

Optická emisní spektrometrie laserem buzeného plazmatu - LIBS

Laser Induced Breakdown Spectrometry

LIPS - Laser Induced Plasma Spectrometry

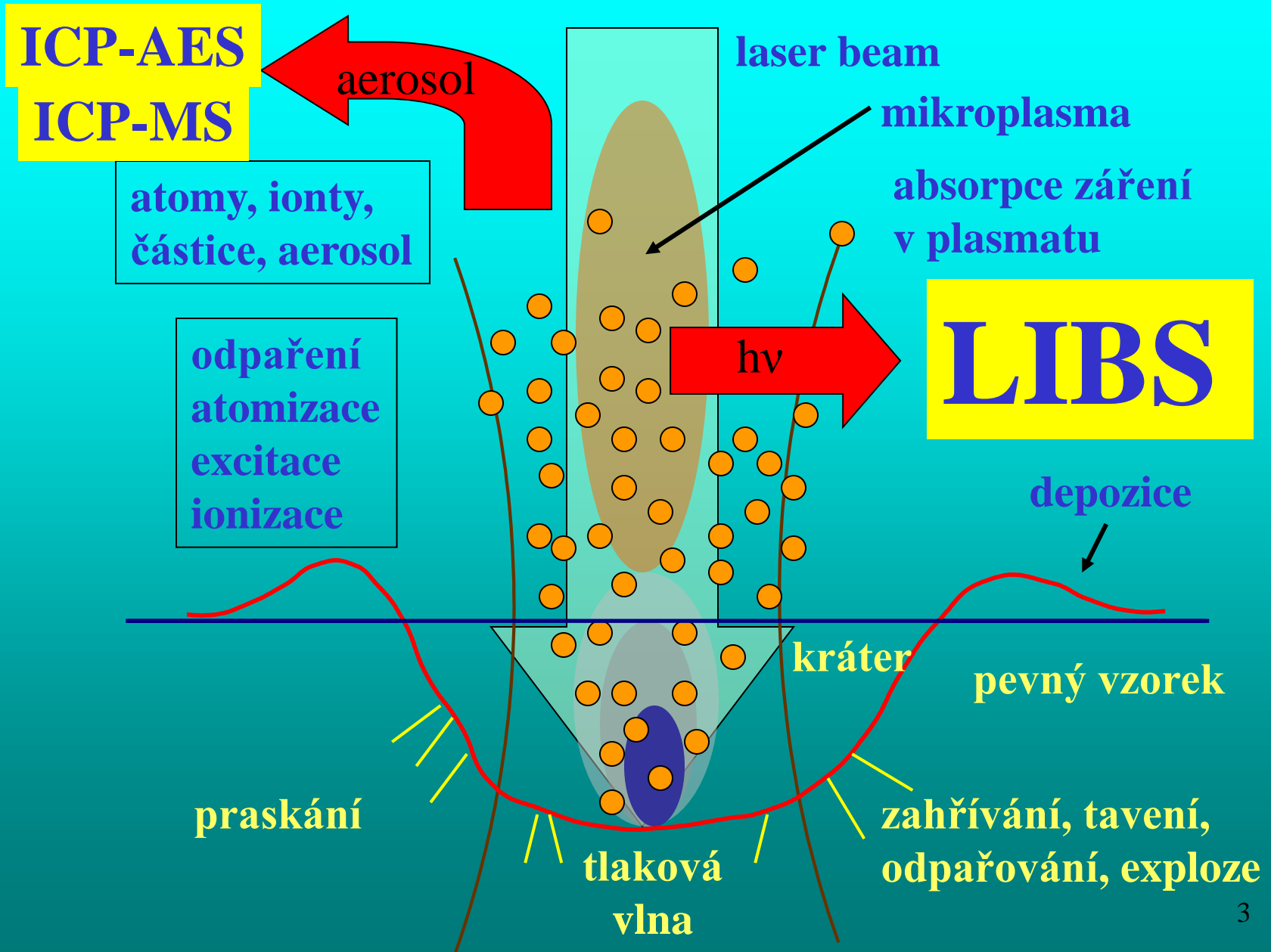
(LAS – laser ablation spectrometry)

(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:

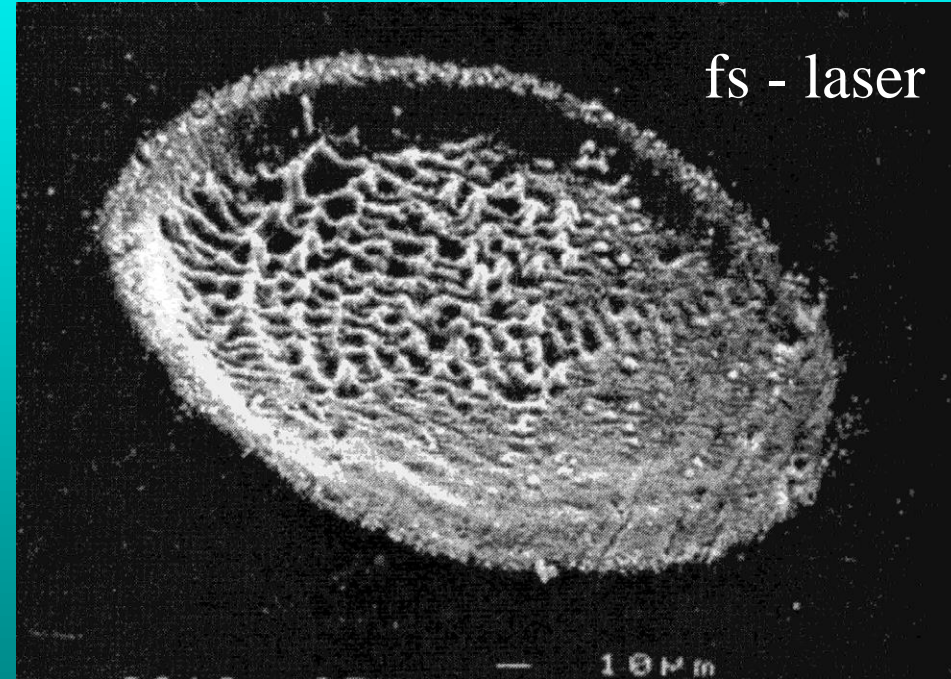
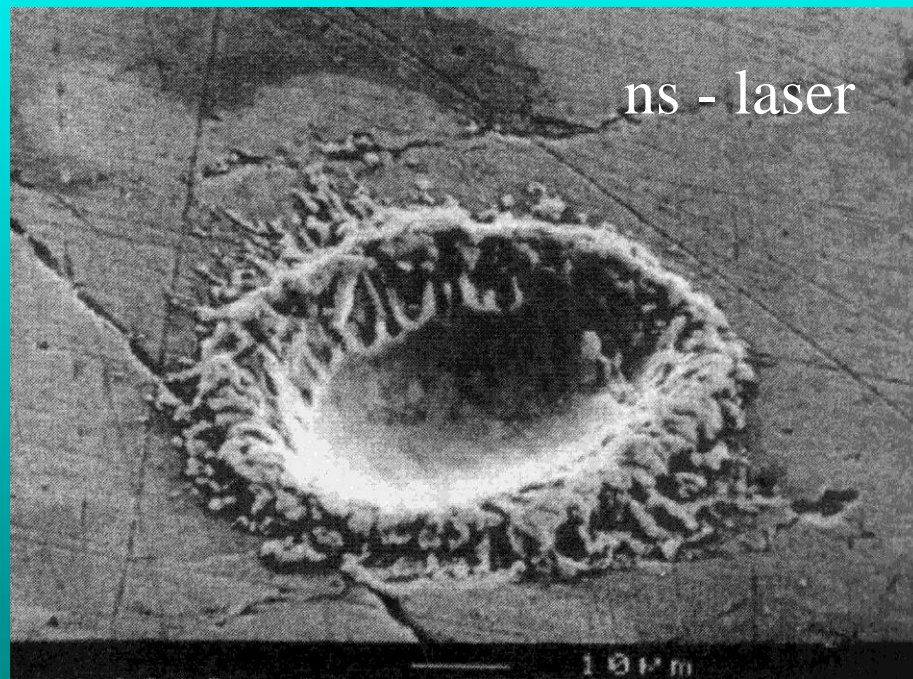
193 nm ArF

248 nm KrF

308 nm XeCl

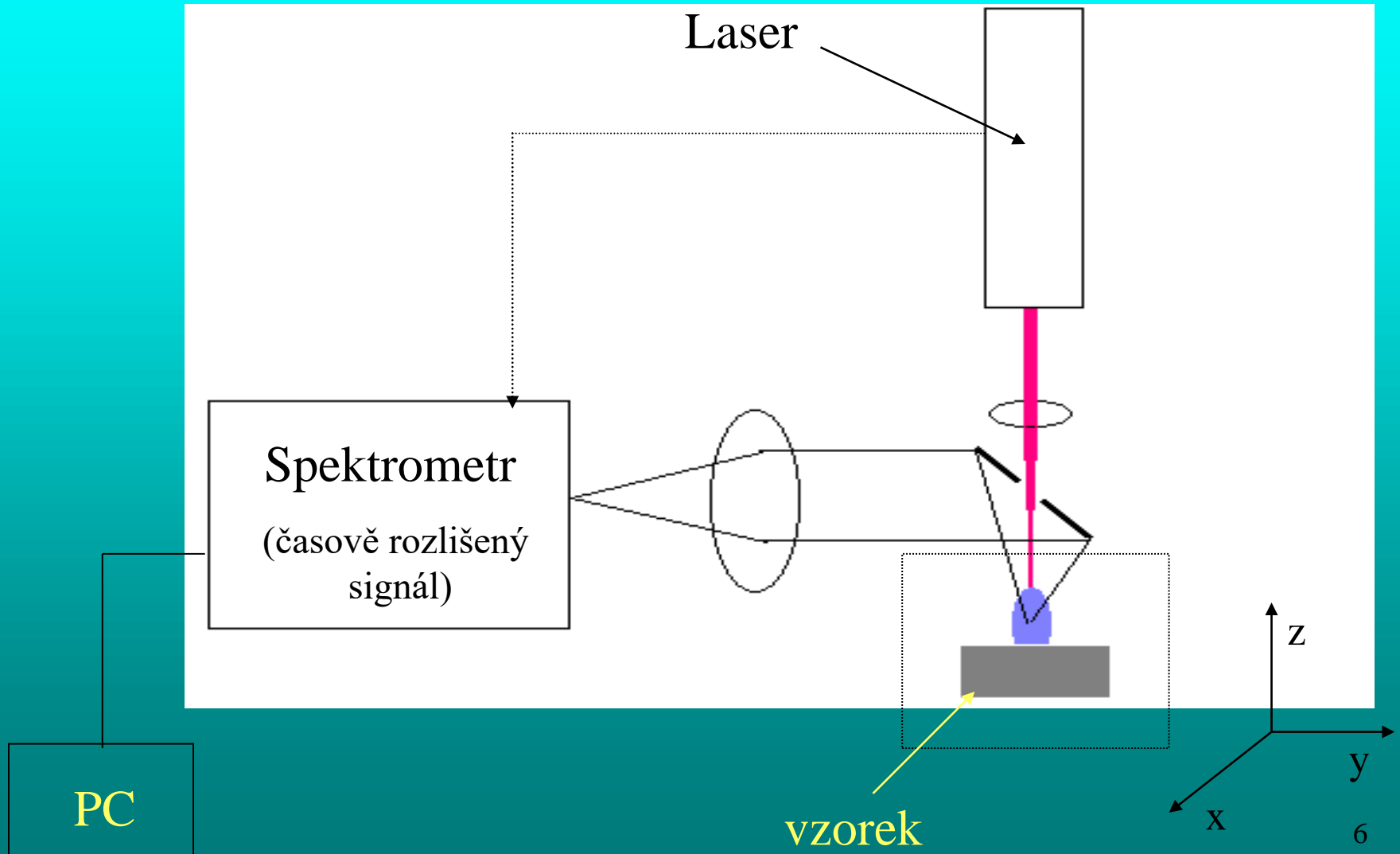
Vliv délky pulsu

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

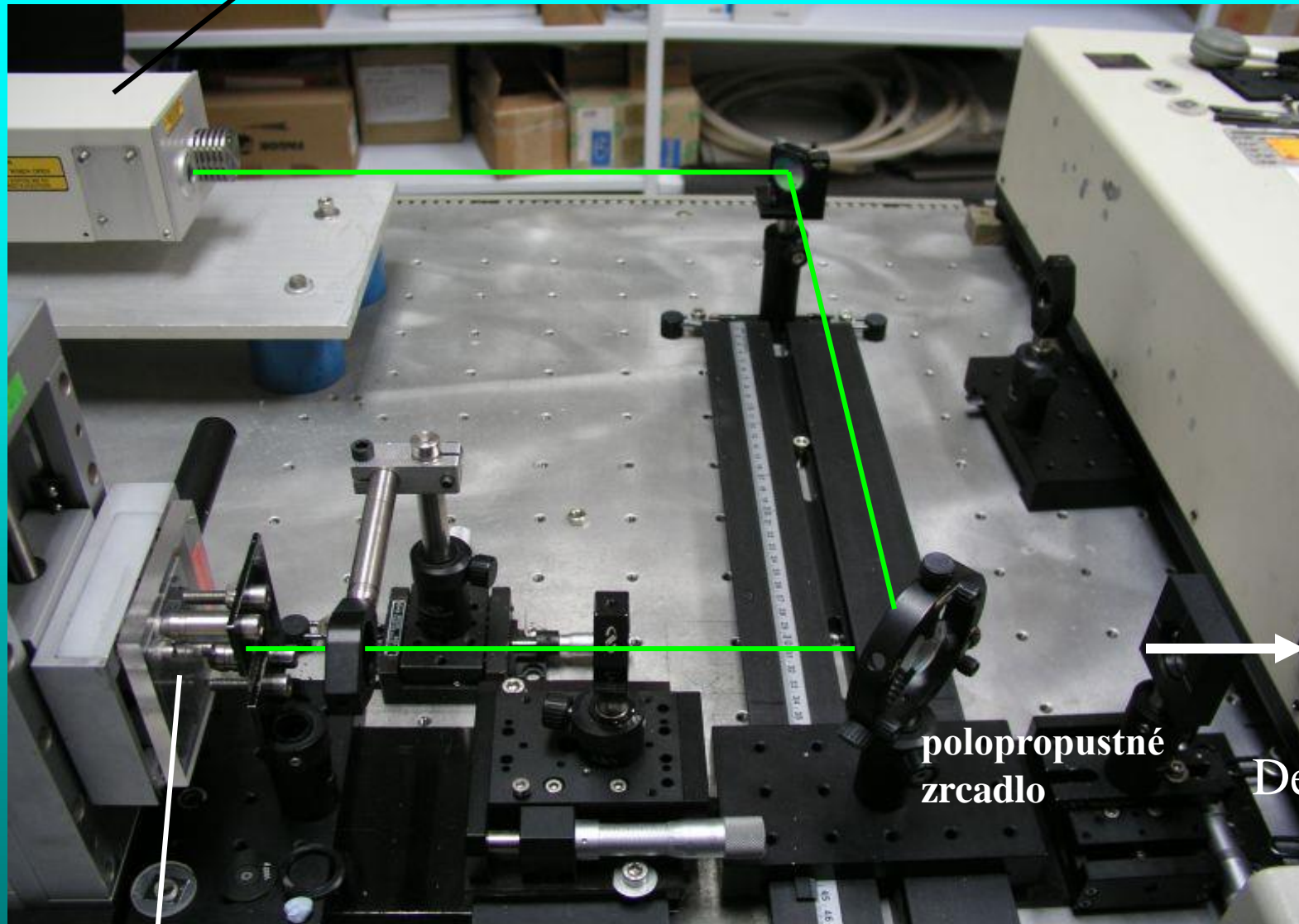


K. Niemax, Laser ablation – reflection on a very complex technique for solid sampling, Fresenius J. Anal. Chem. (2001) 370:332-340)

