

Optická emisní spektrometrie laserem buzeného plazmatu - LIBS

Laser Induced Breakdown Spectrometry

LIPS - Laser Induced Plasma Spectrometry

(LAS – laser ablation spectrometry)

(LSS – laser spark spectrometry)

Sci-fi v nedávné době vs. dnešní realita...



Čištění povrchů, vrtání, svařování ...



ELI BEAMLINES – pokročilý výzkum

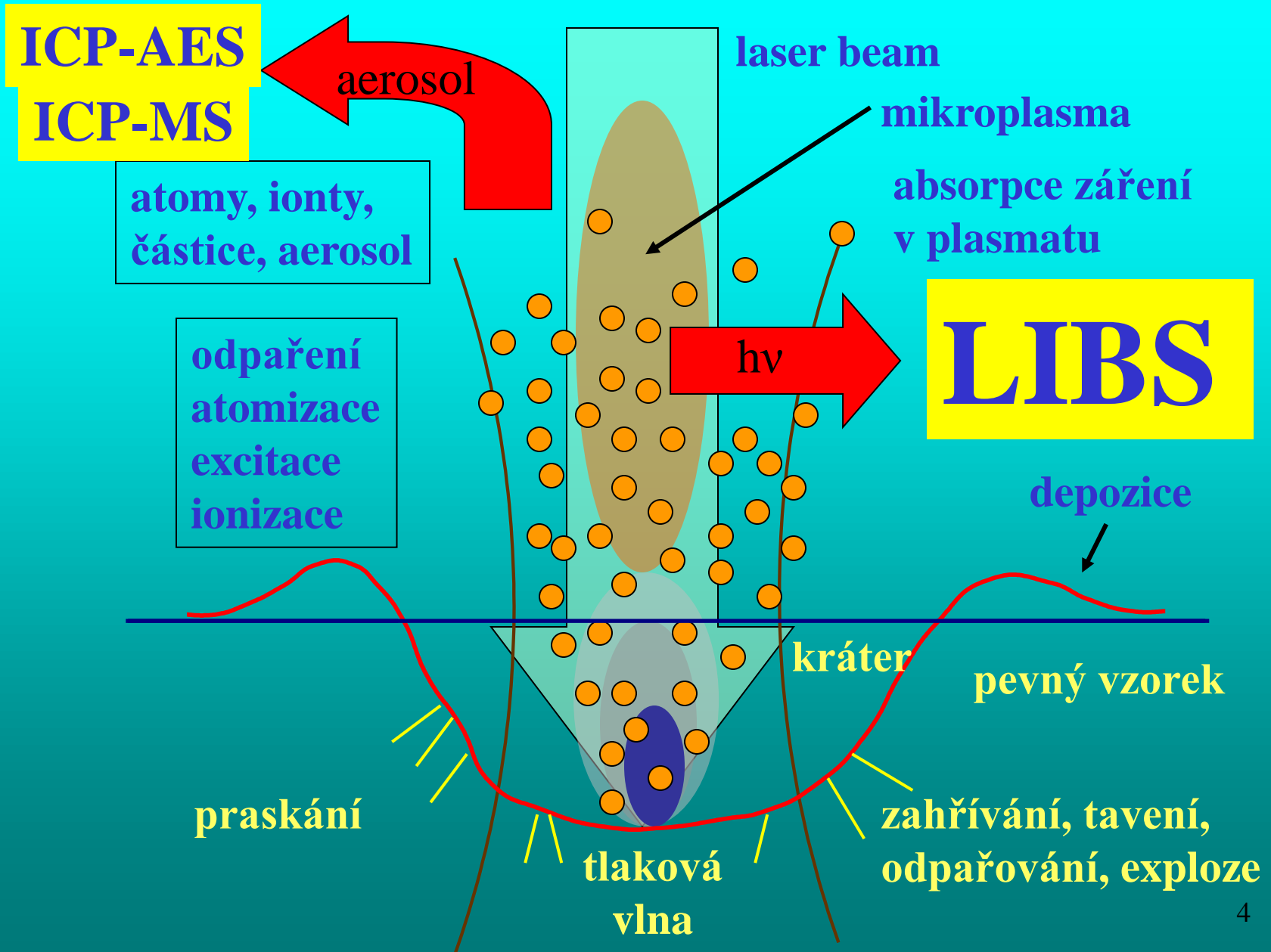


Kosmický výzkum

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:

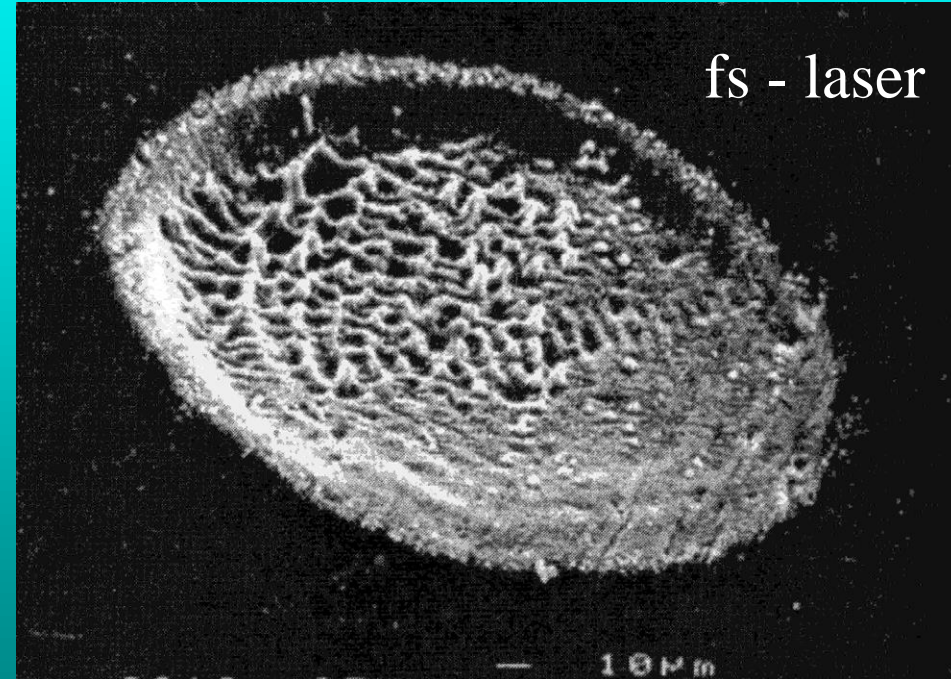
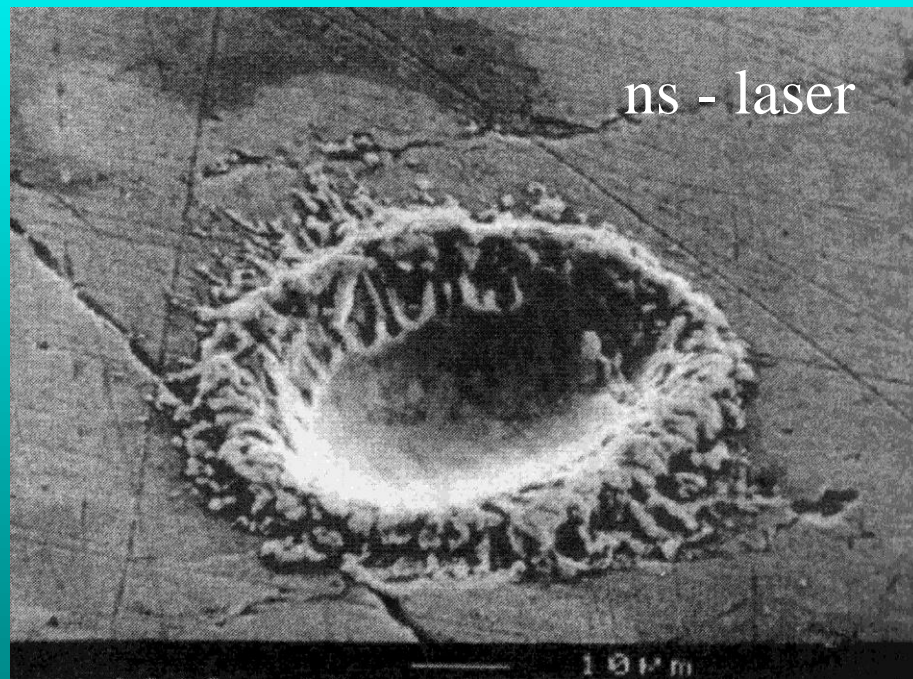
193 nm ArF

248 nm KrF

308 nm XeCl

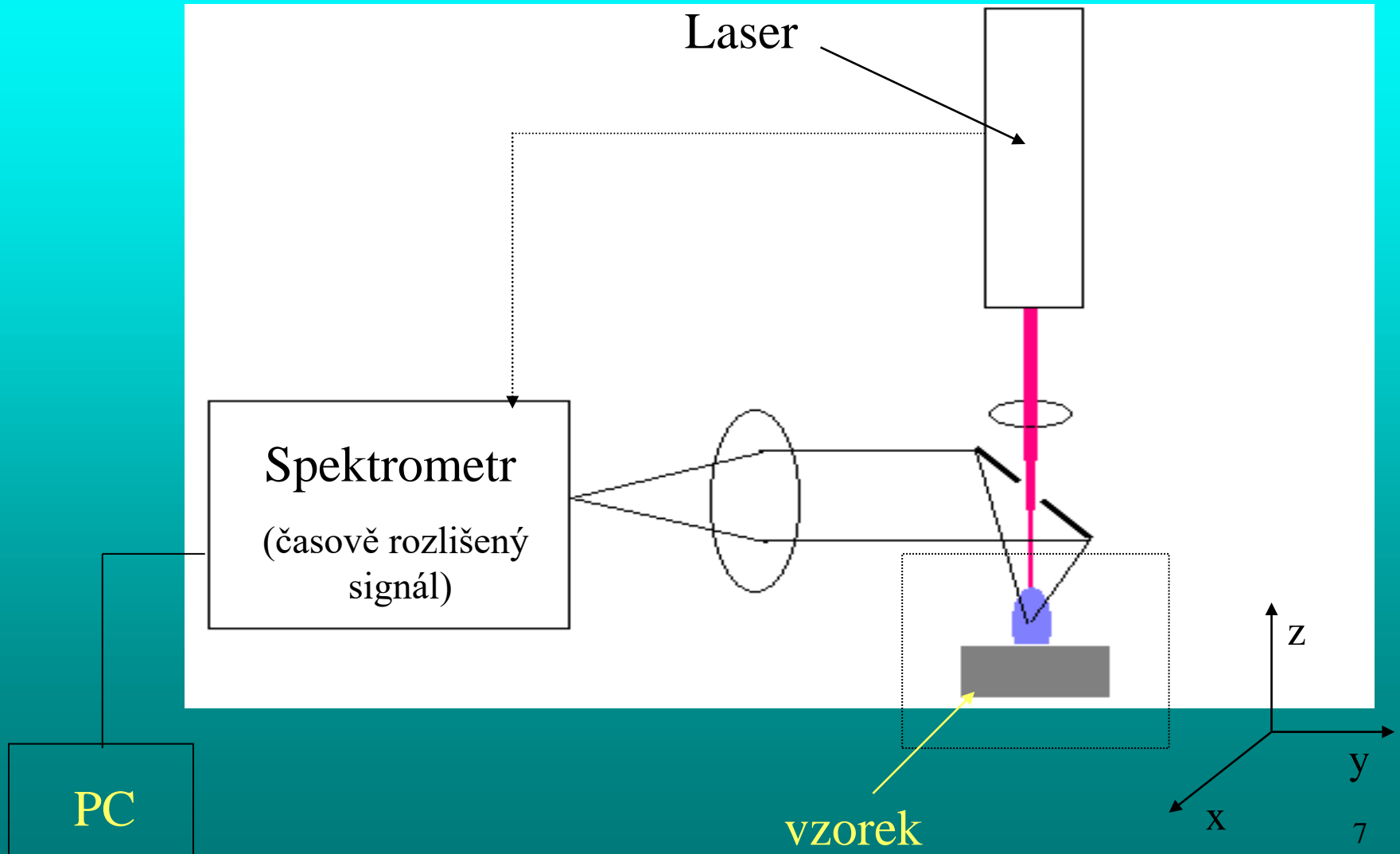
Vliv délky pulsu

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

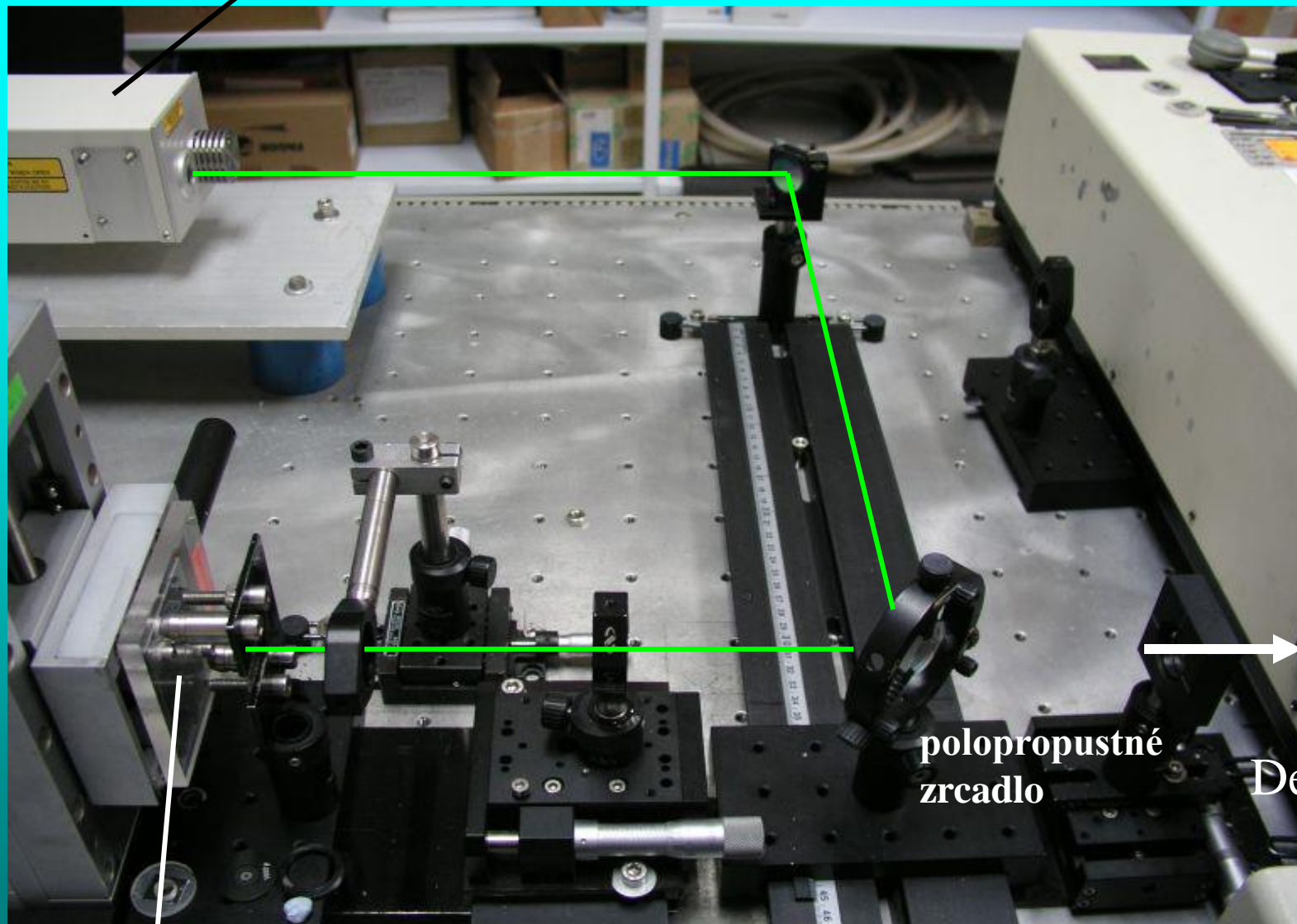


K. Niemax, Laser ablation – reflection on a very complex technique for solid sampling, Fresenius J. Anal. Chem. (2001) 370:332-340)

