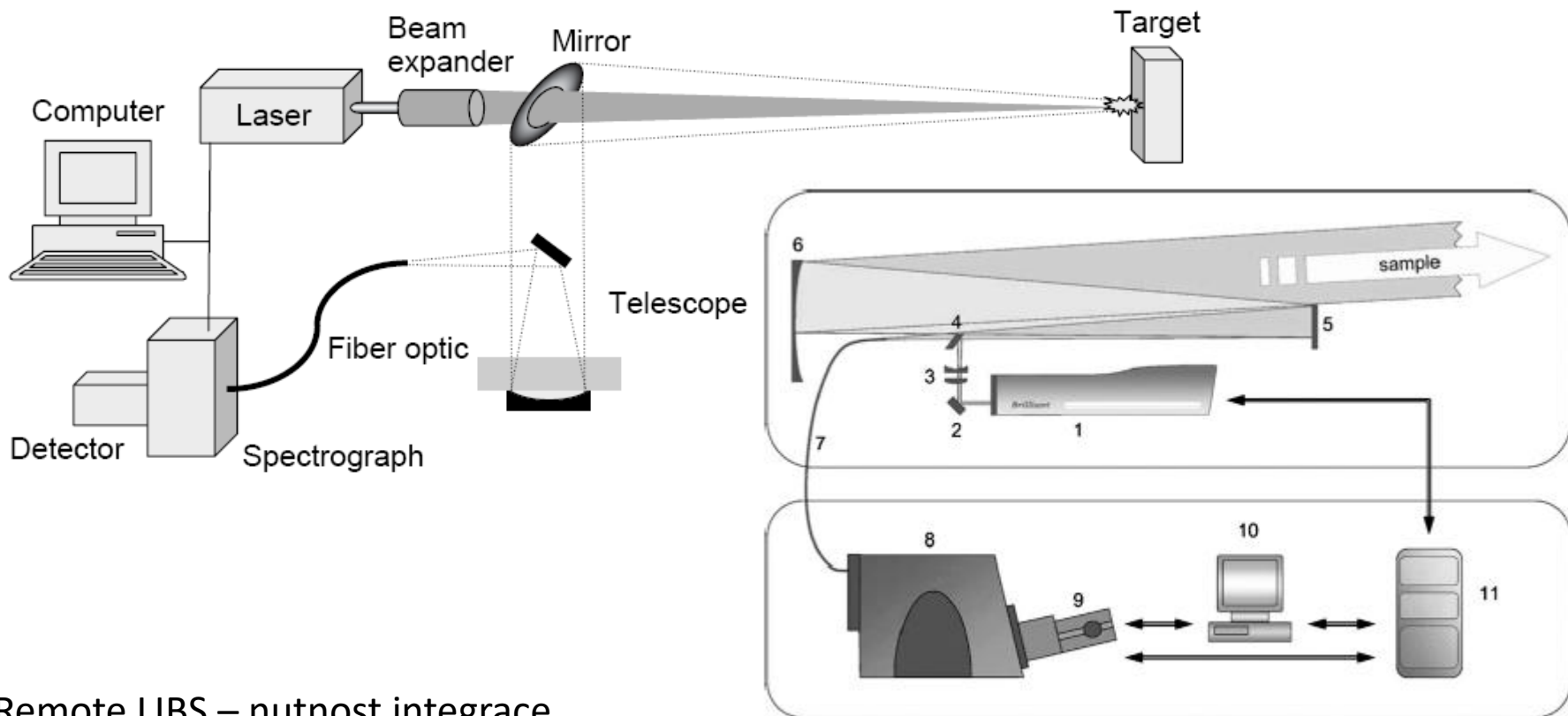


Fig. 1. Experimental setup used for remote monitoring of high-temperature samples by LIBS. L laser, FL focusing lenses, M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub>, M<sub>3</sub> flat mirrors, PM pierced mirror, T telescope, SP spectrograph, MD multi-channel detector, DG digital delay/pulse generator, PC personal computer.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

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



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

Např. detekce výbušnin

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)