Uspořádání s polopropustným zrcadlem (zrcadlem s otvorem)



Laser



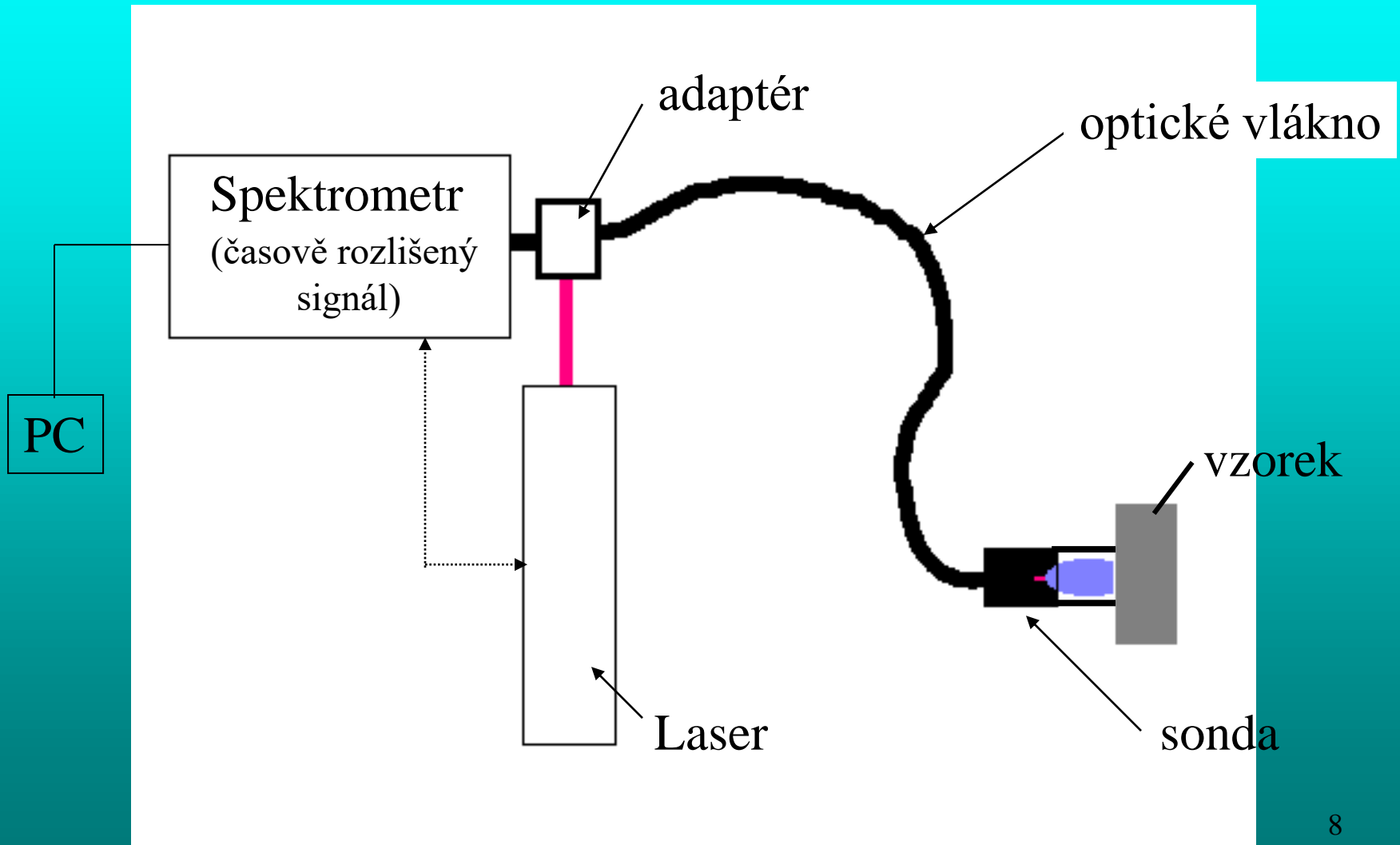
Vzorek

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

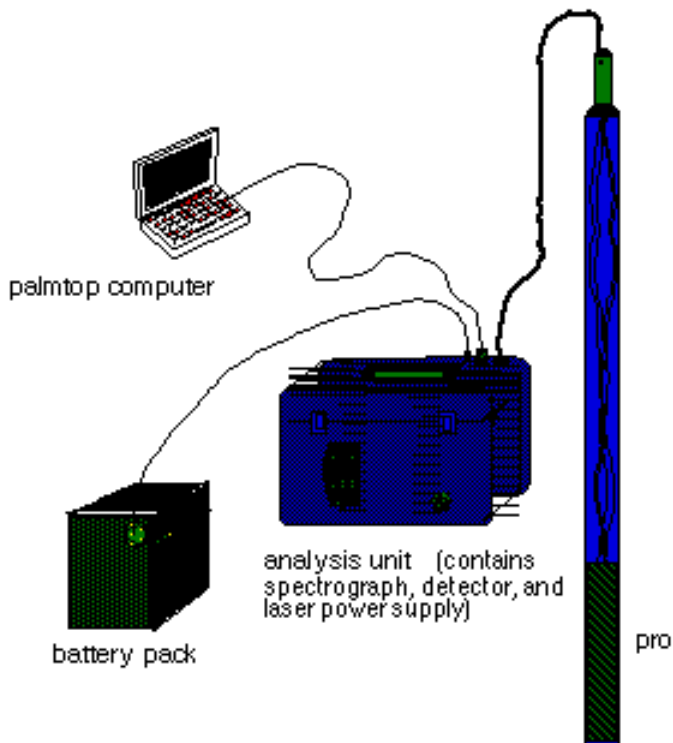
Ba 320 ppm

Pb 156 ppm

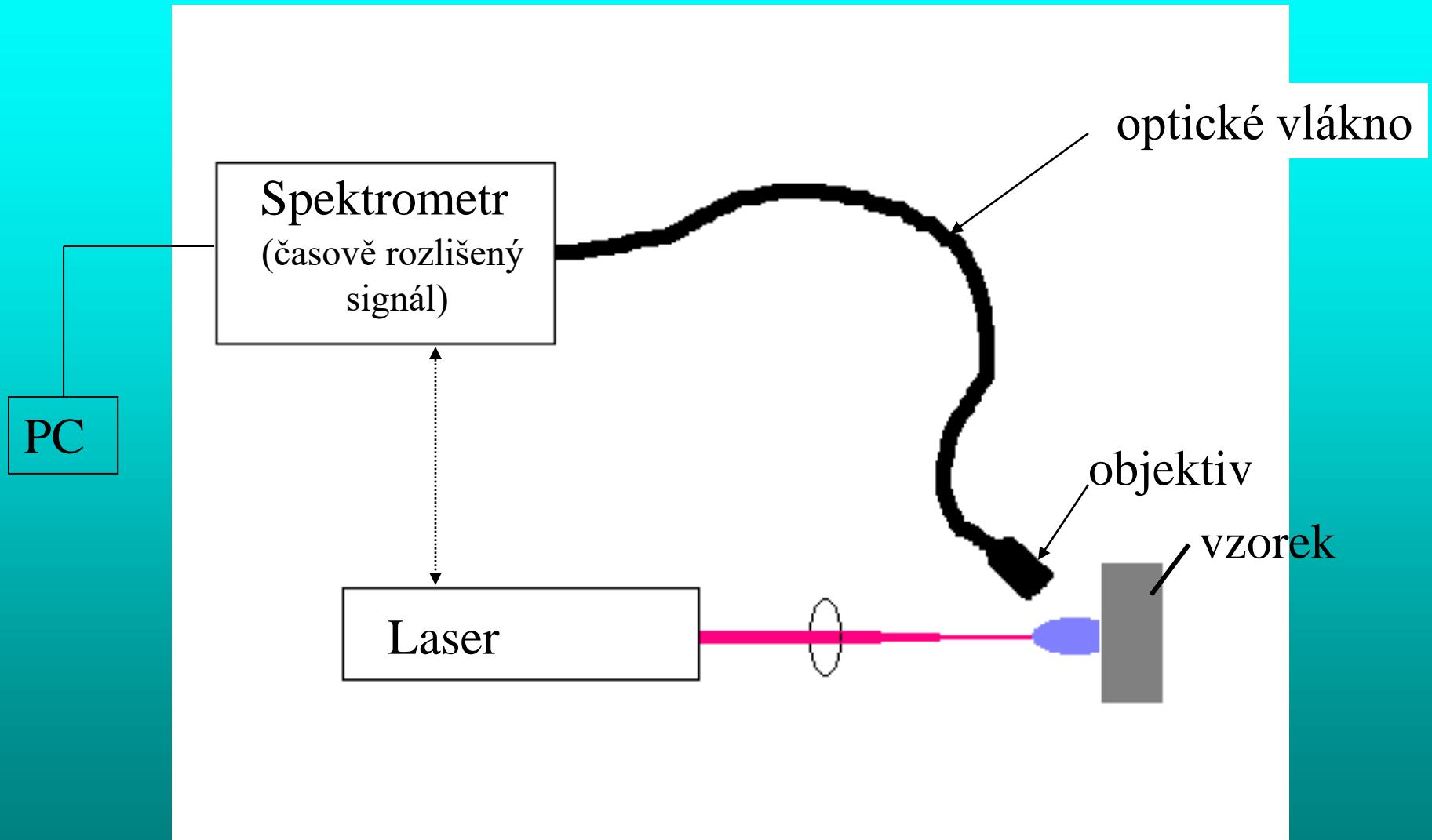
Cr 85 ppm



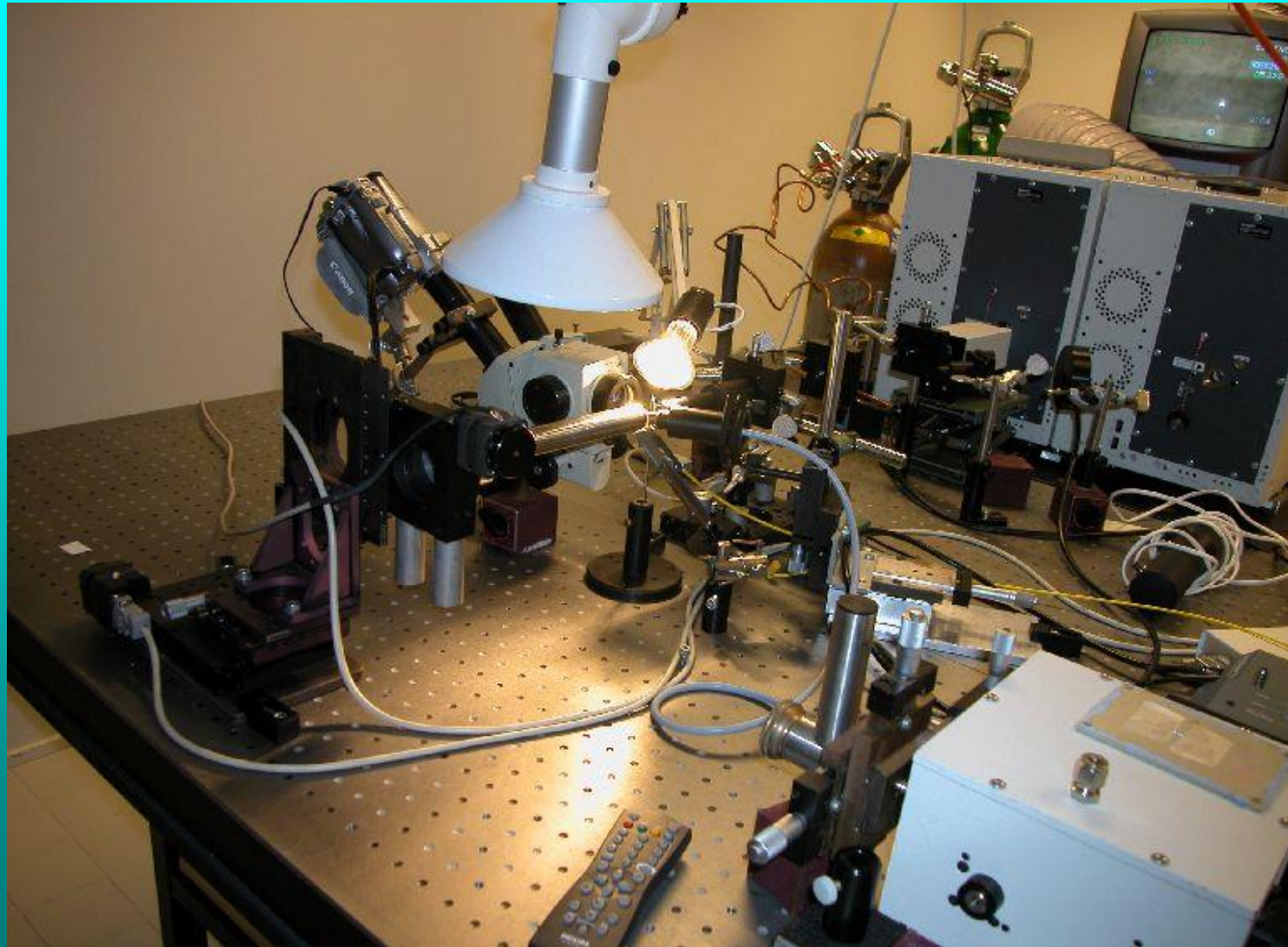
Detektor min



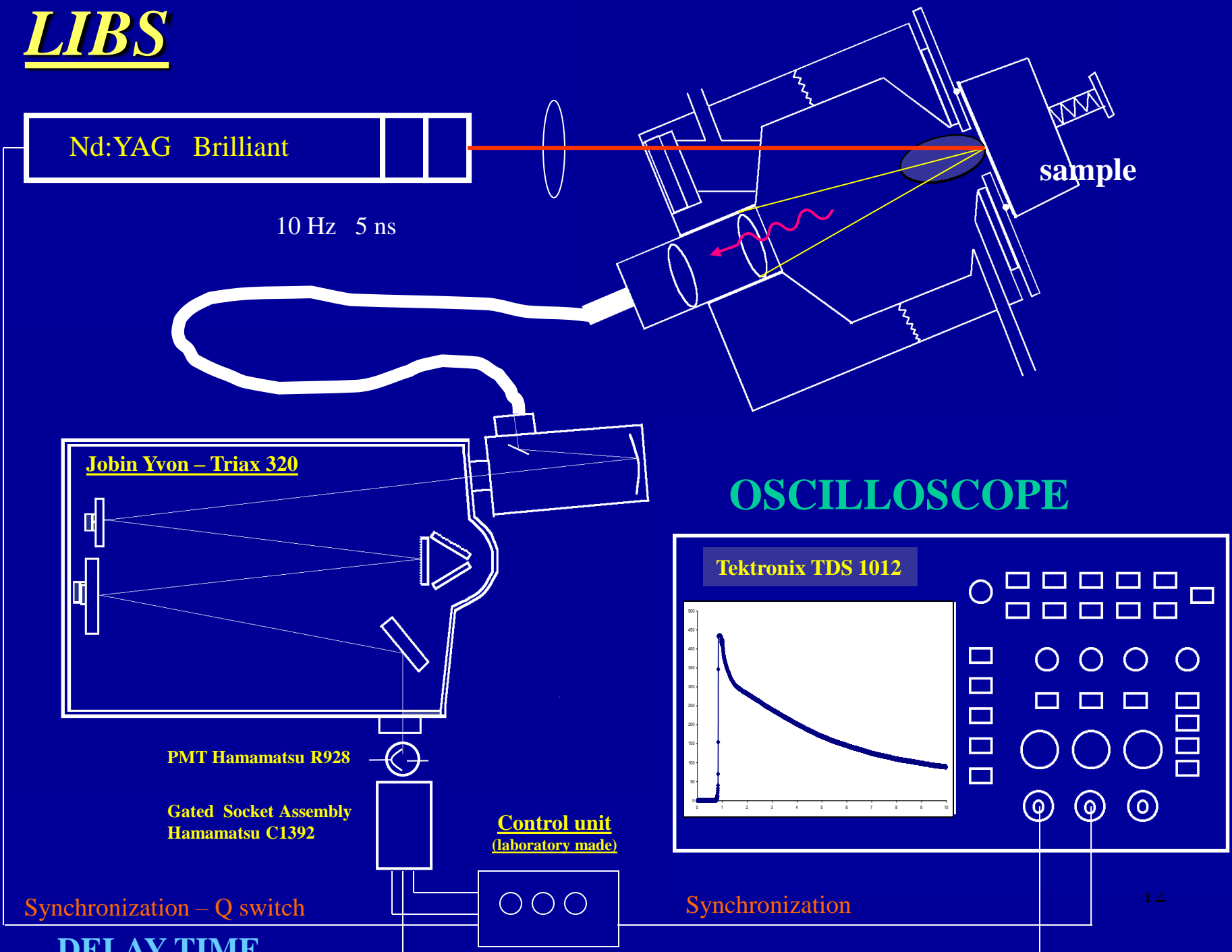
Detekce s využitím optického vlákna



Detekce s využitím optického vlákna



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

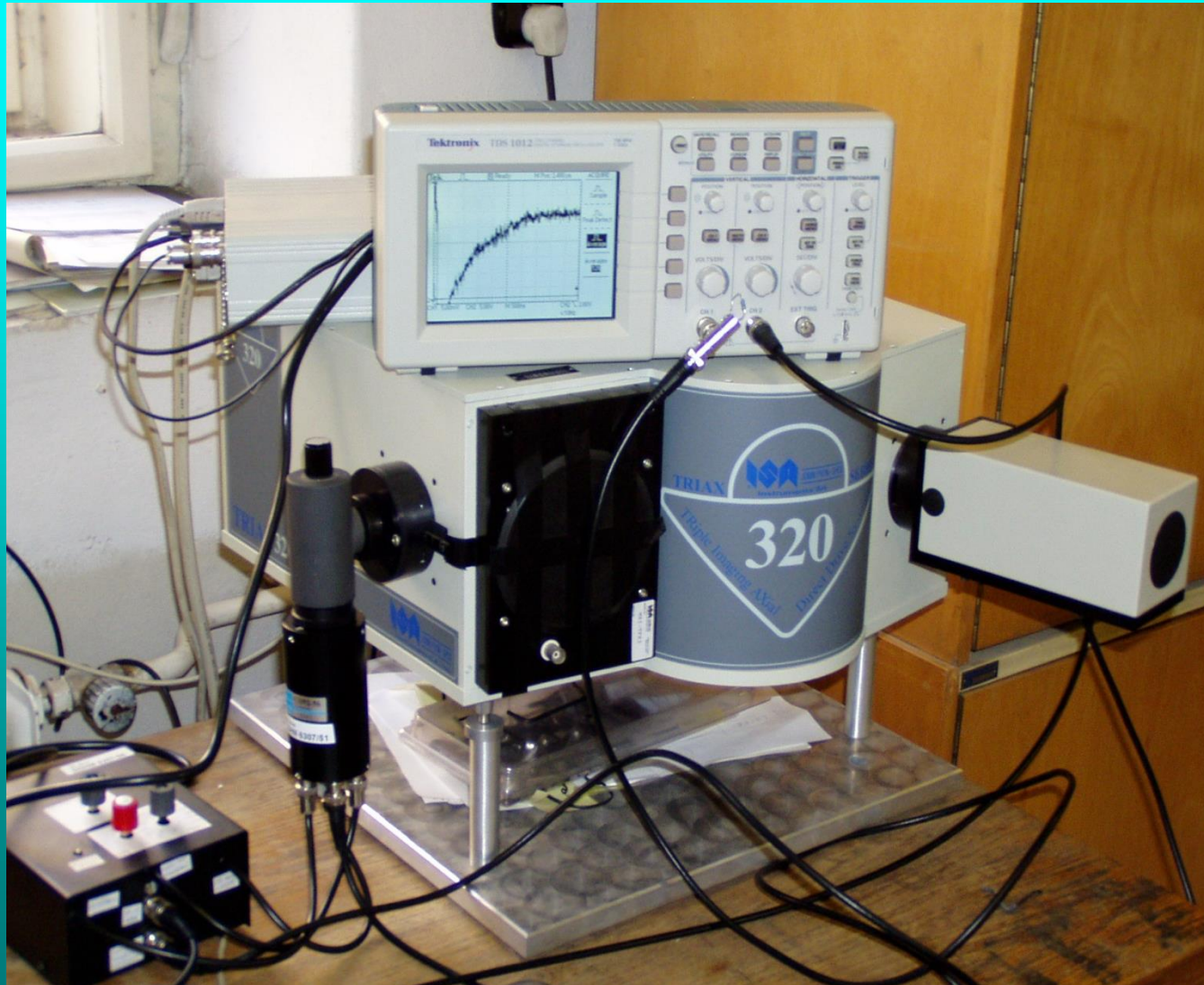
Control unit
(laboratory made)

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 štěrbinina 0-2mm



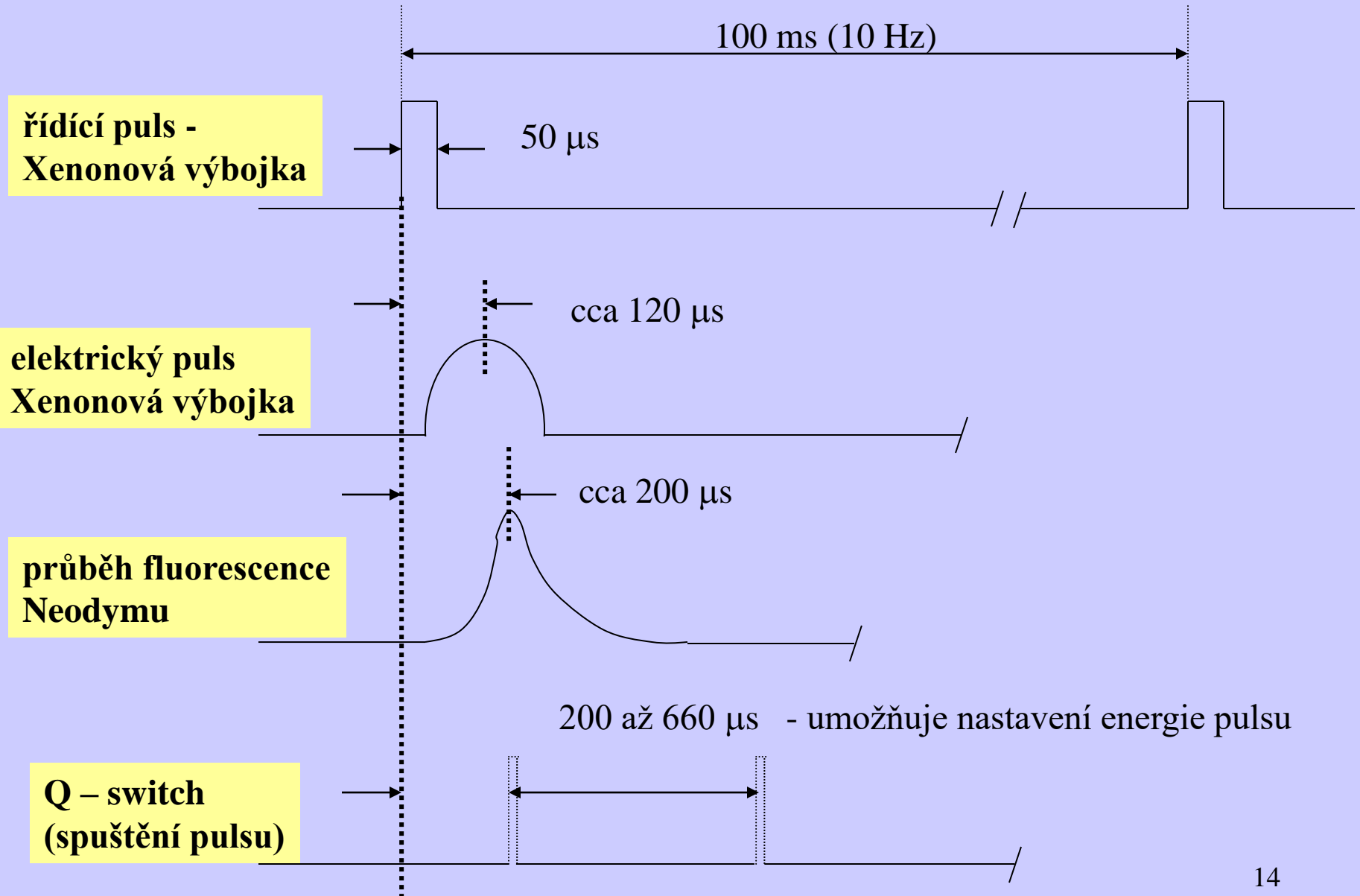
Fotonásobič
Hamamatsu R928