Uspořádání s polopropustným zrcadlem (zrcadlem s otvorem)



Laser



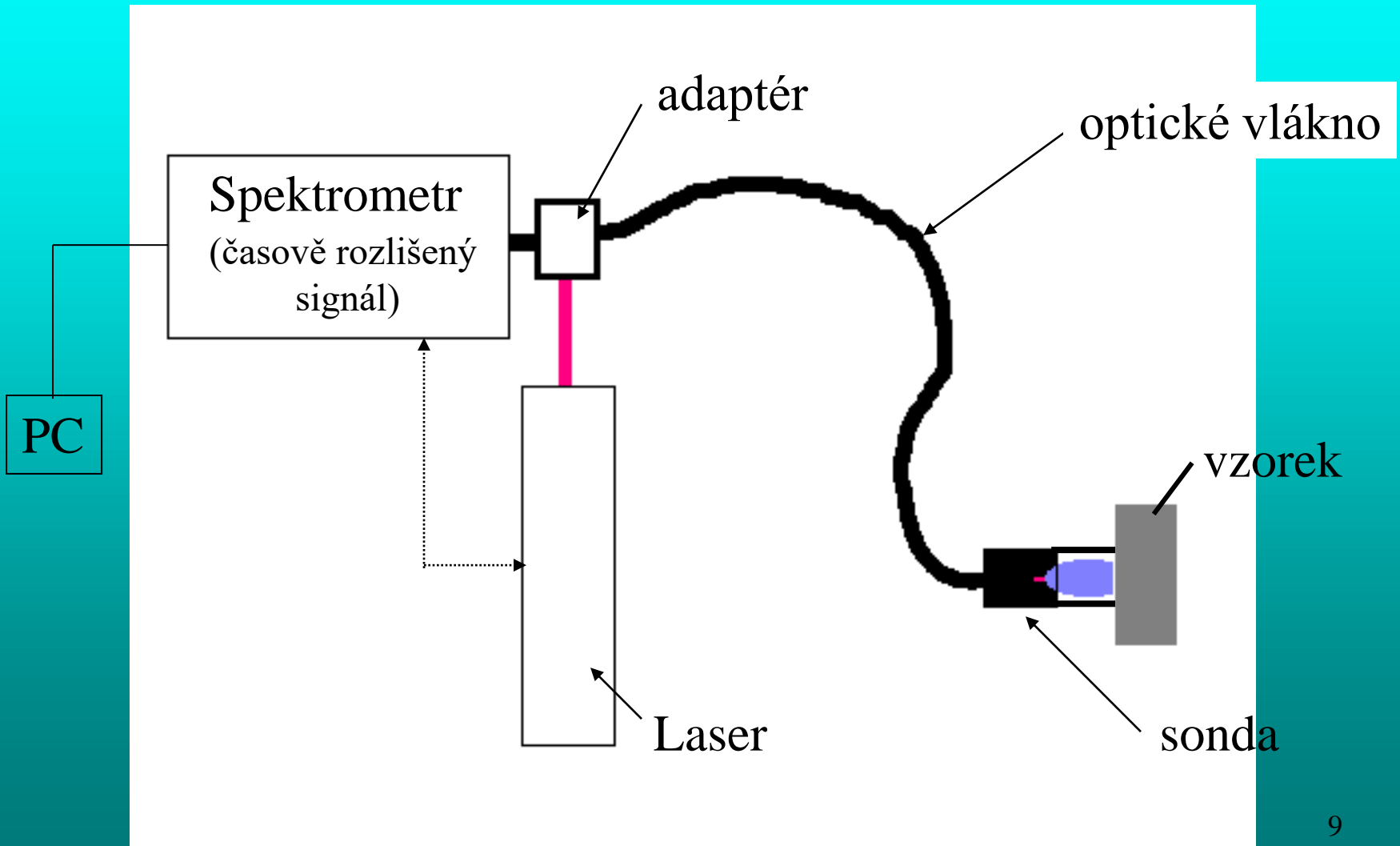
Vzorek

polopropustné
zrcadlo

Detektor

Uspořádání s optickými vlákny

přenosná mobilní zařízení – in-situ monitoring

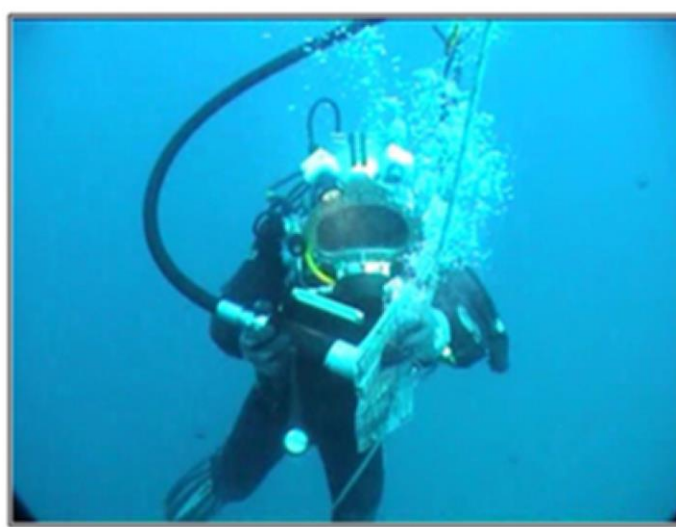


Analýza pod vodní hladinou

např. nálezy z potopených lodí – Středozemní moře



(a) Remote LIBS instrument on the research vessel



(b) Diver working at a 30 m depth

S. Guirado, F.J. Fortes, V. Lazić, J.J. Laserna, Chemical analysis of archeological materials in submarine environments using laser-induced breakdown spectroscopy. On-site trials in the Mediterranean Sea, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, Volumes 74–75, 2012, Pages 137–143.

Přenosné analyzátořy

Limity detekce (kovy v půdě)

