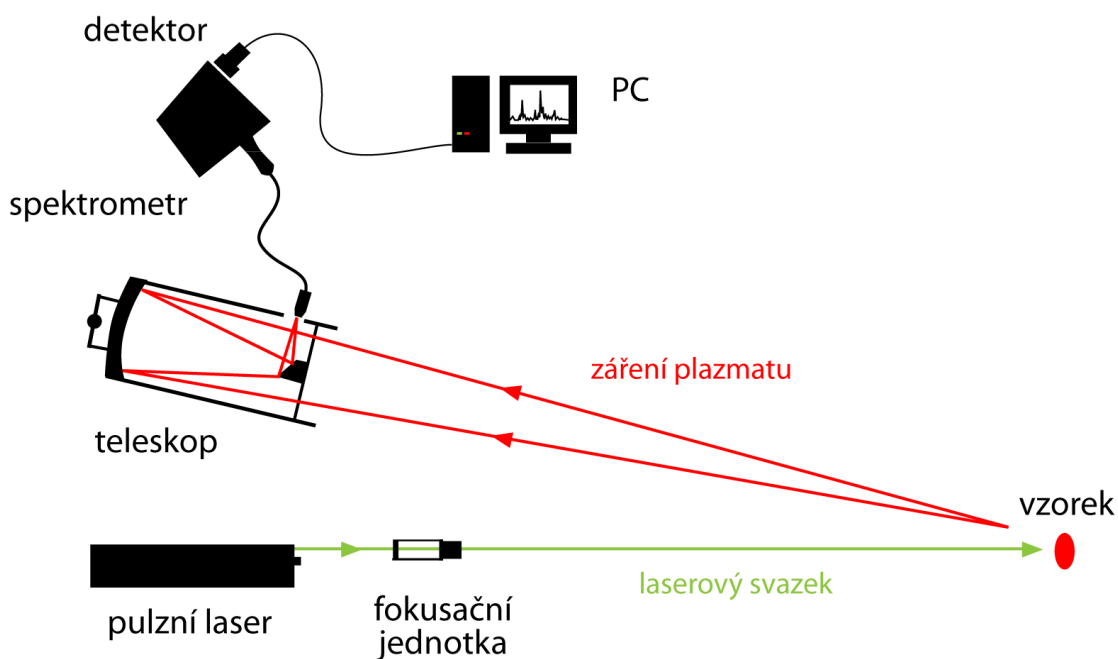


Spektrometrie laserem buzeného plazmatu (LIBS)

1. Úvod

1.1. Základní principy metody LIBS

Spektrometrie laserem buzeného plazmatu (z anglického Laser-Induced Breakdown Spectroscopy - LIBS) je kvazinedestruktivní metoda, založená na principu atomové emisní spektrometrie (AES) – laserový svazek o vysoké plošné hustotě výkonu (typicky $\text{GW}\cdot\text{cm}^{-2}$) fokusovaný na povrch vzorku postupně ohřeje, roztaví, odpaří, atomizuje, excituje a ionizuje malou část vzorku (řádově ng - μg /pulz) – dochází k tzv. optickému průrazu (*breakdown*). Celý tento komplexní proces vyústí ve vznik zářícího mikroplazmatu. Určitá část záření takto vzniklého mikroplazmatu je potom pomocí sběrné optiky a optického kabelu přivedena na vstup spektrometru, kde je rozložena na jednotlivé vlnové délky, zaznamenána na detektor a zpracována v počítači. Základní uspořádání LIBS sestavy je zobrazeno na Obr. 1.



Obr. 1 Typické uspořádání LIBS sestavy.

K hlavním výhodám metody LIBS patří:

- Rychlost,
- multielementární analýza (jedním měřením je možné stanovit kompletní prvkové složení ablatované části vzorku),
- minimální nároky na přípravu vzorku,
- možnost analyzovat vzorek v jakémkoliv skupenství,
- schopnost analyzovat vzorek na velké vzdálenosti,
- měření s velkým prostorovým rozlišením (je možné vytvářet „mapy“ rozložení zkoumaných prvků na povrchu i v objemu vzorku),

- nízké provozní náklady.

Samotný vznik plazmatu je komplexní proces, který pro lepší popis můžeme rozdělit do několika fází (viz Obr. 2).