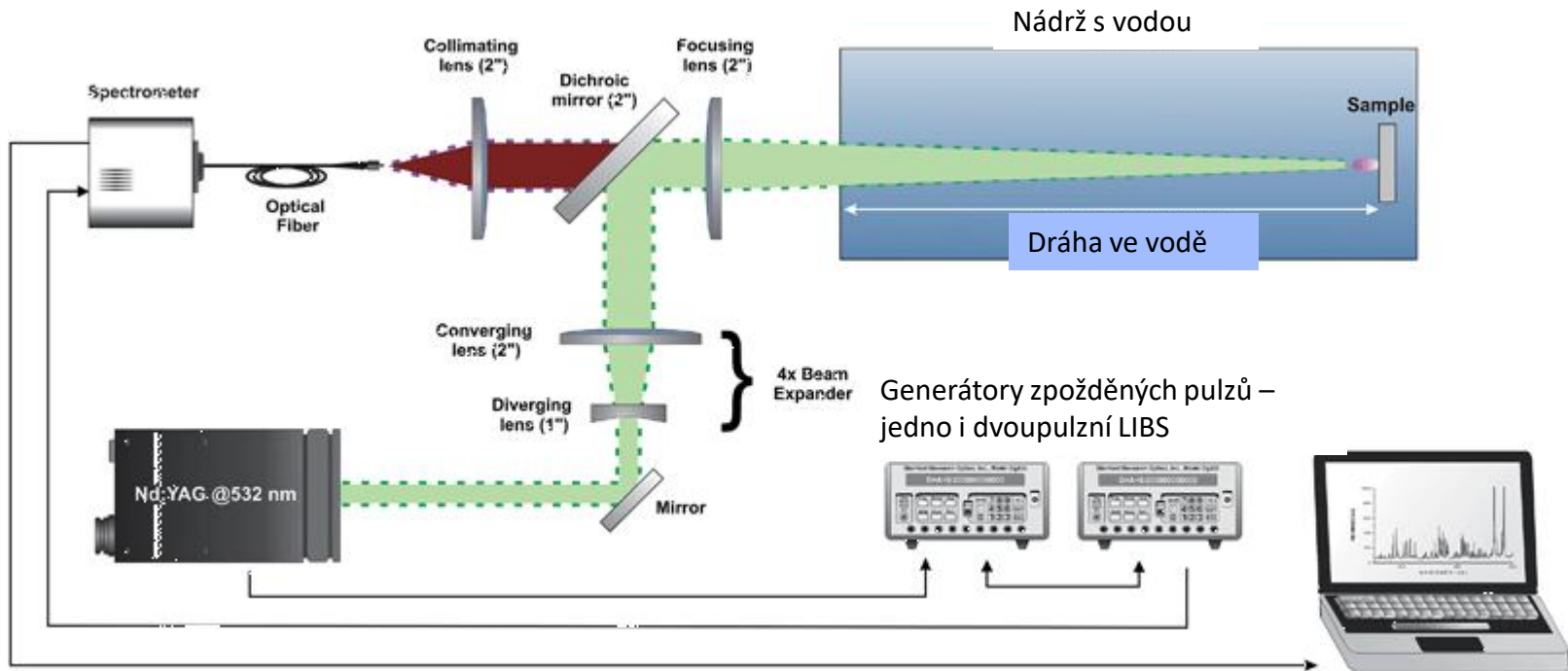


Atomtrace, VUT-FSI, zlatá medaile na MSV 2014 Brno



## LIBS ve vodě

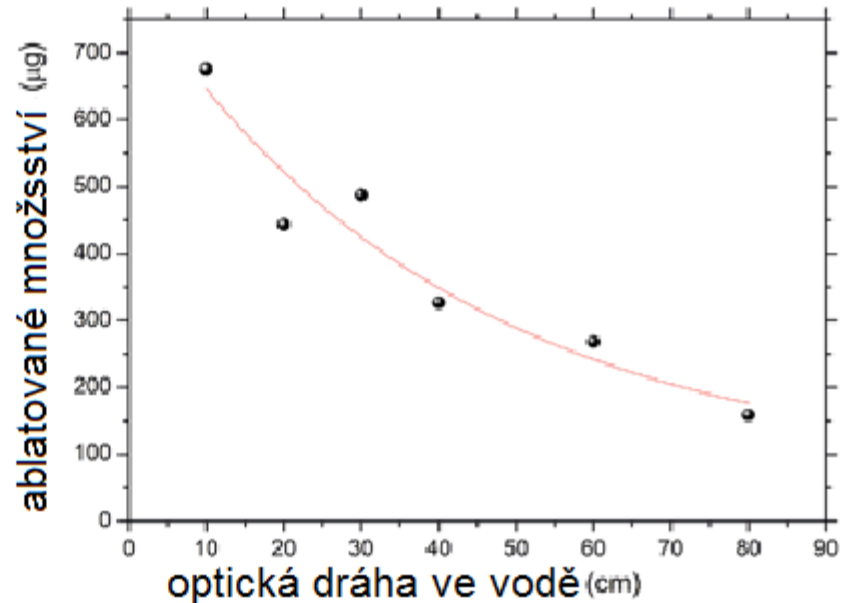
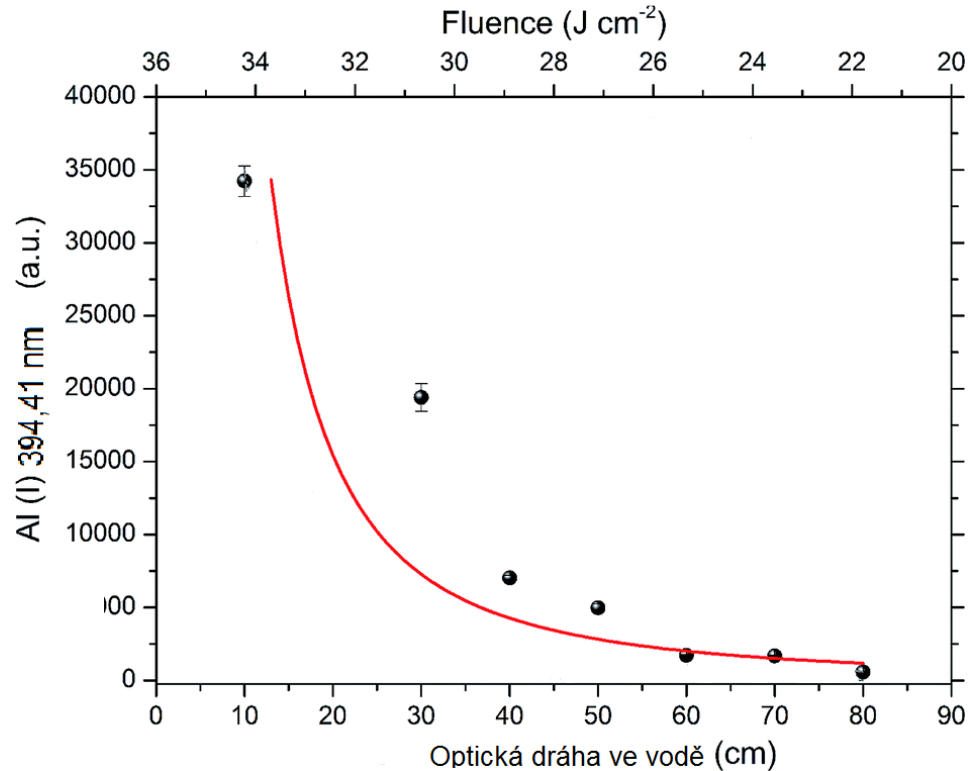
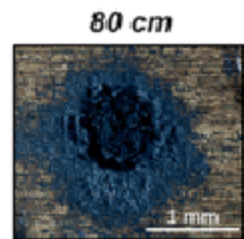
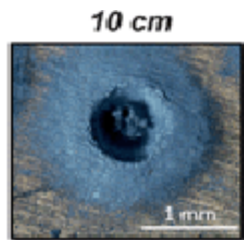
Vyžaduje krátkou vzdálenost (sondu) laserového paprsku od vzorku, je třeba sonda, nevhodné pro dálkovou bezkontaktní analýzu