Be 10 ppm

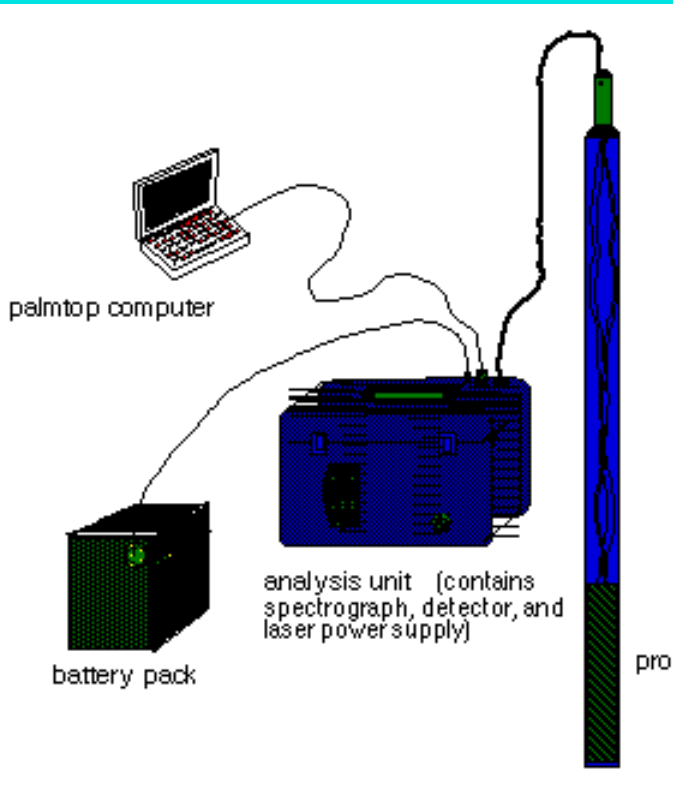
Ba 320 ppm

Pb 156 ppm

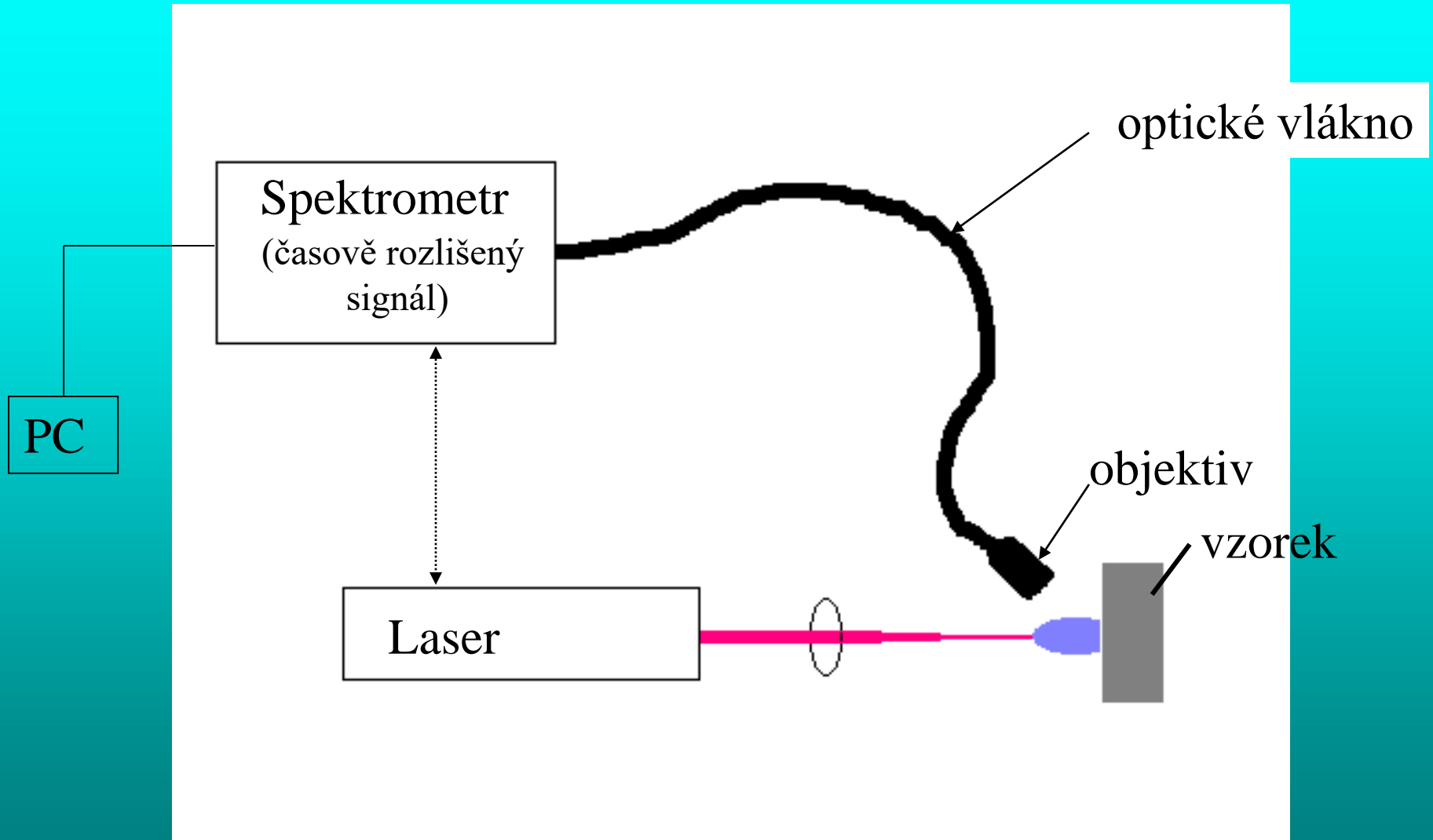
Cr 85 ppm



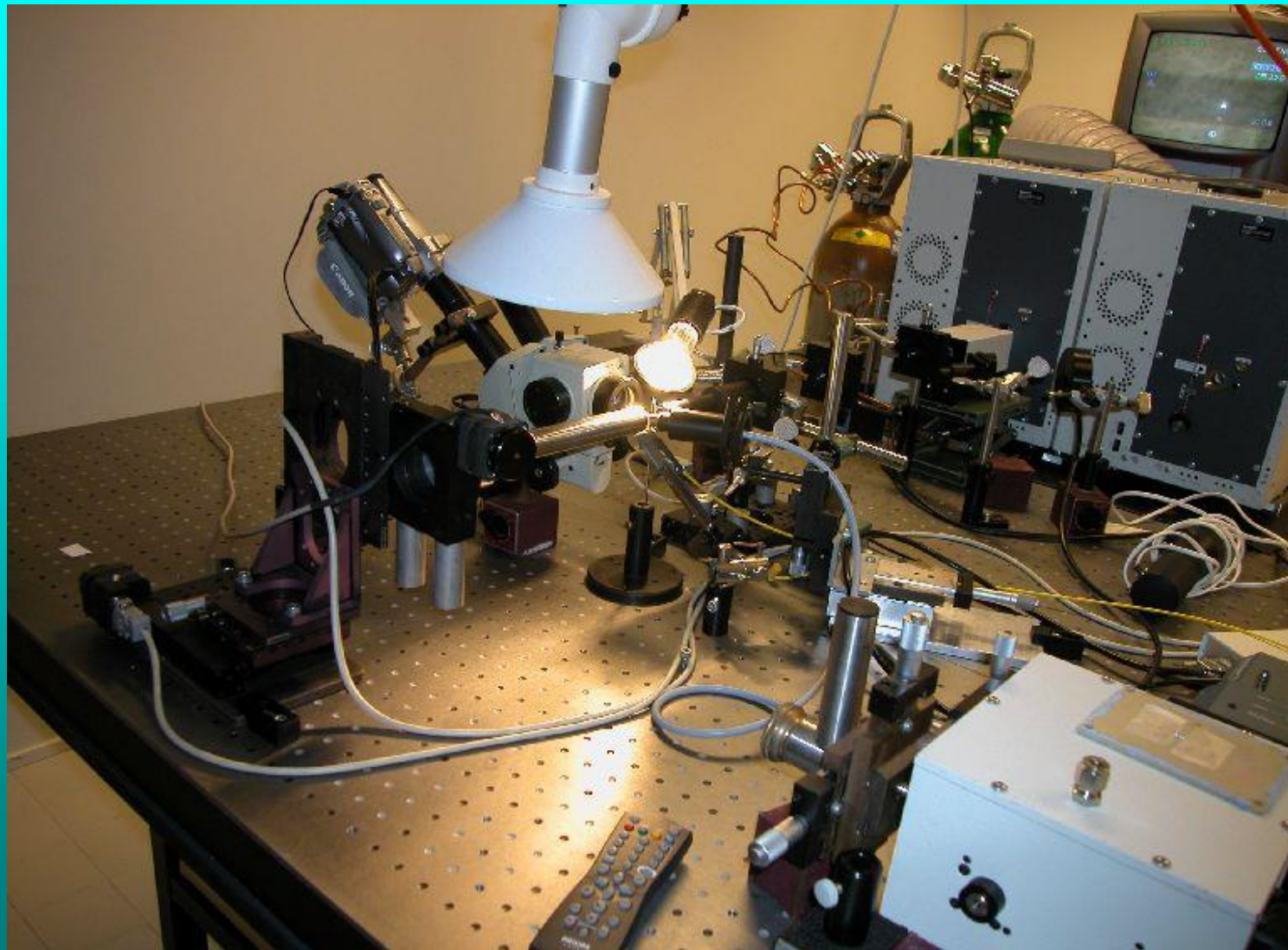
Detektor min



Detekce s využitím optického vlákna

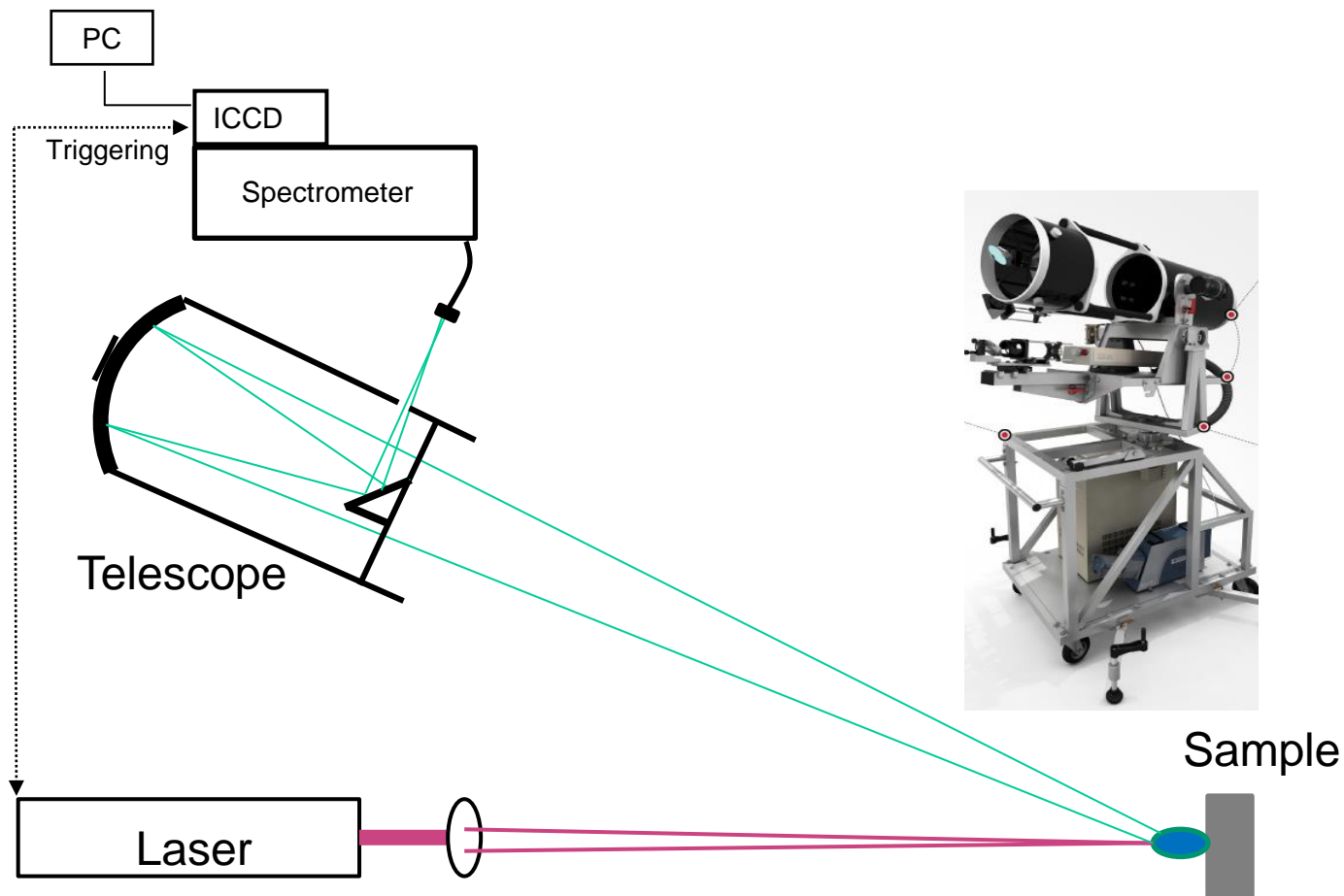


Detekce s využitím optického vlákna



Uspořádání pro dálková měření

(Stand-off measurements)



Análýza na dálku

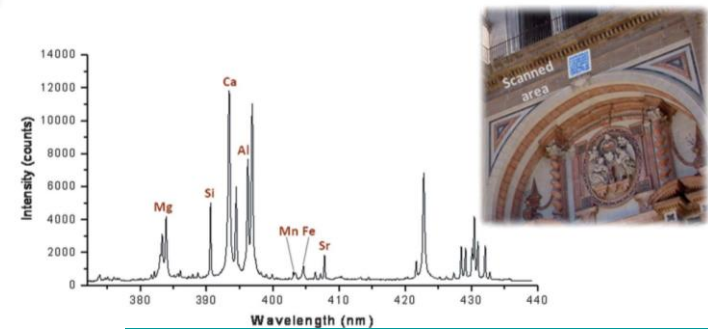
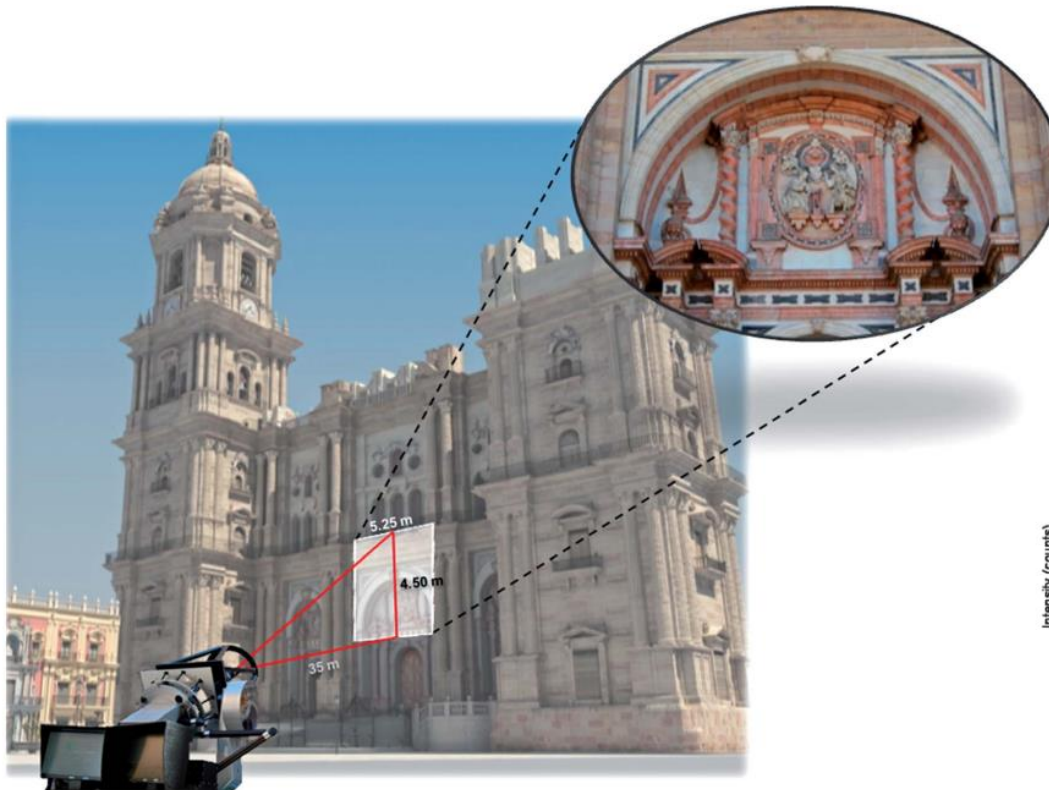


Fig. 1 Descriptive scheme on the working scenario. The emplacement of the LIBS platform, and section investigated, are highlighted.

Ruční přístroje



Handheld LIBS Analyzers
from Sciaps

Copyright:rick pickford 2009



Portable LIBS Laser OES from
Quantolux

Vývoj přístrojového vybavení LIBS na MU - historie

1. generace

- Nd: YAG laser Brilliant (1064, 532 or 266 nm)
- monochromátor Jobin Yvon TRIAX 320 (f=320 mm, tři mřížky – 1200, 2400 and 3600 g/mm)
- fotonásobič Hamamatsu časování s pomocí vlastní elektroniky
- časově rozlišený signál pro danou vlnovou délku
- vlastní ablační komora, propojení s ICP OES

2. generace

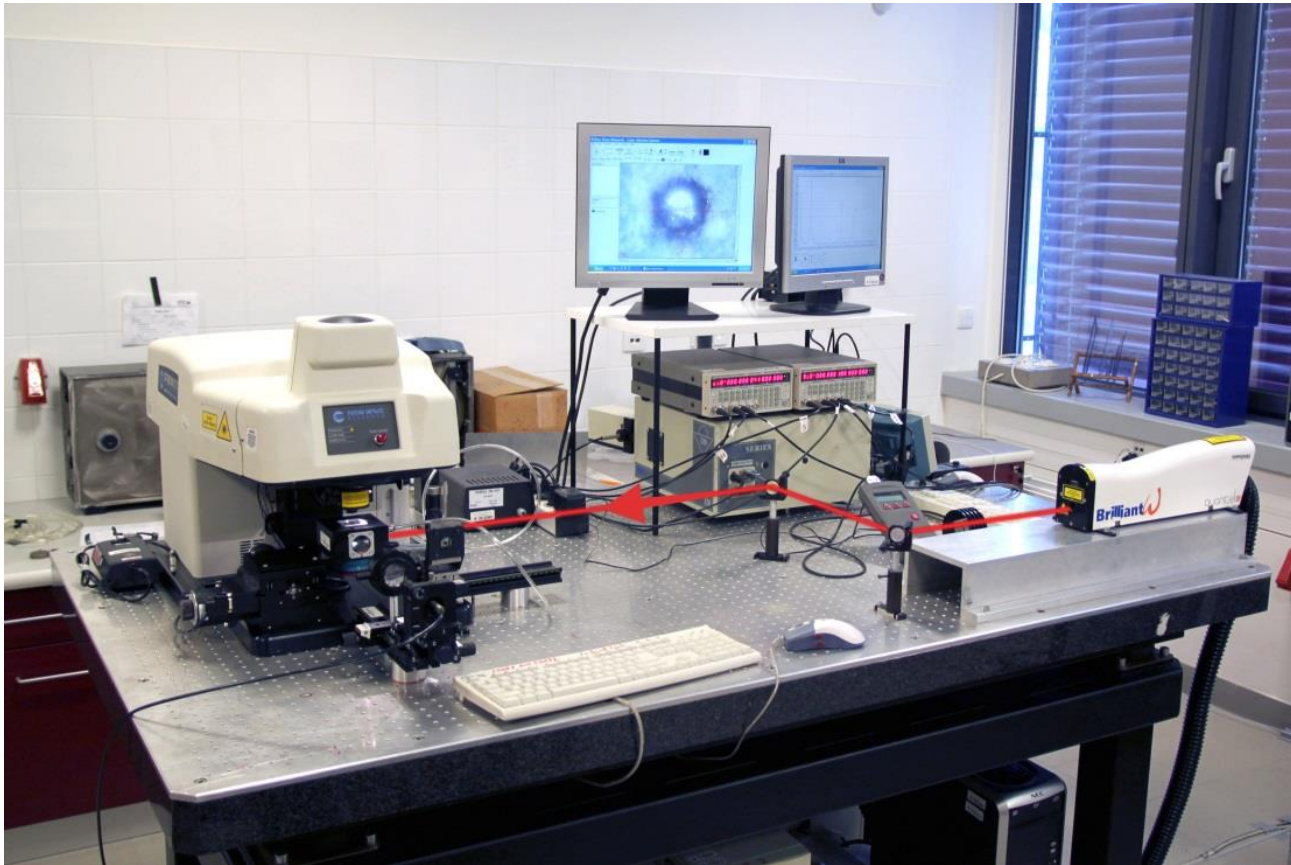
- ICCD detektor Jobin Yvon Horiba (iStar Andor)

3. generace

- orthogonální dvoupulzní systém
- ablační systém New Wave UP 266 MACRO
- abalační komora DP-LIBS a LA-ICP-OES
- vybavení CCD kamerou
- programování posunu vzorků

-

Vývoj přístrojového vybavení LIBS na MU - historie

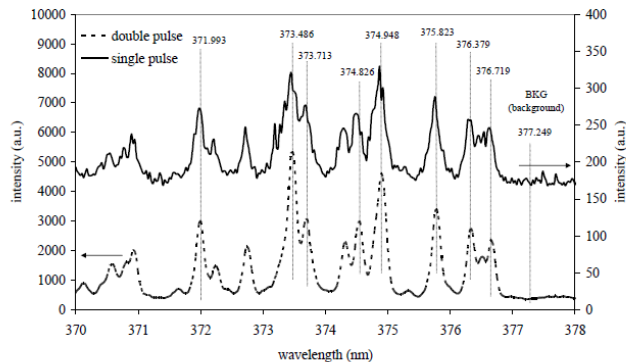


Double pulse technique (DP-LIBS)

Zesílení emise

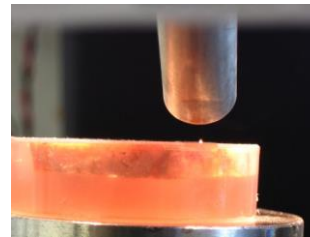
- zvýšení objemu plazmatu
- vyšší teplota
- delší čas trvání mikroplazmatu
- zvýšení poměru S/N

Snížení LOD až o dva řády

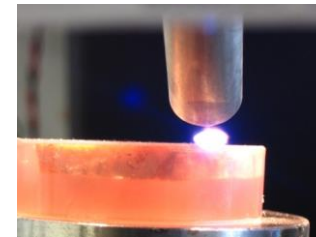


Comparison of the single and double-pulse signals in spectral region of selected iron lines

New Wave, UP 266 MACRO
Nd:YAG laser @ 266 nm (4th harmonic frequency)
Second laser pulse Nd:YAG (Quantel Brilliant) @1064 nm