Obr. 2

Zahřívání a tavení vzorku – na vzorek dopadá krátký laserový pulz (\sim ns) o vysoké plošné hustotě výkonu (řádově GW/cm^2) v podobě proudu fotonů. Absorpce fotonů laserového pulzu probíhá procesem inverzního brzdného záření (inverse *Bremsstrahlung*) zahrnujícího srážky mezi fotony, elektrony a atomy nebo molekulami [1]. Tímto mechanismem se začne povrch vzorku zahřívat vysokou rychlostí (přibližně $10^{10} \text{K}\cdot\text{s}^{-1}$) a dochází k jeho **tavení**.

Odpařování, Atomizace (Ablace) – Proces ablace je závislý na mnoha parametrech včetně vlastností ablatovaného materiálu a vlastnostech použitého laseru. Obecně však po překročení skupenského tepla varu daného materiálu dojde k jeho odpaření. Materiál se může ablatovat ve formě atomů, molekul nebo částic v závislosti na materiálu, vlnové délce laserového záření a délce trvání pulzu. Minimální plošná hustota zářivého toku I_{min} (W/cm^2), která způsobí odpaření vzorku je dána vztahem (1) převzatého z [2]:

$$I_{min} = \rho L_v \sqrt{\frac{\kappa}{\Delta t}}, \quad (1)$$

kde ρ je hustota ablatovaného materiálu ($\text{kg}\cdot\text{cm}^{-3}$), L_v je měrné skupenské teplo varu ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$), κ je koeficient termodifúze ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$) a Δt je délka laserového pulzu (s). Mechanismus ablace nejběžněji používanými lasery (délky pulzu $\sim 10^0$ ns) a při typických plošných hustotách výkonu ($\text{GW}\cdot\text{cm}^{-2}$) probíhá explozivně – vzorek je ohříván vysokou rychlostí (přibližně $10^{10} \text{K}\cdot\text{s}^{-1}$) a za vysokých tlaků na povrchu. Díky tomu teplota na povrchu vzorku mnohonásobně překročí skupenské teplo varu všech materiálů obsažených ve vzorku. V důsledku toho můžeme oprávněně předpokládat, že všechny prvky jsou v plazmatu zastoupeny ve stejných poměrech jako je tomu v ablatované části vzorku.

Použitím laserů s kratší dobou pulzu (řádově od ps až fs) se stane převládajícím mechanismem ablace coulombovská exploze (*coulomb explosion*). Elektrony při coulombovské explozi nemají dostatek času předat termální energii mřížce a jsou mechanismy multifotonové ionizace uvolněny z materiálu. Pokud nejsou rychle nahrazeny, vzorek se na povrchu v daném místě kladně nabije a ionty jsou z mřížky vytlačeny pomocí coulombovských sil. Jejich energie se pohybuje řádově v 10^2 eV. Tento jev nastává častěji u dielektrických vzorků, kde není dostatek volných elektronů, které by mohly dostatečně rychle nahrazovat uvolněné elektrony.

Excitace/ionizace a průraz (breakdown) - Při porovnání energií vazeb molekul většiny látek s energiemi fotonů laserů v rozsahu od blízké UV až do blízké IR oblasti je zřejmé, že by zde za normálních podmínek nemohlo k průrazu a k fotodestrukci plynů vůbec dojít. Např. ionizační potenciál molekuly O_2 resp. N_2 je 12,2 resp. 15,6 eV. Vlnovým délkám nejčastěji užívaného Nd:YAG laseru (1064; 532 a 266 nm) odpovídá energie 1,25; 2,33 a 4,7 eV. Musí zde tedy docházet k multifotonovým procesům a lavinové ionizaci. Proces multifotonové ionizace je popsán vztahem (2) z [2]



kde M je atom, n je počet fotonů s frekvencí ν , h je Planckova konstanta, e^- je elektron a M^+ je jednou ionizovaný atom. Vlivem multifotonové ionizace tedy dojde k pohlcení n fotonů, což způsobí uvolnění elektronu. Část takto uvolněných elektronů bude mít dostatečnou energii (dáno Maxwellovým rozdělením), aby ionizovala další neutrální atomy či molekuly. Tento proces bude probíhat dle vztahu (3) popsaného v [2].



kde M je atom, e^- je elektron a M^+ je jednou ionizovaný atom.