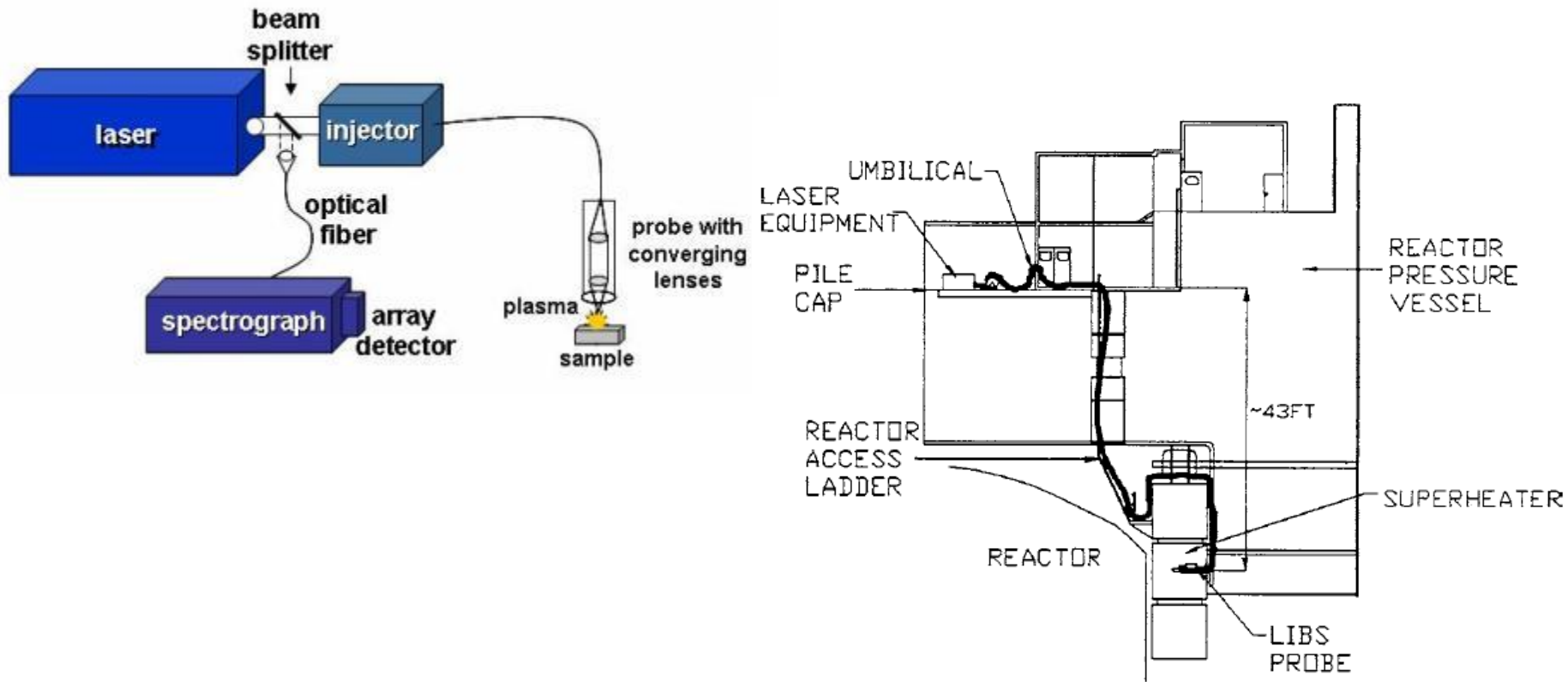
F. J. Fortes , S. Guirado , A. Metzinger and J. J. Laserna, *J. Anal. At. Spectrom.*, **30**, 1050-1056, 2015.

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.)