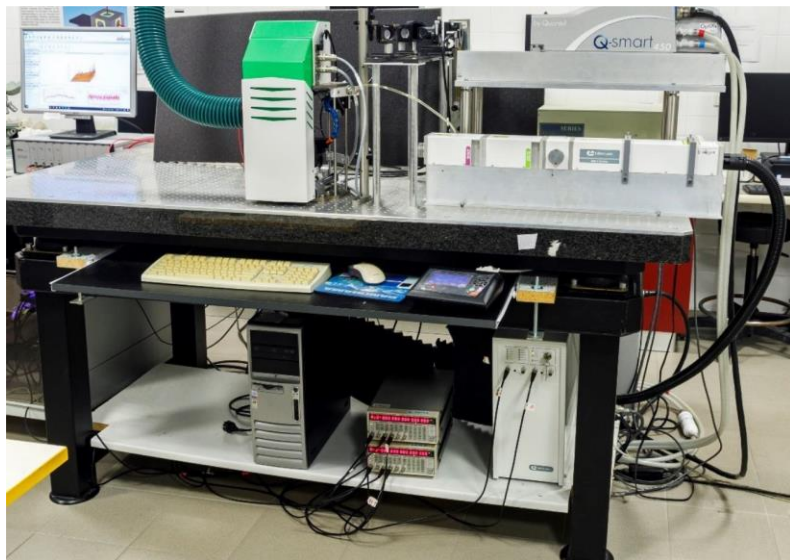


Single Pulse



Double Pulse

Současný LIBS systém



Lasery:

- Quantel Q-smart 450 – **1064 nm, 20 Hz**
- Litron Nano LG 200-20 – **266 nm, 20 Hz**

Zaostřovací optika

- Sill Optics (1064)
- Thorlabs μ -Spot (266 nm)
- Edmund Optics RefIX Objective (DP LIBS)

Klecový LIBS systém (CEITEC BUT):

- x,y,z translation stages (Standa)
- sběrná optika (Thorlabs)

Spektrometry:

- AvaSpec-ULS4096CL-EVO-RM (Avantes)
- Triax 320 (Jobin Yvon)
- ICCD PI-MAX 4 (Teledyne Princeton Instruments)

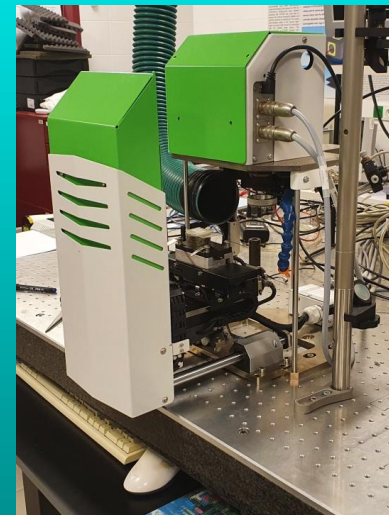
Návrh, konstrukce a testování nových přístrojových konfigurací:

dvoupulzní uspořádání

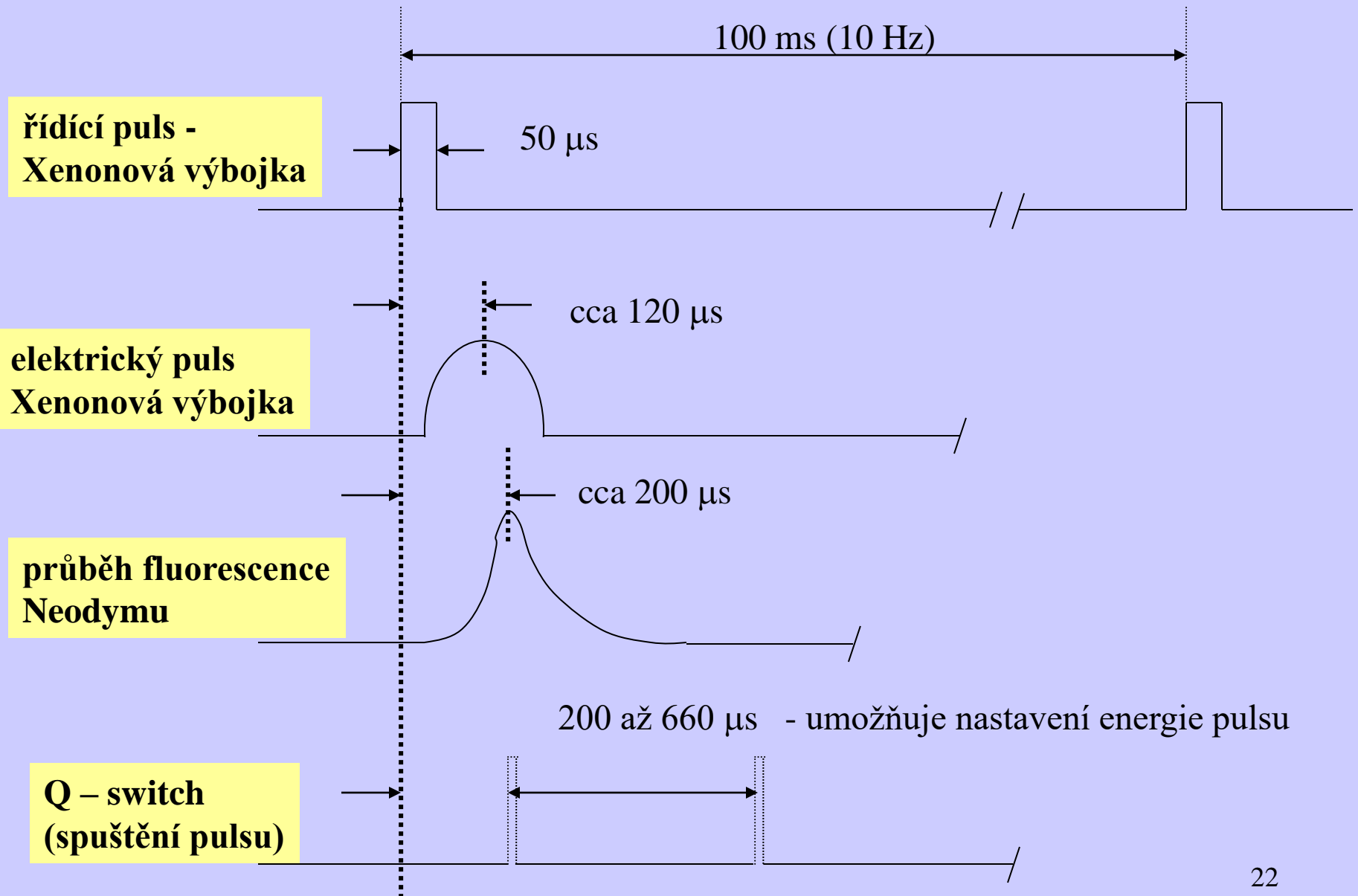
rychlé zobrazování

nahrávání akustického signálu

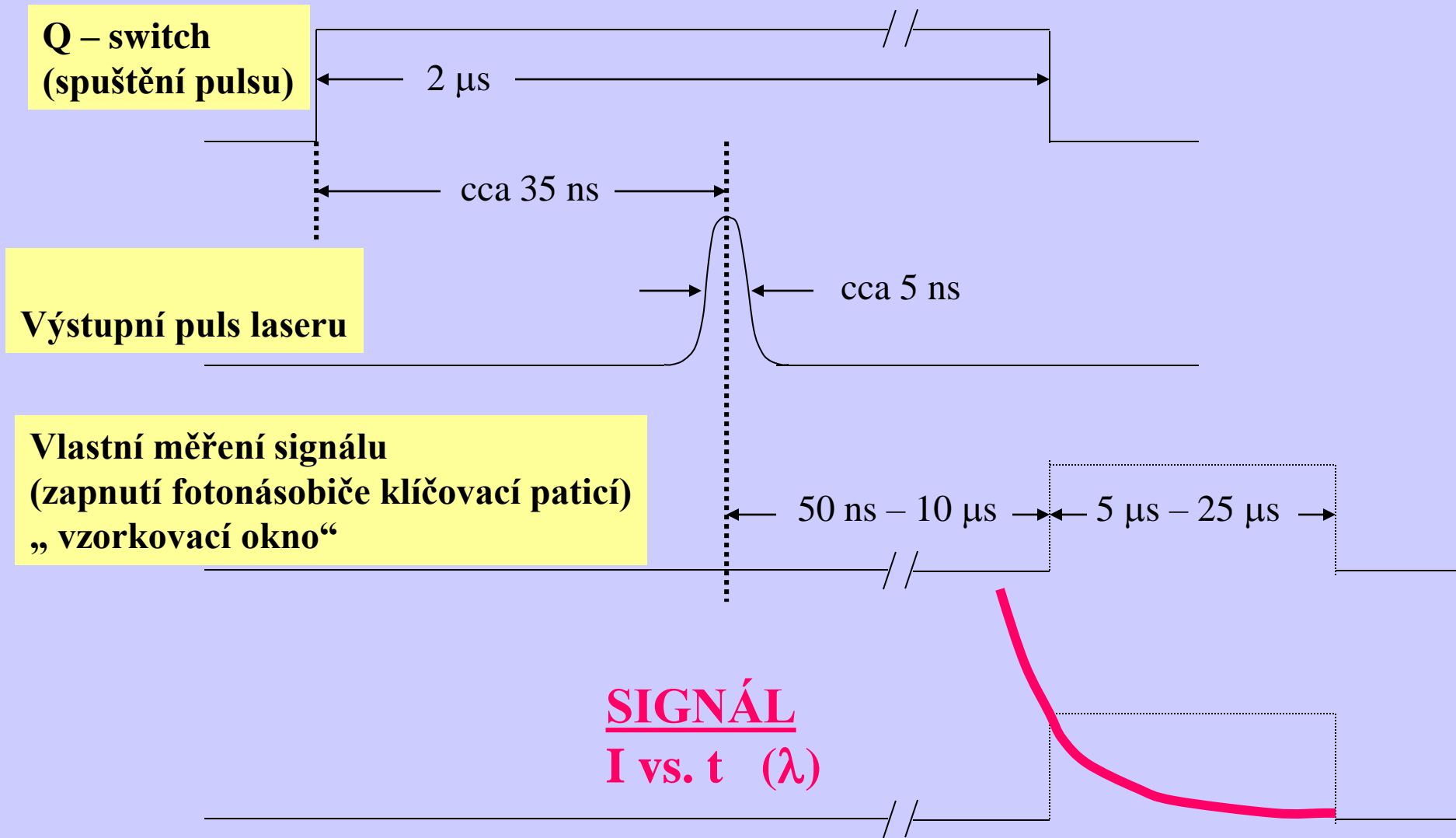
sestava pro laserovou ablační syntézu



Časový režim laseru



Časový režim měření

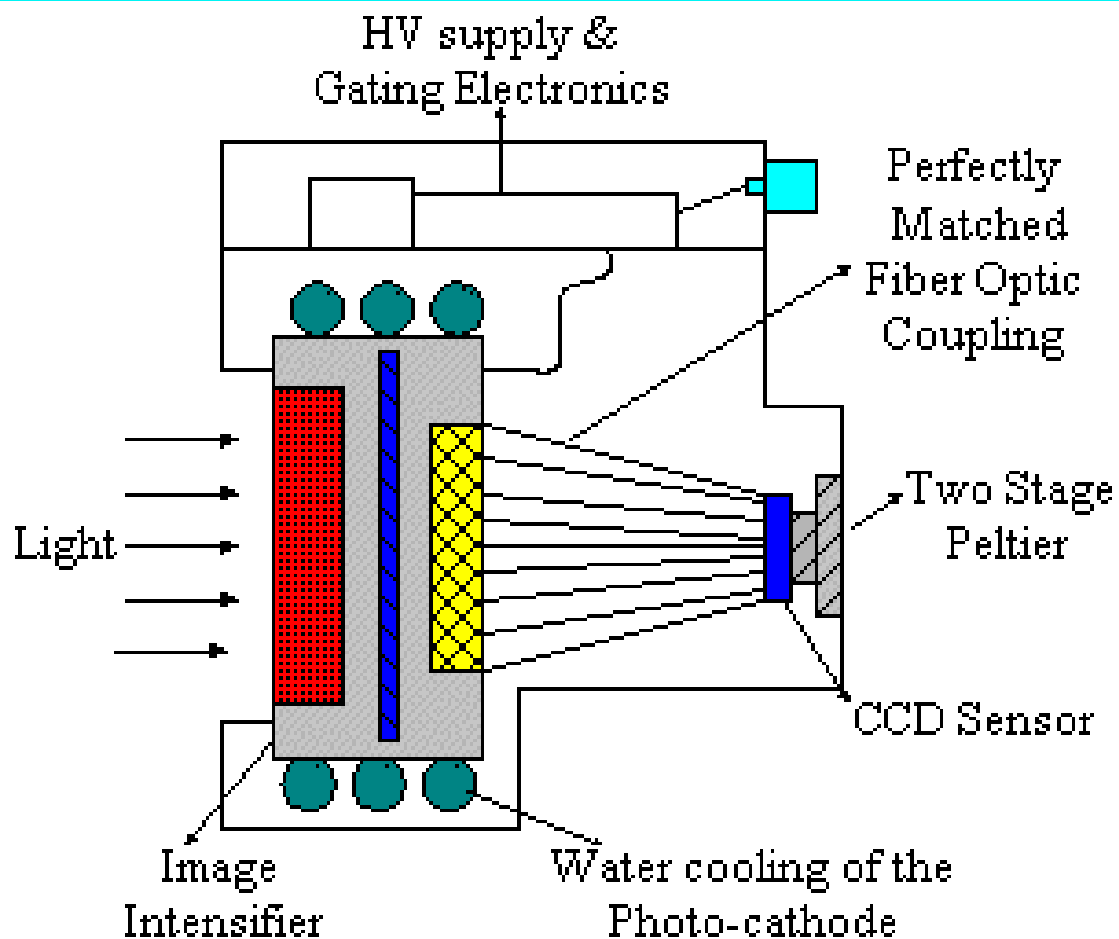


Intenzifikovaný CCD detektor (ICCD)

Jobin Yvon



Andor



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)

