

# Optická emisní spektrometrie laserem buzeného plazmatu - LIBS

Laser Induced Breakdown Spectrometry

LIPS - Laser Induced Plasma Spectrometry

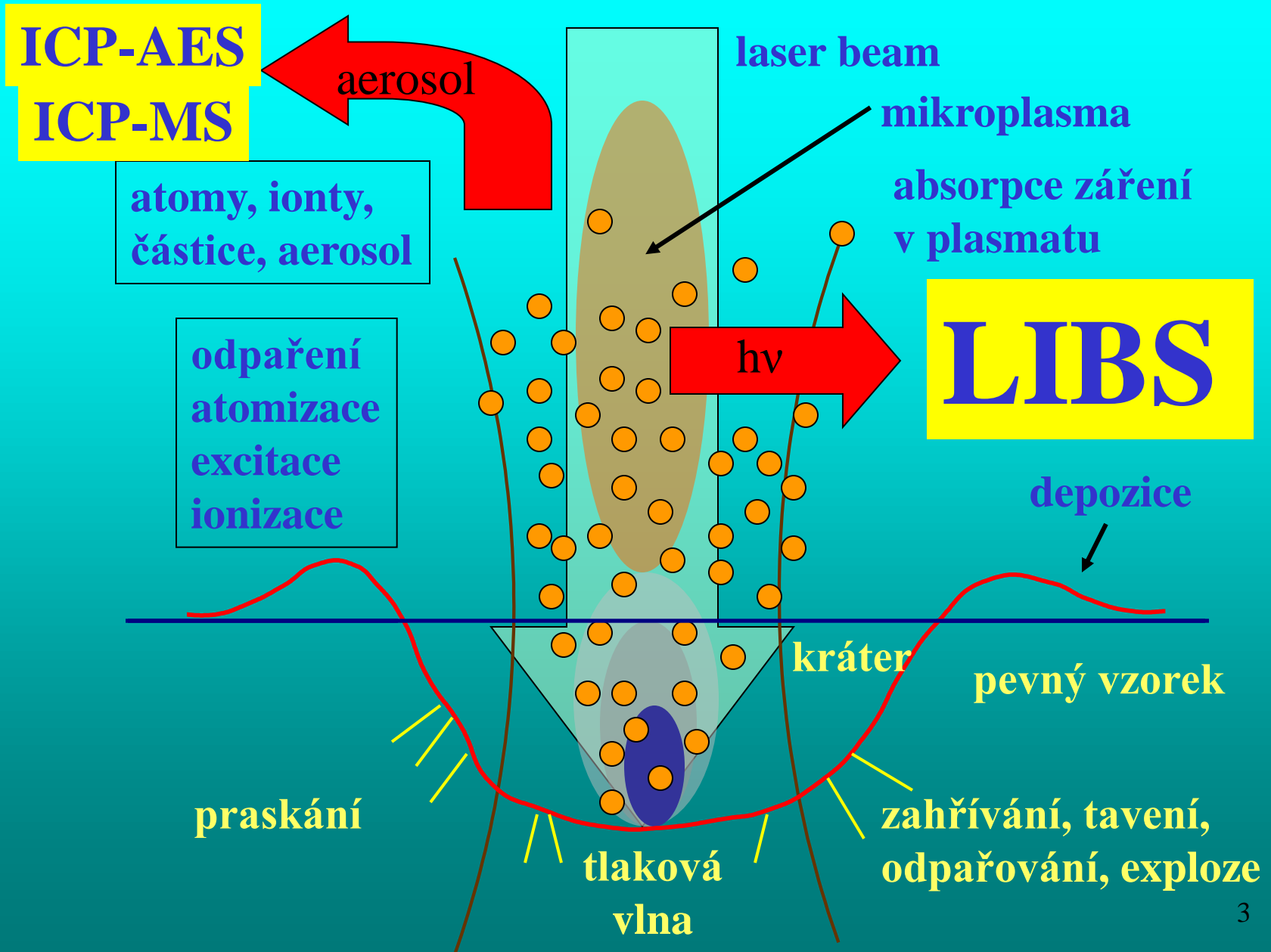
(LAS – laser ablation spectrometry)

(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:

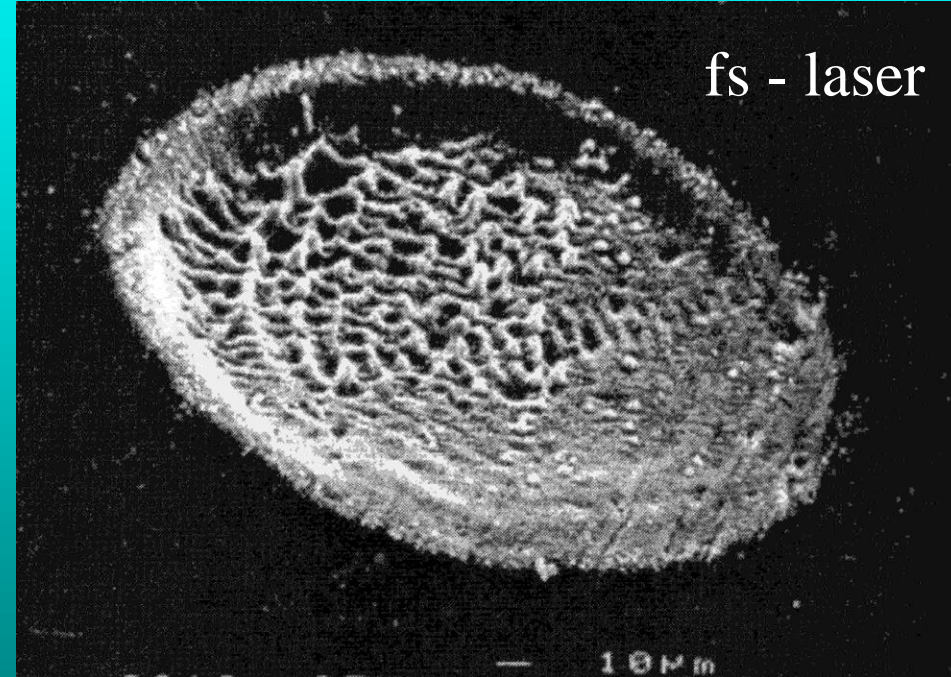
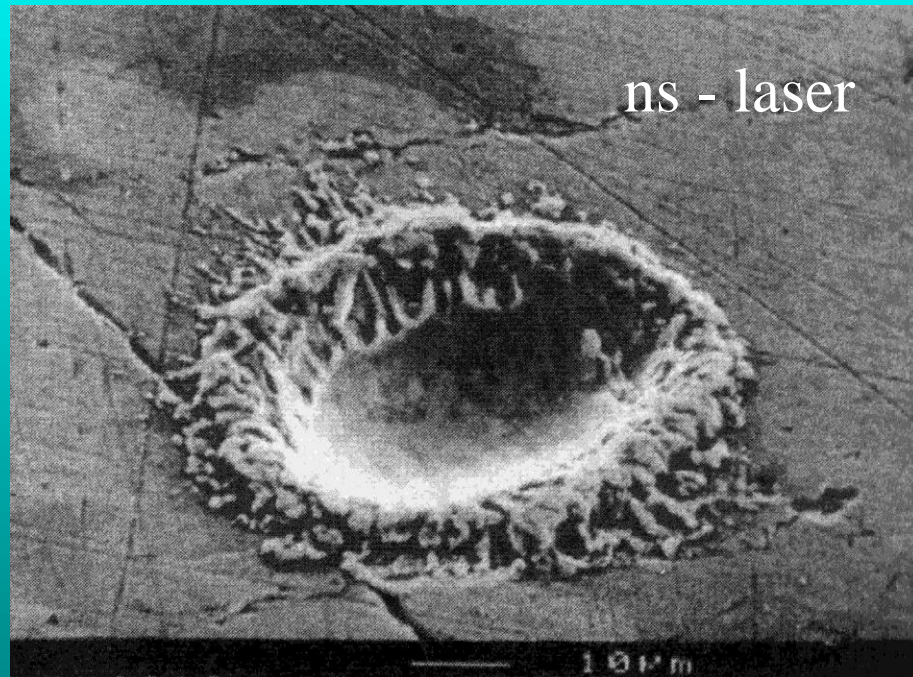
193 nm ArF

248 nm KrF

308 nm XeCl

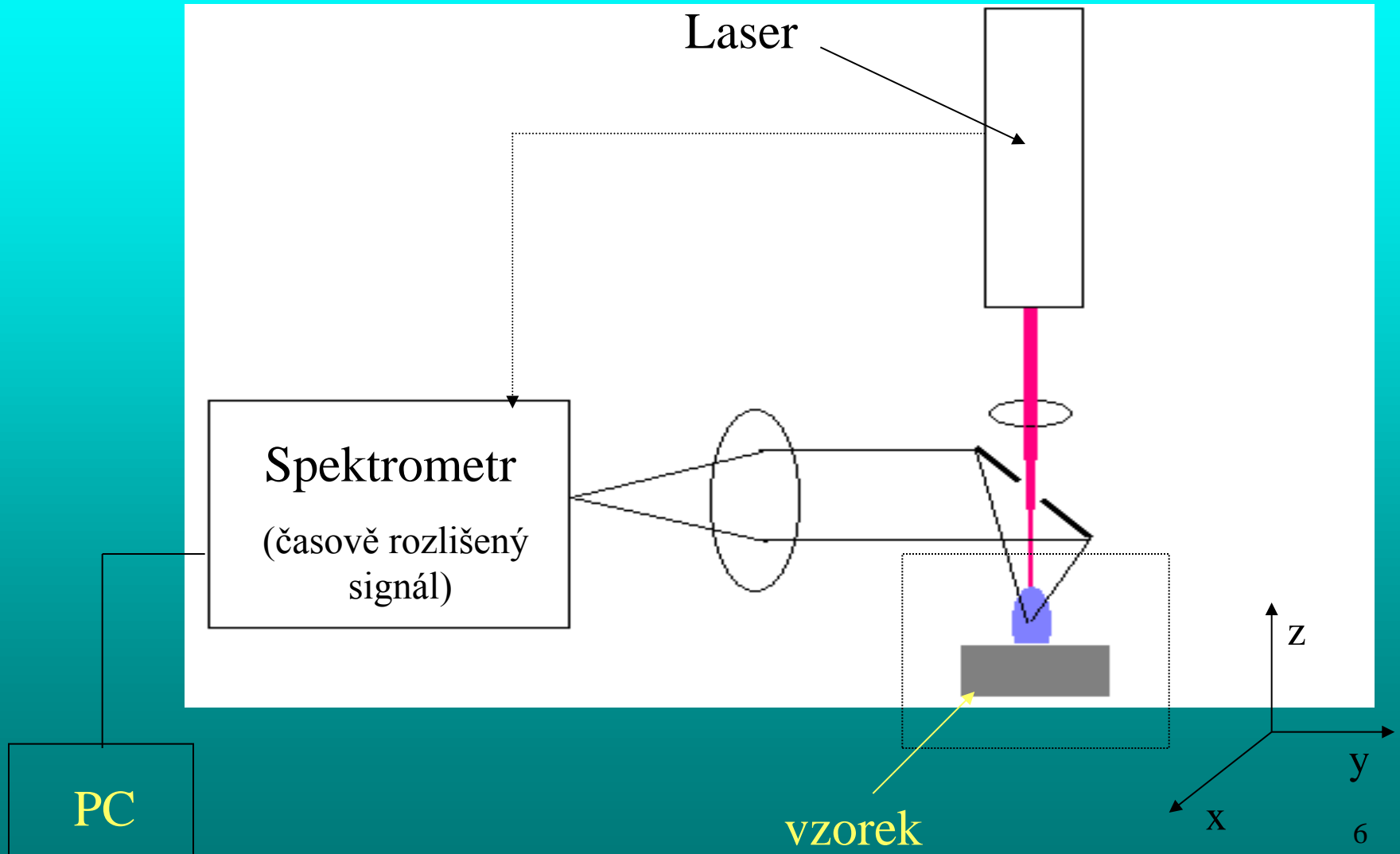
## Vliv délky pulsu

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

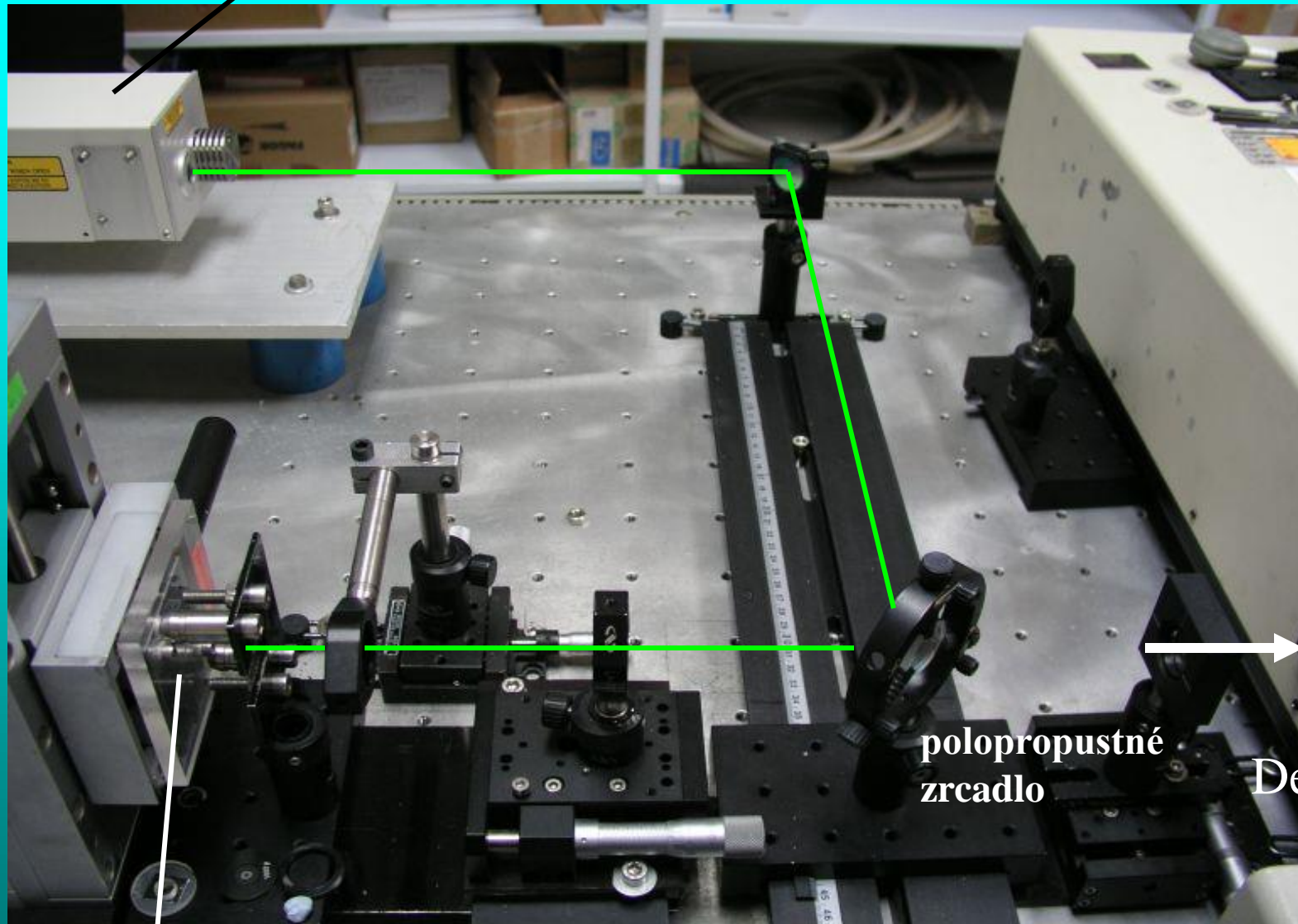


K. Niemax, Laser ablation – reflection on a very complex technique for solid sampling, Fresenius J. Anal. Chem. (2001) 370:332-340)