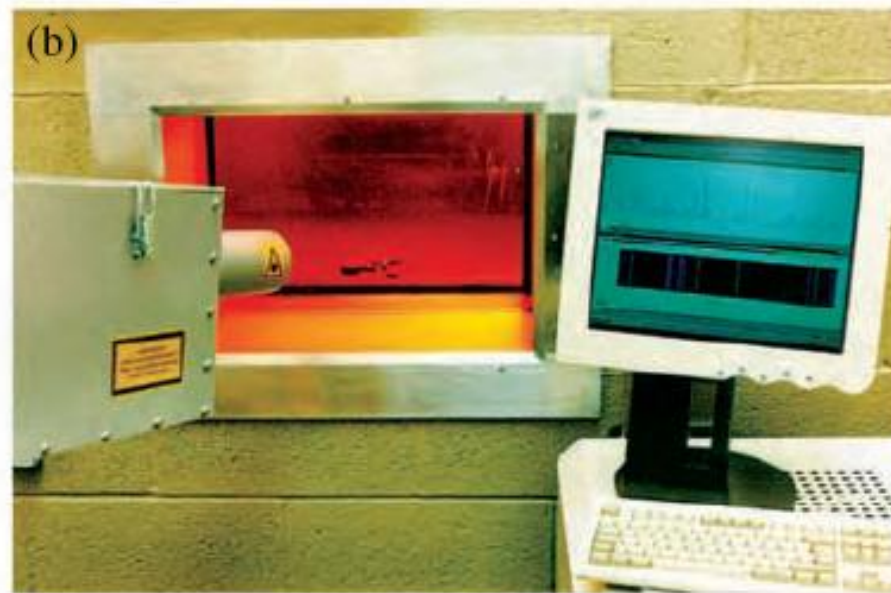
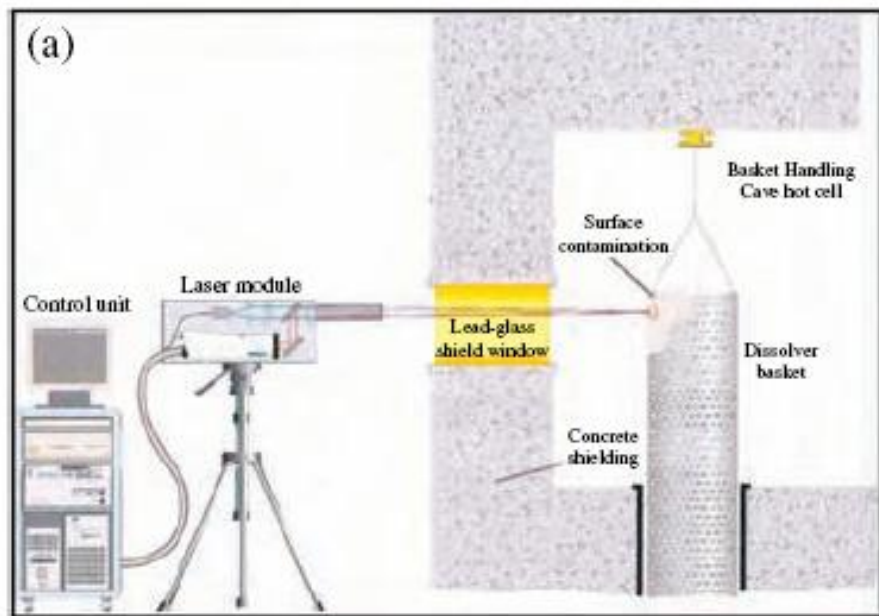
# Přenosná zařízení (portable LIBS) do terénu



Model 0117



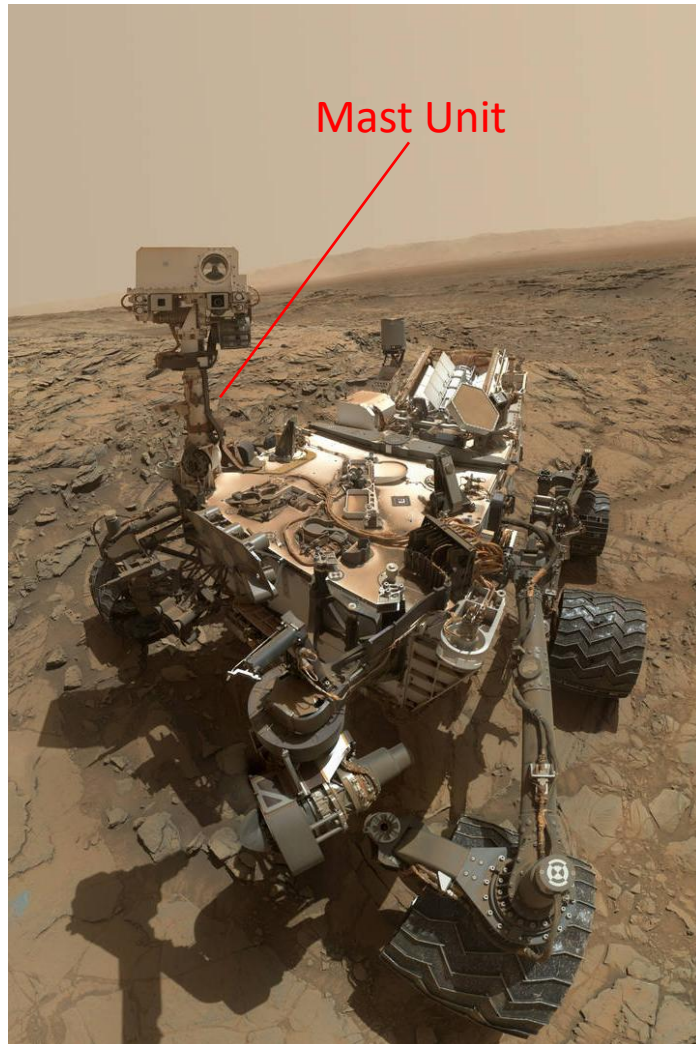
## Dálková analýza v nebezpečném prostředí – výbušniny, vnitřek reaktoru