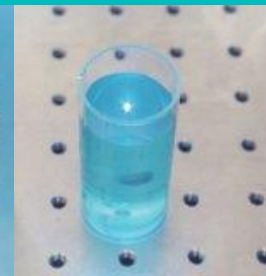
pevné vzorky



plyny

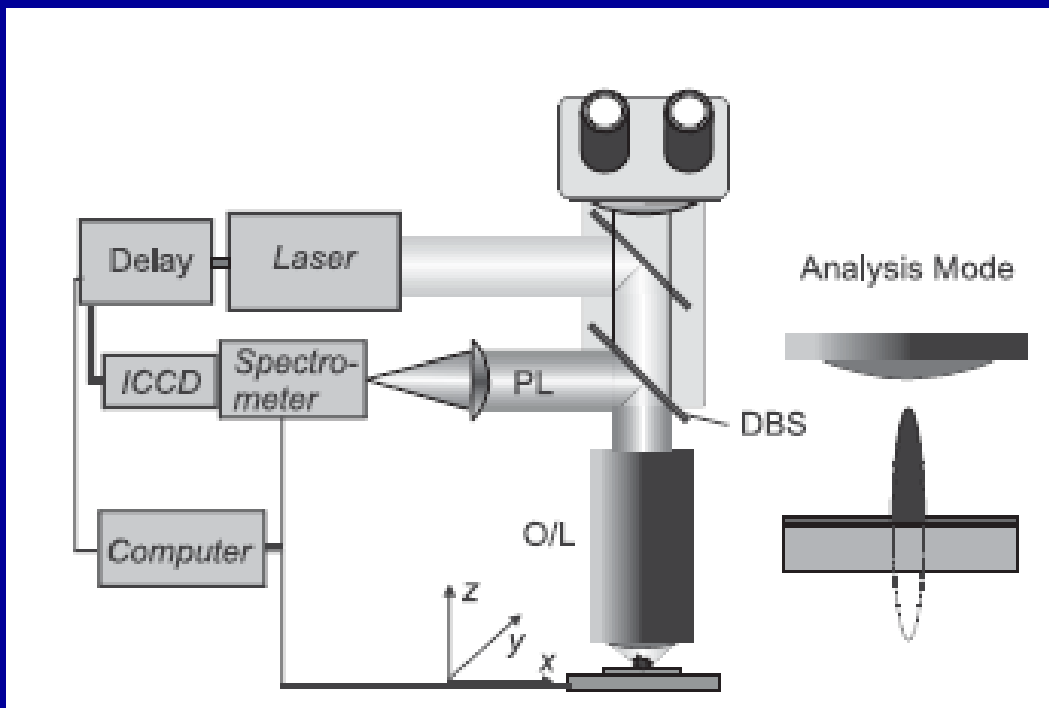


kapaliny



Lokální analýza – mikroanalýza

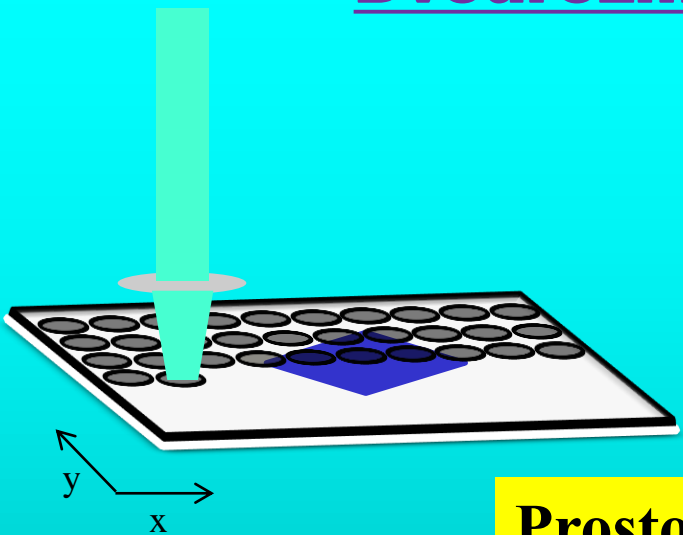
- zařízení pro přesné zaměření laserového paprsku
- sledování tvaru kráterů a průběhu ablace CCD kamerou



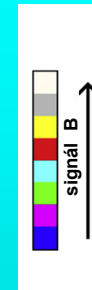
-s použitím vhodné optiky
velikost kráterů i pod $1 \mu\text{m}$
(pod $100 \mu\text{m}$ běžně)

- geologické materiály
- nanotechnologie
- biologické materiály

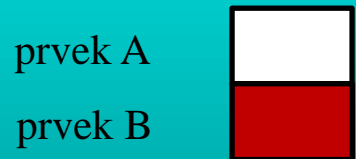
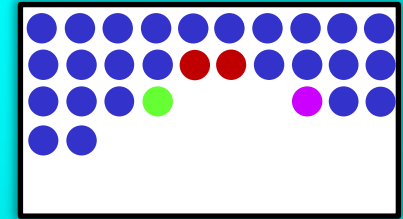
Dvourozměrné prvkové mapování



nízké rozlišení



Mapa rozložení B



Prostorové souřadnice LIBS
spektrum

$x, y (z, h)$ +

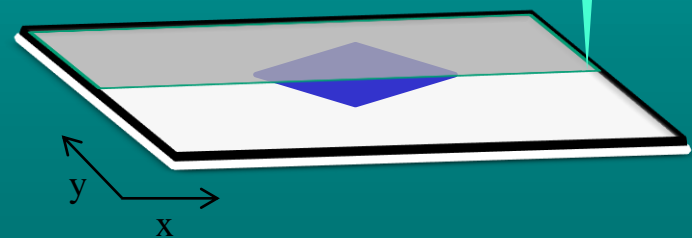
emisní čára (prvek B)



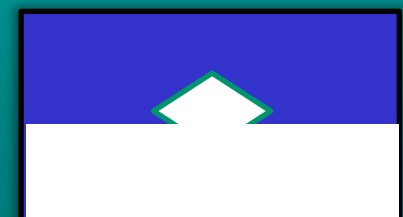
Povrchové rozložení (distribuce) prvku B



Mapa rozložení B

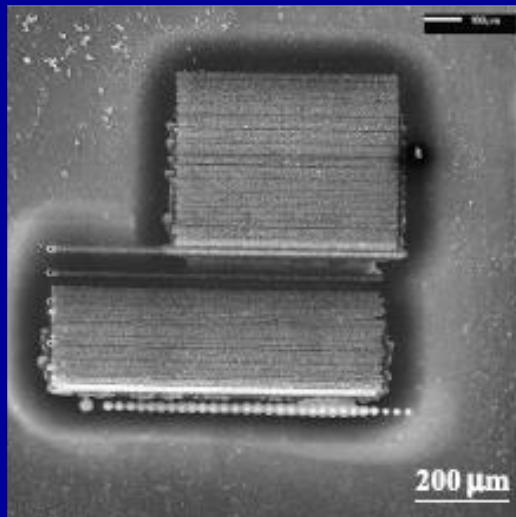


vysoké rozlišení

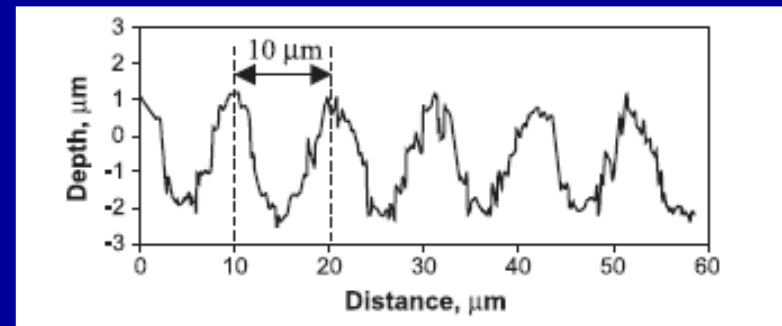
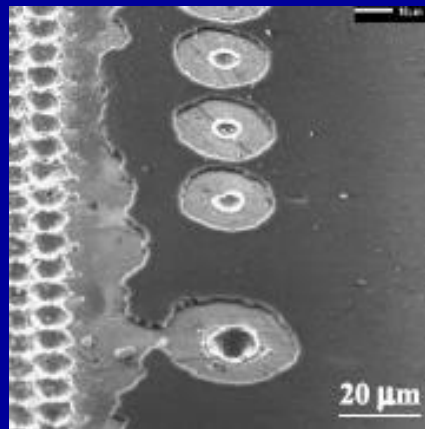


Mapování povrchů

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

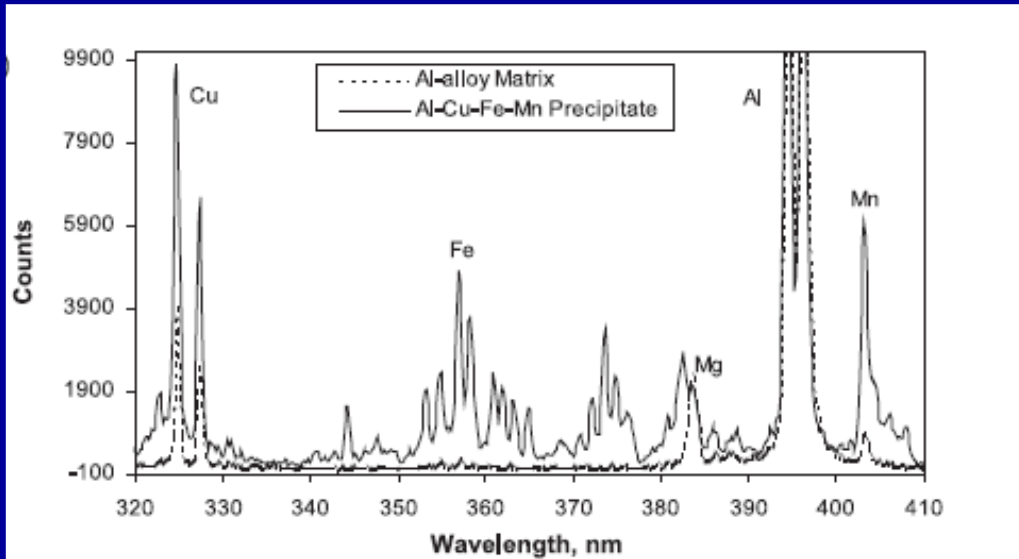


Mapování povrchu hliníkové slitiny



266 nm, 8 μJ

Mapování povrchů

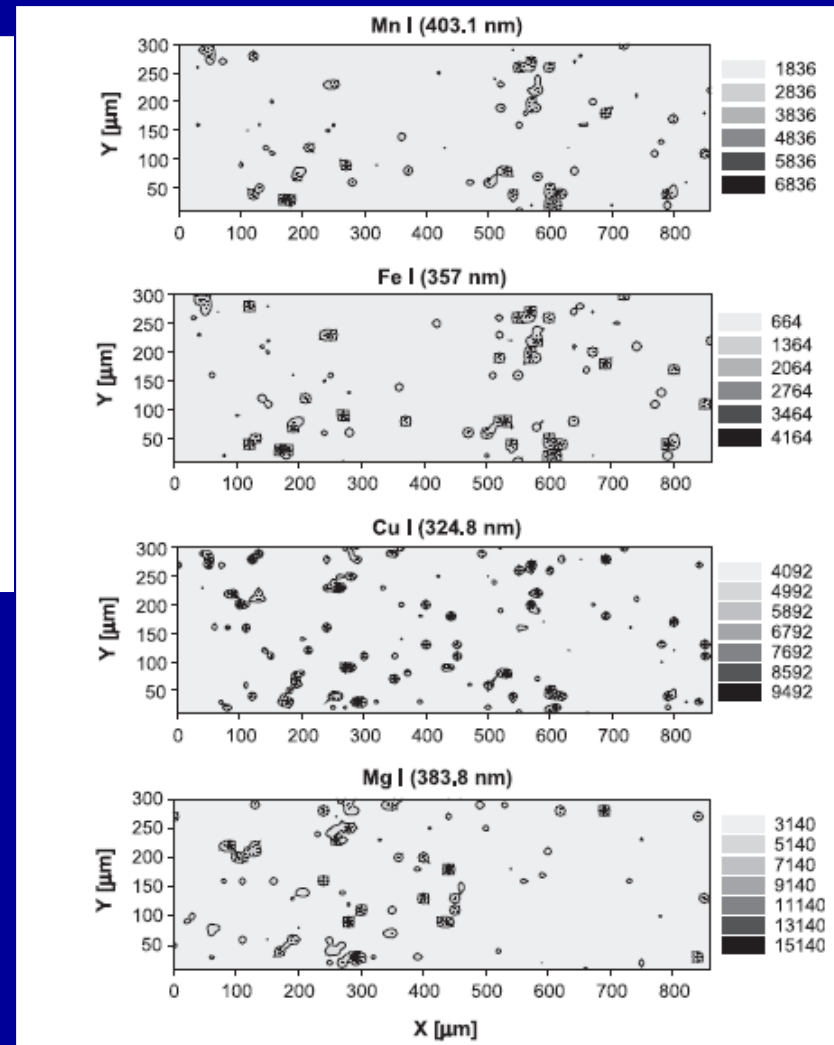


identifikovány 2 druhy precipitátů:

Al–Cu–Fe–Mn

Al–Cu–Mg

problém redepozice materiálu kolem kráterů



Mapování povrchů

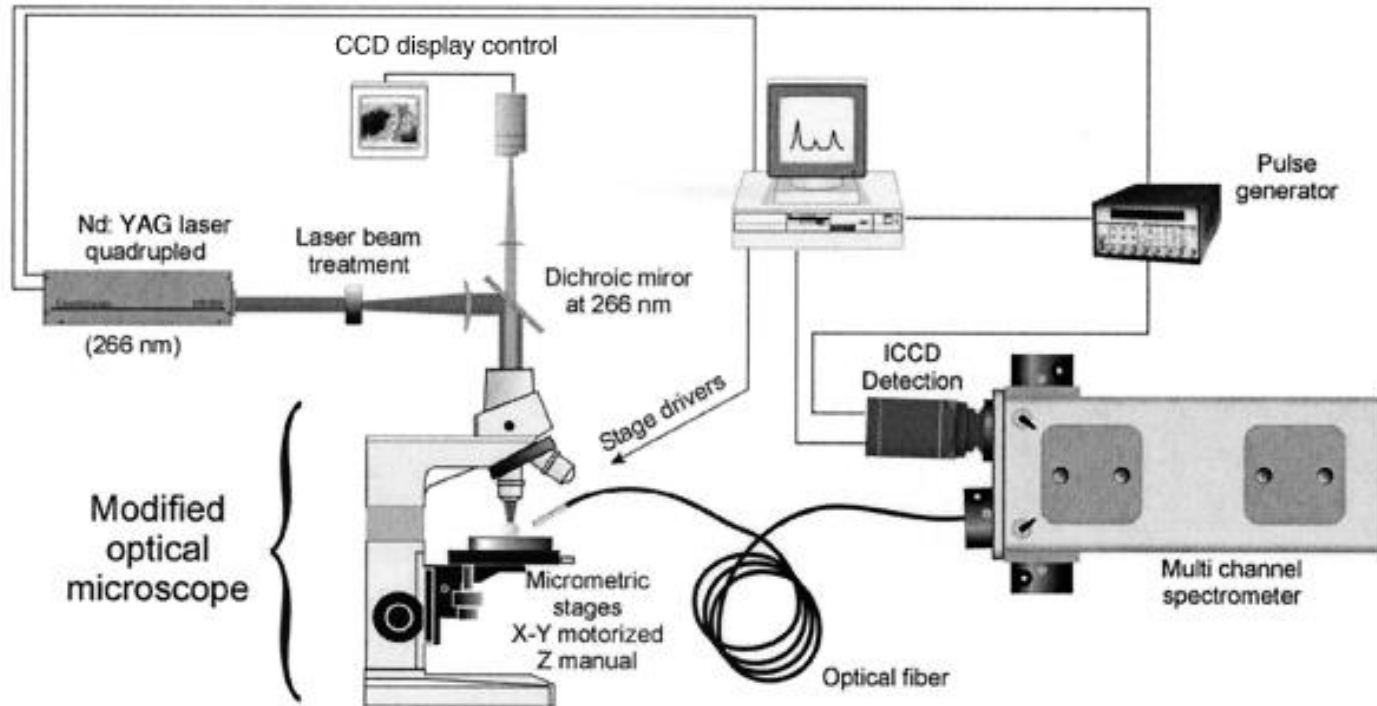


Fig. 1. Schematic of the micro-LIBS experimental setup.