Klíčovací patice
C1392 – 56 (off-typ)

Přídavná elektronika
řízení fotonásobiče
impulsem Q – switch
délka okna 5 až 25 μ s
zpoždění 50 ns - 10 μ 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

**Q – switch
(spuštění pulsu)**

2 μ s

cca 35 ns

cca 5 ns

Výstupní puls laseru

**Vlastní měření signálu
(zapnutí fotonásobiče klíčovací patičí)
„vzorkovací okno“**

50 ns – 10 μ s

5 μ s – 25 μ s

SIGNÁL
I vs. t (λ)

Profil čáry Ni(I) 352,454 nm

1000

$I(\lambda, t)$

0

0

1

2

3

4

5

čas (us)

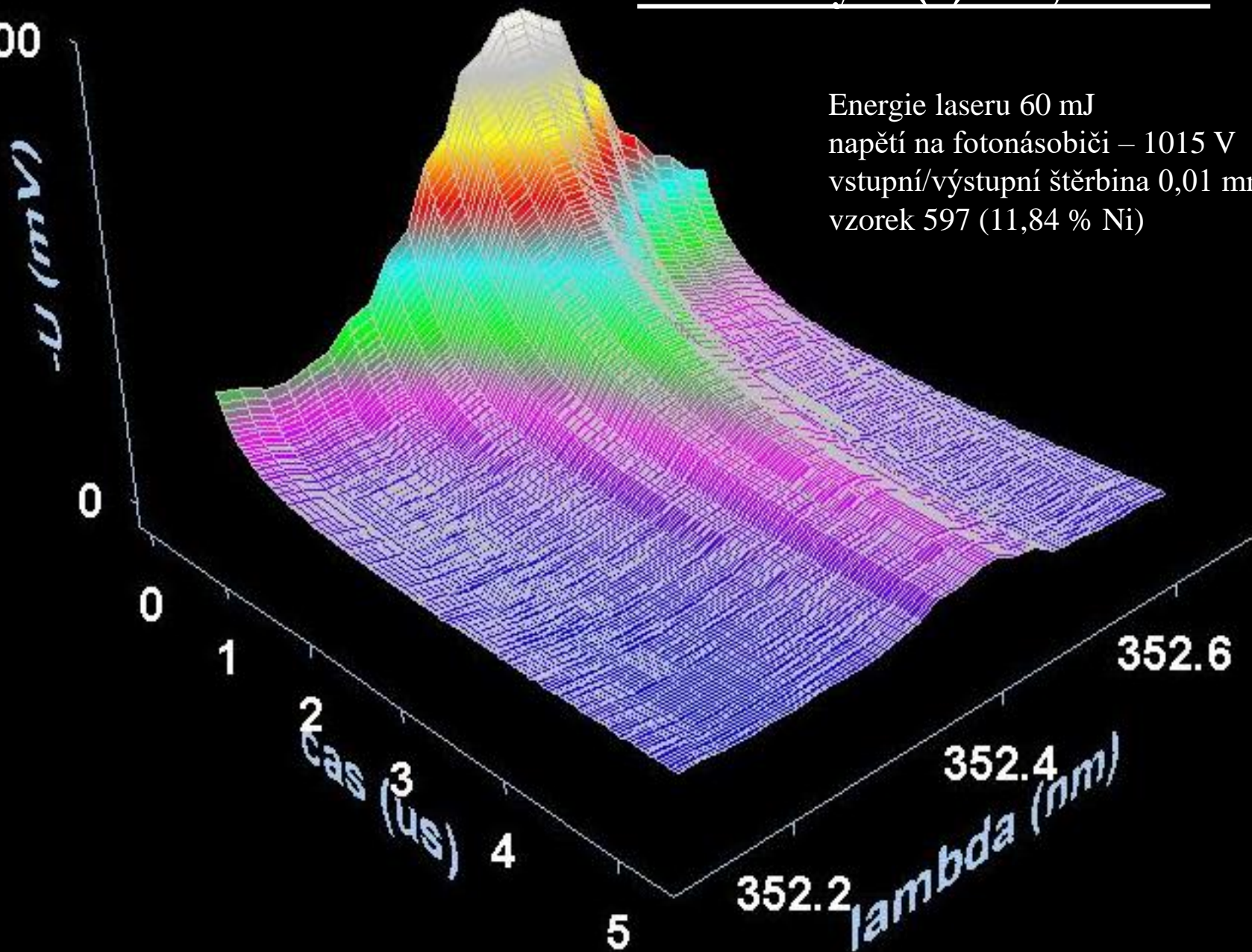
352.6

352.4

352.2

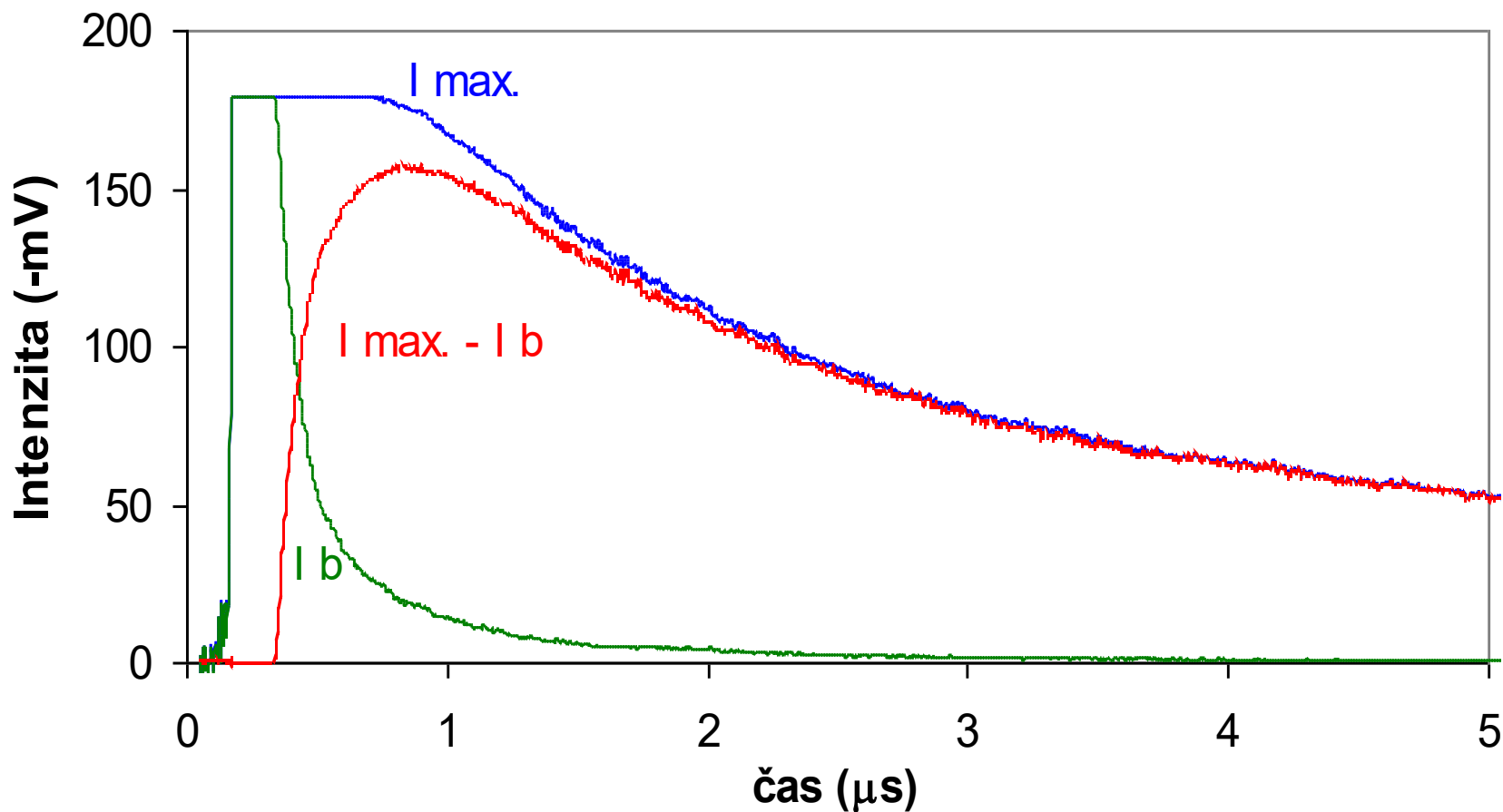
lambda (nm)

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 μ 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.