**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



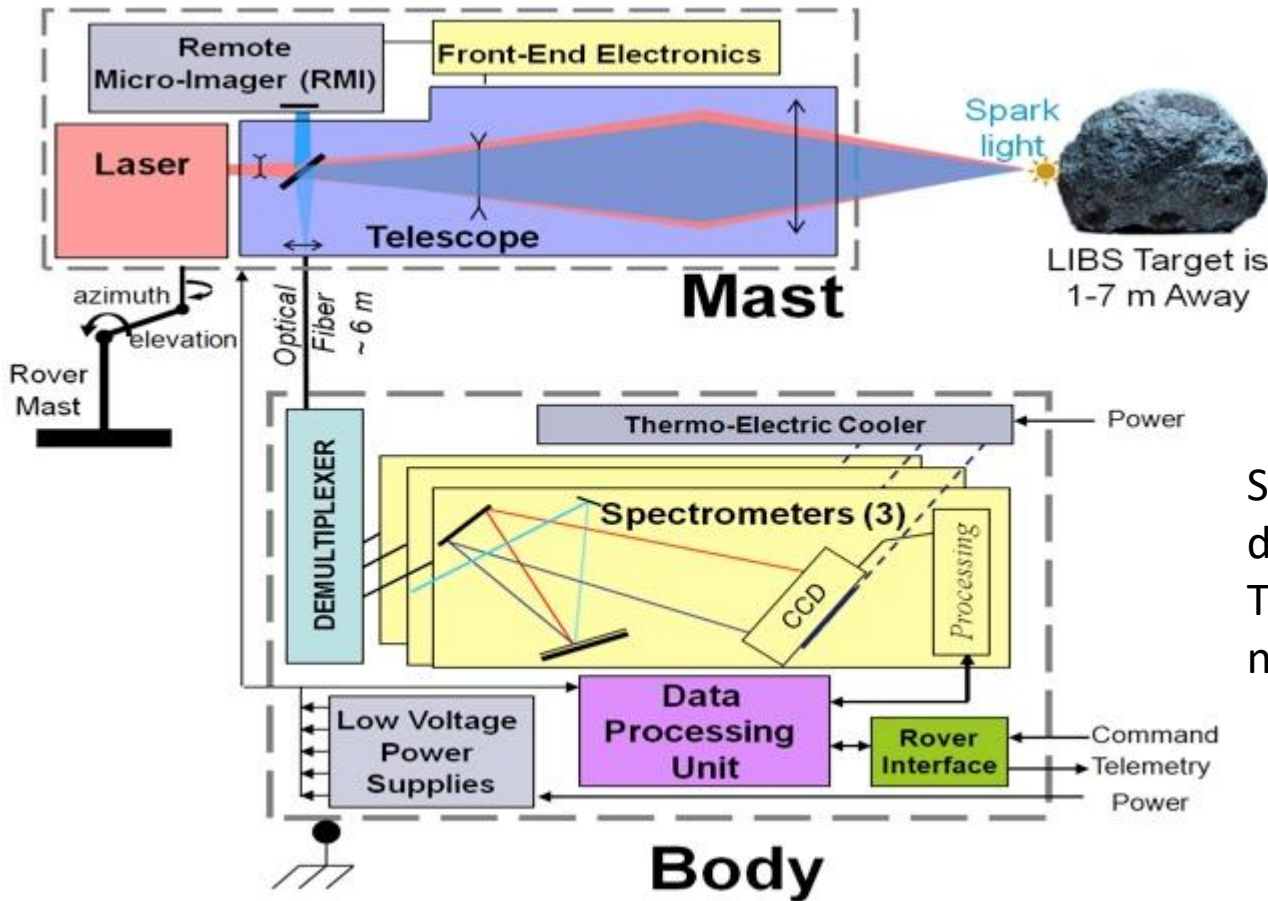
- Pulzní (Q-switch) Nd:KGW (Nd:KGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) laser, 1067 nm, gaussovský profil paprsku, 1-10 Hz,
- 1 GW/cm<sup>2</sup>, kráter 0,3 – 0,6 mm, ~14 mJ pulzy, 5 ns.
  - Kvantitativní stanovení: Na, Mg, Al, Si, Ca, K, Ti, Mn, Fe, H, C, O, Li, Sr, Ba. Na Zemi také zkoušeno: S, N, P, Be, 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, též Perseverence



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

S. Maurice et al., Space Sci. Rev. 170, 95–166, 2012

<http://msl-scicorner.jpl.nasa.gov/Instruments/ChemCam/>