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

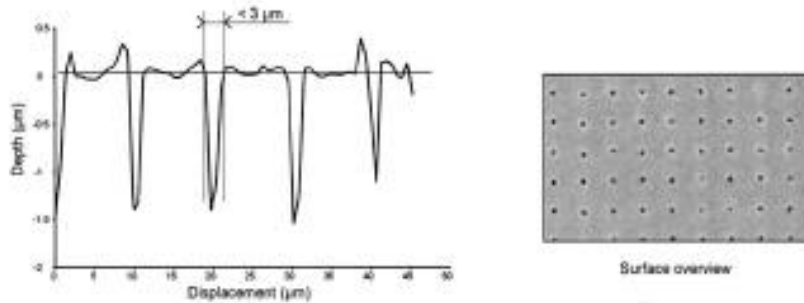


Fig. 3. Resolution of micro LIBS measured on a steel sample during a mapping test. The surface profile was obtained with the use of a light-phase microscopic interferometer.

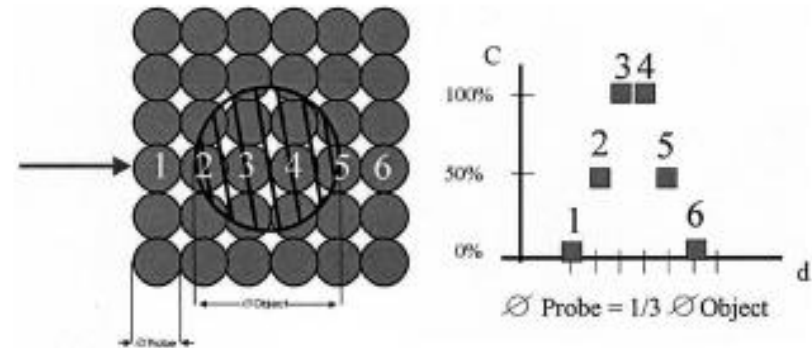


Fig. 4. Analytical resolution of a laser probe. At least four laser shots are required for the best concentration.

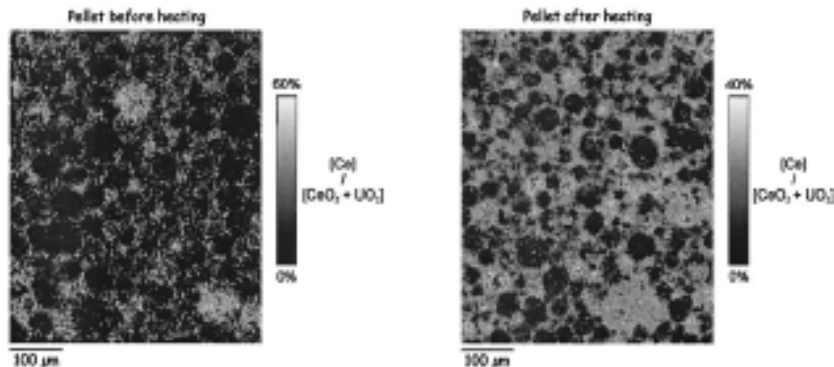


Fig. 5. Mapping of a ceramic pellet surface with 3- μm spatial resolution before and after heating of the pellet.

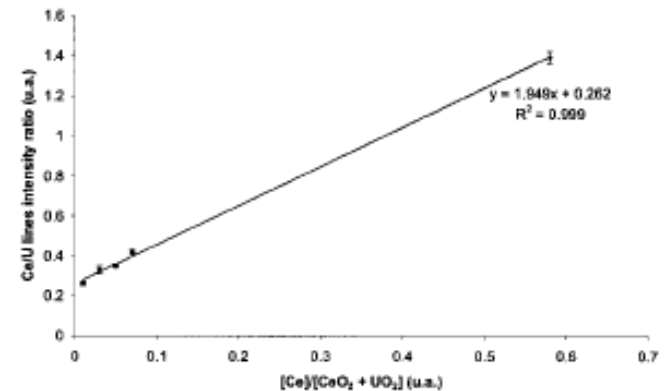


Fig. 6. Calibration of Ce in $[\text{CeO}_2, \text{UO}_2]$ pellets.

Mapování povrchů

stanovení nehomogenit v keramických materiálech

stanovení nehomogenit v kovech

prostorové rozložení prvků v geologických materiálech, půdách, popílcích

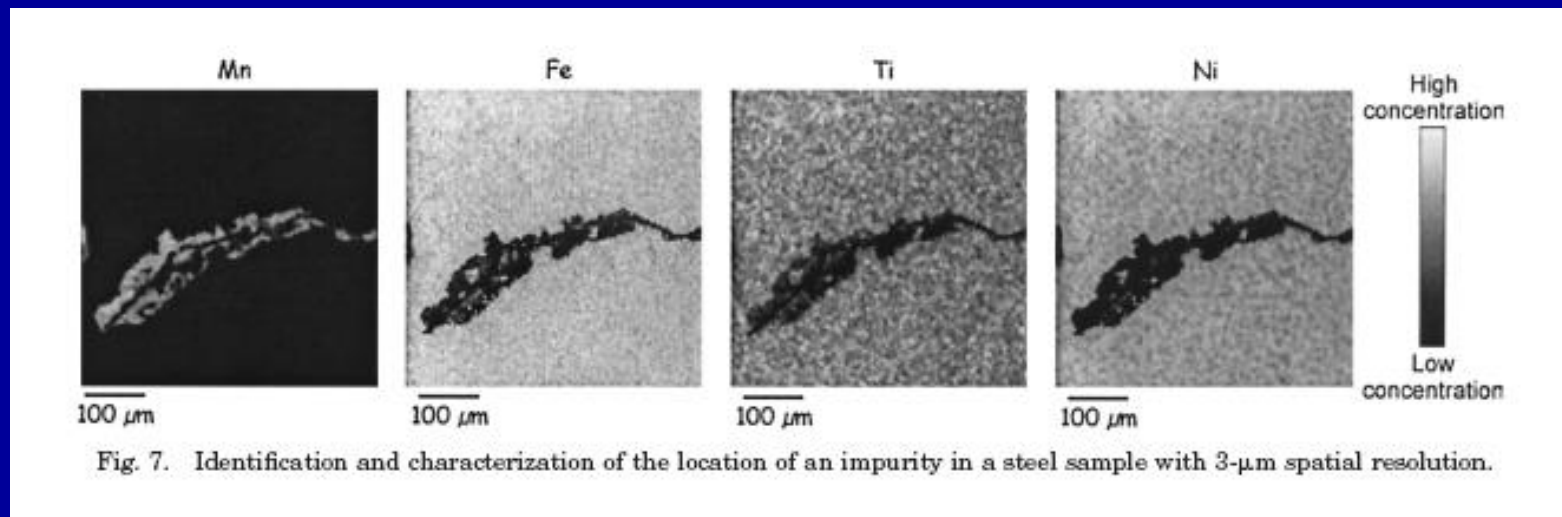


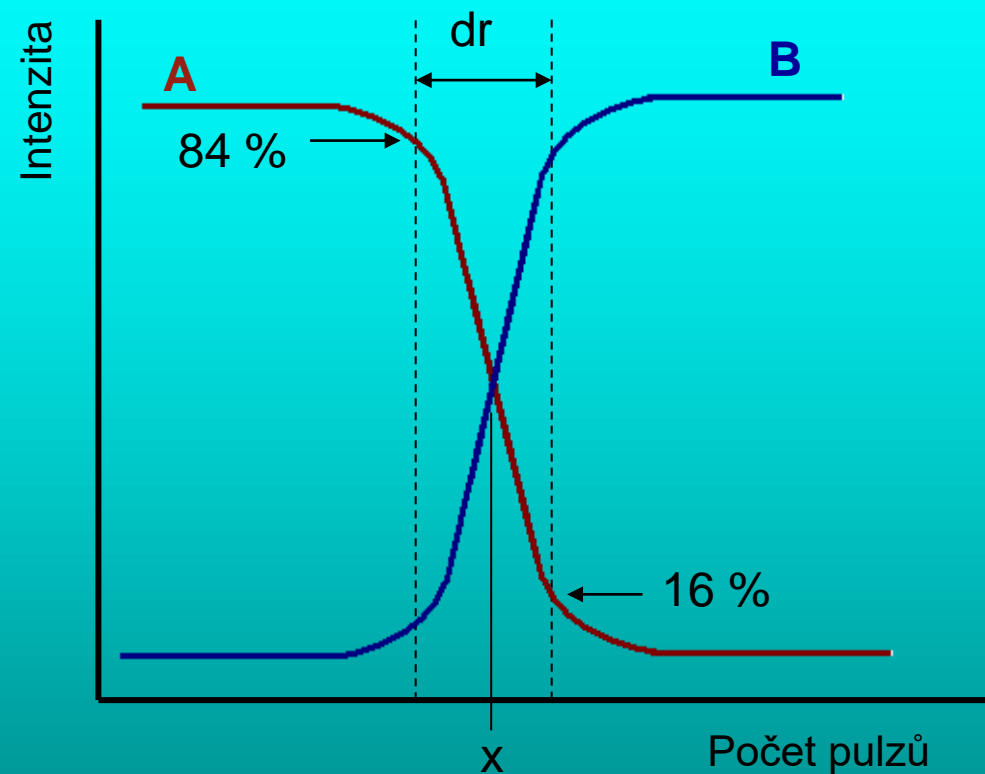
Fig. 7. Identification and characterization of the location of an impurity in a steel sample with 3- μ m spatial resolution.

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



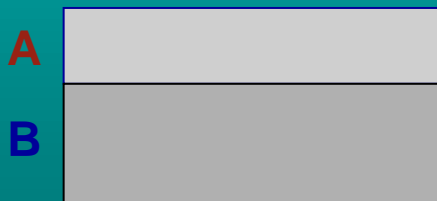
Průměrná ablační rychlost (AAR)