# Uspořádání s polopropustným zrcadlem (zrcadlem s otvorem)



Laser



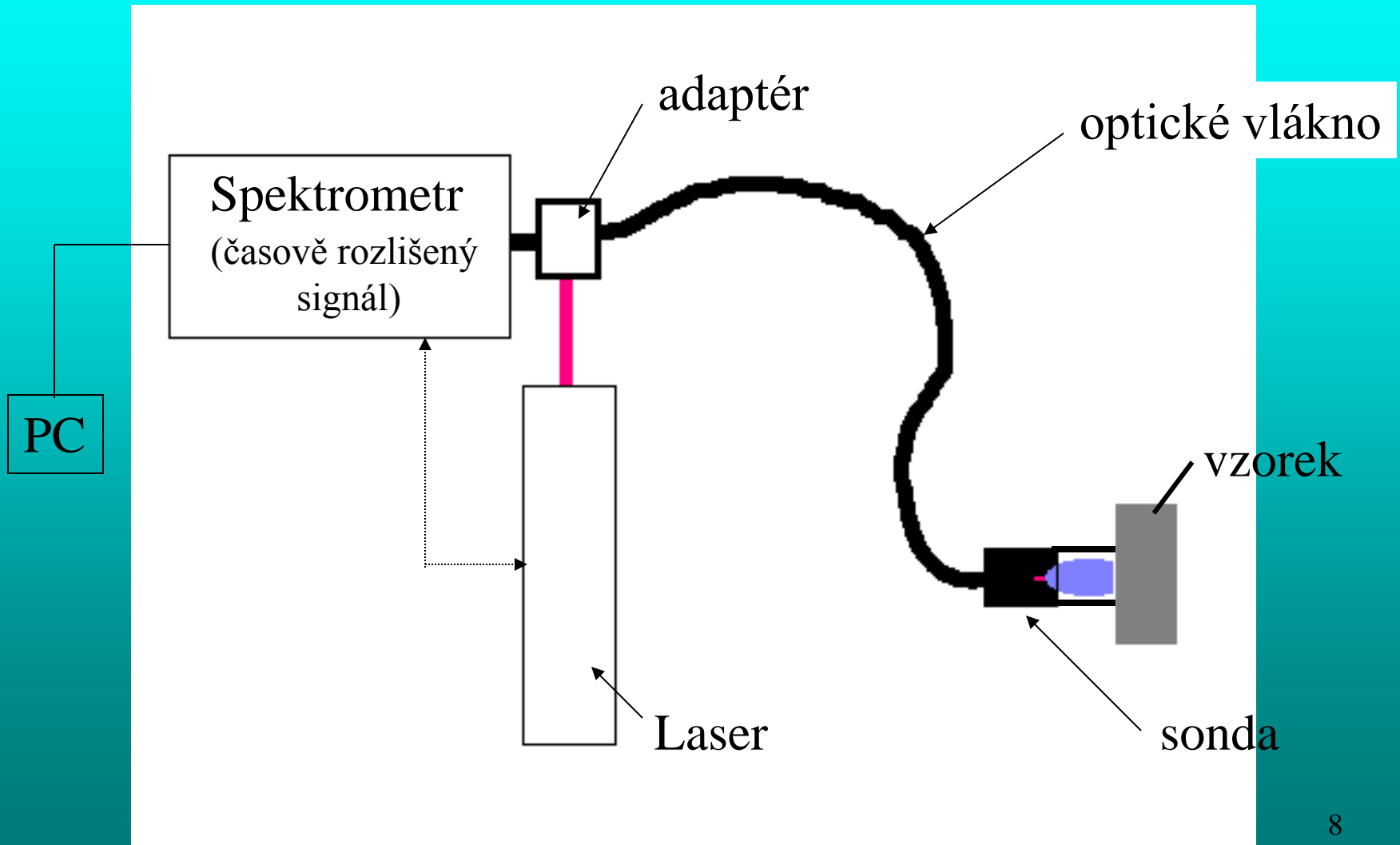
Vzorek

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

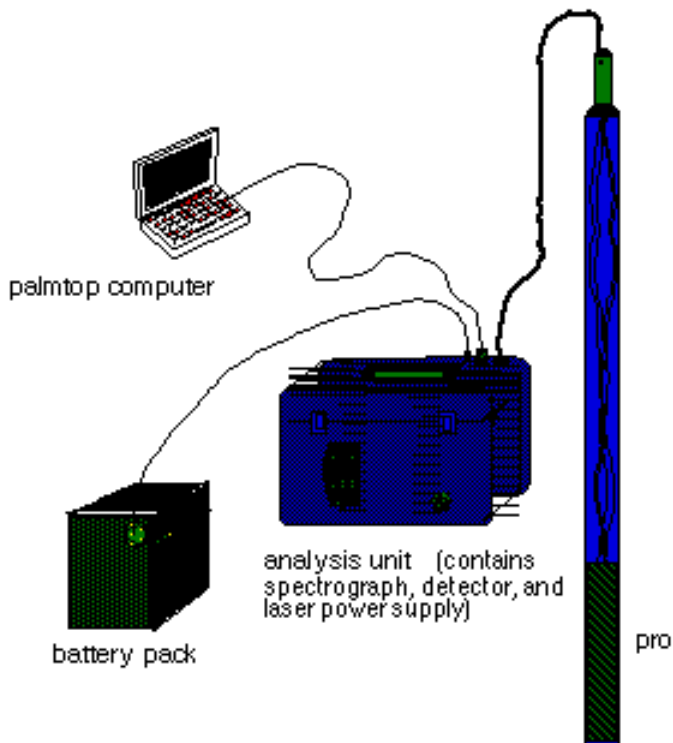
Ba 320 ppm

Pb 156 ppm

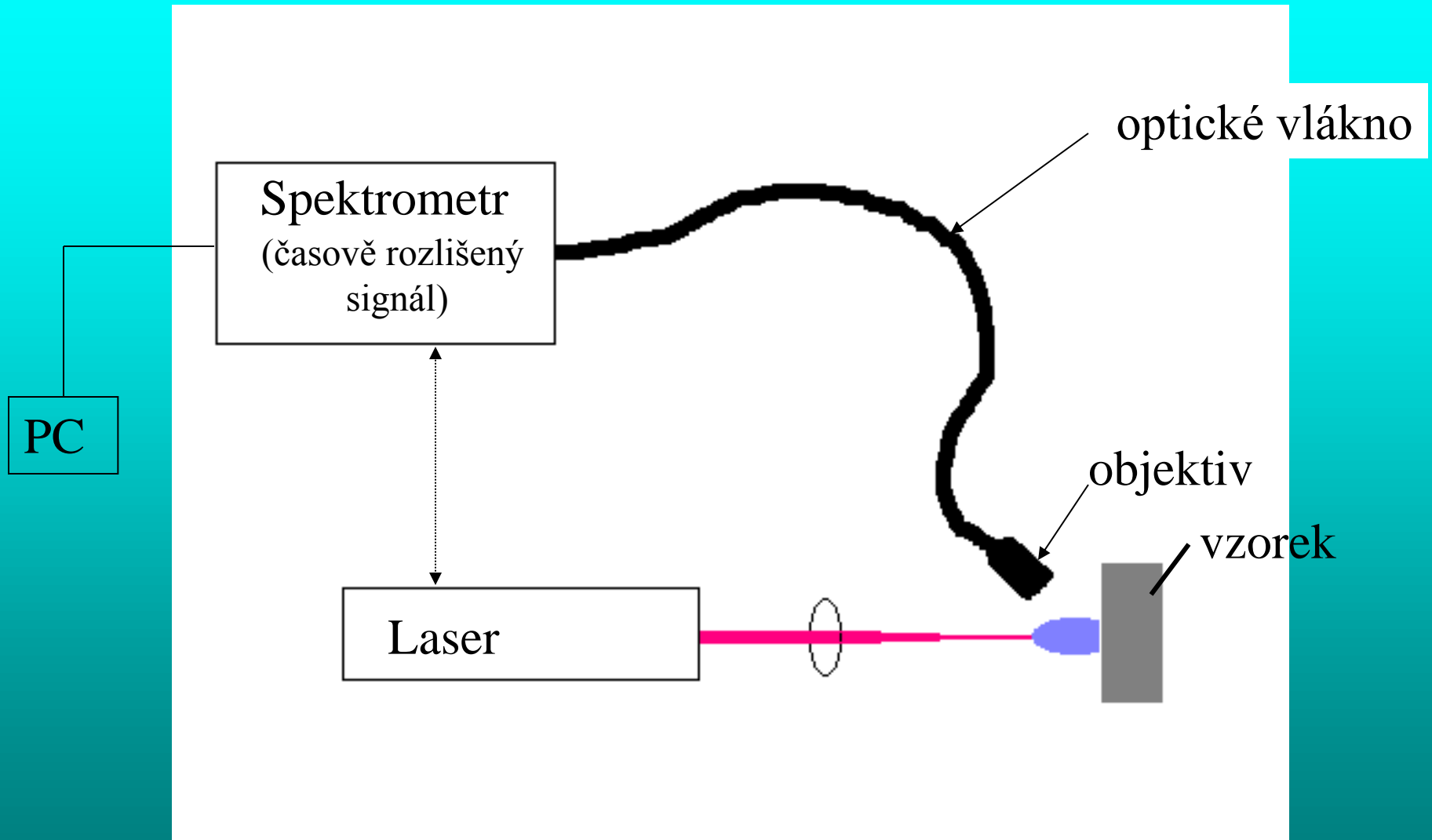
Cr 85 ppm



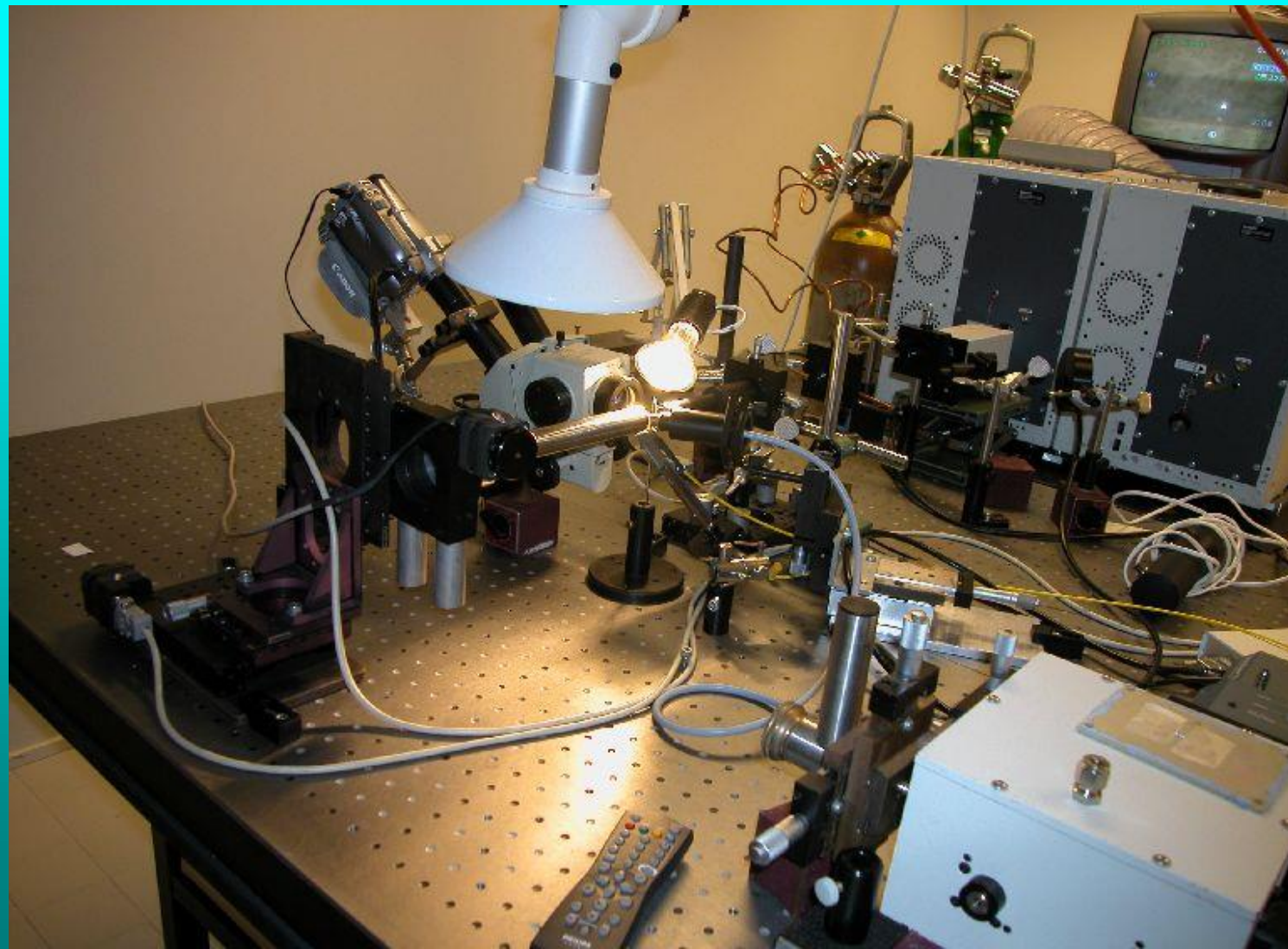
## Detektor min



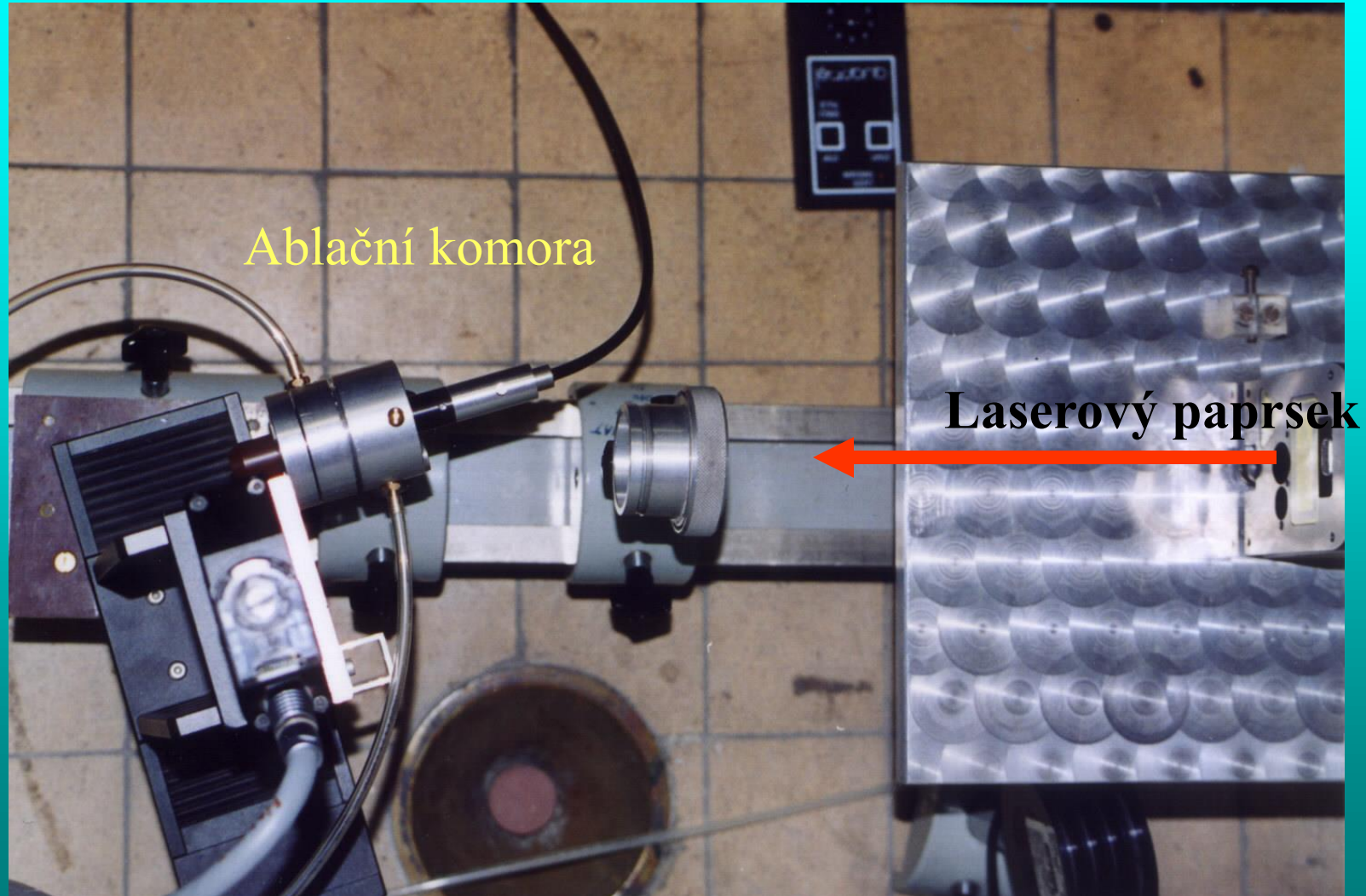
# Detekce s využitím optického vlákna



# Detekce s využitím optického vlákna



# Detekce s využitím optického vlákna



ICP

Ablační komora

Laserový paprsek

Ar

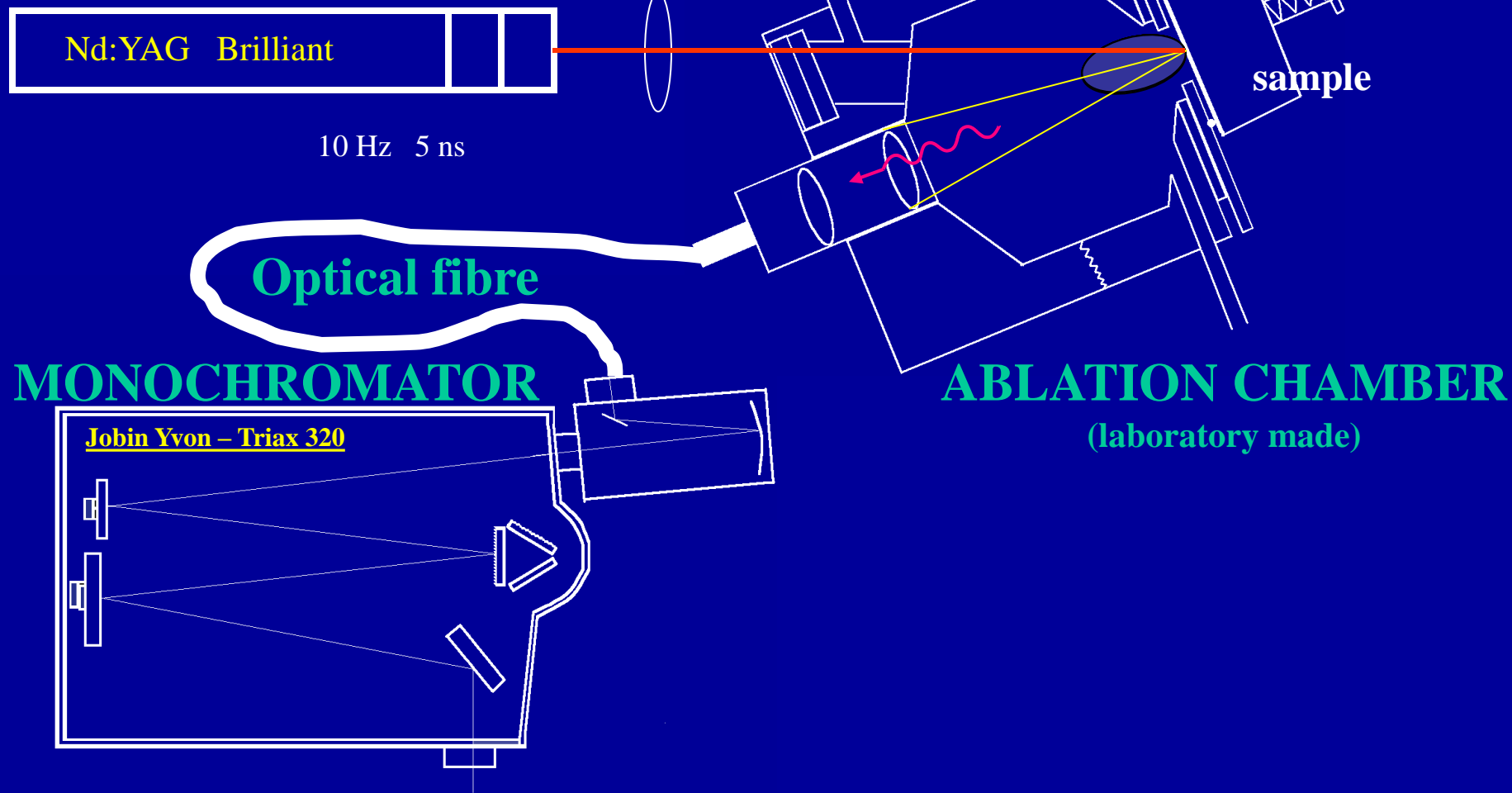
# LASER

1064 nm 266 nm

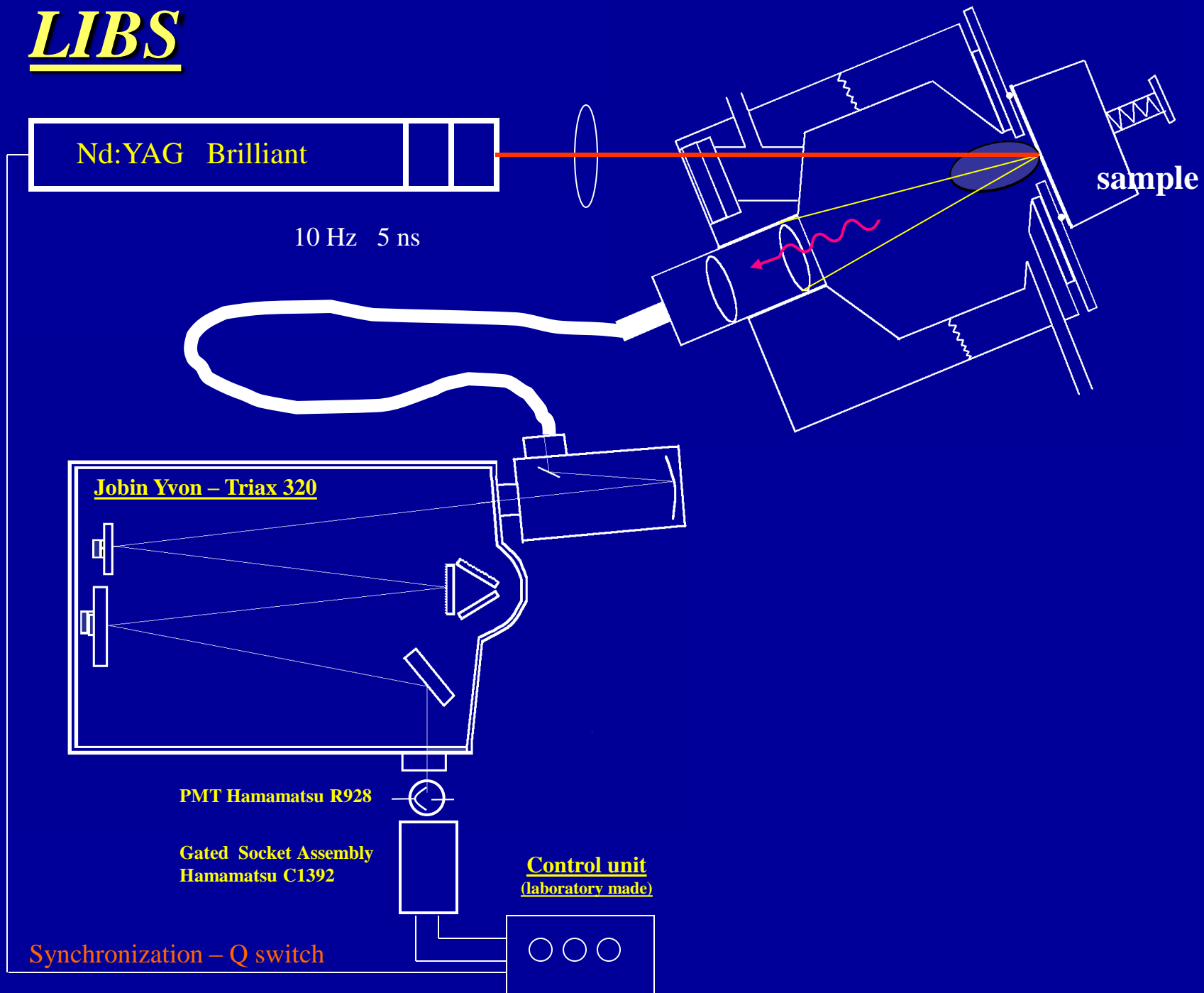
Nd:YAG Brilliant

10 Hz 5 ns

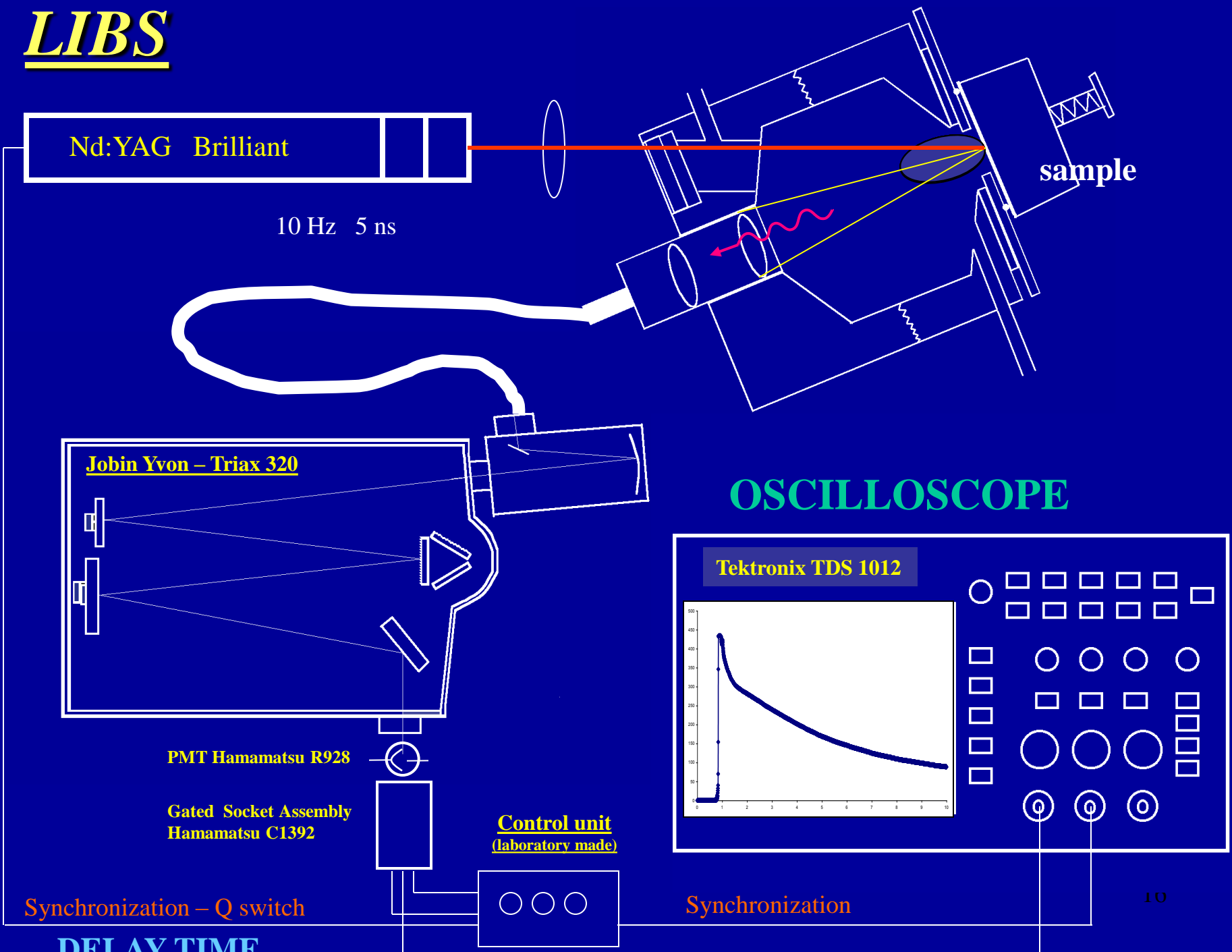
# LIBS



# LIBS



# LIBS



Nd:YAG Brilliant

10 Hz 5 ns

sample

Jobin Yvon - Triax 320

OSCILLOSCOPE

Tektronix TDS 1012

PMT Hamamatsu R928