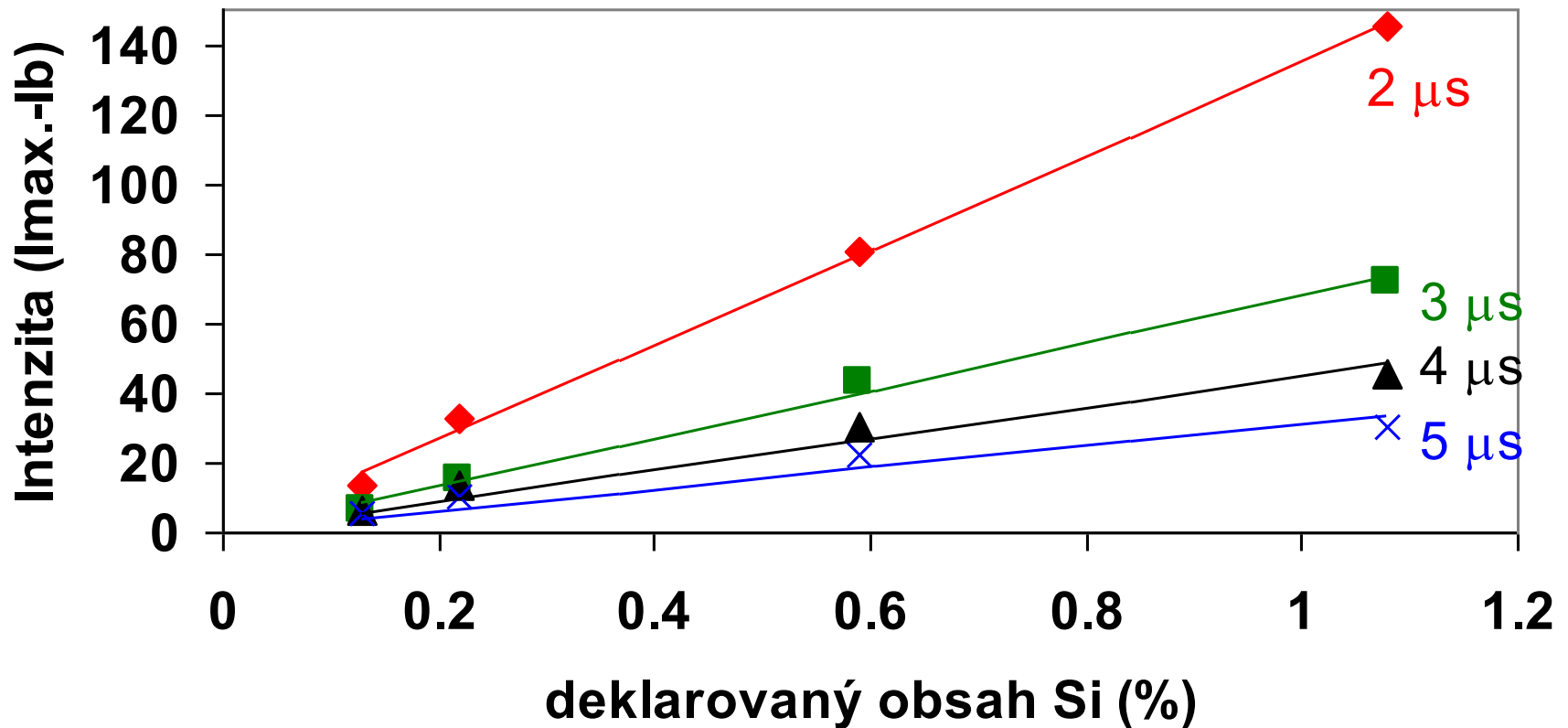
Cr(I) 520,842 nm



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

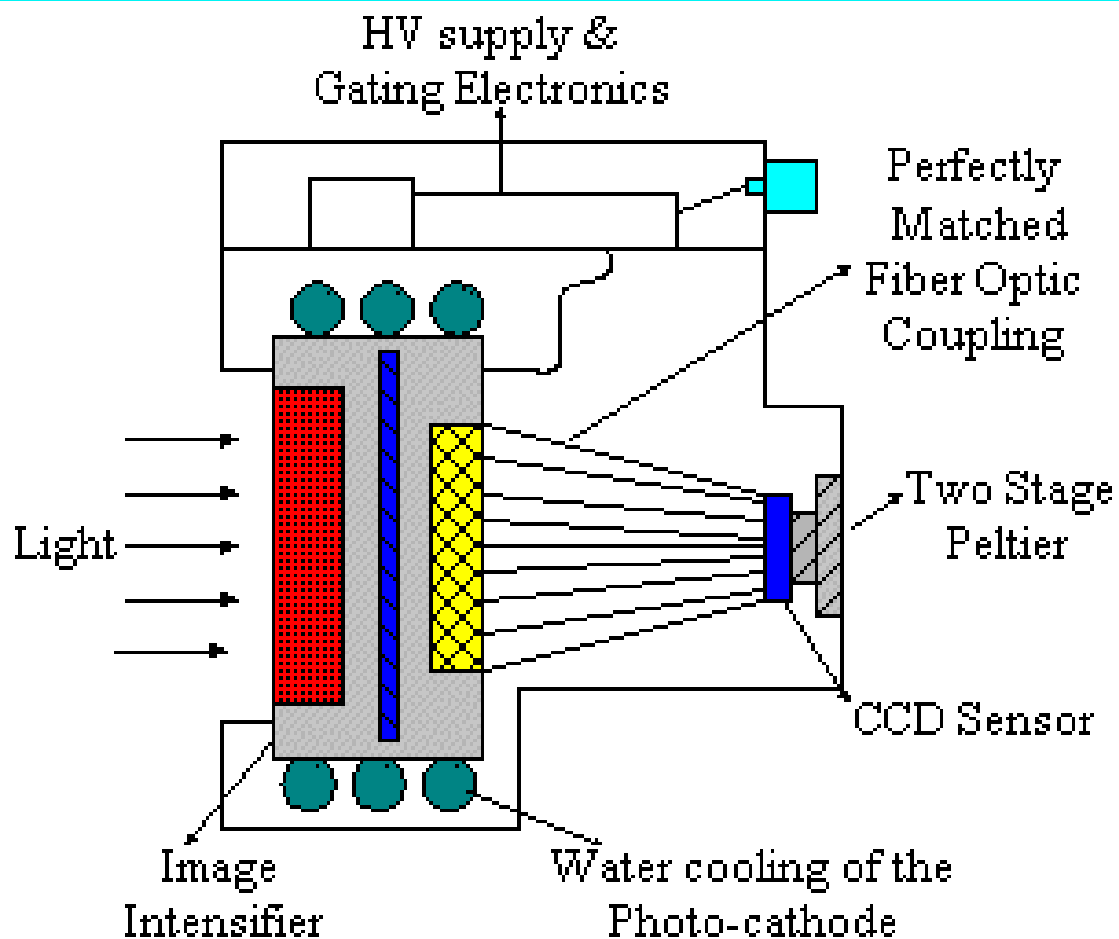


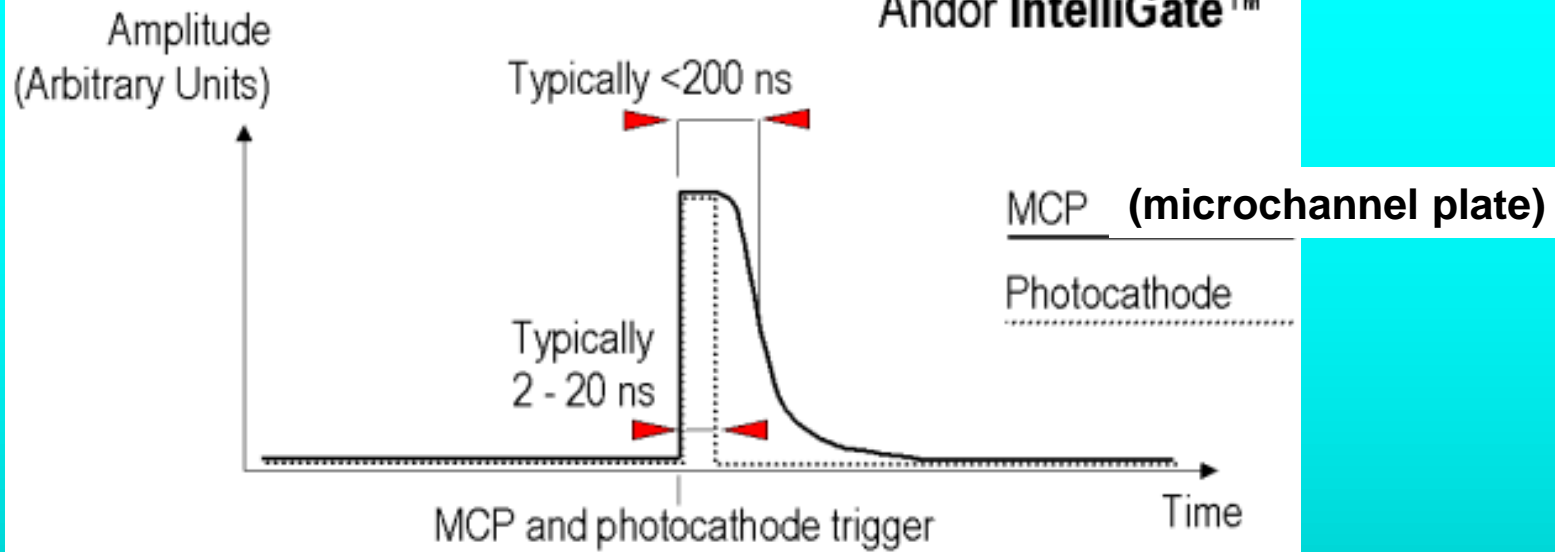
Intenzifikovaný CCD detektor (ICCD)

Jobin Yvon

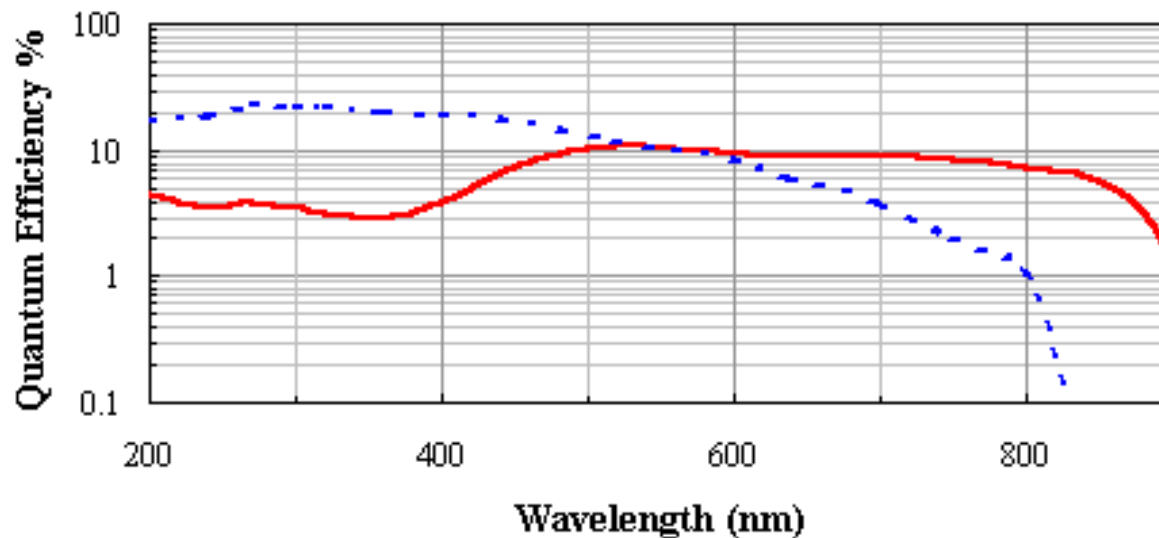


Andor





QE of Intensifier Photocathodes



2nd generation

Nd:YAG Brilliant

10 Hz 5 ns

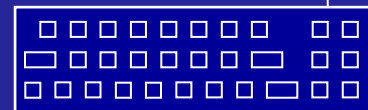
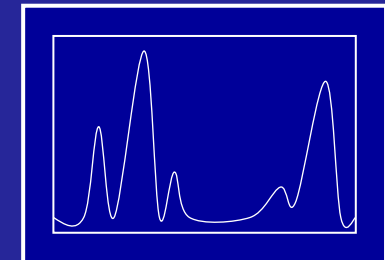
sample

Jobin Yvon – Triax 320

ICCD Jobin Yvon Horiba

Flashlamp control

Q – switch control



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)