[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

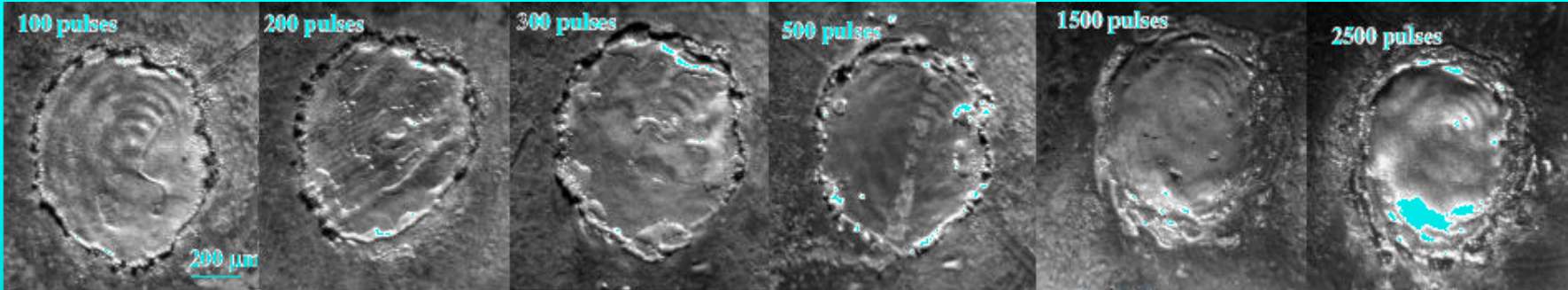
300

500

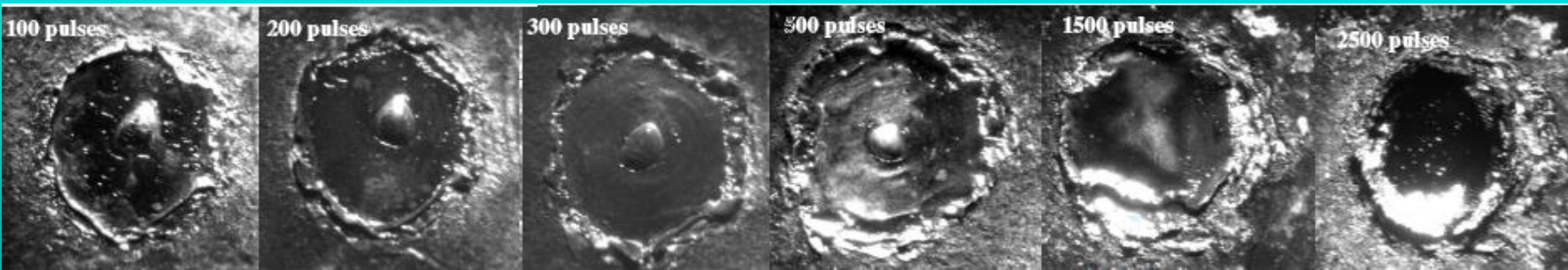
1500

2500

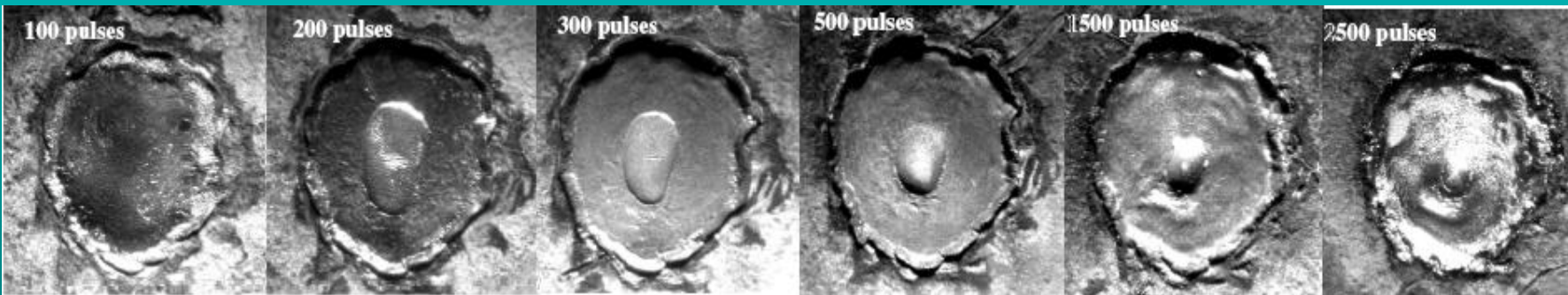
Helium



Argon



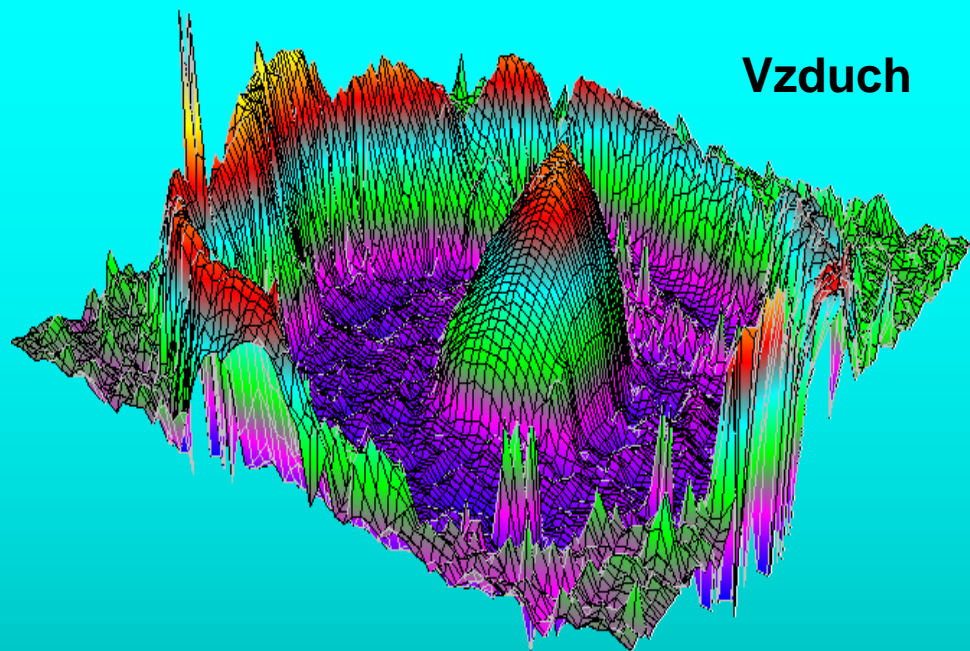
Vzduch



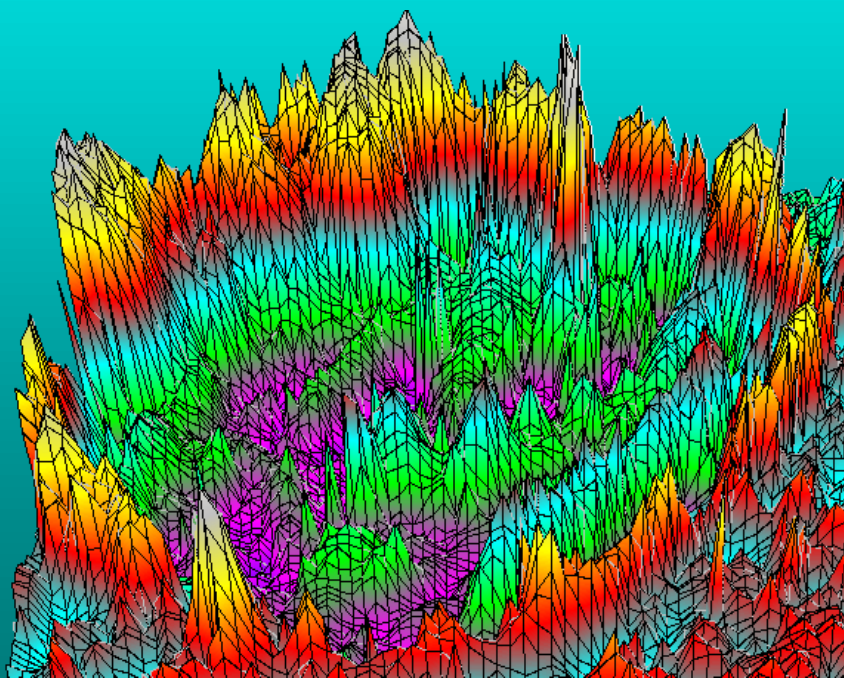
Electroplated Zn – Sollac, Zn (I) 280,08 nm, Fe (I) 344,06 nm, 100 mJ/pulz,
He -20 mm, Ar -15 mm, vzduch -20 mm.

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

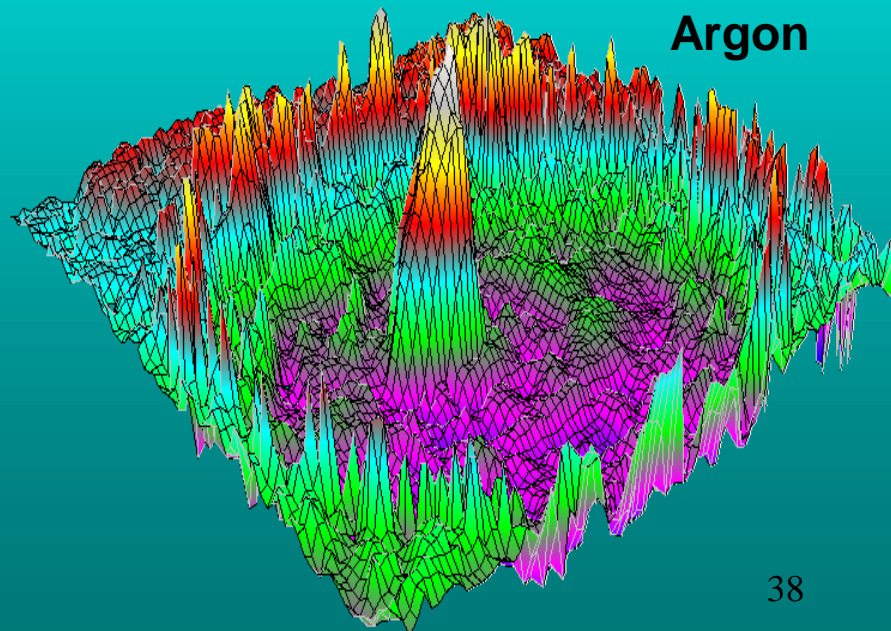
Vzduch



Helium



Argon

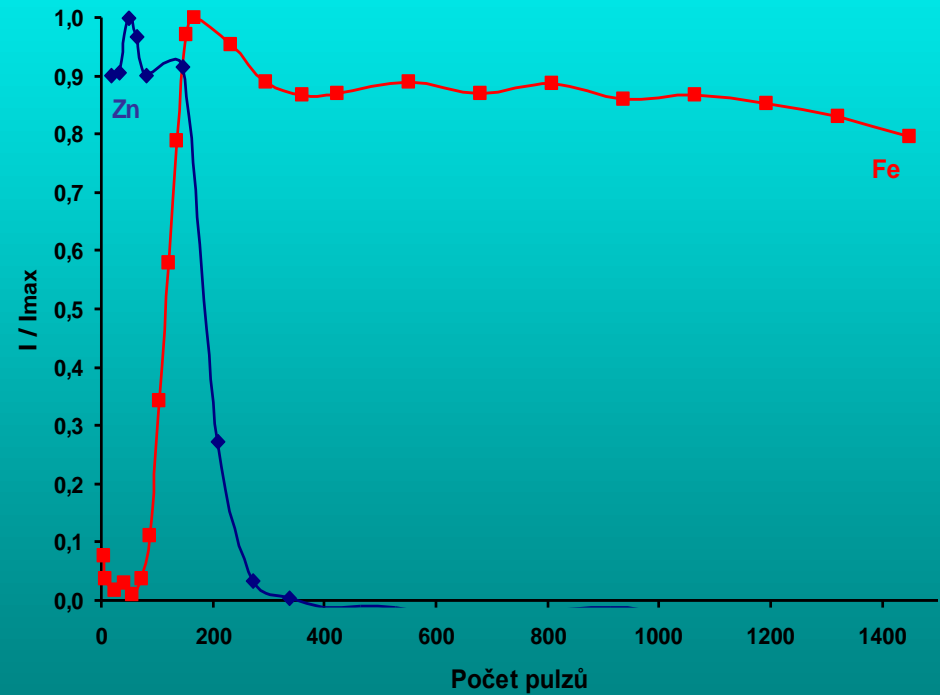
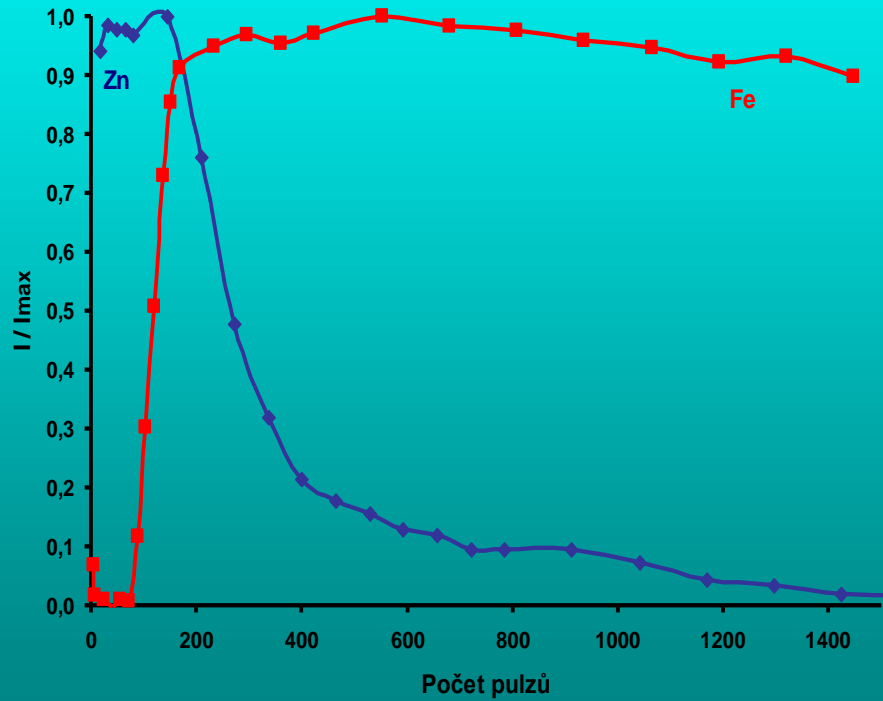


Vliv časové prodlevy

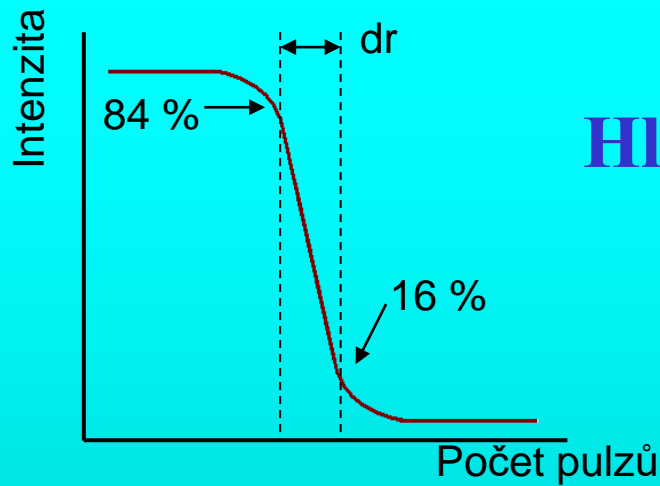
Helium

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

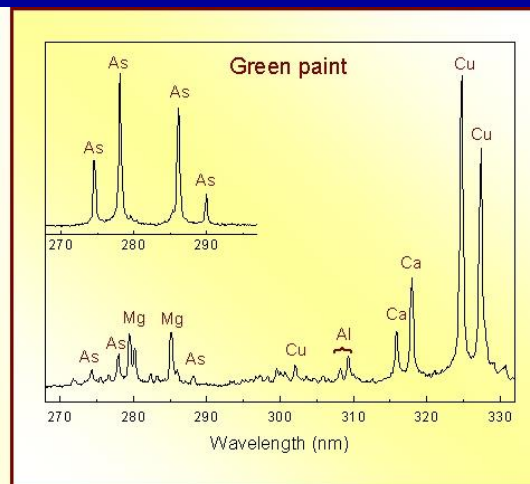
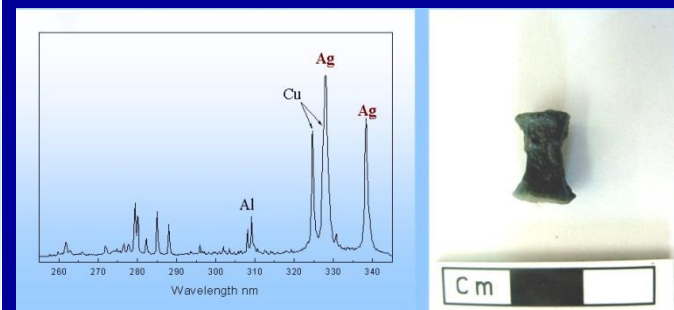
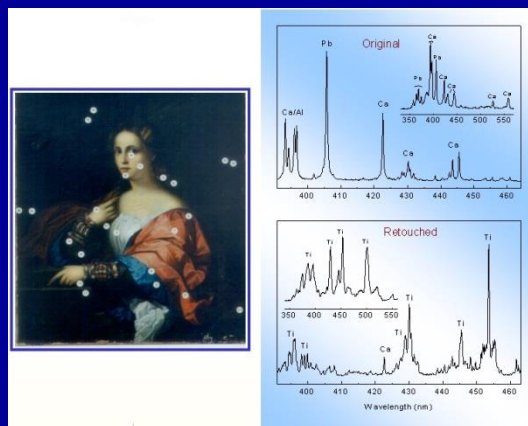
3 D mapování

- 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



Analýza uměleckých předmětů

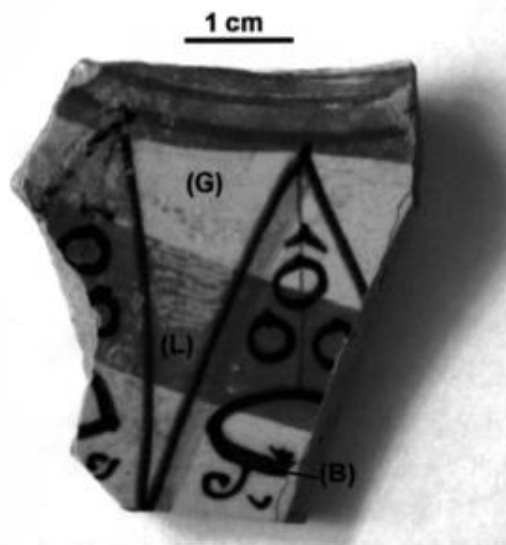


Fig. 1. Ceramic sample D29—areas analyzed by LIBS are signed with (G)—glaze, (B)—blue pigment, (L)—golden luster.



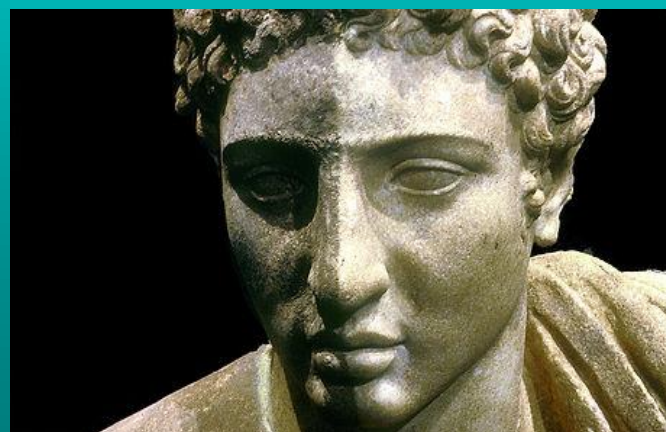
Fig. 2. Fragment of Roman sculpture: the areas analyzed by LIBS are shown by arrows.