Gated Socket Assembly  
Hamamatsu C1392

Control unit  
(laboratory made)

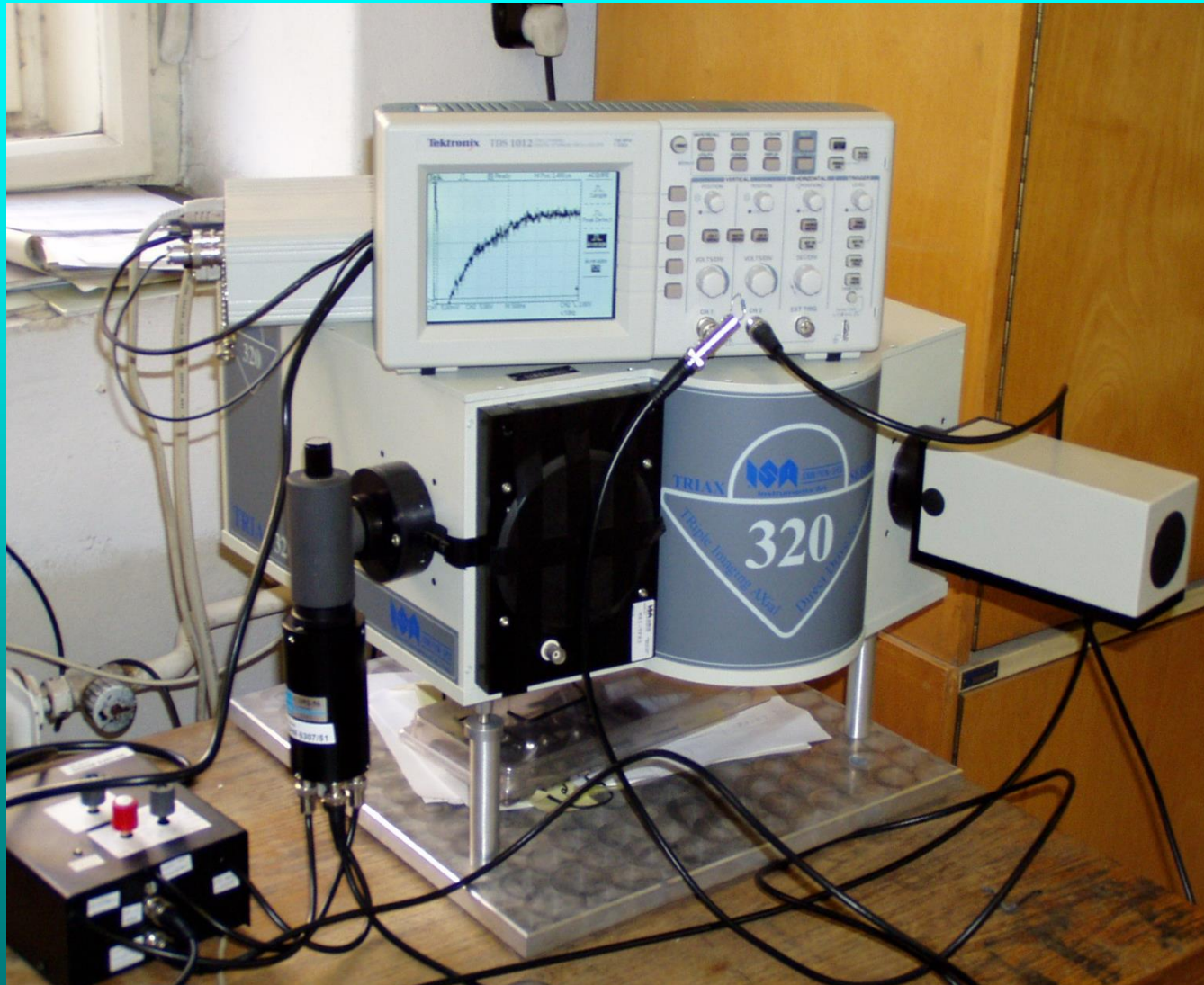
Synchronization - Q switch

Synchronization

DELAY TIME



**Instrumentace:** Monochromátor TRIAX 320 (Czerny – Turner 320 mm),  
3 mřížky (1200, 2400 a 3600 vrypů/mm), vstupní a výstupní štěrbina 0-2mm



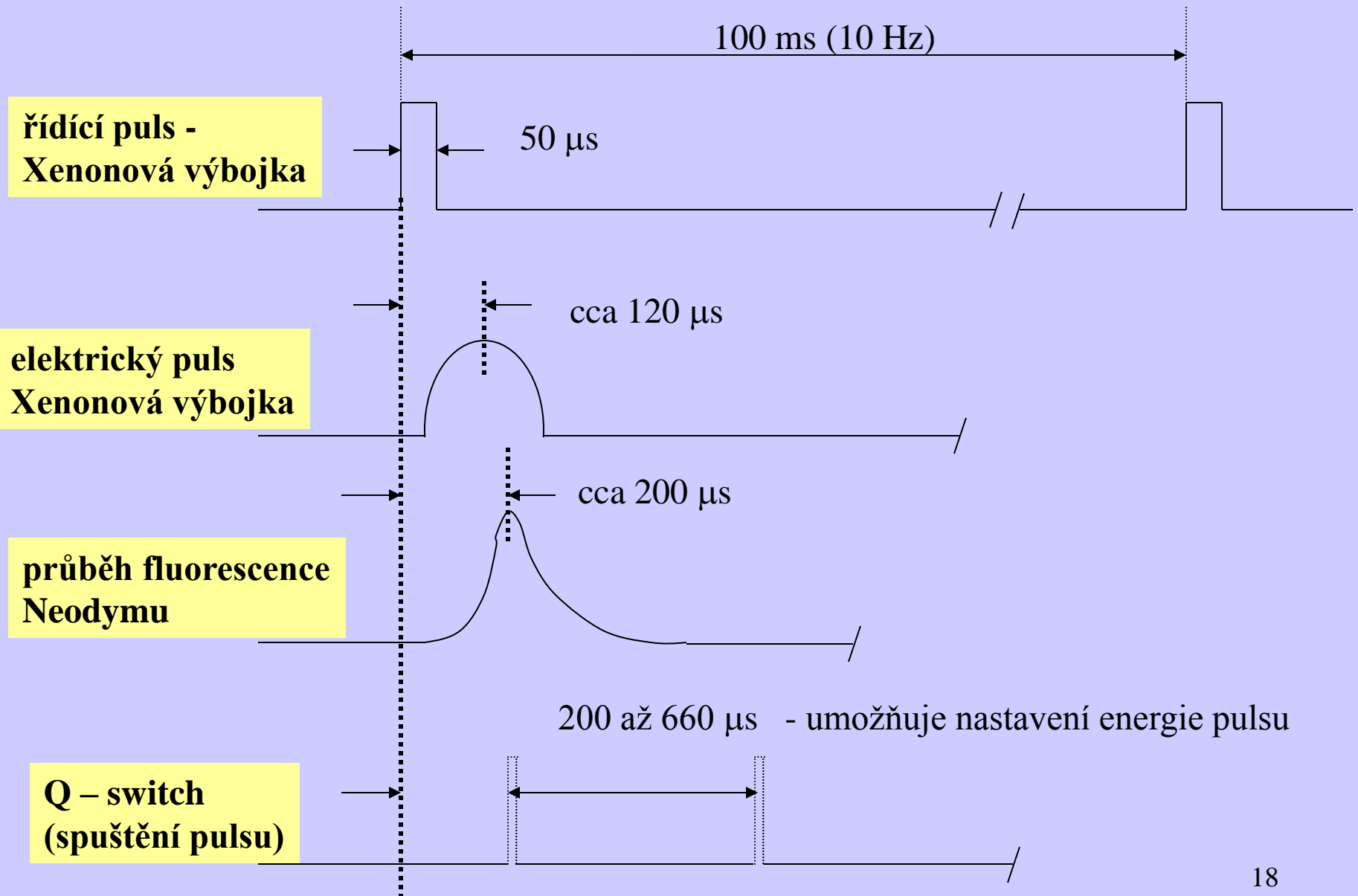
**Fotonásobič**  
Hamamatsu R928

**Klíčovací patice**  
C1392 – 56 (off-typ)

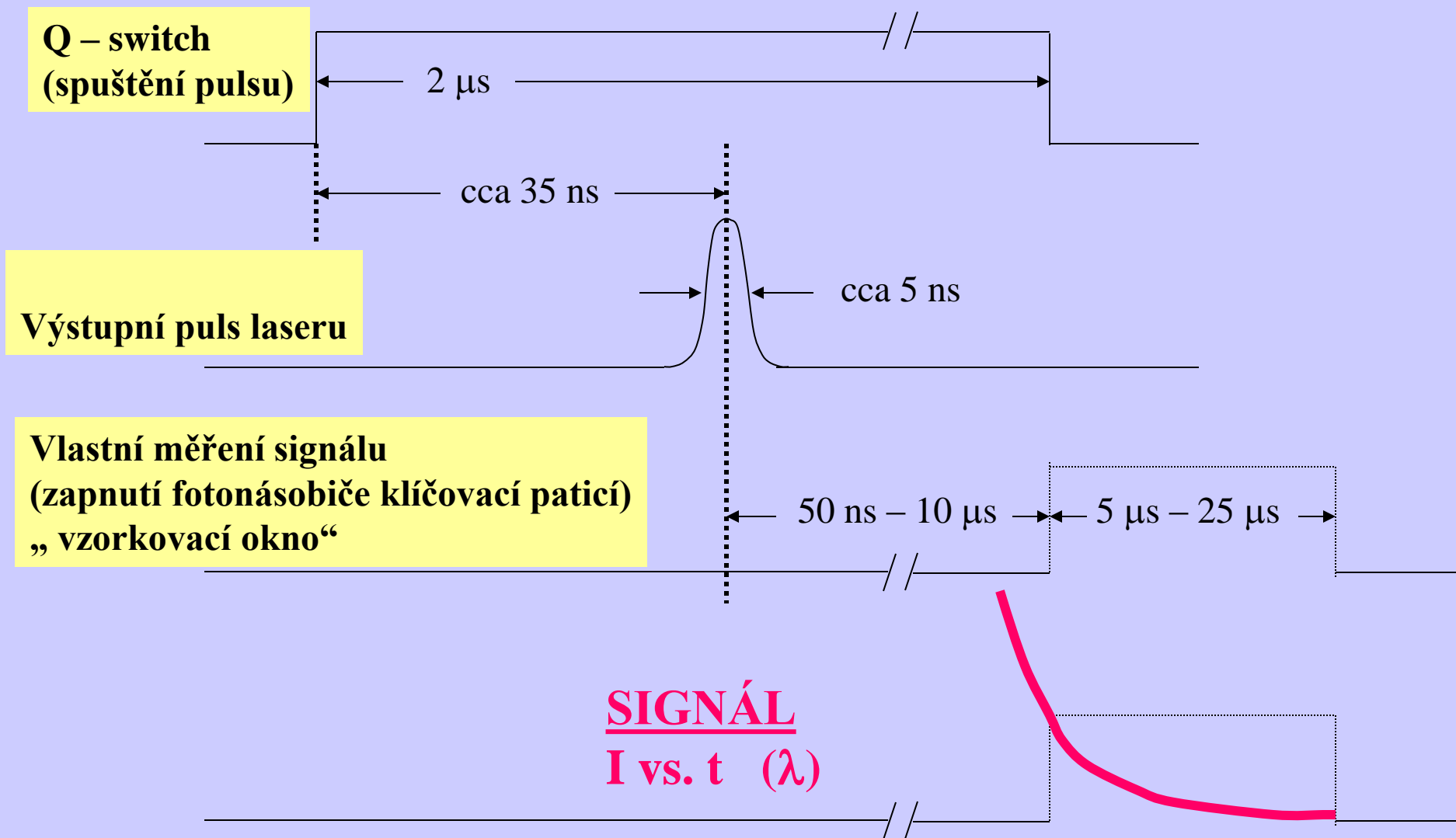
**Přídavná elektronika**  
řízení fotonásobiče  
impulsem Q – switch  
délka okna 5 až 25 $\mu$ s  
zpoždění 50 ns - 10 $\mu$ s  
zdroje napětí pro patici  
a fotonásobič

**Osciloskop TDS 1012**  
propojení přes sběrnici  
RS-232C s PC  
software Scope 6.1

# Časový režim laseru



# Časový režim měření



## Profil čáry Ni(I) 352,454 nm

1000

$I(\lambda, t)$

0

0

1

2

3

4

5

čas (us)