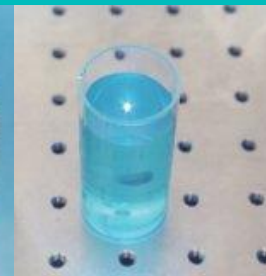
pevné vzorky



plyny

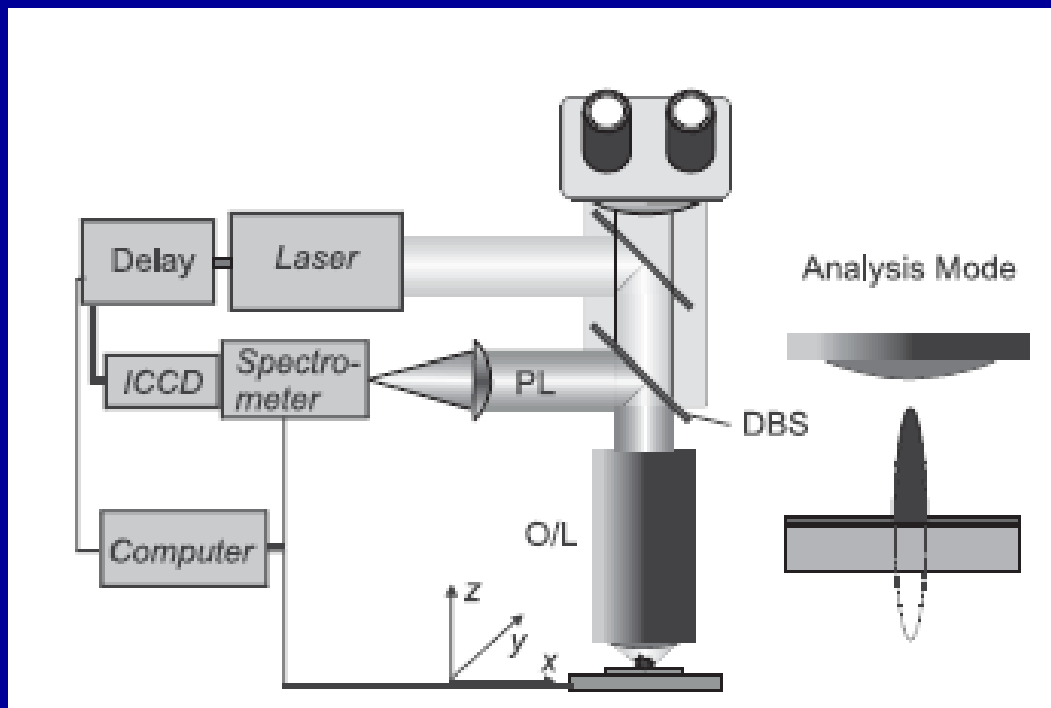


kapaliny



Lokální analýza – mikroanalýza

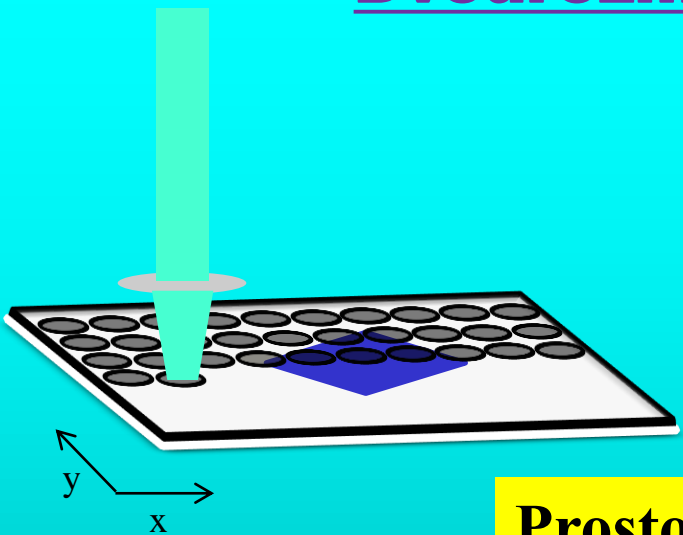
- zařízení pro přesné zaměření laserového paprsku
- sledování tvaru kráterů a průběhu ablace CCD kamerou



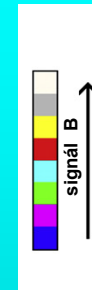
-s použitím vhodné optiky
velikost kráterů i pod $1 \mu\text{m}$
(pod $100 \mu\text{m}$ běžně)

- geologické materiály
- nanotechnologie
- biologické materiály

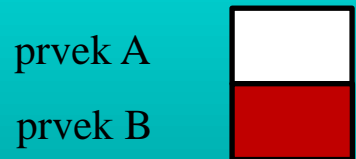
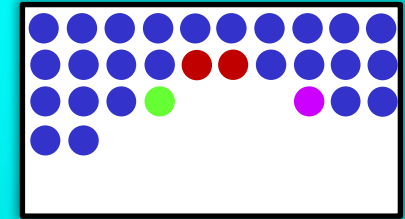
Dvourozměrné prvkové mapování



nízké rozlišení

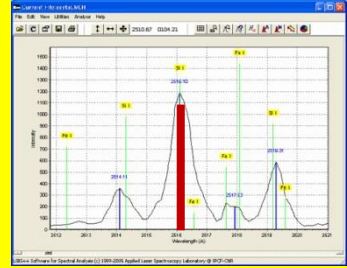


Mapa rozložení B



Prostorové souřadnice LIBS

spektrum

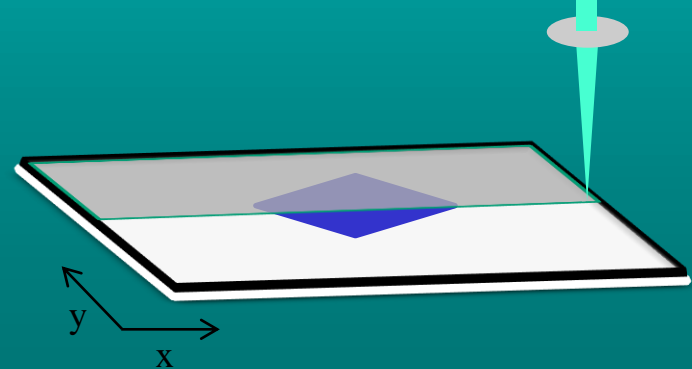
$x, y (z, h)$ + 



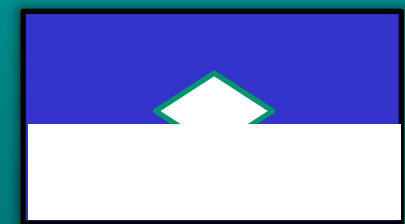
Povrchové rozložení (distribuce) prvku B



Mapa rozložení B

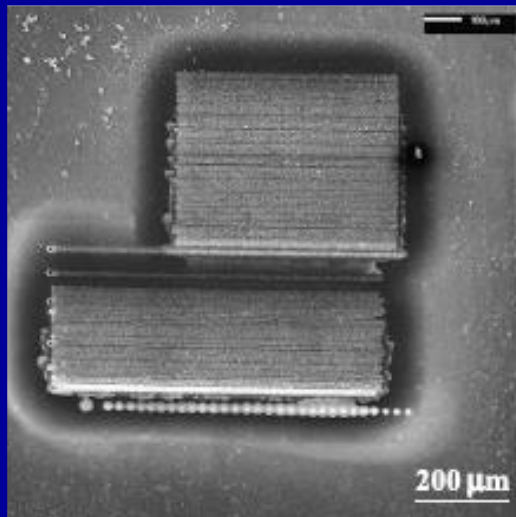


vysoké rozlišení

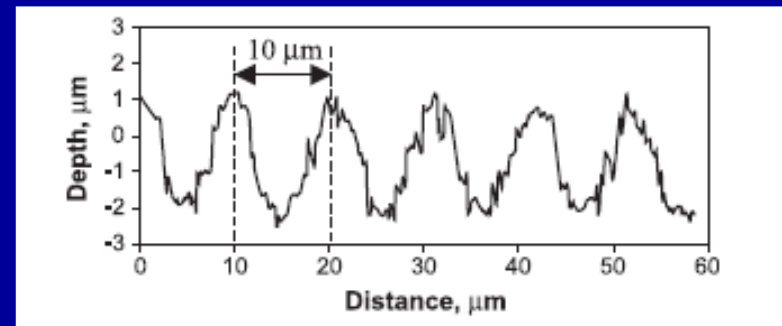
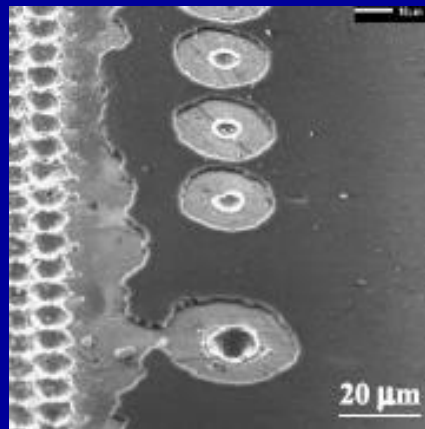


Mapování povrchů

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

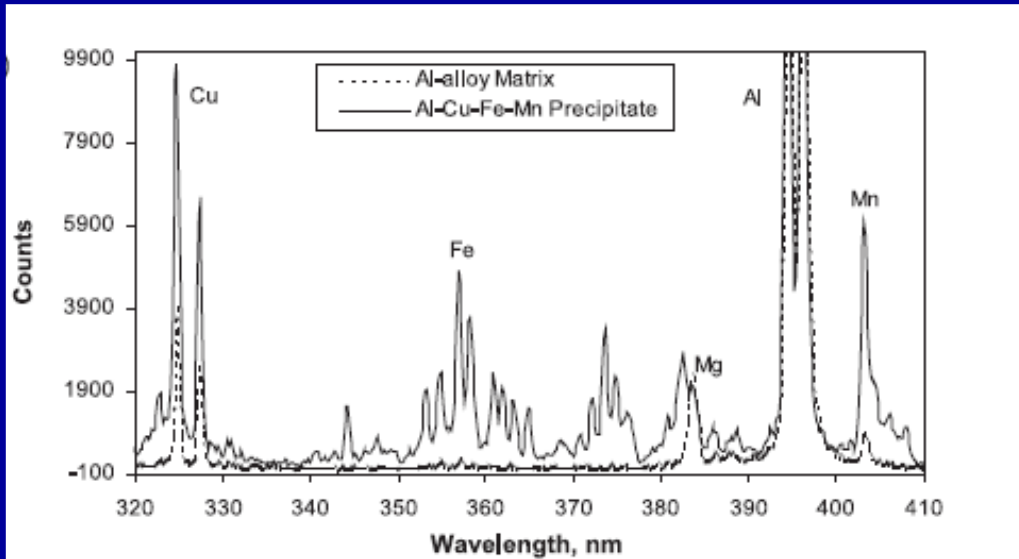


Mapování povrchu hliníkové slitiny



266 nm, 8 μJ

Mapování povrchů

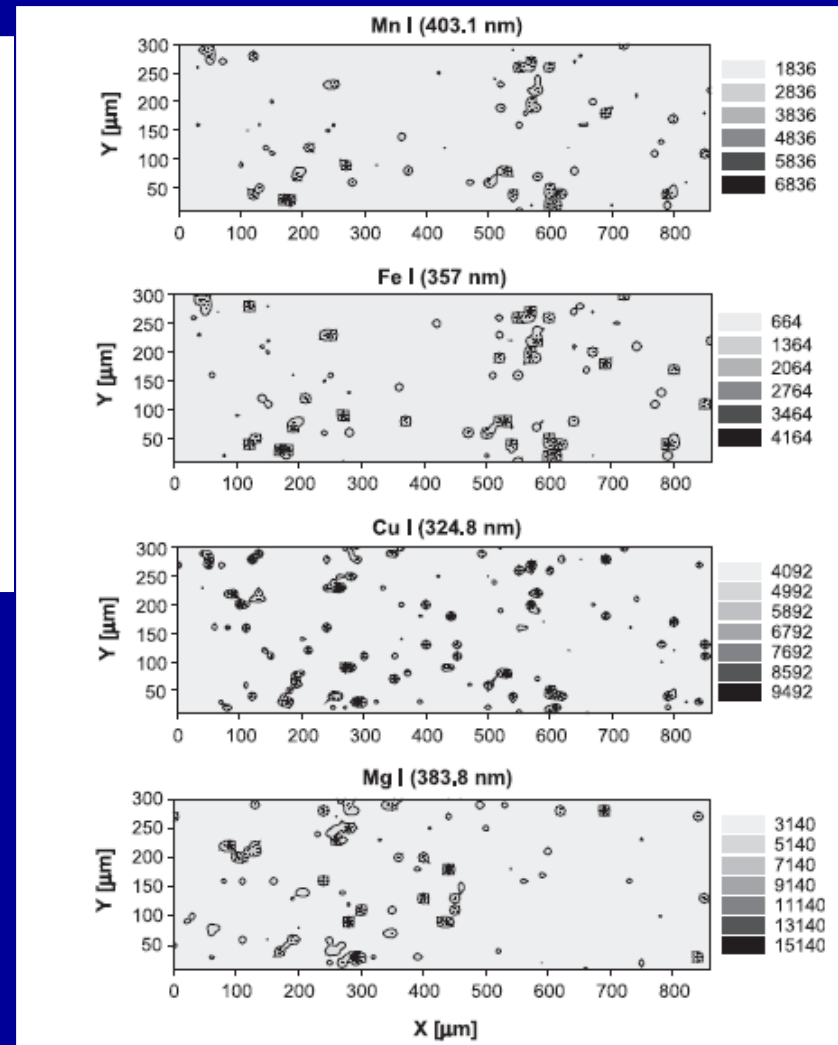


identifikovány 2 druhy precipitátů:

Al–Cu–Fe–Mn

Al–Cu–Mg

problém redepozice materiálu kolem kráterů



Mapování povrchů

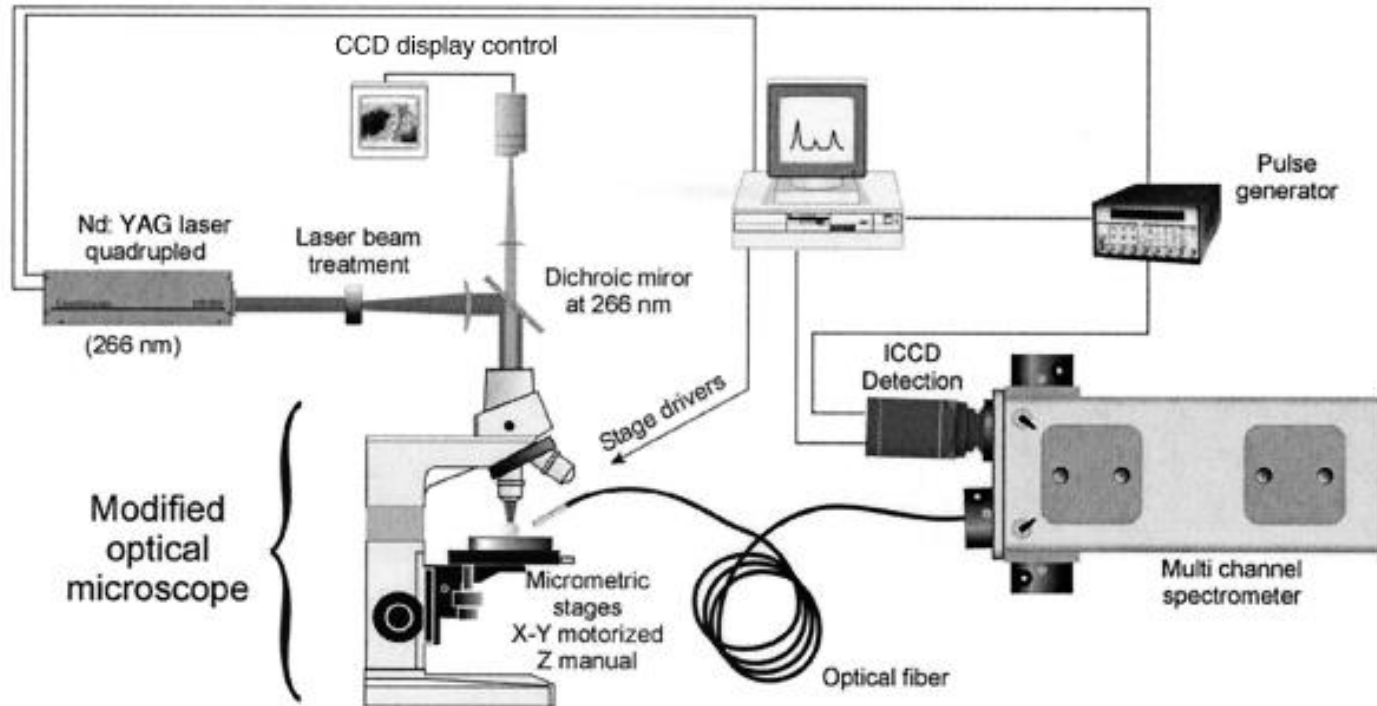


Fig. 1. Schematic of the micro-LIBS experimental setup.