Table 2
Description of bronze samples analyzed

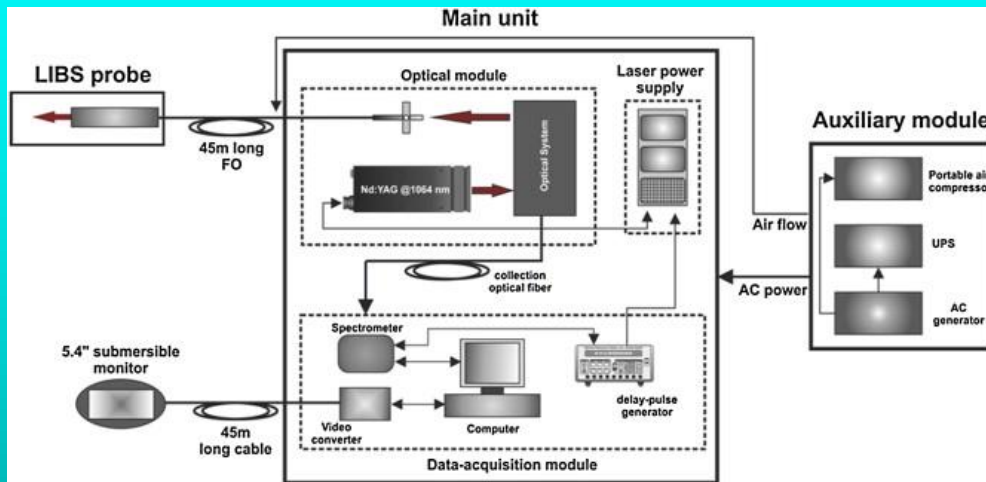
Sample	Description	Dated
Finger	Fragment of Roman sculpture	I Century BC
MN16	Coin with head of Marco Aurelio, weight 8 g.	AC 140
MN9	Coin with head of Nerone, weight 3.3 g.	AC 54
MN40	Coin of 5 centesimal, with head of Vittorio Enmanuele II, weight 4.5 g.	AC 1862

Čištění povrchů uměleckých předmětů laserem

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



Analýza pod vodní hladinou



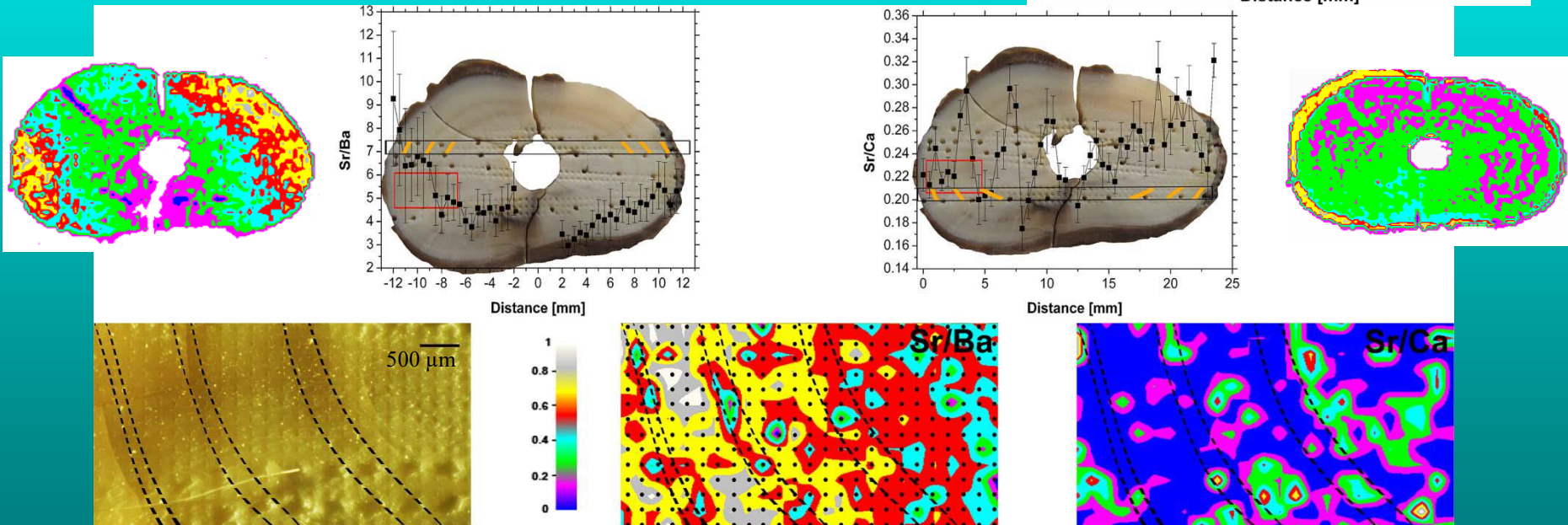
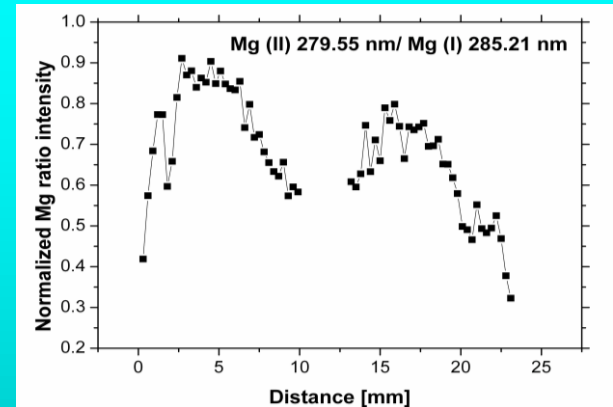
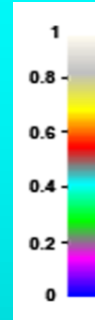
Dvourozměrné chemické mapování

(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.

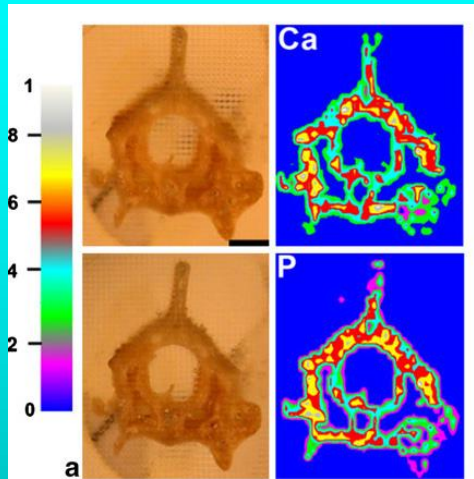


poměry LIBS signálů Sr/Ca a Sr/Ba; tečkové linie vyznačují roční období – světlé letní, tmavé zimní

Dvourozměrné chemické mapování

(fosilní hadí obratle)

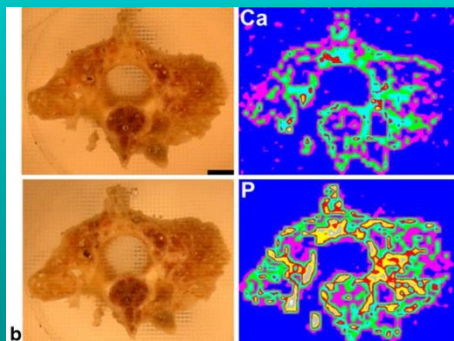
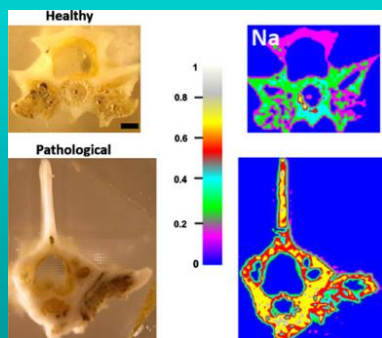
Prvkové mapování patologické kostní tkáně – fosilní obratle



Fosilní materiál:

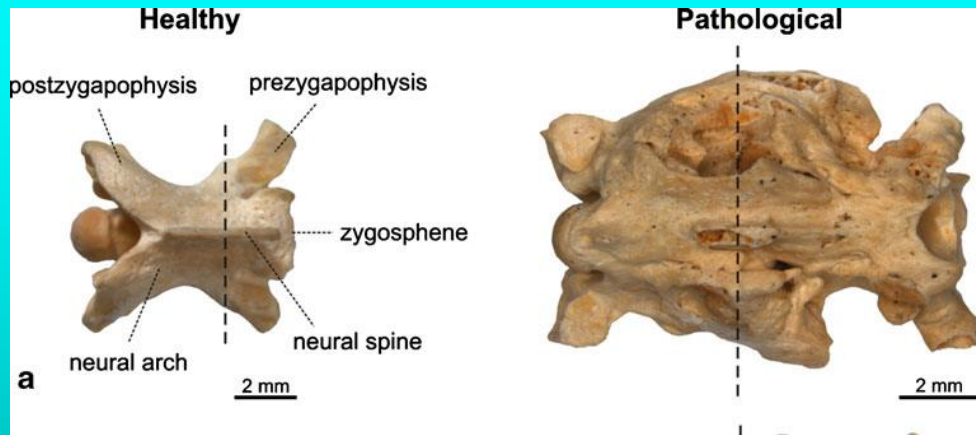
Natrix natrix

Mladečská jeskyně

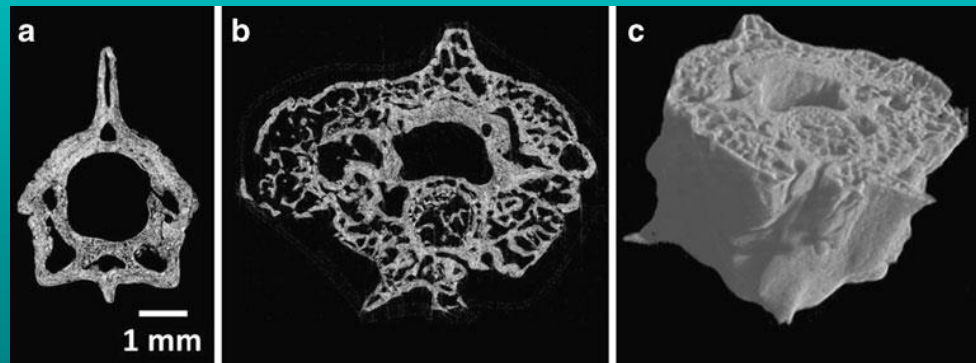


Nižší poměr signálů Ca/P ukazuje na pokročilé stadium choroby (*osteitis deformans*).

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

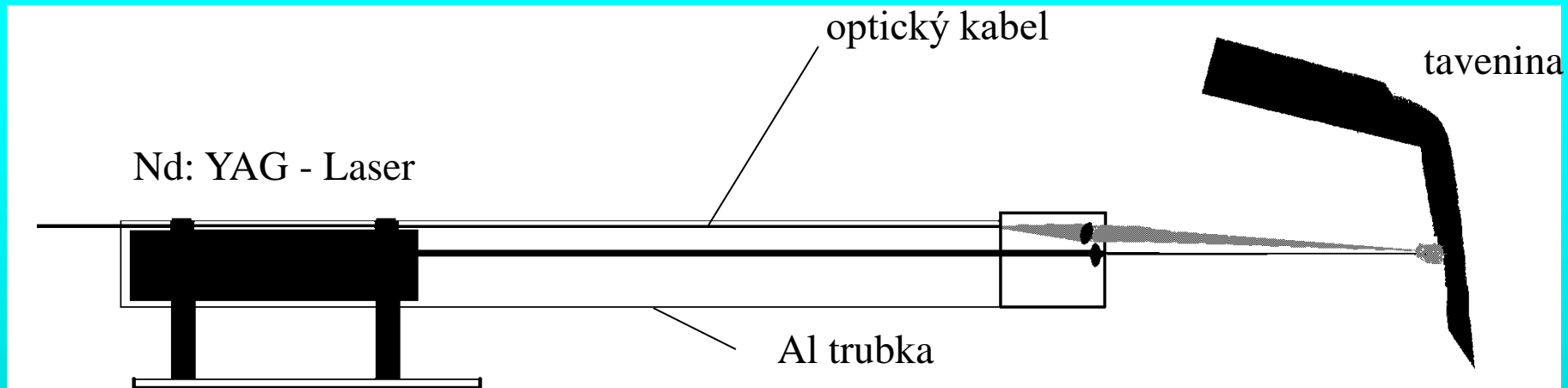


Studované fosilní hadí obratle (*N. natrix*). Přerušované čáry naznačují místa řezu zdravého (vlevo) a nemocného obratle (vpravo).

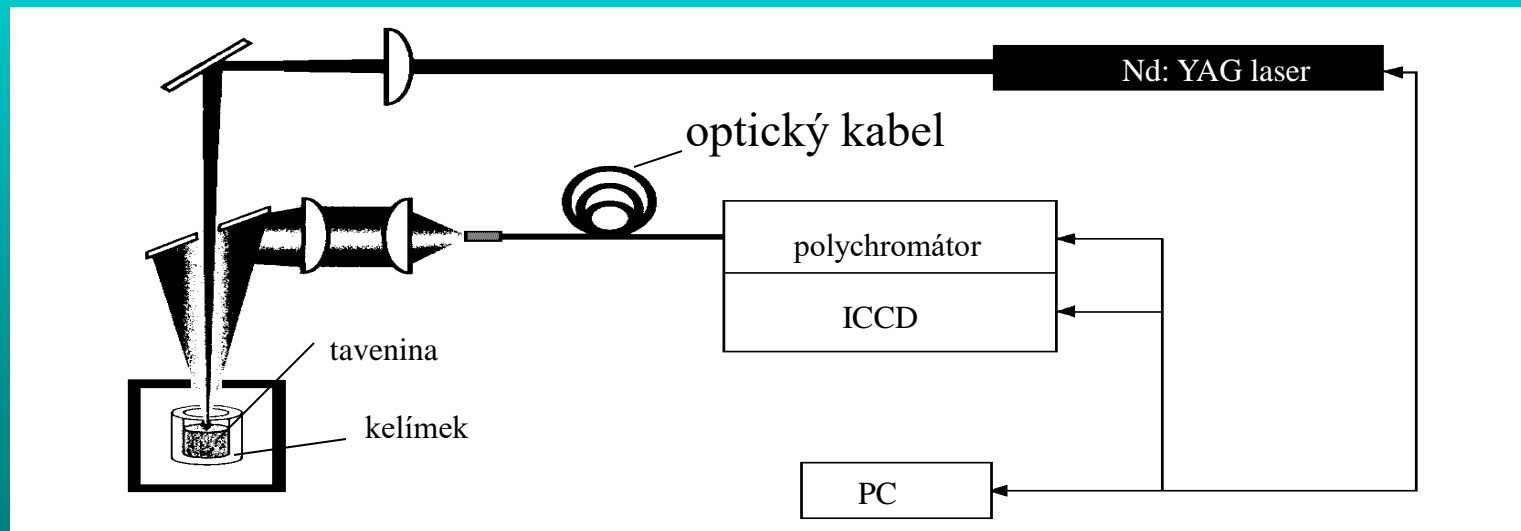


Virtuální řezy zdravého (a) a nemocného (b) obratle pořízené pomocí rentgenové mikrotomografie. 3D rekonstrukce nemocného obratle (c).

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 Multi-element 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)