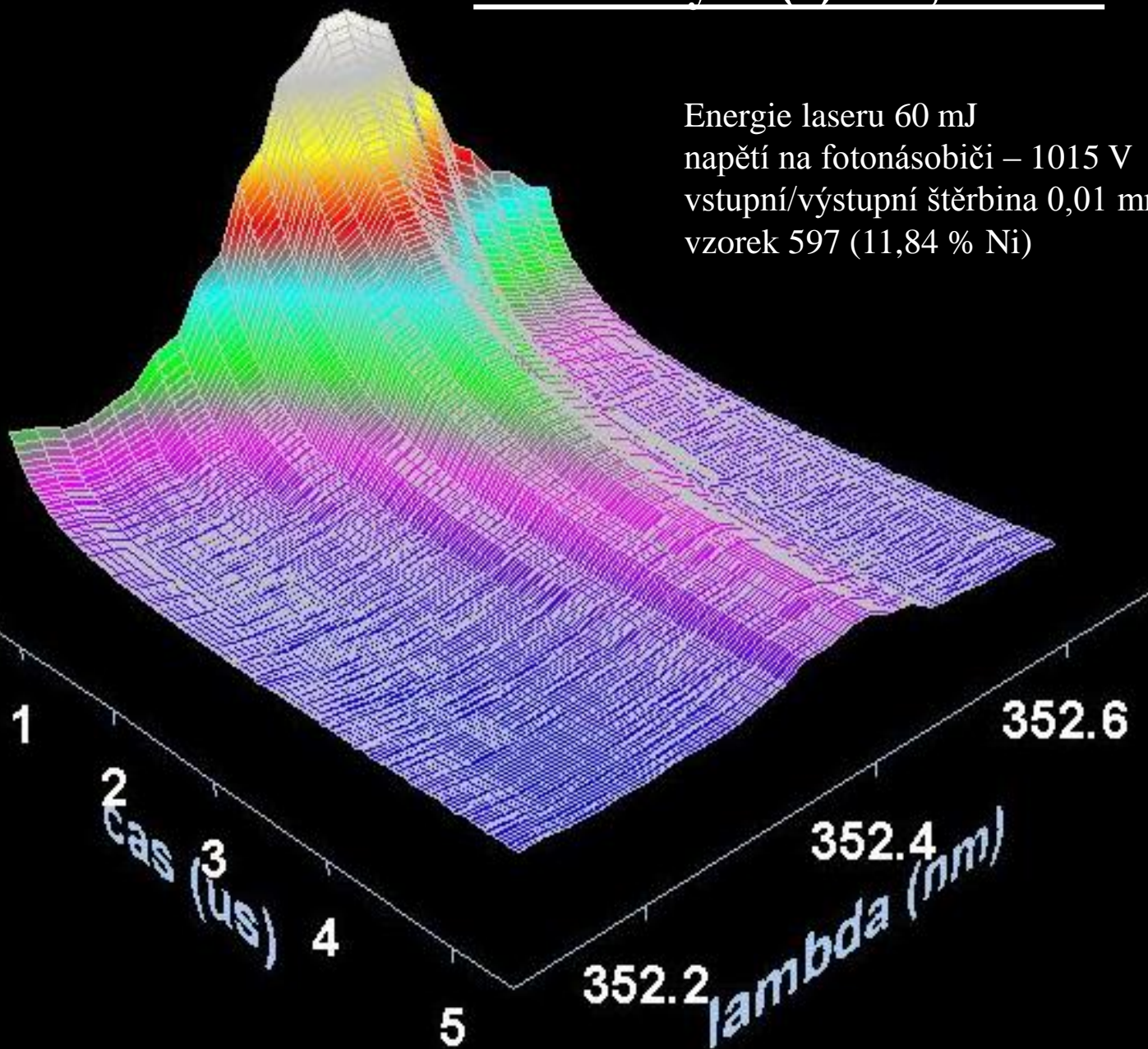
352.6

352.4

352.2

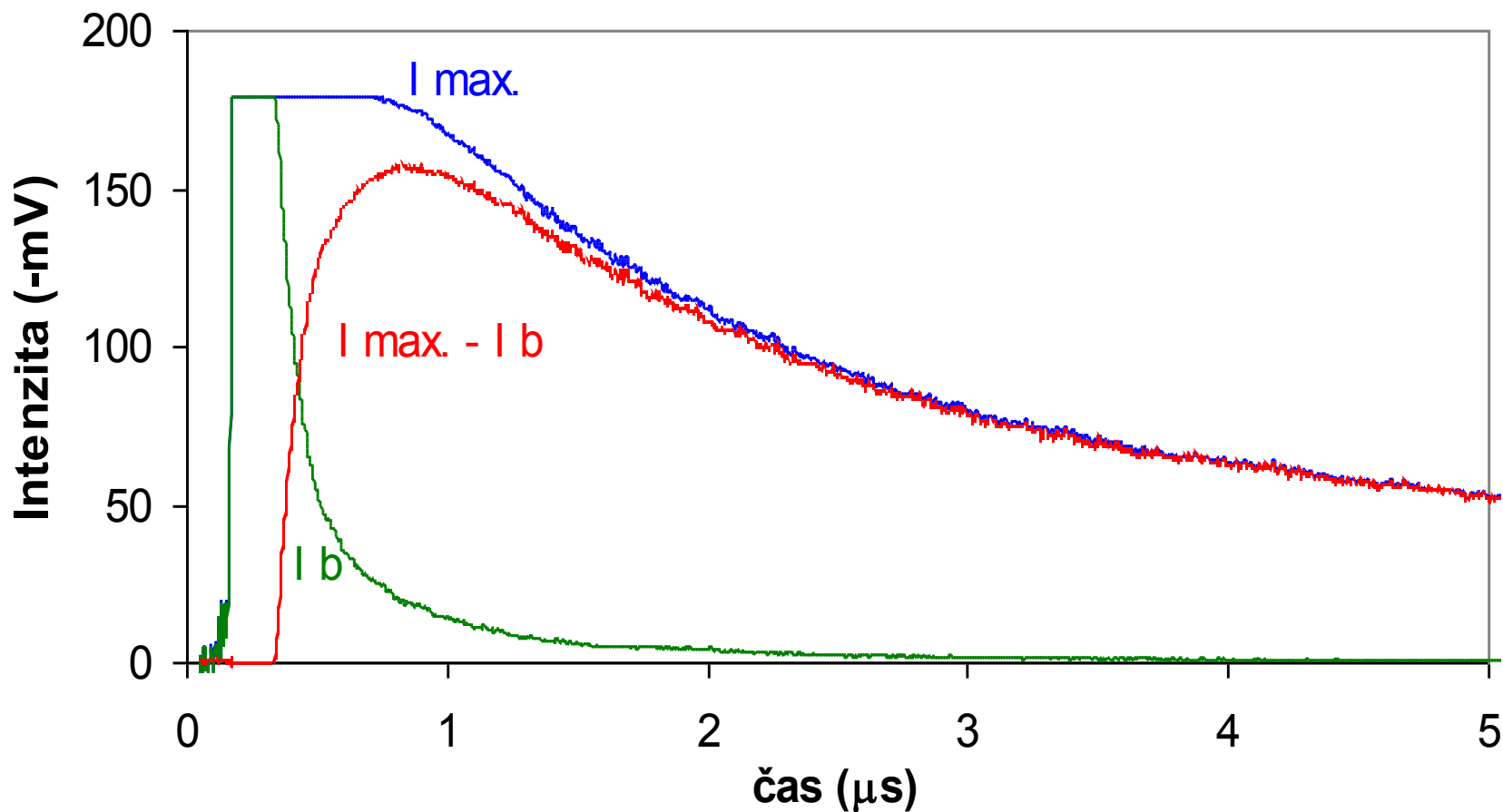
lambda (nm)

Energie laseru 60 mJ  
napětí na fotonásobiči – 1015 V  
vstupní/výstupní štěrbinu 0,01 mm  
vzorek 597 (11,84 % Ni)



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.

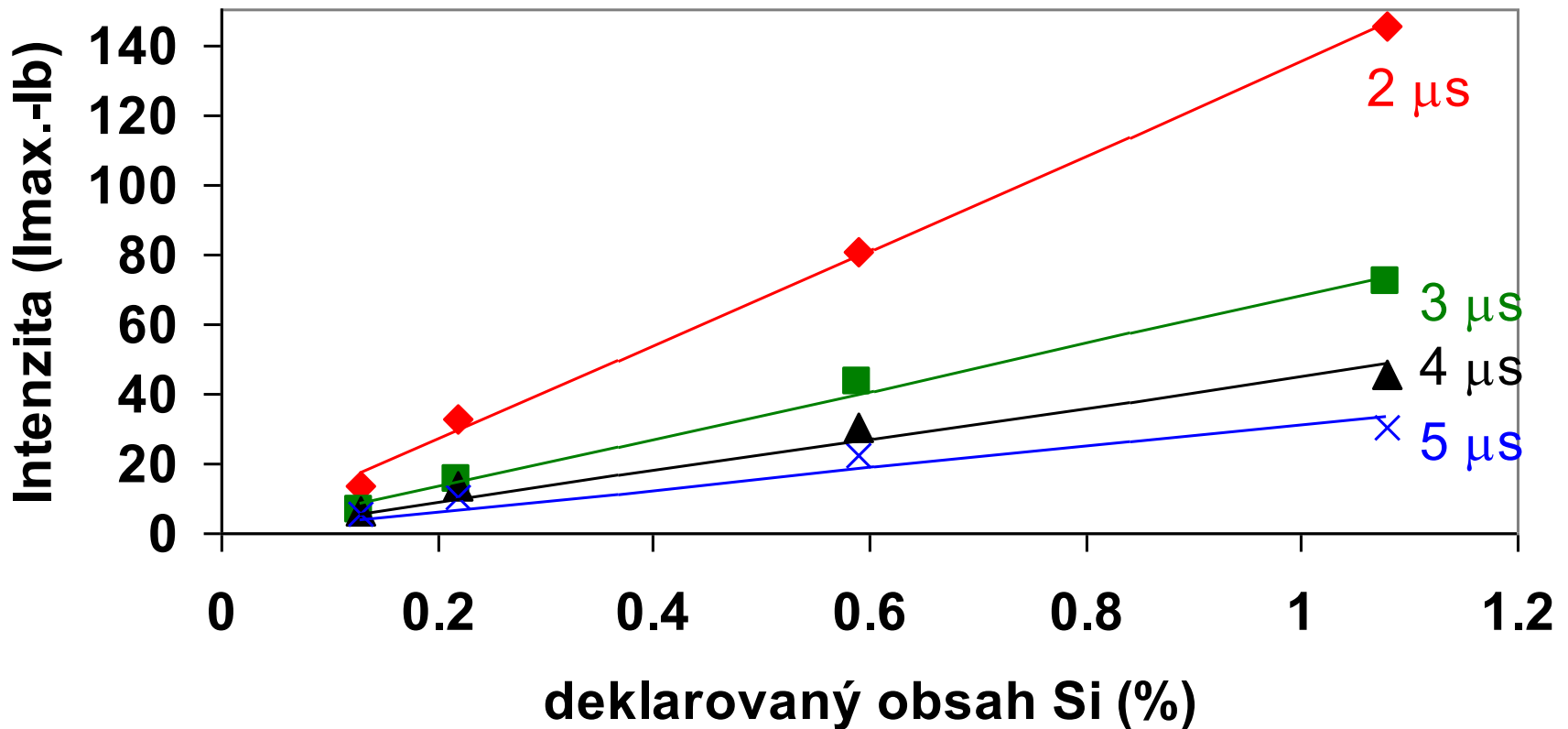
## Cr(I) 520,842 nm



## 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

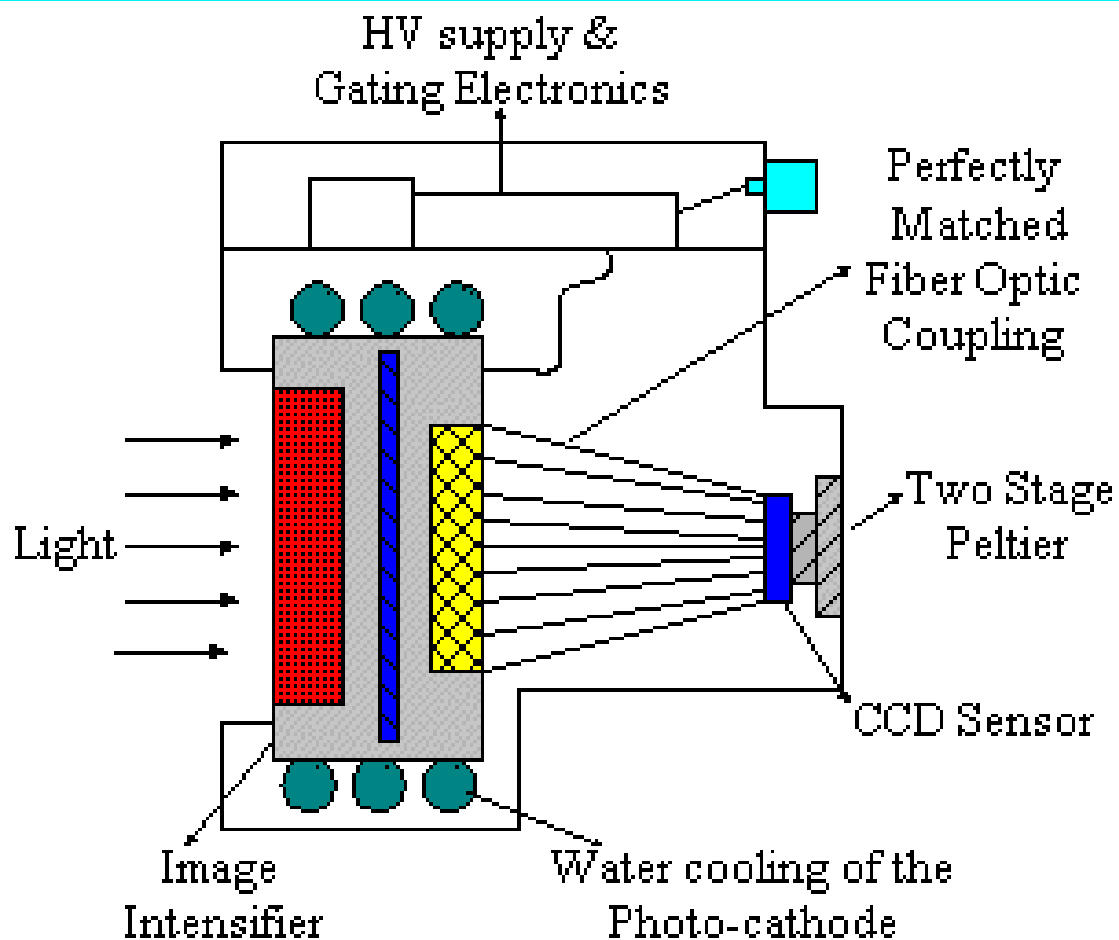


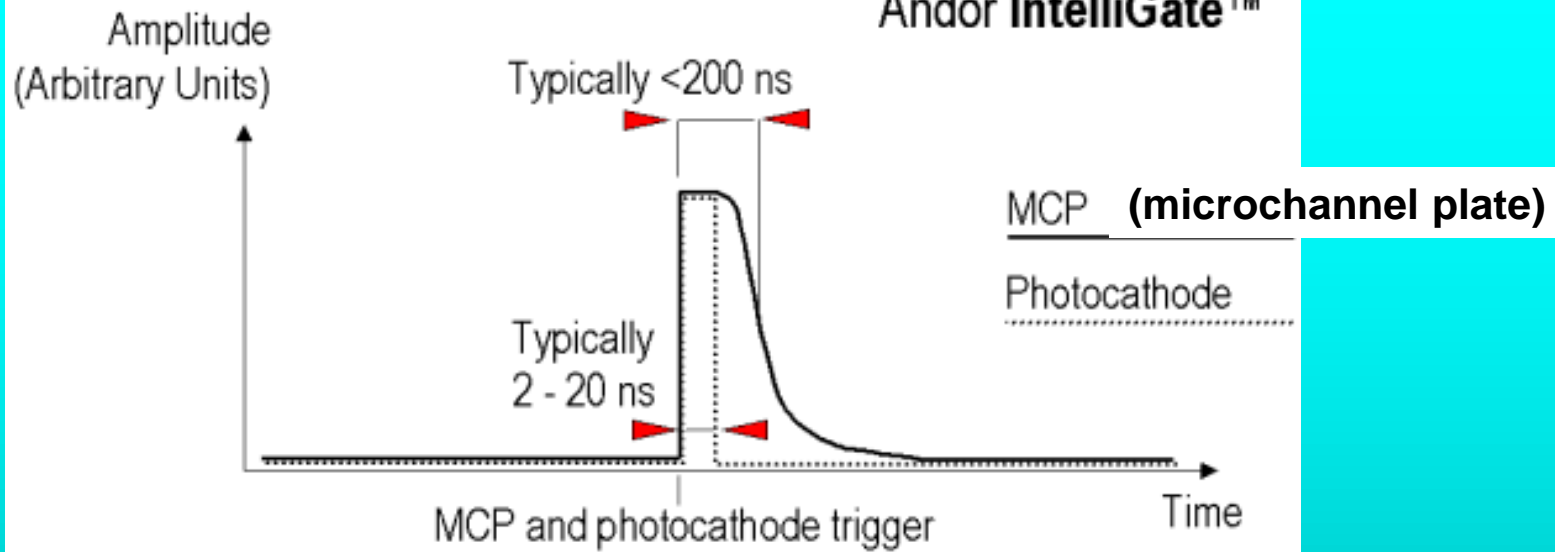
# Intenzifikovaný CCD detektor (ICCD)

Jobin Yvon

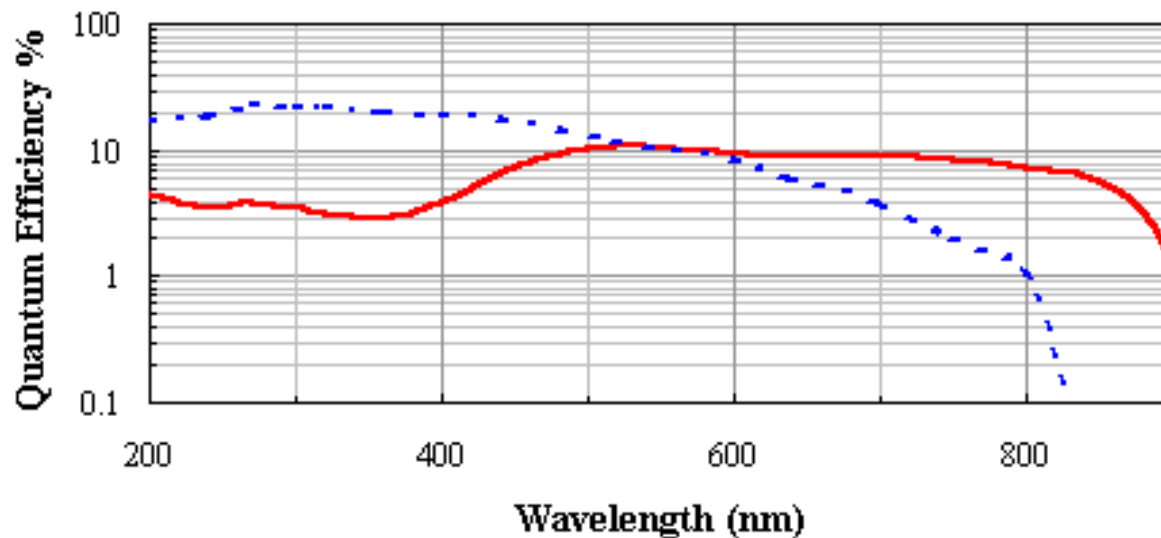


Andor





QE of Intensifier Photocathodes





# Aplikace

- rychlé snímání celých spekter
- měření v prostředí ochranné atmosféry (Ar, He) nebo přímo na vzduchu
- sondy s optickými vlákny – měření na nepřístupných místech (např. kontrola svárů pod vodou)
- lokální analýza (analýza nehomogenit)
- analýza ochranných povlaků a povrchově upravených materiálů (hloubkové profily)
- diagnostika při svařování, řezání a obrábění laserem