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

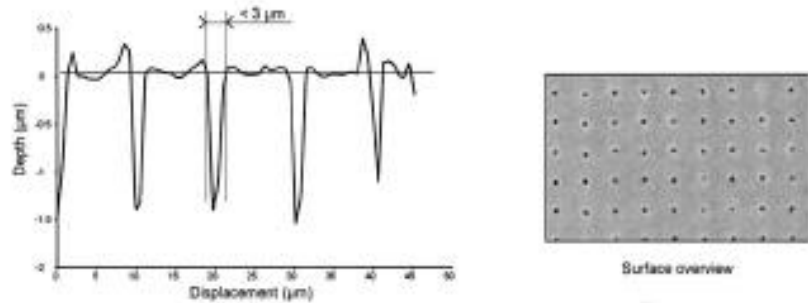


Fig. 3. Resolution of micro LIBS measured on a steel sample during a mapping test. The surface profile was obtained with the use of a light-phase microscopic interferometer.

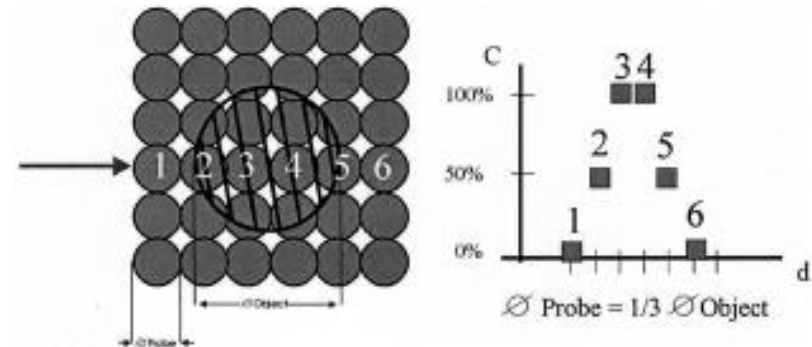


Fig. 4. Analytical resolution of a laser probe. At least four laser shots are required for the best concentration.

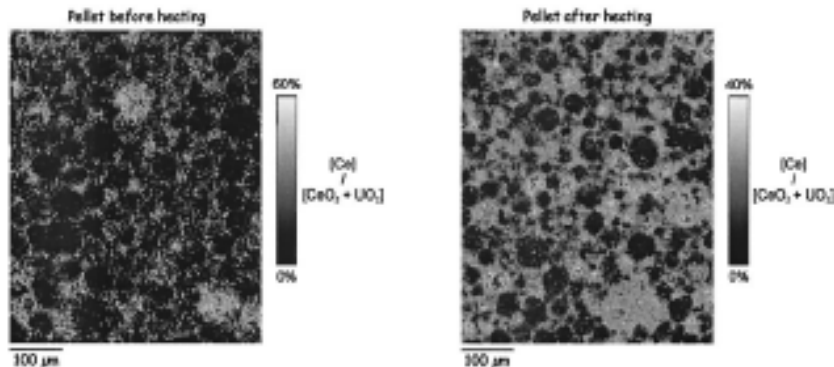


Fig. 5. Mapping of a ceramic pellet surface with 3- μm spatial resolution before and after heating of the pellet.

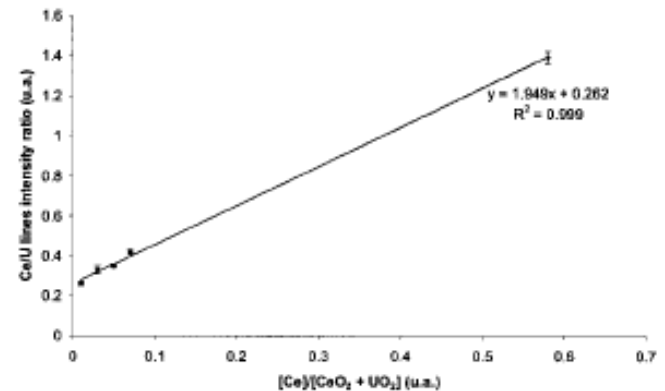


Fig. 6. Calibration of Ce in $[\text{CeO}_2, \text{UO}_2]$ pellets.

Mapování povrchů

stanovení nehomogenit v keramických materiálech

stanovení nehomogenit v kovech

prostorové rozložení prvků v geologických materiálech, půdách, popílcích

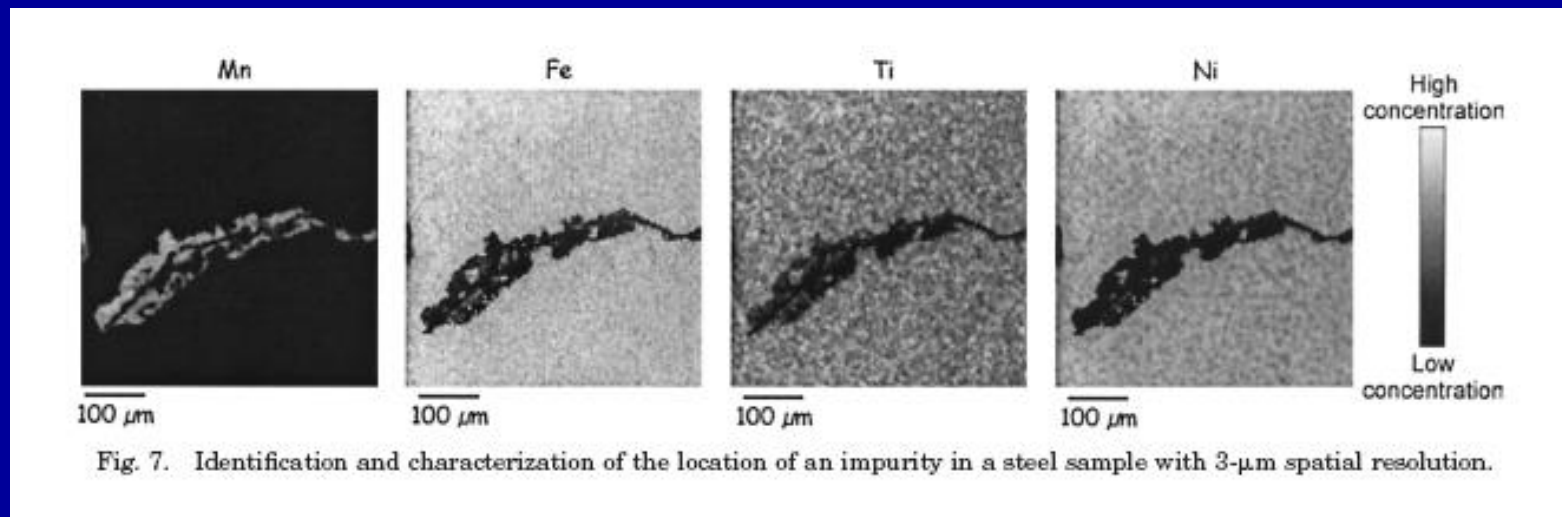


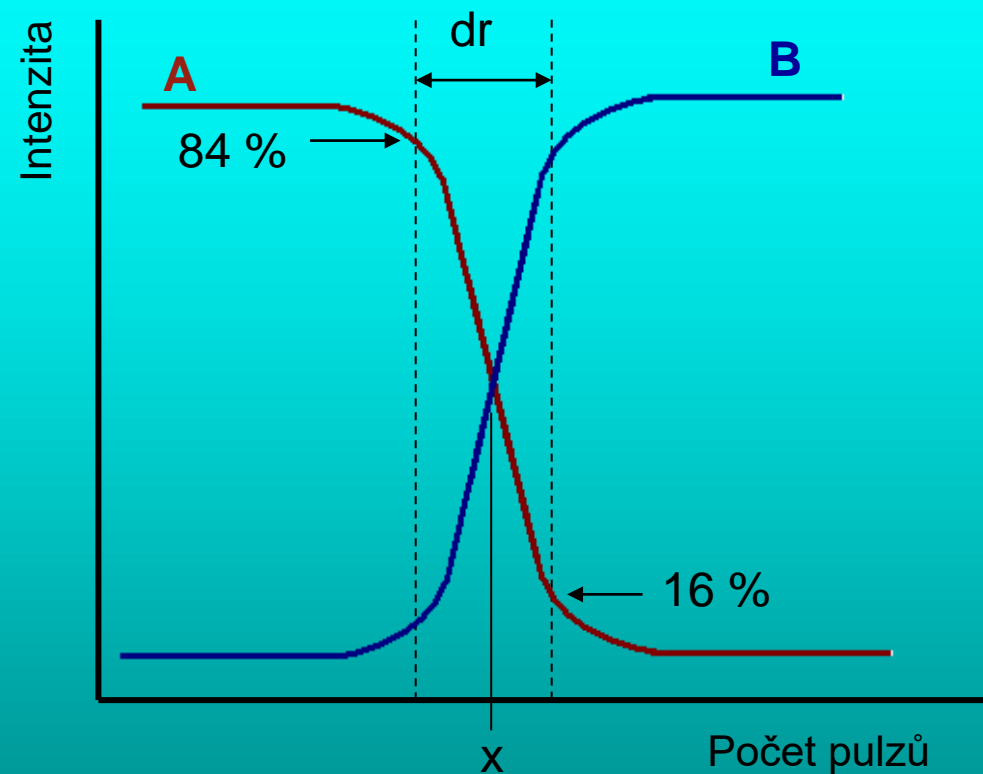
Fig. 7. Identification and characterization of the location of an impurity in a steel sample with 3- μ m spatial resolution.

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 μm)

Hlubkový profil



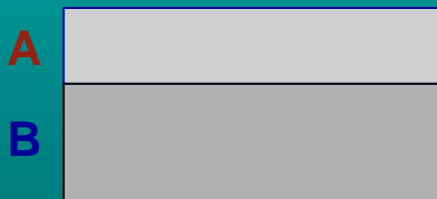
Průměrná ablační rychlost (AAR)

[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 [μm]	Obsah Zn [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$]
Galfan	6	59
Galvanneal	9	59,1
Electroplated Zn	10	71,1
Hot dipped Zn	20	131,3
Aluzink	24	36,9