# Aplikace

- analýzy na dálku (1-10 m) – taveniny, nepřístupná zařízení (části atomového reaktoru za olověným sklem)
- analýza kovových materiálů, keramických materiálů, skel, nerostných surovin
- single – shot režim (minimální narušení vzorku – výrobku či zařízení)
- analýza archeologických nálezů, uměleckých předmětů
- monitoring životního prostředí, výrobních procesů
- analýza a třídění odpadů
- analýza olejů a suspenzí
- analýza aerosolů
- nízké meze detekce (setiny procent až ppm)
- linearita kalibračních křivek (v závislosti na povaze vzorku a výběru emisní čáry)

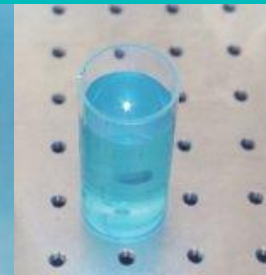
pevné vzorky



plyny

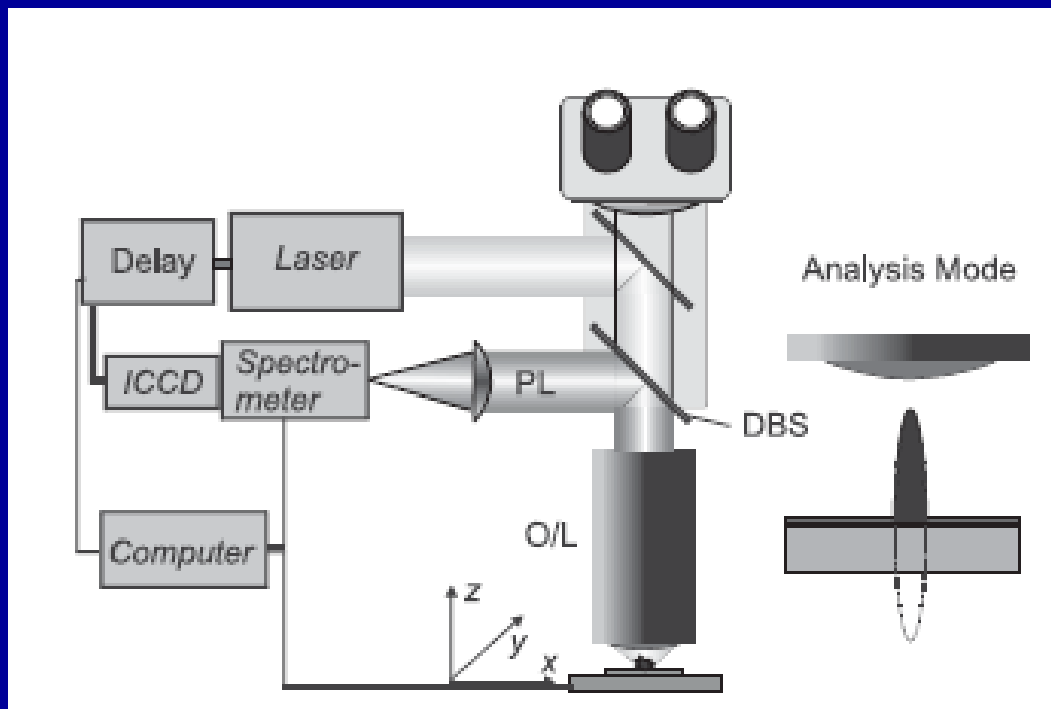


kapaliny



# Lokální analýza – mikroanalýza

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

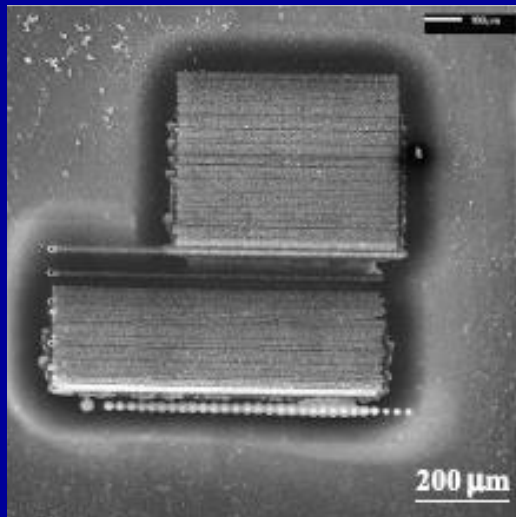


-s použitím vhodné optiky  
velikost kráterů i pod  $1 \mu\text{m}$   
(pod  $100 \mu\text{m}$  běžně)

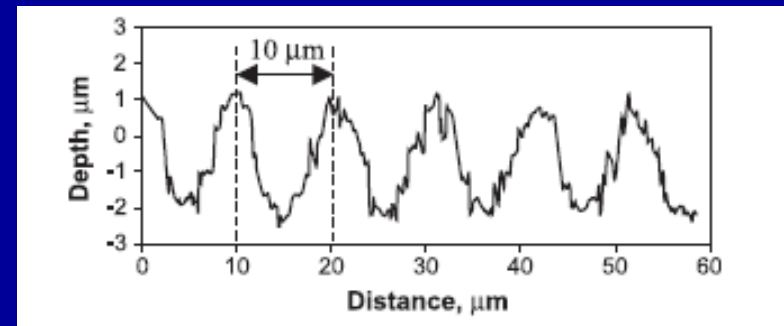
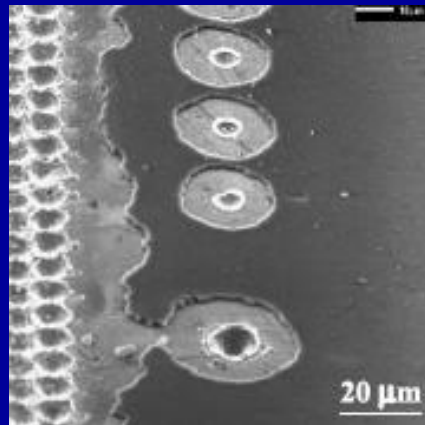
- geologické materiály
- nanotechnologie
- biologické materiály

# Mapování povrchů

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

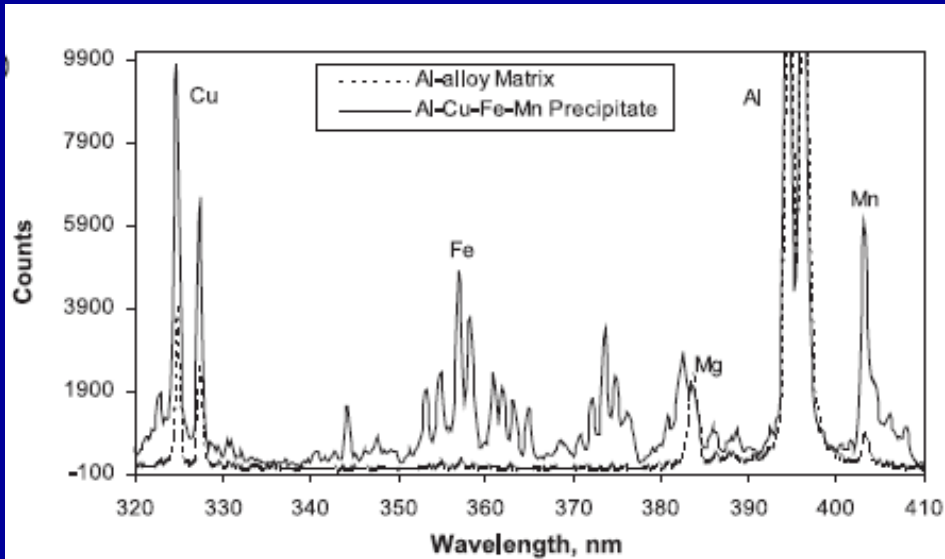


Mapování povrchu hliníkové slitiny



266 nm, 8 μJ

# Mapování povrchů

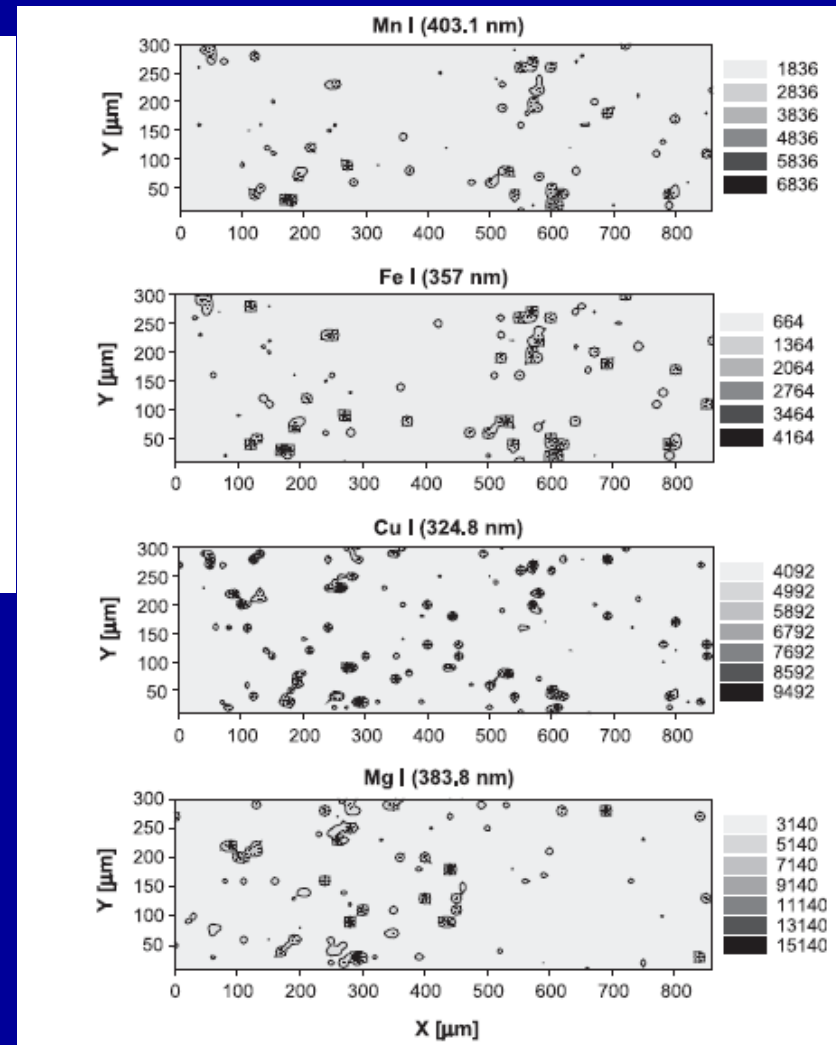


identifikovány 2 druhy precipitátů:

Al–Cu–Fe–Mn

Al–Cu–Mg

problém redepozice materiálu kolem kráterů



# Mapování povrchů

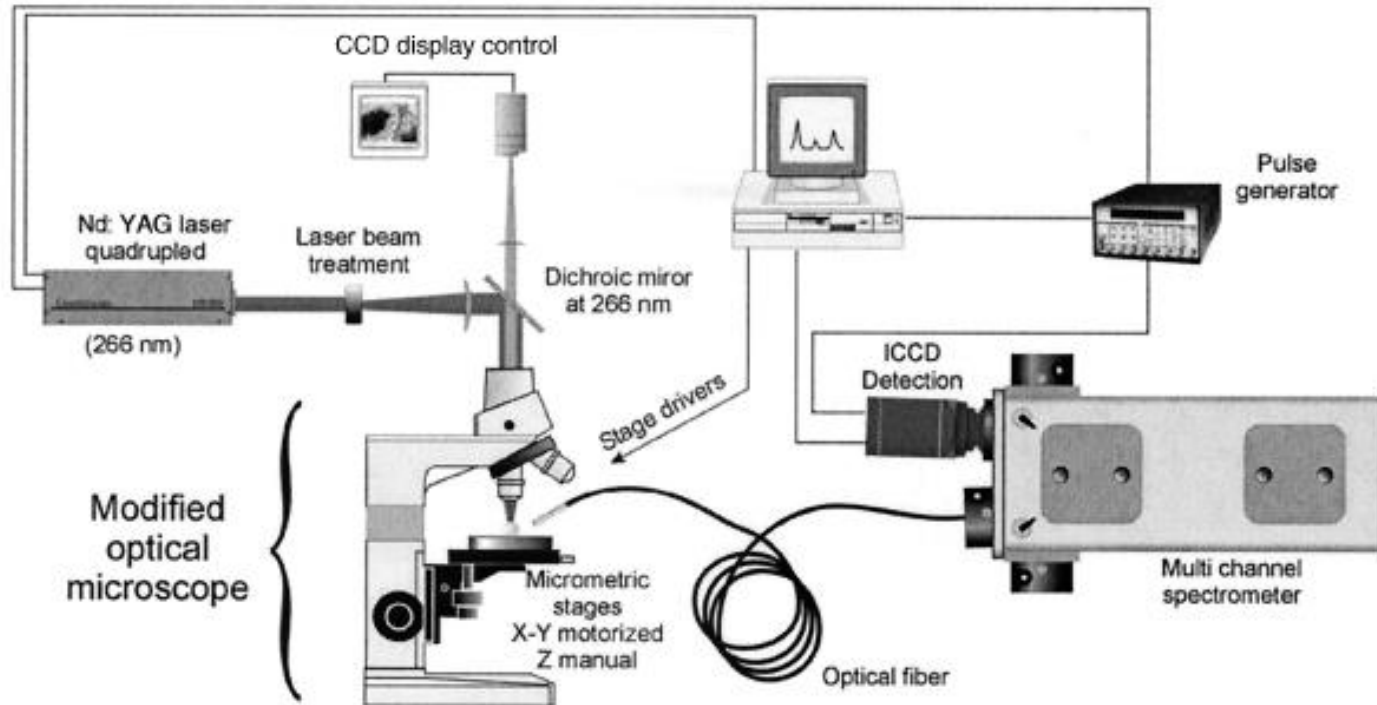


Fig. 1. Schematic of the micro-LIBS experimental setup.

**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

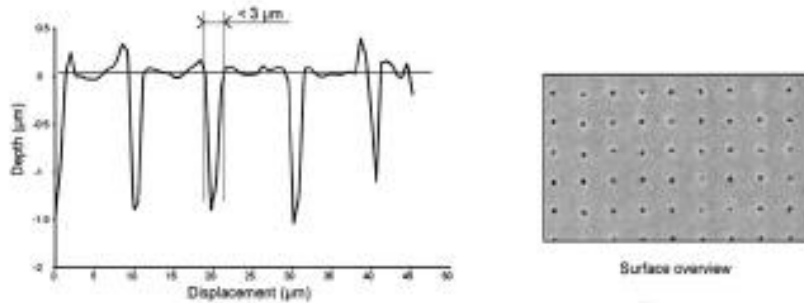


Fig. 3. Resolution of micro LIBS measured on a steel sample during a mapping test. The surface profile was obtained with the use of a light-phase microscopic interferometer.

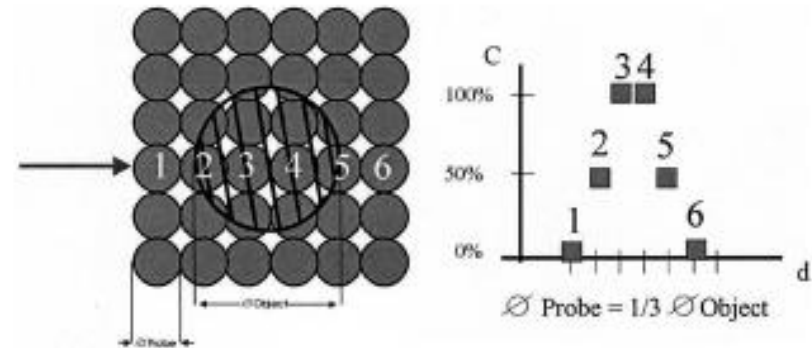


Fig. 4. Analytical resolution of a laser probe. At least four laser shots are required for the best concentration.

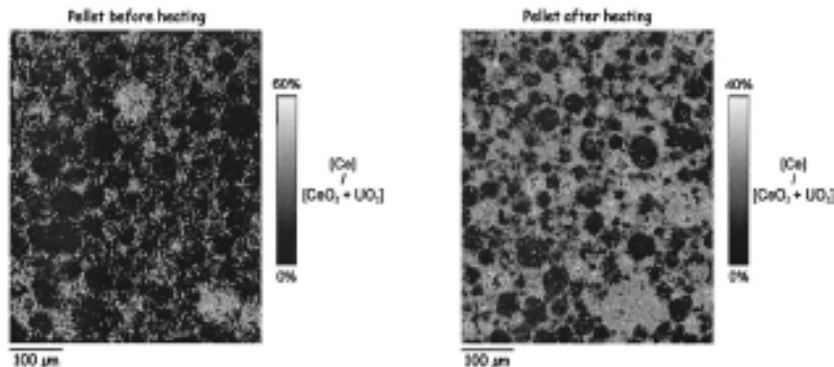


Fig. 5. Mapping of a ceramic pellet surface with 3- $\mu\text{m}$  spatial resolution before and after heating of the pellet.

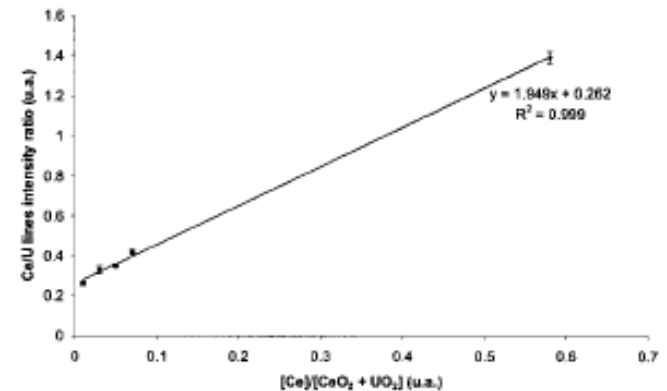


Fig. 6. Calibration of Ce in  $[\text{CeO}_2, \text{UO}_2]$  pellets.