Krátery

100

200

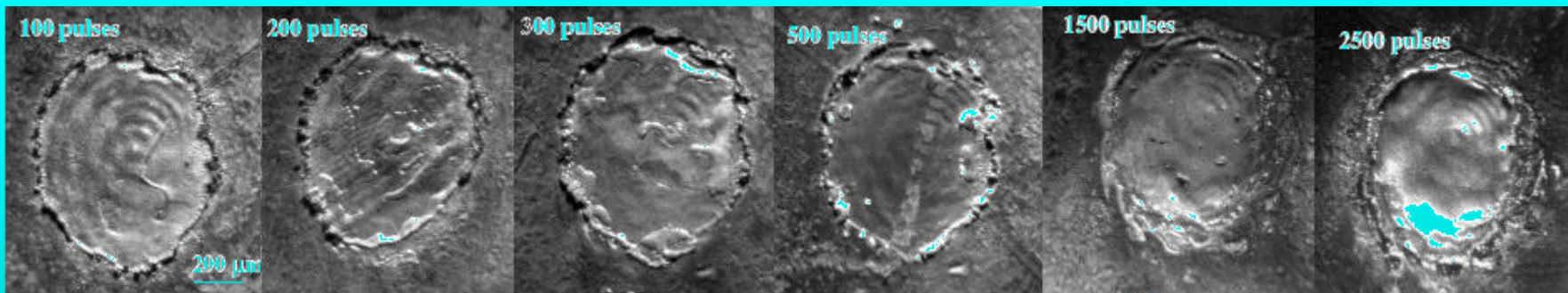
300

500

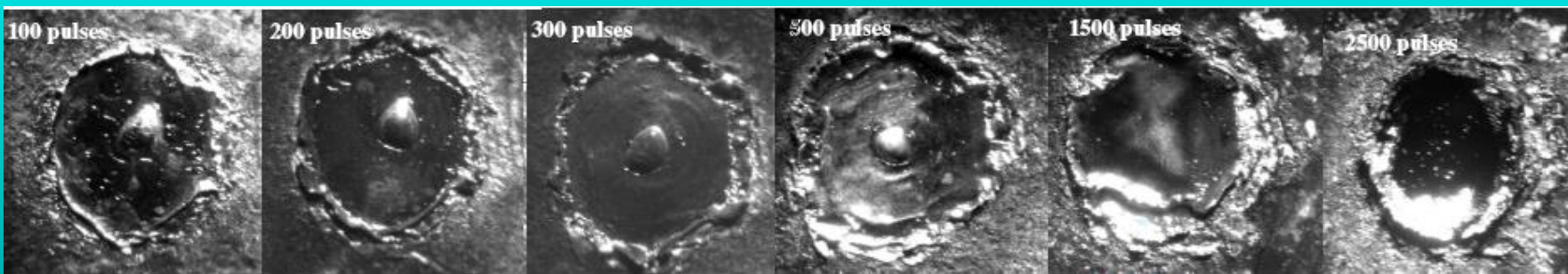
1500

2500

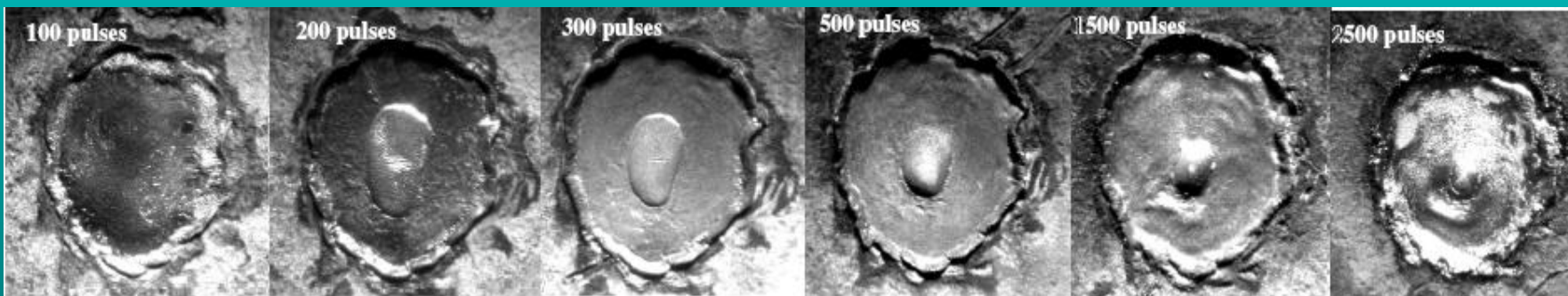
Helium



Argon



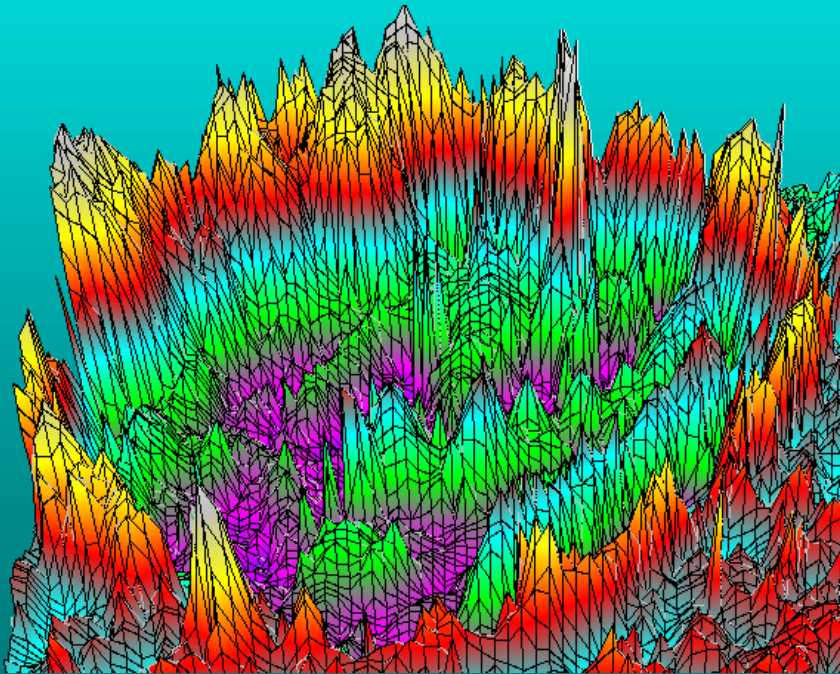
Vzduch



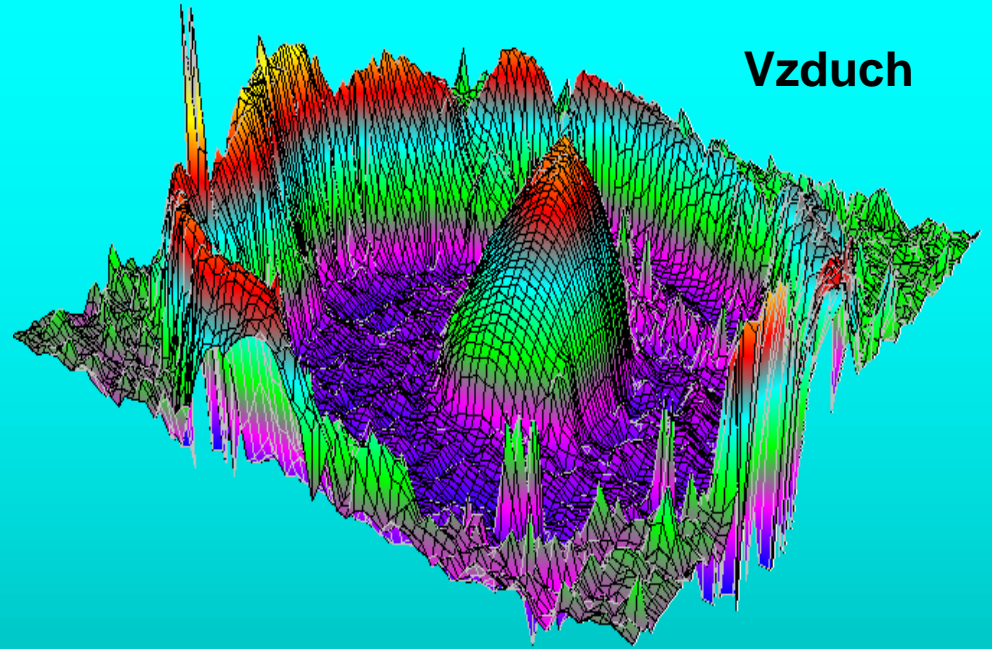
Electroplated Zn – Sollac, Zn (I) 280,08 nm, Fe (I) 344,06 nm, 100 mJ/pulz,
He -20 mm, Ar -15 mm, vzduch -20 mm.

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

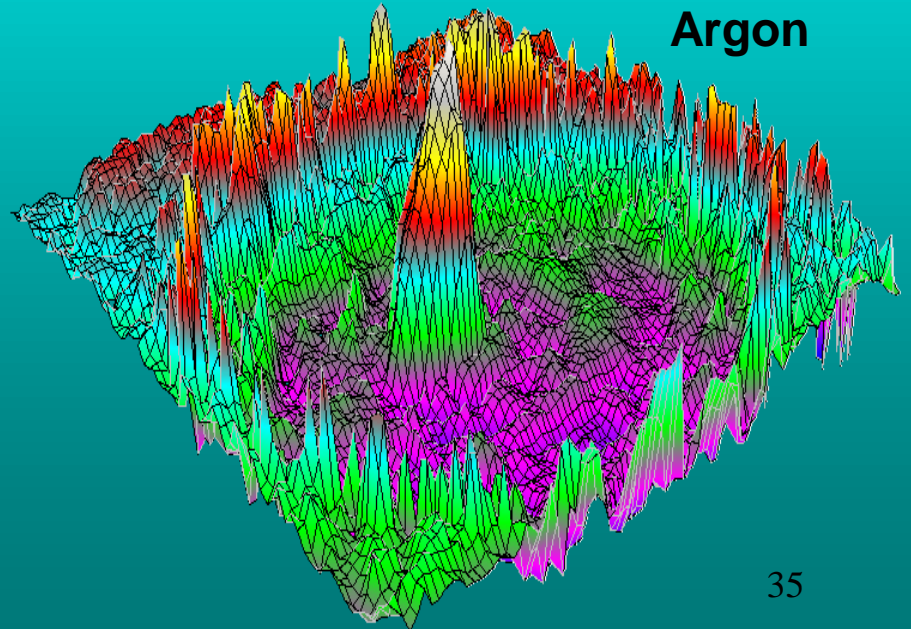
Helium



Vzduch



Argon

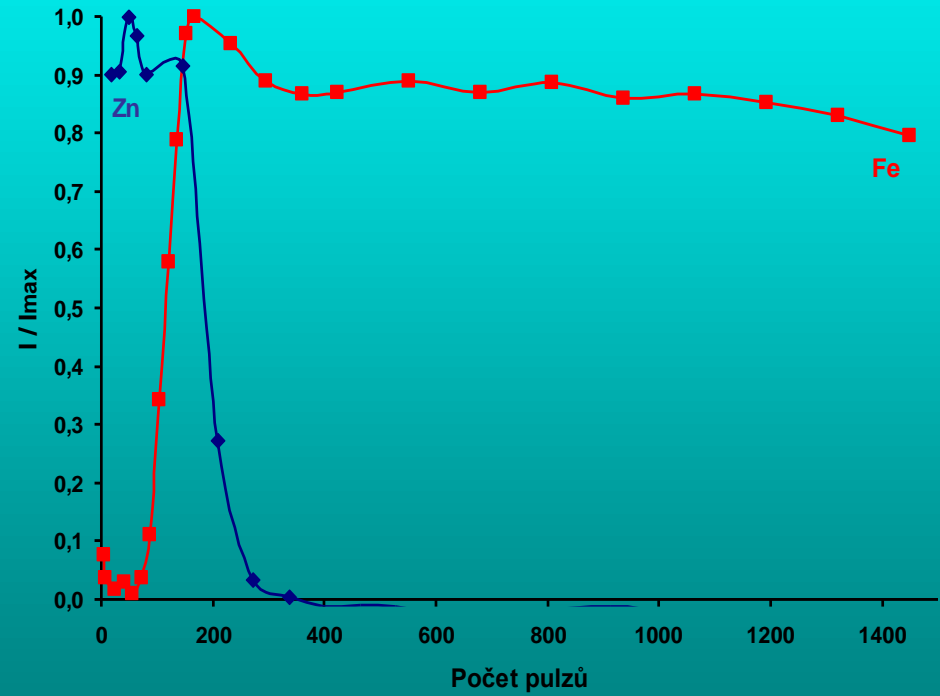
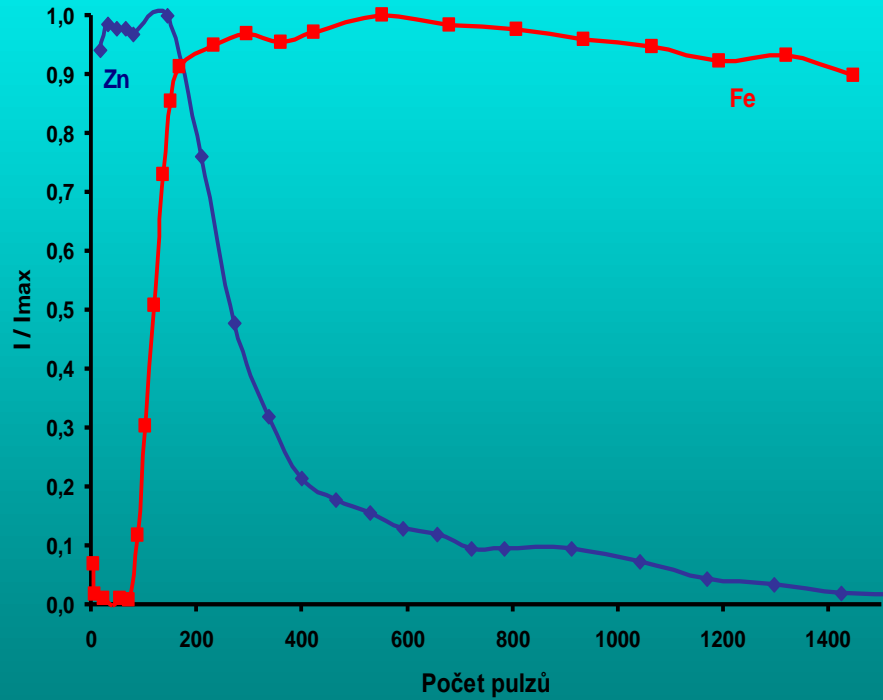


Vliv časové prodlevy

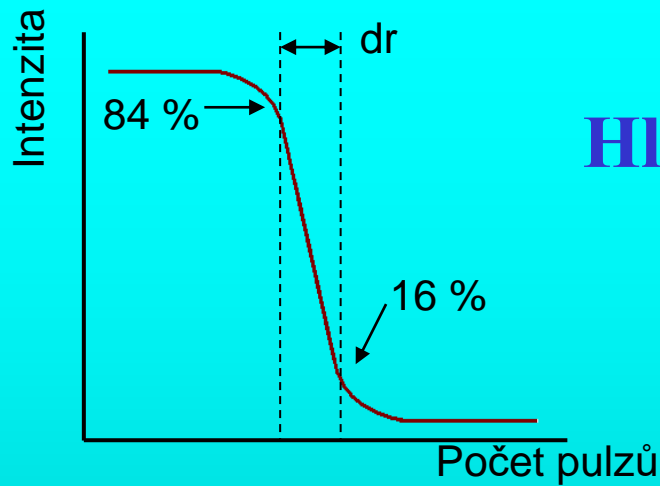
Helium

5 μs

10 μs



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

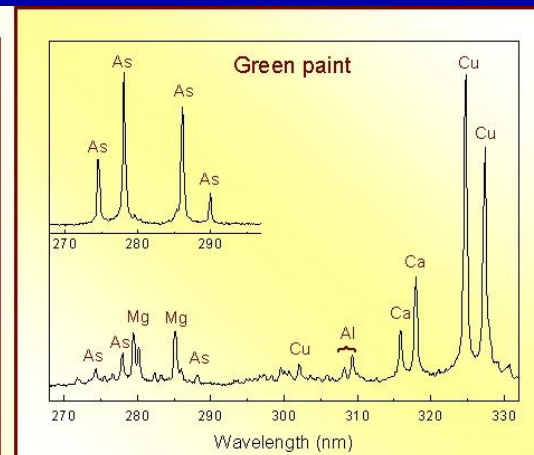
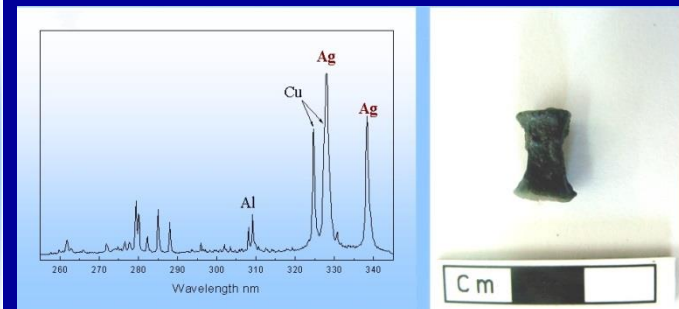
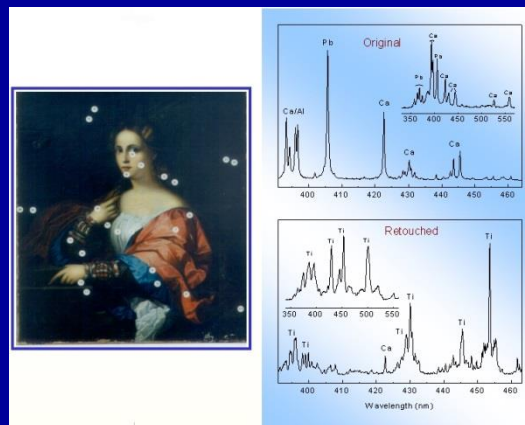
3 D mapování

- 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 kráteru 1-20 μm
průměr kráteru < 100 μm



Analýza uměleckých předmětů



Fig. 1. (a) The full page of the manuscript examined, (b) a close-up of the illuminated letter 'T', (c,d) details of the blue paint on the left and right part of the horizontal line of 'T' respectively, showing the nature of the paint, and area affected in the LIBS analysis (bars indicate a length of 100 μm).

Analýza uměleckých předmětů

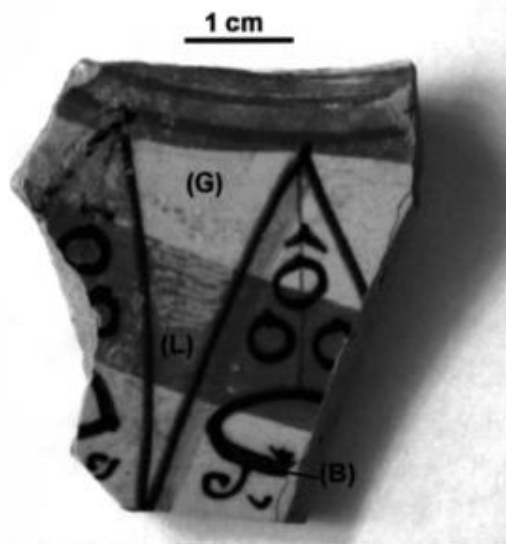


Fig. 1. Ceramic sample D29—areas analyzed by LIBS are signed with (G)—glaze, (B)—blue pigment, (L)—golden luster.



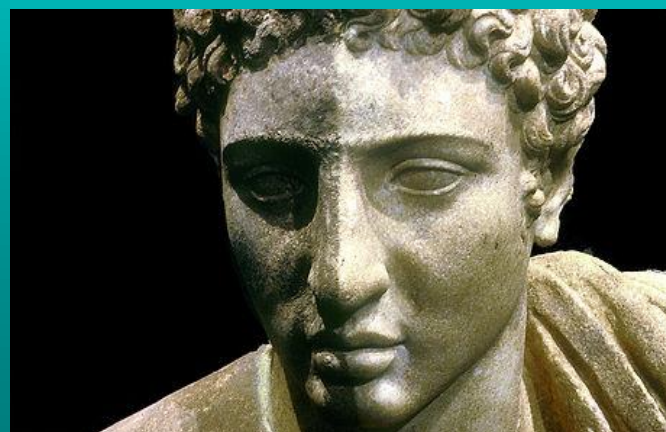
Fig. 2. Fragment of Roman sculpture: the areas analyzed by LIBS are shown by arrows.