# Mapování povrchů

stanovení nehomogenit v keramických materiálech

stanovení nehomogenit v kovech

prostorové rozložení prvků v geologických materiálech, půdách, popílcích

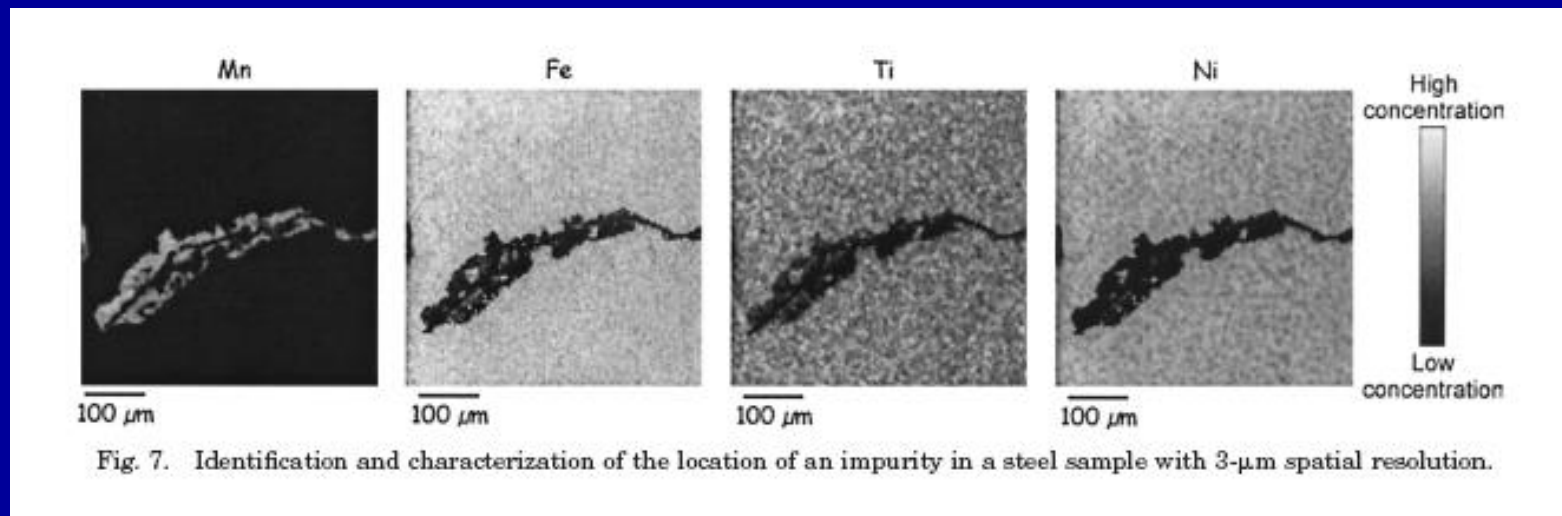


Fig. 7. Identification and characterization of the location of an impurity in a steel sample with 3- $\mu$ m spatial resolution.

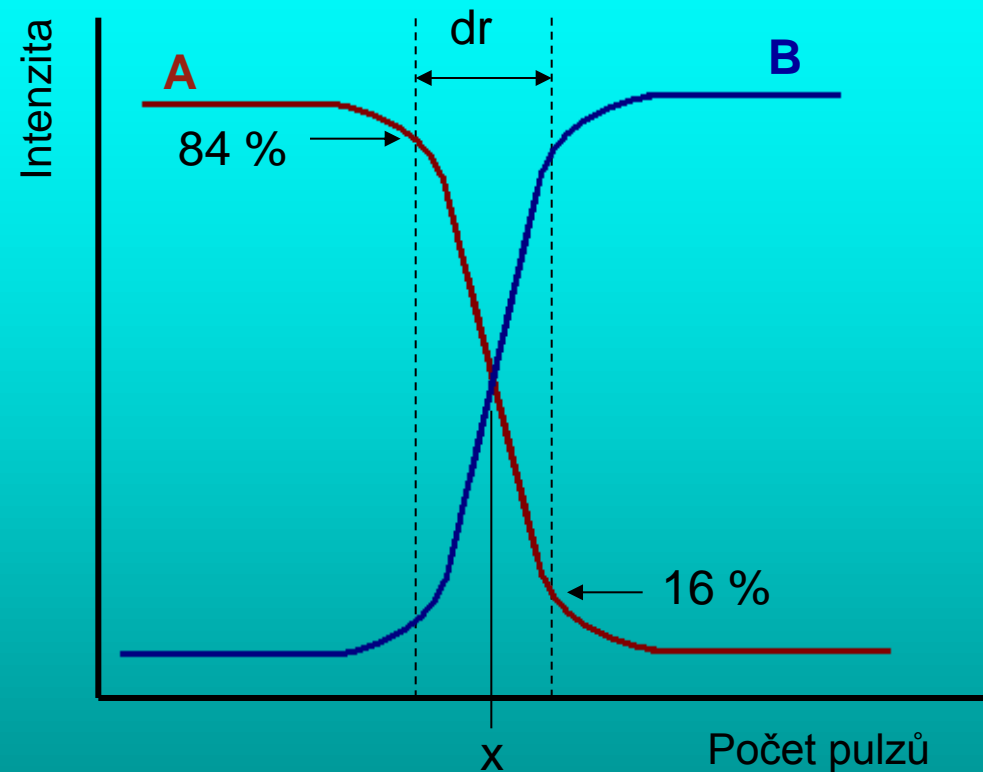


# Stanovení hloubkového profilu

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



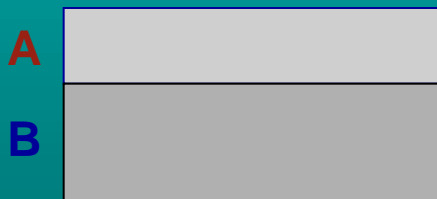
## Průměrná ablační rychlost (AAR)

[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

# Krátery

100

200

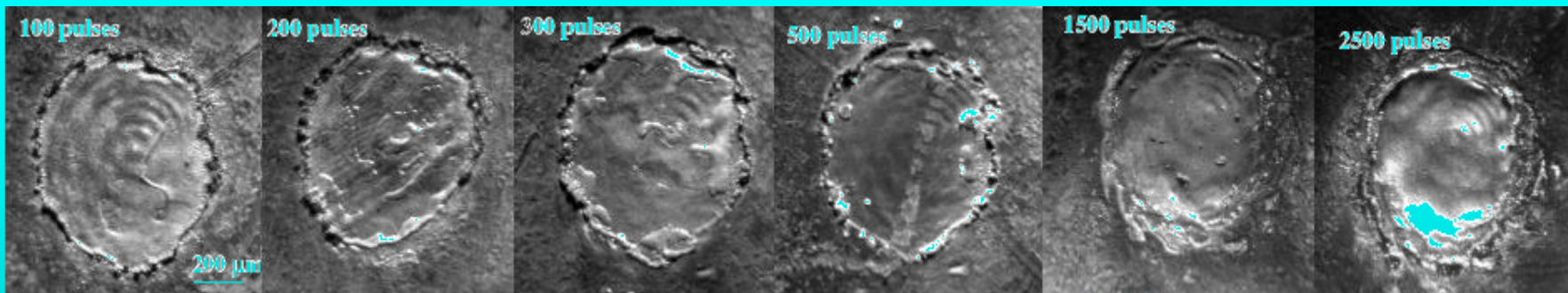
300

500

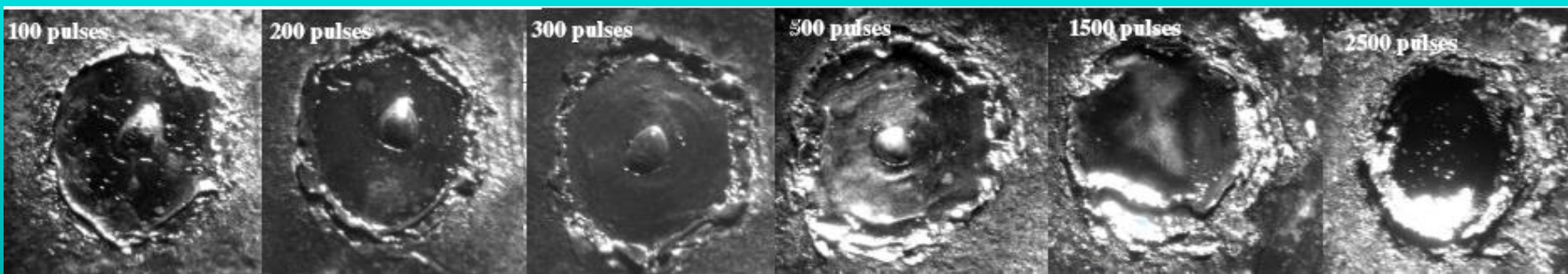
1500

2500

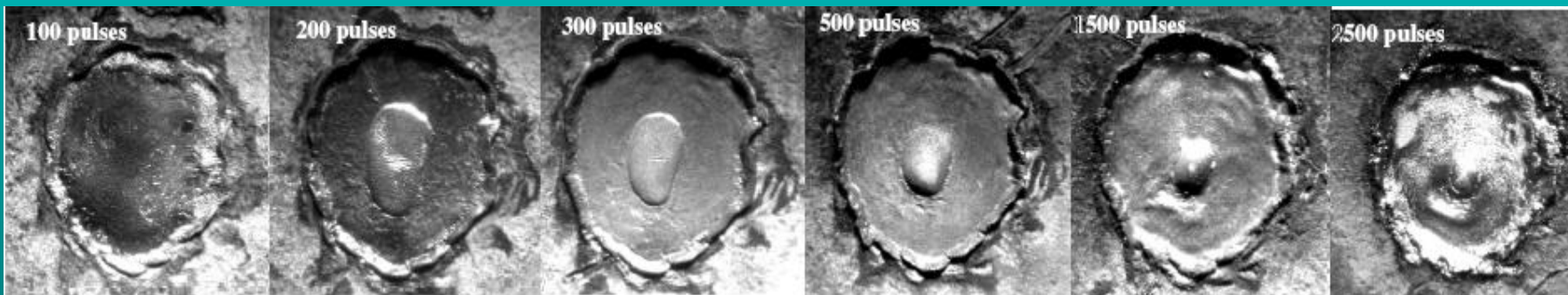
Helium



Argon



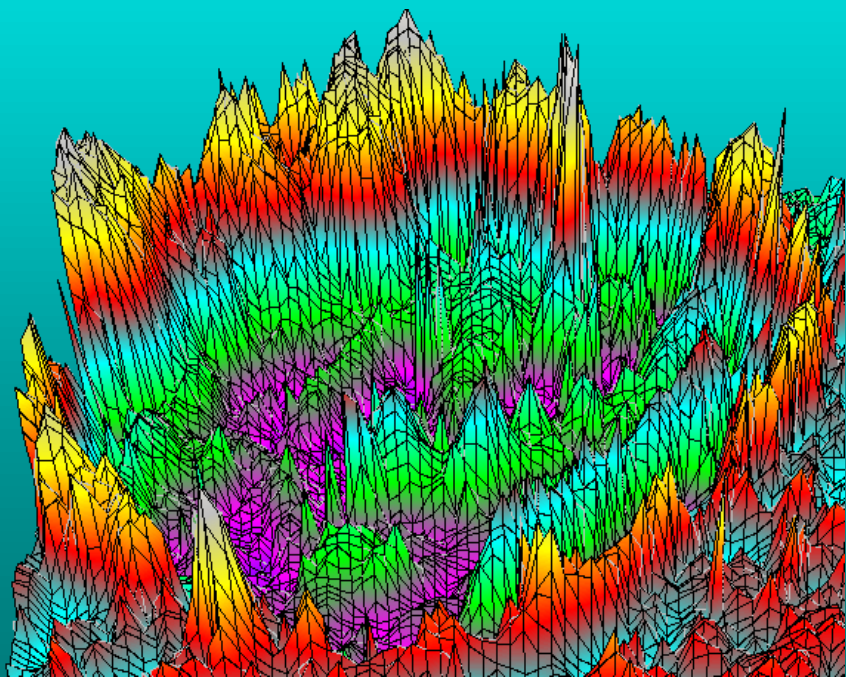
Vzduch



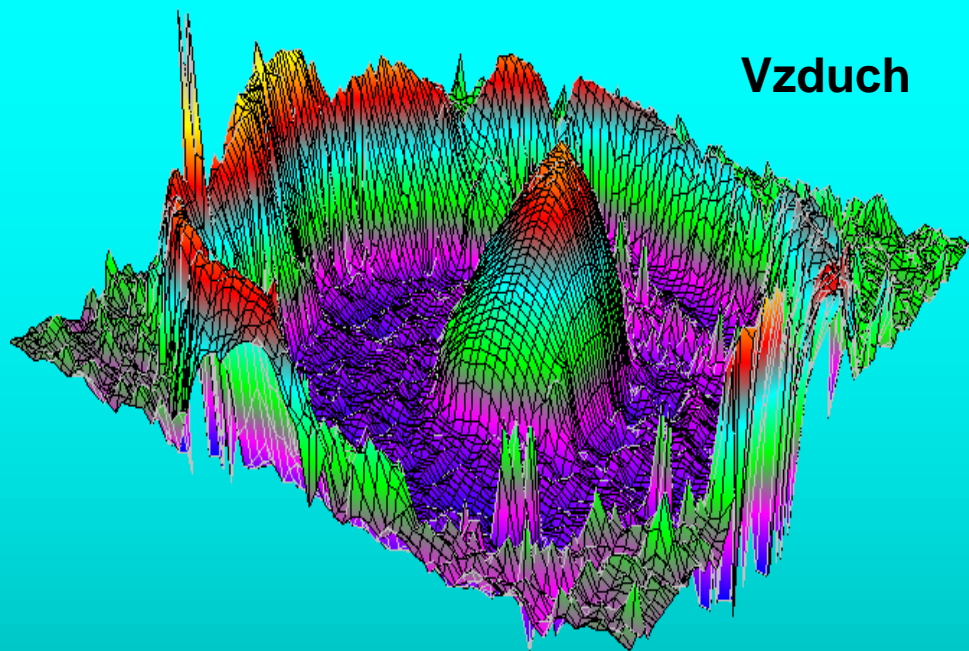
Electroplated Zn – Sollac, Zn (I) 280,08 nm, Fe (I) 344,06 nm, 100 mJ/pulz,  
He -20 mm, Ar -15 mm, vzduch -20 mm.

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

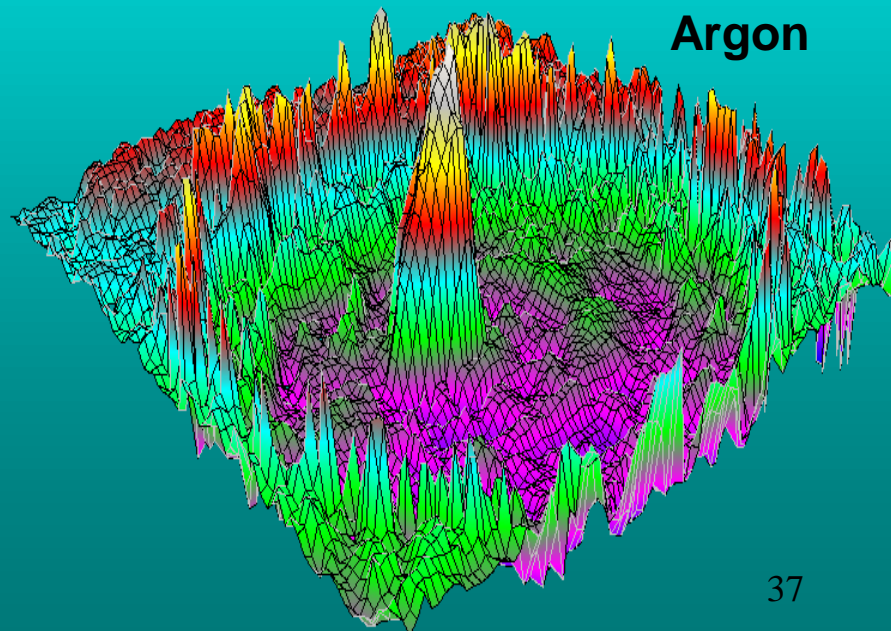
**Helium**



**Vzduch**



**Argon**

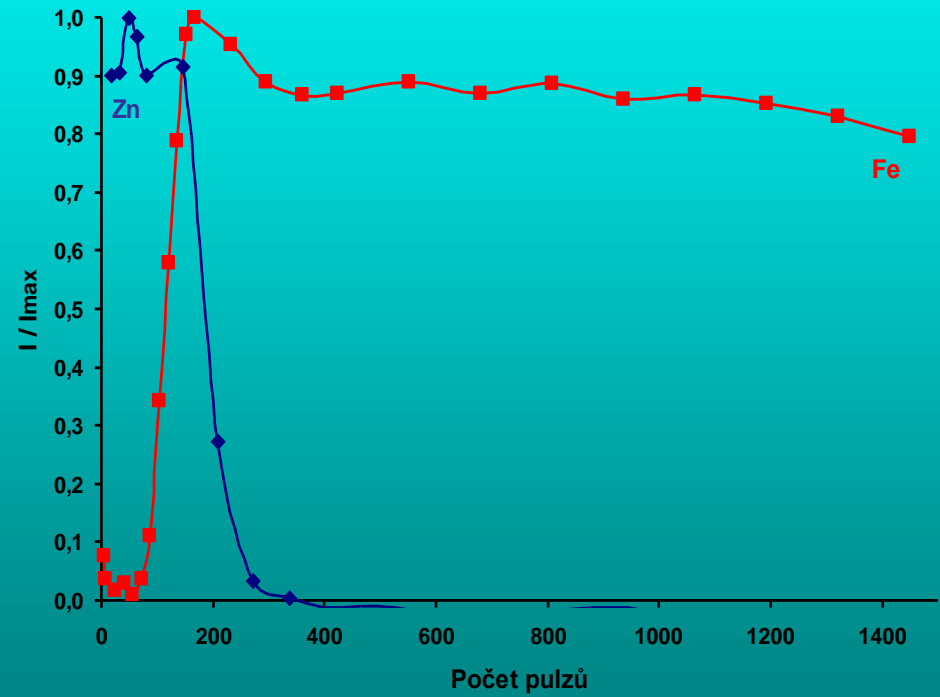
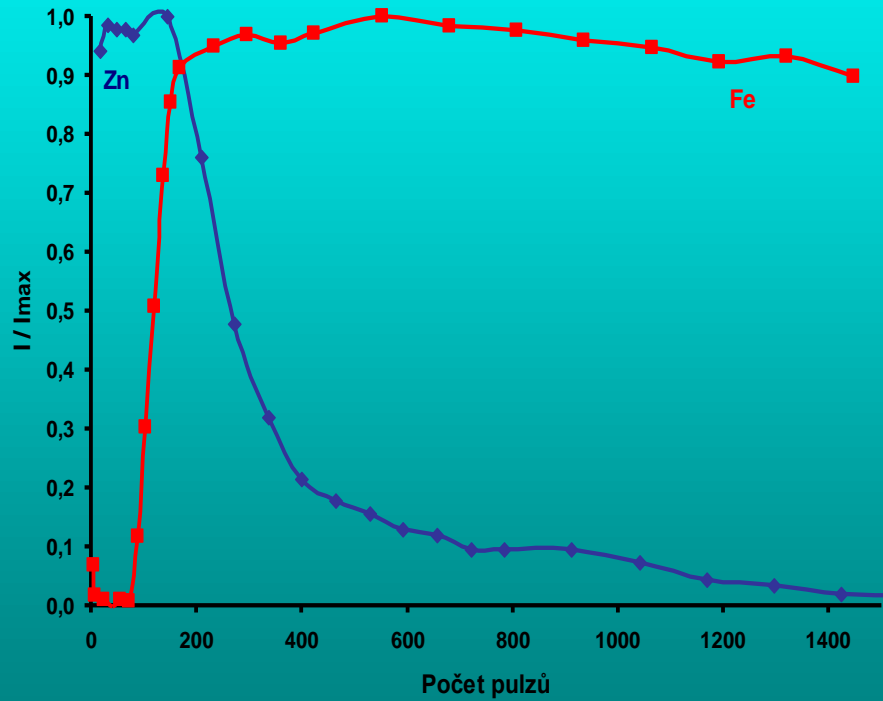


# Vliv časové prodlevy

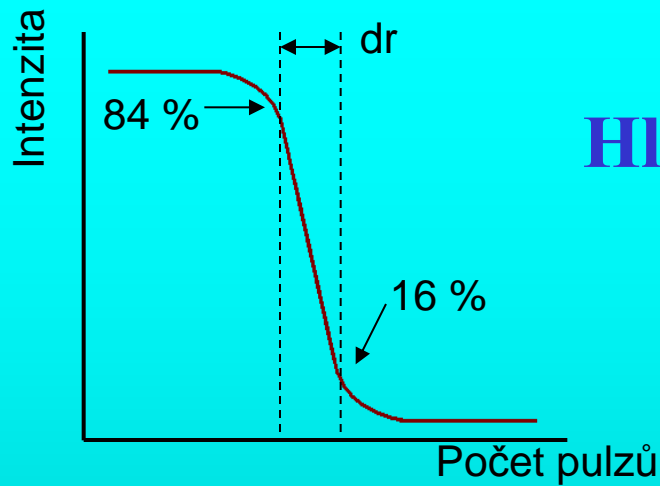
Helium

5  $\mu\text{s}$

10  $\mu\text{s}$



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



## Hlubkové rozlišení

$$DR = AAR * dr$$

**Helium (100 mJ/pulz)**

Vzorek	Tloušťka vrstvy Zn [μm]	DR Fe [μm]		DR Zn [μm]	
		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

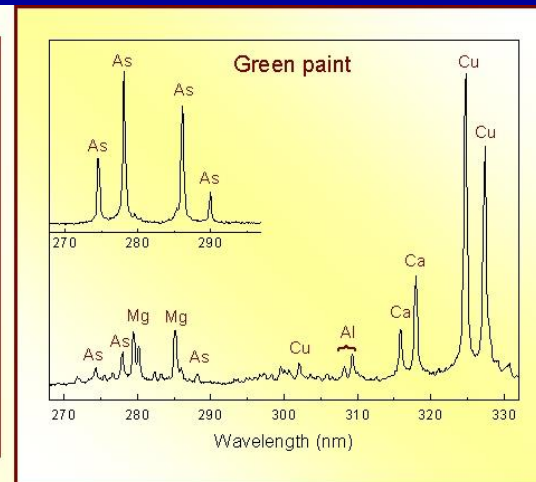
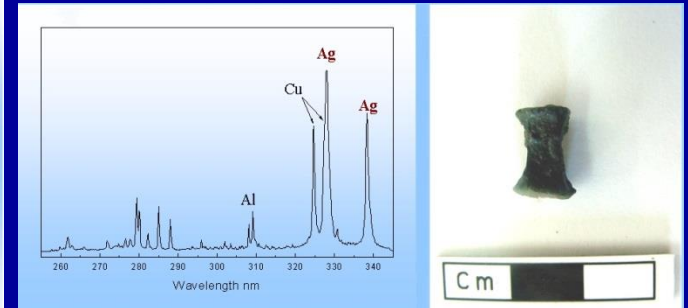
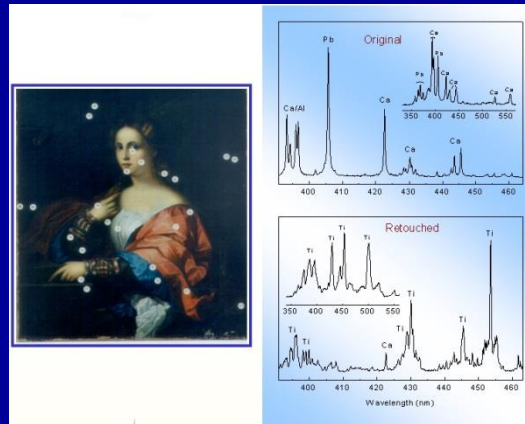
- kombinace mapování povrchu a stanovení hloubkového profilu
- vliv vlastností laserového paprsku na tvar kráteru, hloubkové a prostorové rozlišení (vlnová délka, profil paprsku délka pulzu)
- aplikace na vrstevnaté materiály (keramické dlaždice)
- zatím nepříliš rozšířená technika (postery na konferencích)



# 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

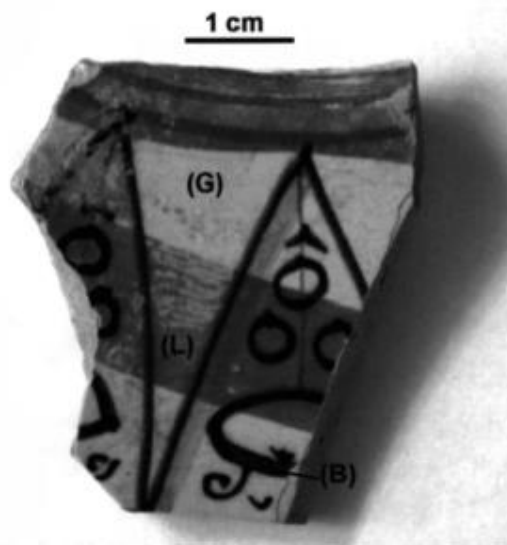


Fig. 1. Ceramic sample D29—areas analyzed by LIBS are signed with (G)—glaze, (B)—blue pigment, (L)—golden luster.



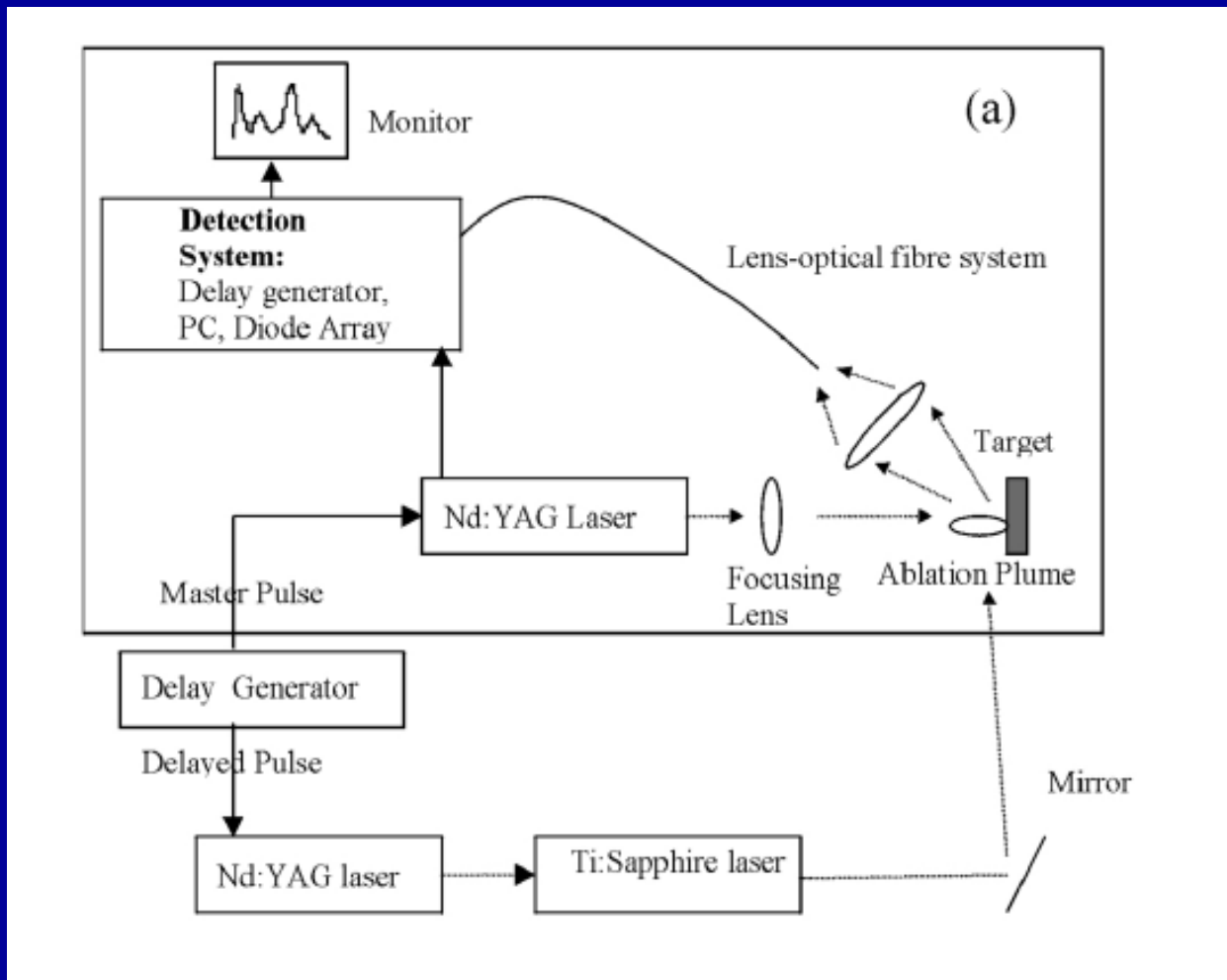
Fig. 2. Fragment of Roman sculpture: the areas analyzed by LIBS are shown by arrows.

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

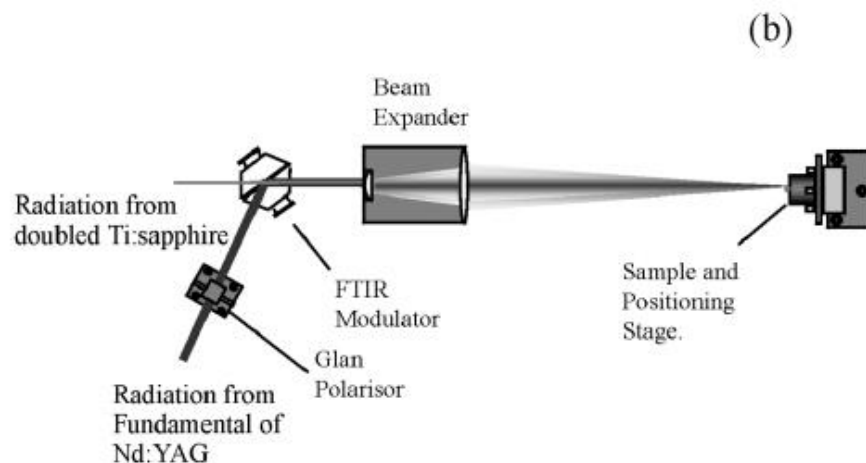
# Kombinace LIBS a LIFS

➤ 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 ~ 1 ppm  
v kovových materiálech

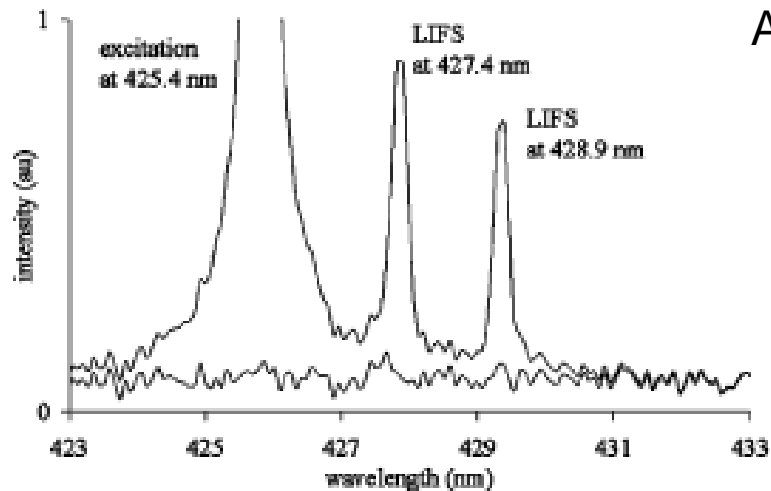
Table 1

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

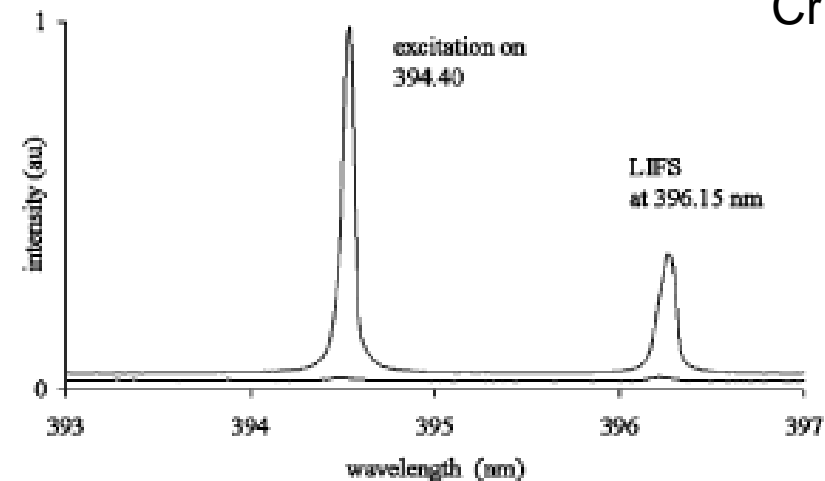
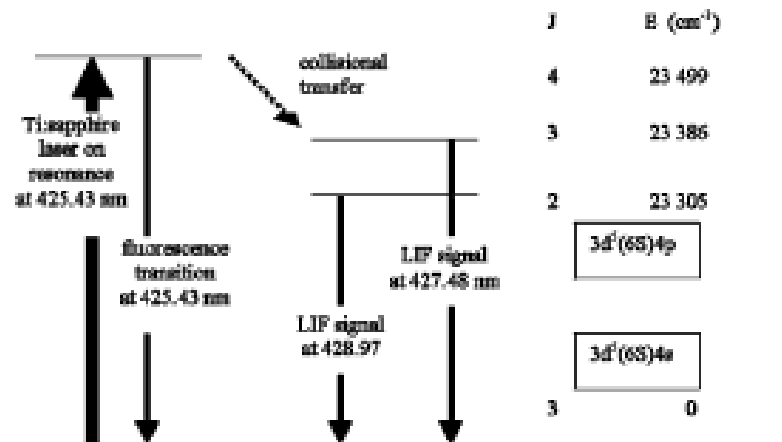
Element	Probe wavelength (nm)	Observation wavelength (nm)	$\tau$ (ns)	Experimental set-up	Pulse energies	
					Probe (mJ)	Ablation (mJ)
Al	394.40 ( $2\omega$ )	396.15	10	L; F	4	20
Cr	425.40 ( $2\omega$ )	427.48	33	L; F; M	2	15
		428.97	31			
Fe	425.08 ( $2\omega$ )	432.58	20	L; F; M	4	20
		430.79	29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