Table 2
Description of bronze samples analyzed

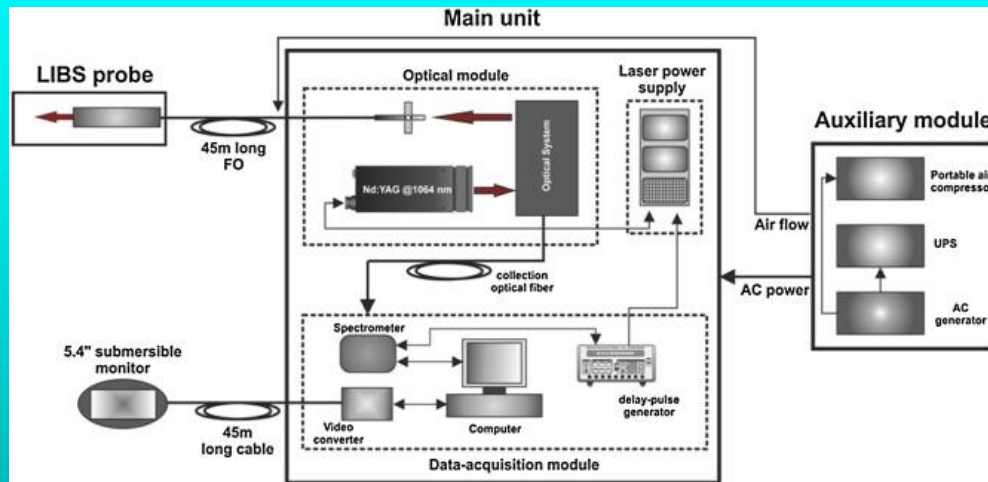
Sample	Description	Dated
Finger	Fragment of Roman sculpture	I Century BC
MN16	Coin with head of Marco Aurelio, weight 8 g.	AC 140
MN9	Coin with head of Nerone, weight 3.3 g.	AC 54
MN40	Coin of 5 centesimal, with head of Vittorio Enmanuele II, weight 4.5 g.	AC 1862

Čištění povrchů uměleckých předmětů laserem

- diagnostika procesu čištění
- analýza povrchových nečistot
- analýza korozních vrstev
- analýza povrchu po očištění



Analýza pod vodní hladinou



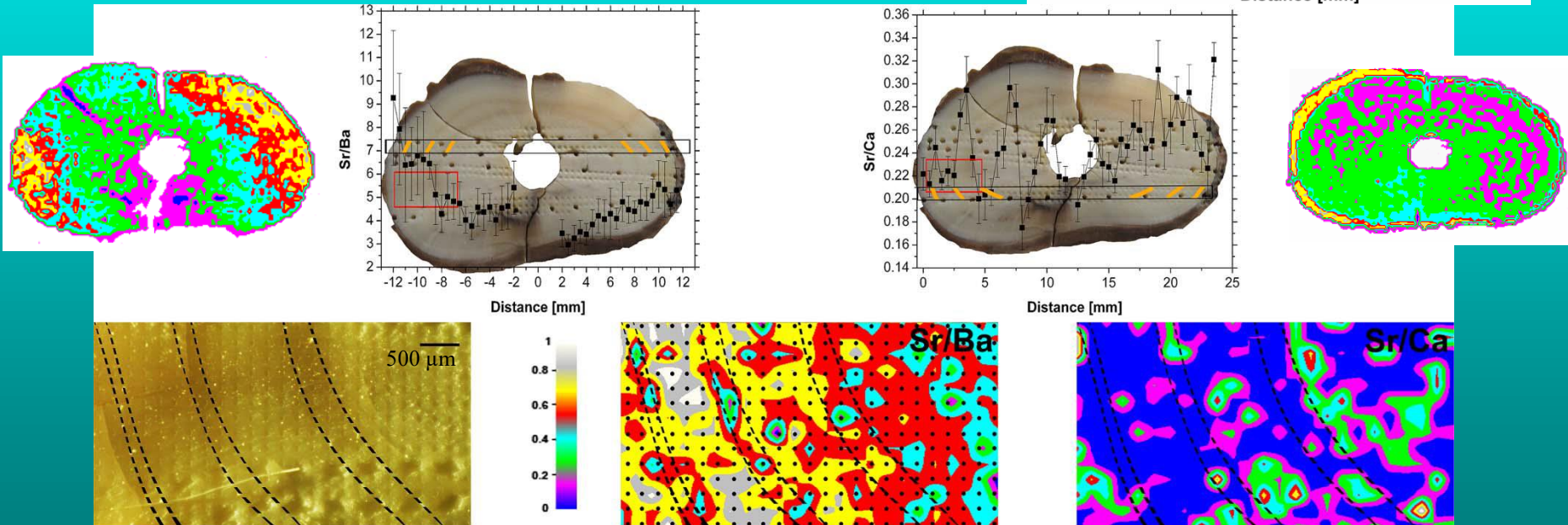
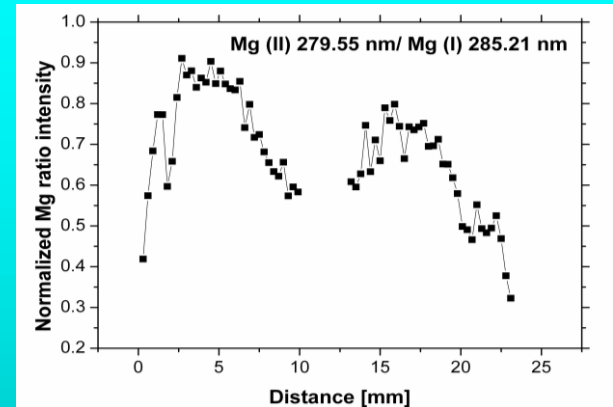
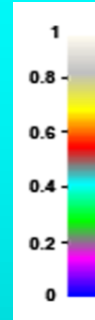
Dvourozměrné chemické mapování

(zuby)

Poměr intenzit iontové a atomové čáry hořčíku může posloužit k odhadu změn tvrdosti vzorku. Výsledky byly potvrzeny měřením mikrotvrdosti.

Etologická studie fosilních pozůstatků medvěda hnědého

Sezónní fluktuace poměru Sr/Ca a Sr/Ba zjištěné pomocí DP-LIBS dokazují migraci medvěda mezi zimovištěm a místem kde byly pozůstatky nalezeny.

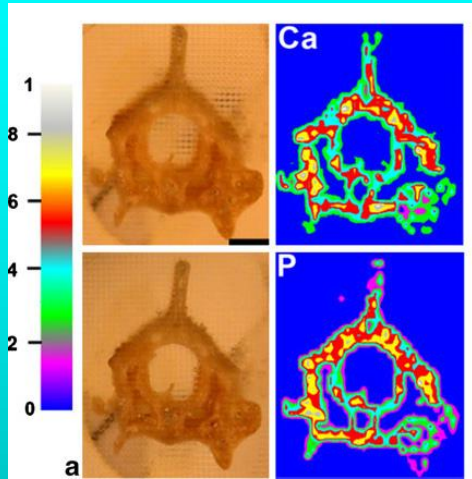


poměry LIBS signálů Sr/Ca a Sr/Ba; tečkované linie vyznačují roční období – světlé letní, tmavé zimní

Dvourozměrné chemické mapování

(fosilní hadí obratle)

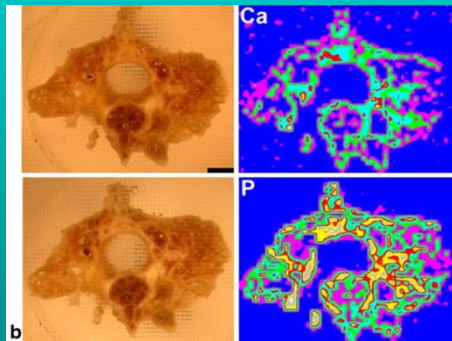
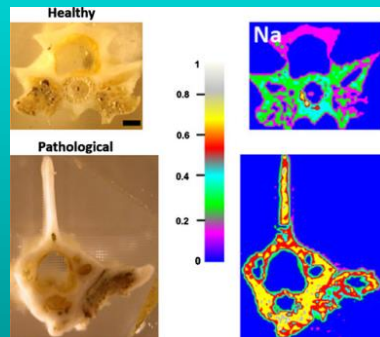
Prvkové mapování patologické kostní tkáně – fosilní obratle



Fosilní materiál:

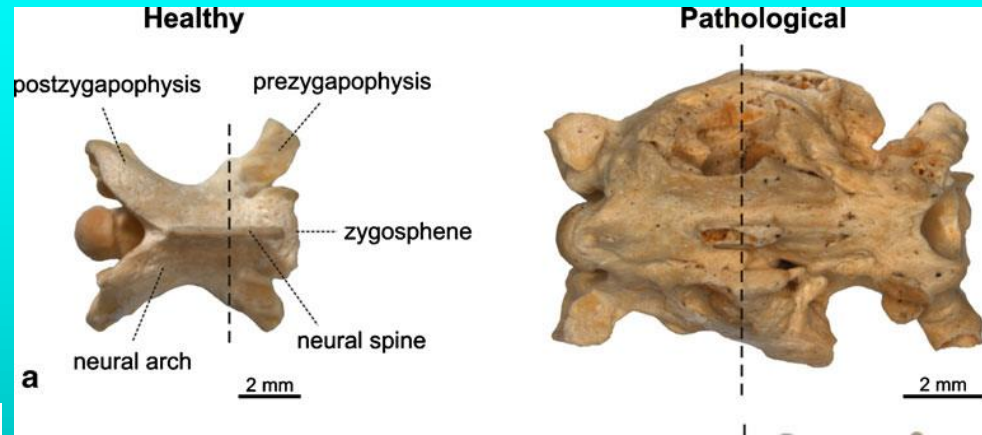
Natrix natrix

Mladečská jeskyně

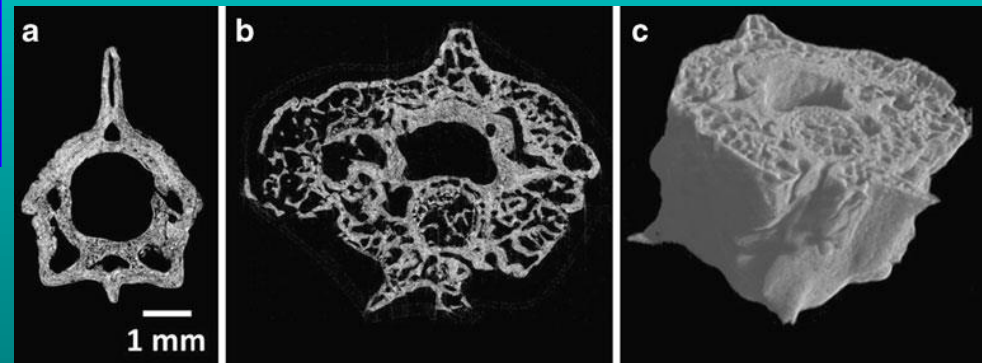


Nižší poměr signálů Ca/P ukazuje na pokročilé stadium choroby (*osteitis deformans*).

Vyšší signál Na může souviset s metabolickou poruchou (“acidózou”).

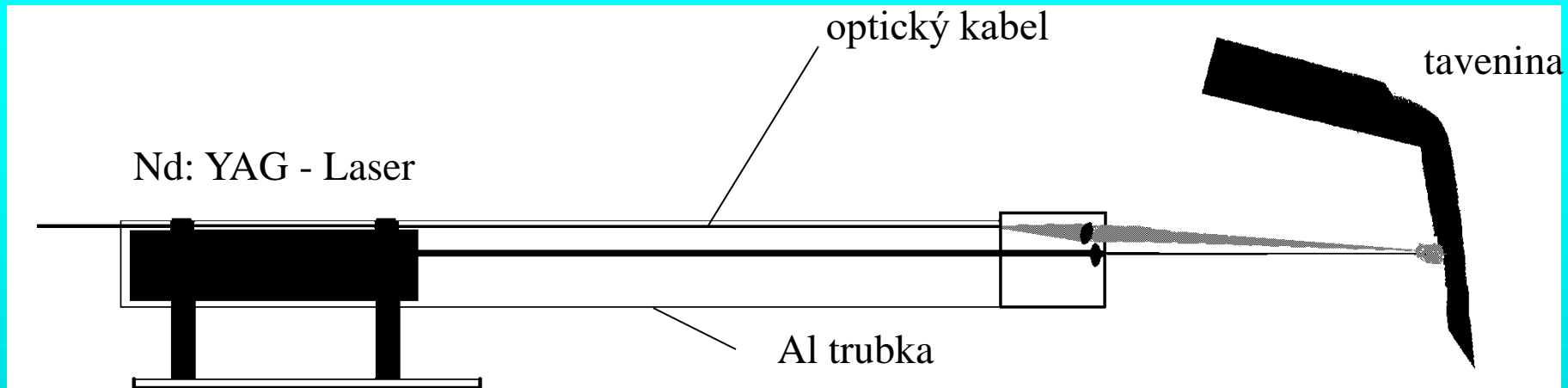


Studované fosilní hadí obratle (*N. natrix*). Přerušované čáry naznačují místa řezu zdravého (vlevo) a nemocného obratle (vpravo).

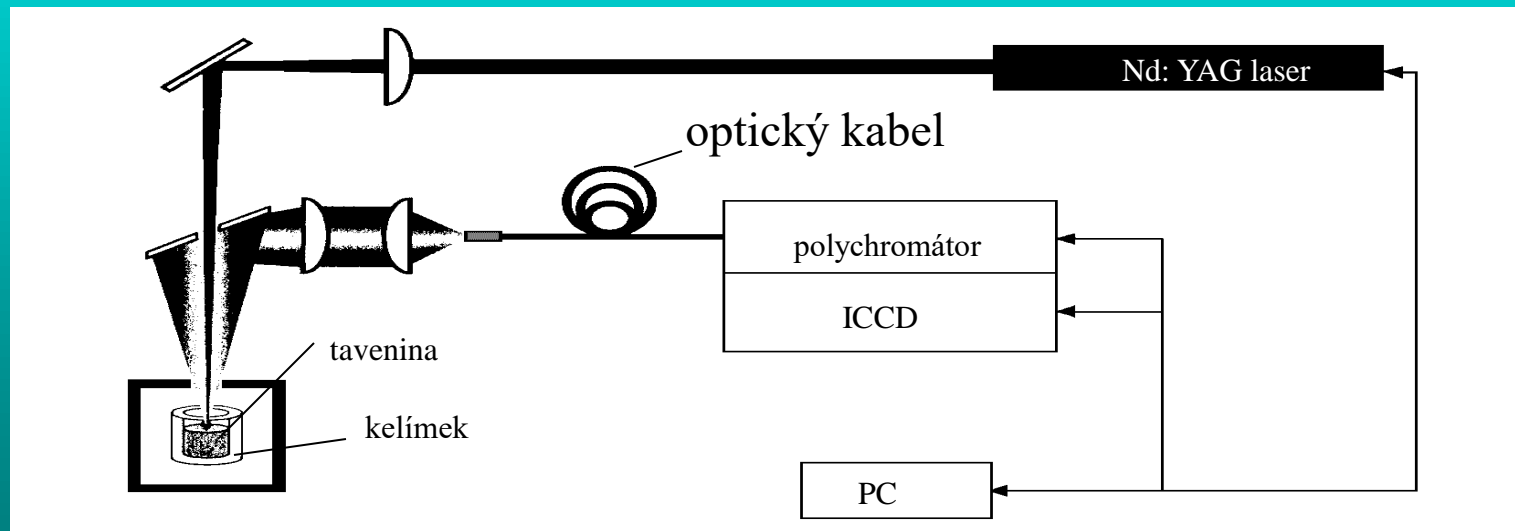


Virtuální řezy zdravého (a) a nemocného (b) obratle pořízené pomocí rentgenové mikrotomografie. 3D rekonstrukce nemocného obratle (c).

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







LAB - FIELD - DISCOVERY



NASA - průzkum Marsu

ChemCam (Curiosity Rover - 2012)

SuperCam (Perseverance Rover – 2020)