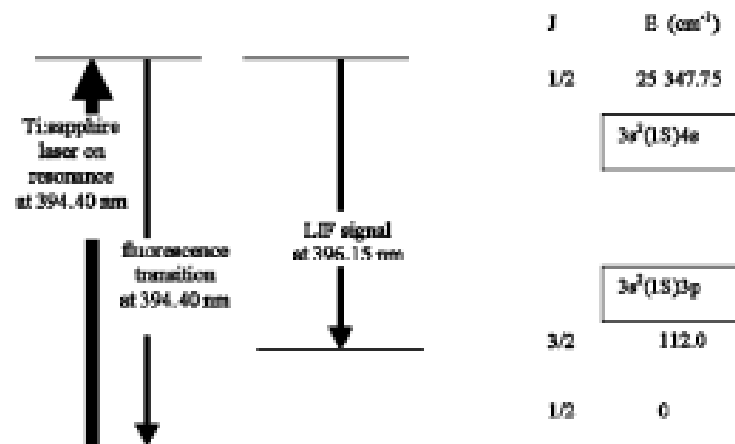
# Kombinace LIBS a LIFS



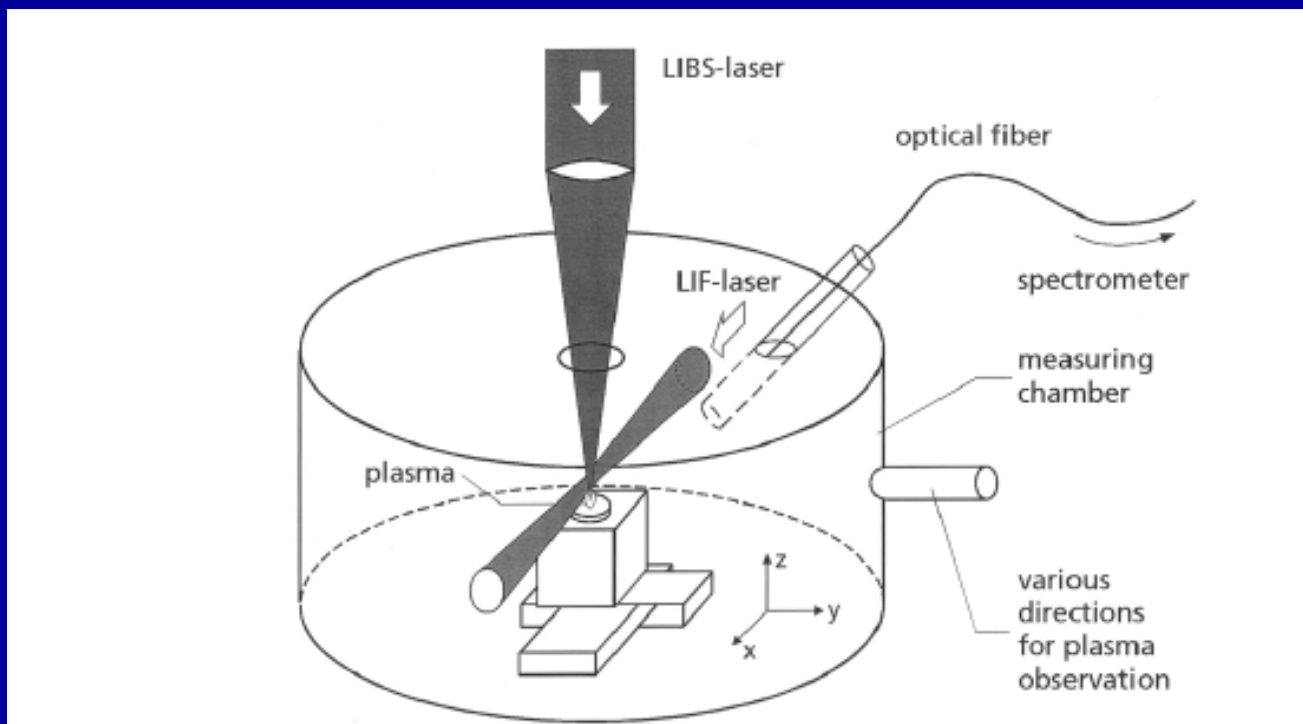
Al



Cr



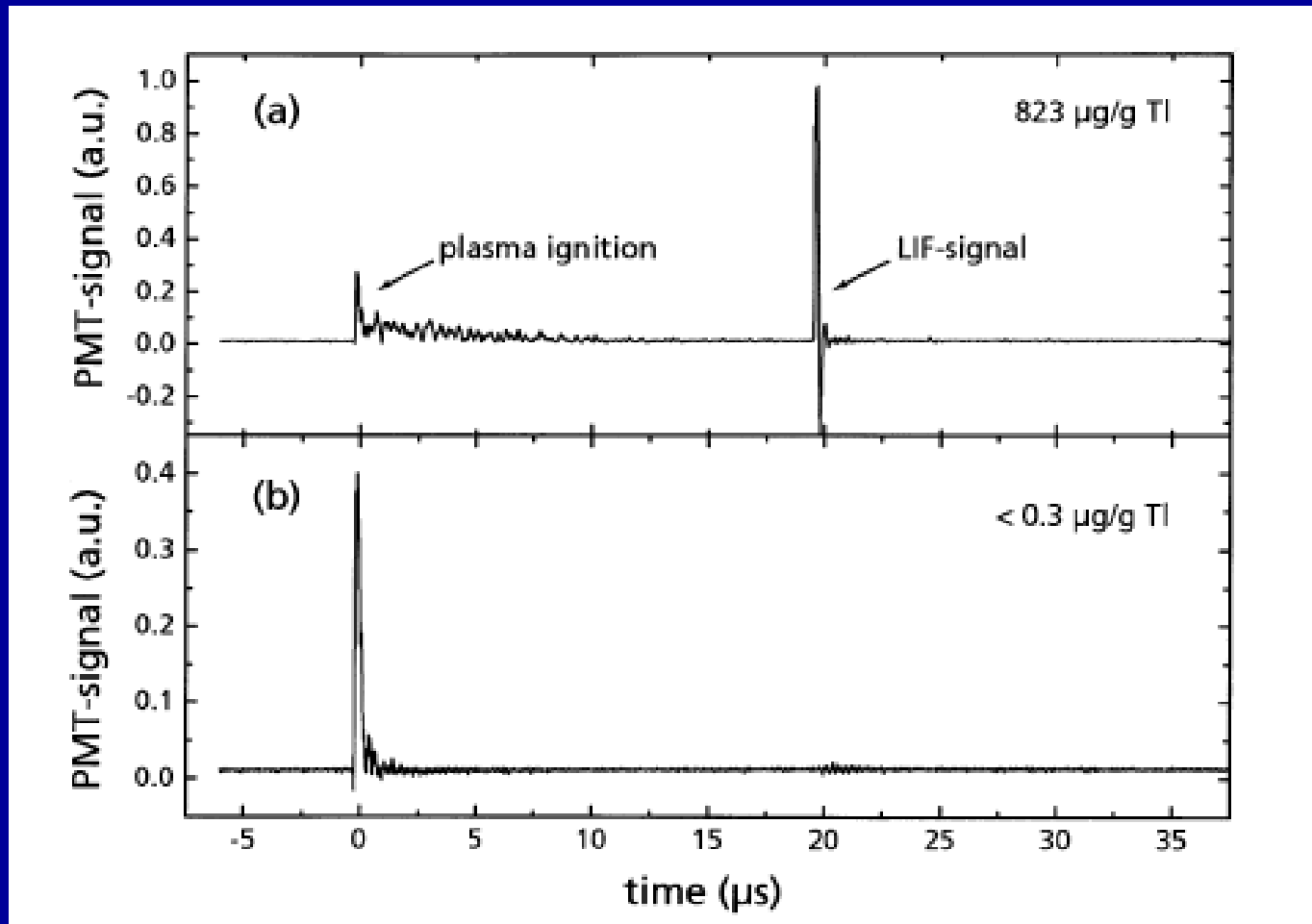
# Kombinace LIBS a LIFS



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

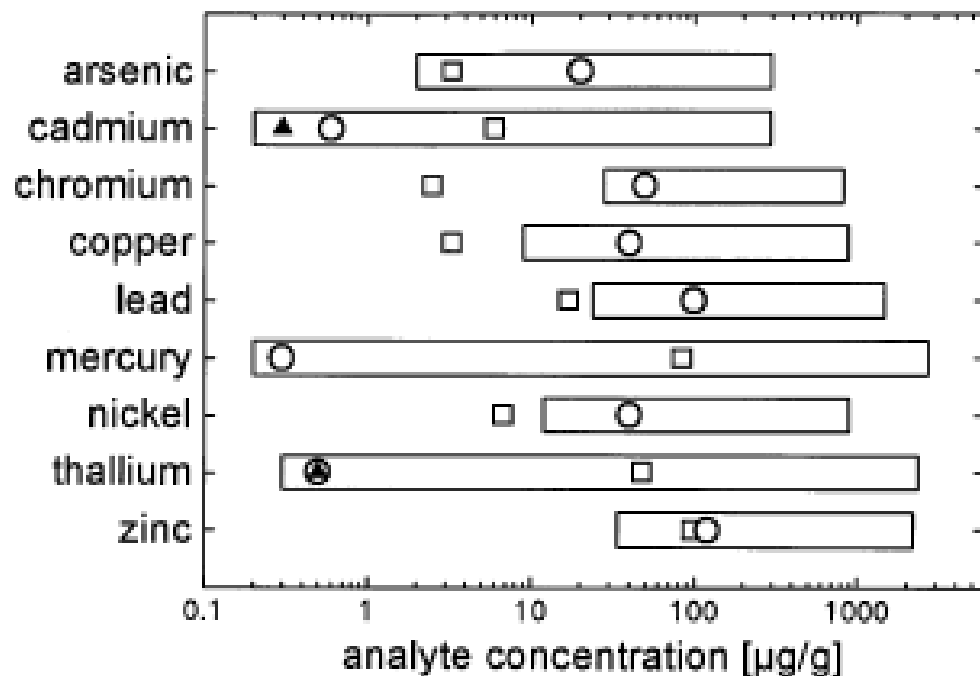
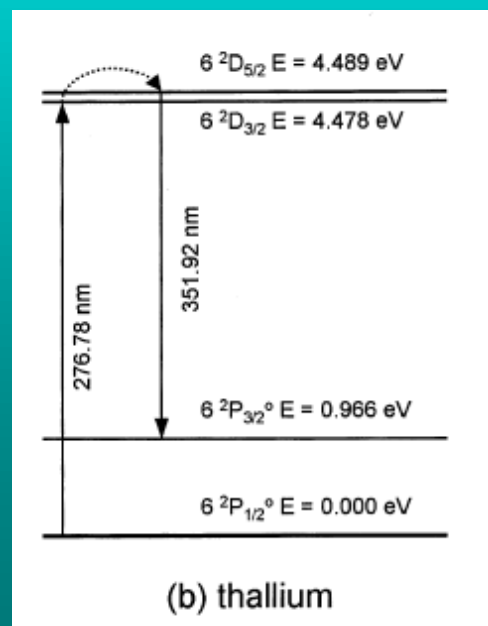
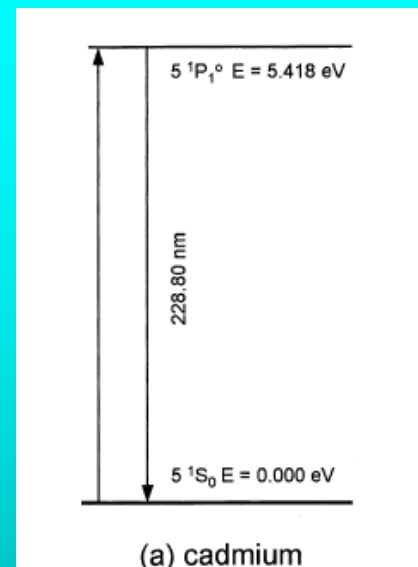
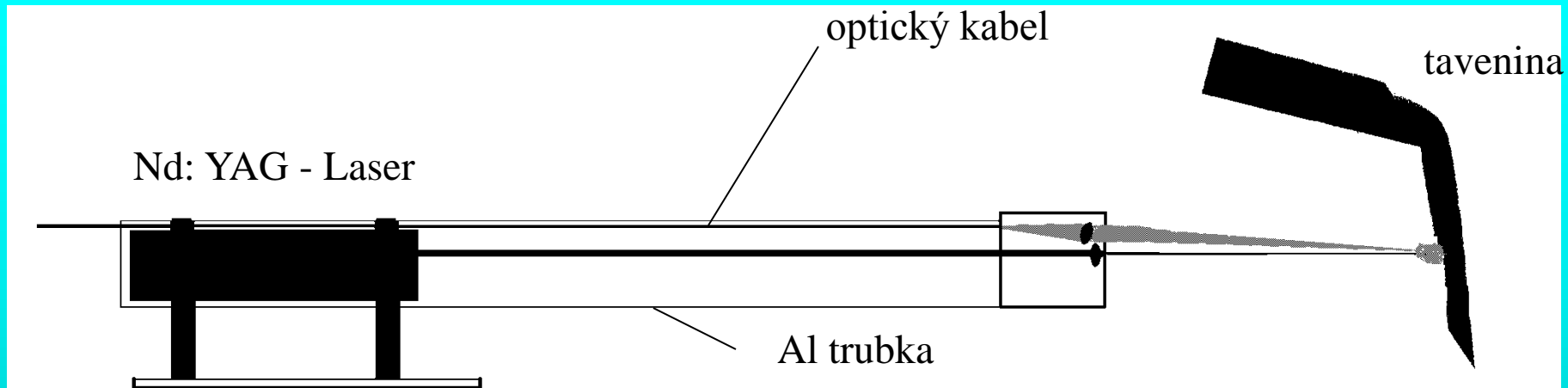


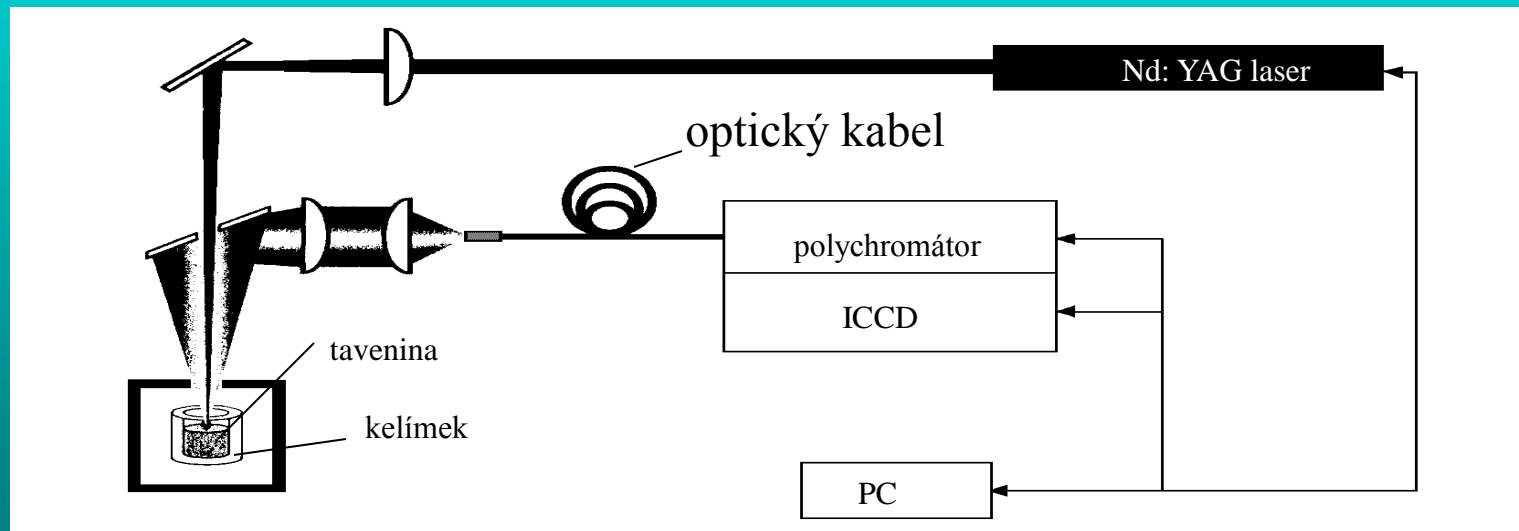
Fig. 7. Illustration of the detection limits ( $LOD_{3\sigma}$ ) demonstrated with LIBS ( $\square$ ) and LIBS-LIF ( $\blacktriangle$ ) for the analysis of soils at atmospheric pressure in comparison with German regulatory limits for unpolluted soils (Z0, O). The bars depict the range of analyte concentrations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



# Uspořádání pro měření tavenin



U. Panne, R. E. Neuhauser, C. Haisch, Remote Analysis of a Mineral Melt by Laser – Induced Plasma Spectroscopy, Appl. Spectrosc. (2002) 56, (3) 375



J. Yun, R. Klenze, J. Kim, Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for the On-Line Multielement Analysis of Highly Radioactive Glass Melt, Appl. Spectrosc. (2002) 56, (4) 437

# Spectrolaser 1000HR

Hloubka: 38cm  
Délka: 72cm  
Výška: 30cm  
Váha: 25kg  
Laser: Nd:YAG 1064nm

Optika: 4 Czerny-Turner Spektrografy  
Detektory: 4 CCD (simultánní režim)  
Rozsah: 180 - 930nm  
Rozlišení: ~ 0.15nm  
Doba Analýzy: 20 s



# PharmaLIBS™ 250

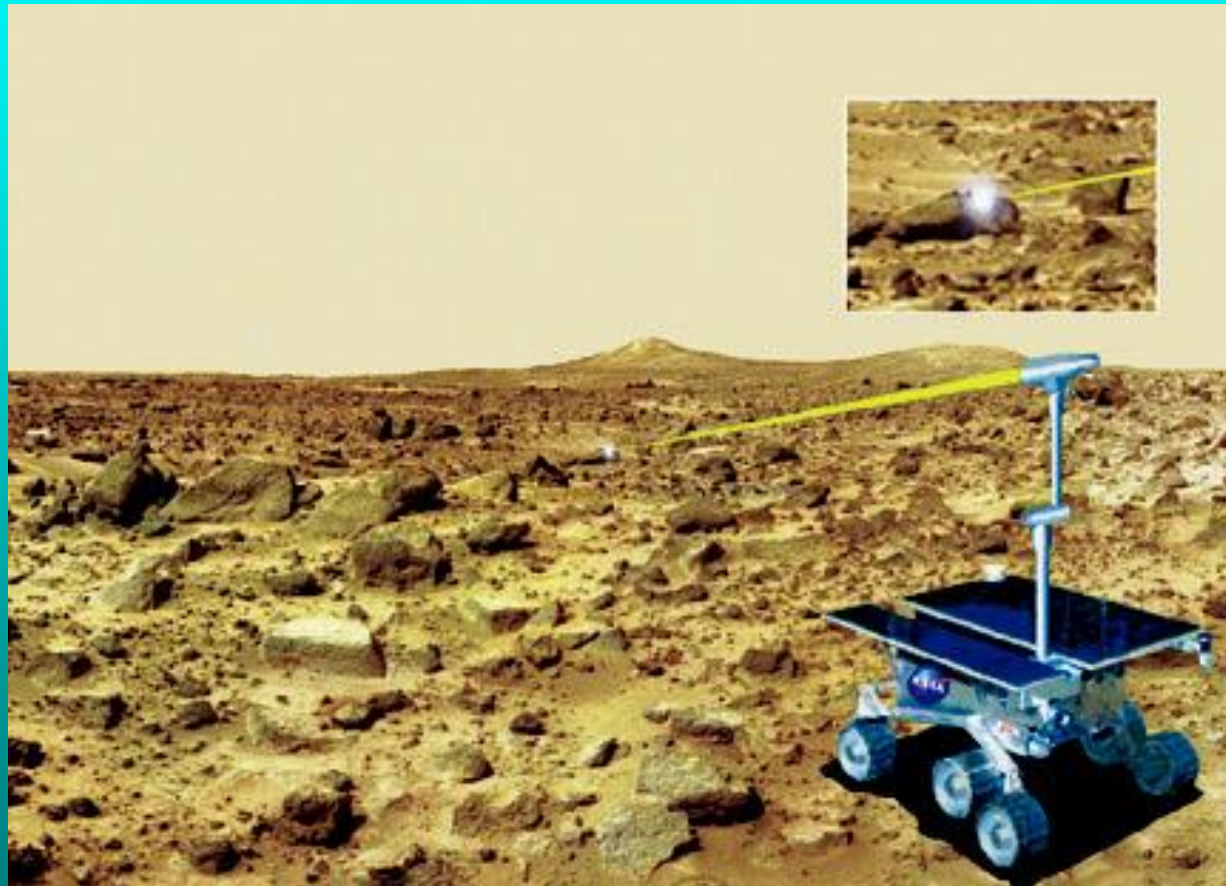


# Los Alamos National Laboratory

kontrola nožů na bobech: Zimní Olympijské Hry v Salt Lake City 2002



# NASA - vývoj marsovského vozítka vybaveného LIBS analyzátorom



# V současné době aktuální a rozvíjející se technika:

pokrok ve vývoji laserů (spolehlivost, cena, velikost)

relativně jednoduchá instrumentace (kompaktní přenosná zařízení)

in-situ a on-line monitoring (sondy s optickými vlákny)

měření „na dálku“ (remote monitoring)

aplikace na širokou škálu materiálů – průmysl, životní prostředí, medicína ...

vývoj komerčních přístrojů

výzkum a vývoj nových metod stanovení

Mezinárodní konference

- LIBS 2000 (Pisa, Itálie)
- EMSLIBS 2001 (Káhira, Egypt)
- LIBS 2002 (Orlando, USA)
- EMSLIBS 2003 (Hersonissos, Kréta)
- LIBS 2004 (Malaga, Španělsko)
- EMSLIBS 2005 (Aachen, Německo)
- LIBS 2006 (Montreal, Kanada)
- EMSLIBS 2007 (Paris, Francie)
- LIBS 2008 (Berlin, Německo)
- EMSLIBS 2009 (Tivoli Terme, Řím, Itálie)
- LIBS 2010 (Memphis, Tennessee, USA)
- EMSLIBS 2011 (Izmir, Turecko)
- LIBS 2012 (Káhira, Egypt)
- EMSLIBS 2013 (Bari, Itálie)
- LIBS 2014 (Peking, Čína)