Volné elektrony jsou dále urychlovány elektromagnetickým polem laserového svazku a elektrickým polem iontů a získávají energii trojnými srážkami s neutrály a fotony mechanismy inverzního brzdného záření (při urychlení v elektrickém poli iontů elektrony emitují fotony a současně v přítomnosti externího pole absorbují fotony laserového záření, pokud v daném časovém rámci celková přijatá energie překročí vyzářenou, mluvíme o inverzním brzdném záření (*inverse Bremsstrahlung*)).

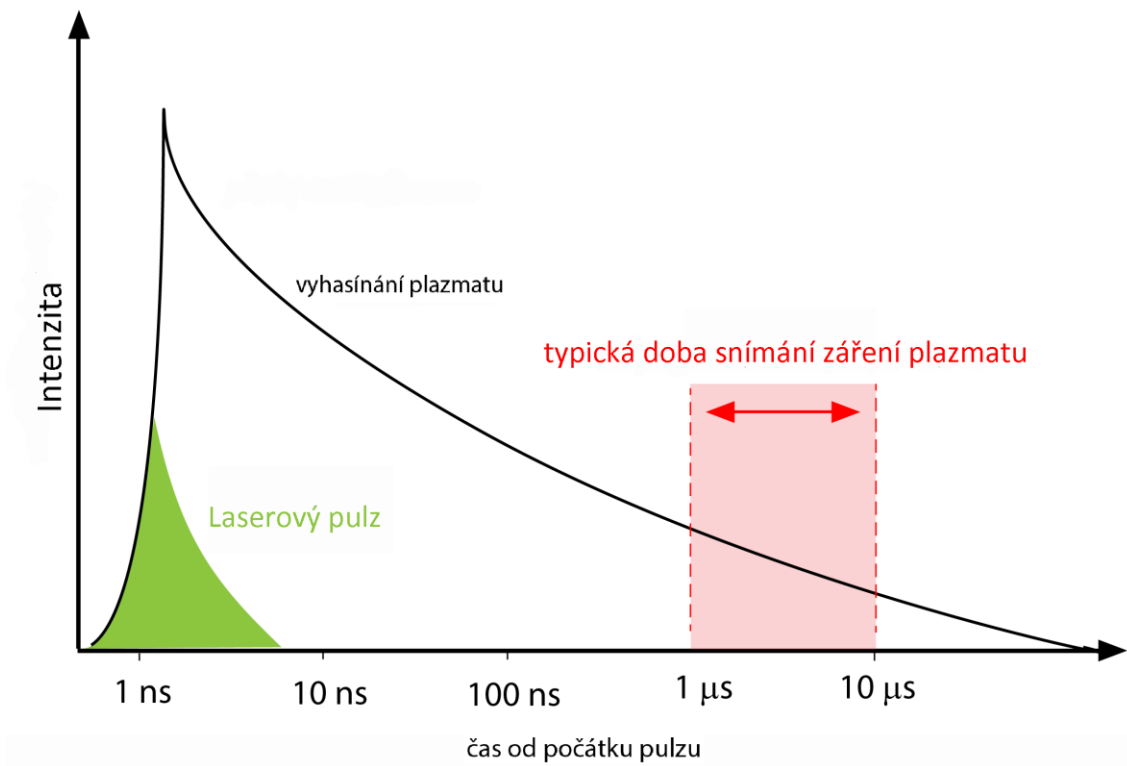
Termalizací elektronů vlivem mnohačetných srážek se jejich distribuce energie posouvá k vyšším hodnotám a mohou tak ionizovat další částice – nastává lavinová ionizace. Jakmile dosáhne četnost výše popsaných jevů nadkritickou hranici, dochází k průrazu atmosféry (*breakdown*). Obvykle tento jev nastává ještě v době záření laseru (od 1 ns).

Stanovit přesnou hodnotu energie průrazu je velmi obtížné. Tato hodnota závisí zejména na vlastnostech zkoumané látky, ale také na vlastnostech laserového pulzu (délka trvání pulzu, vlnová délka laseru).

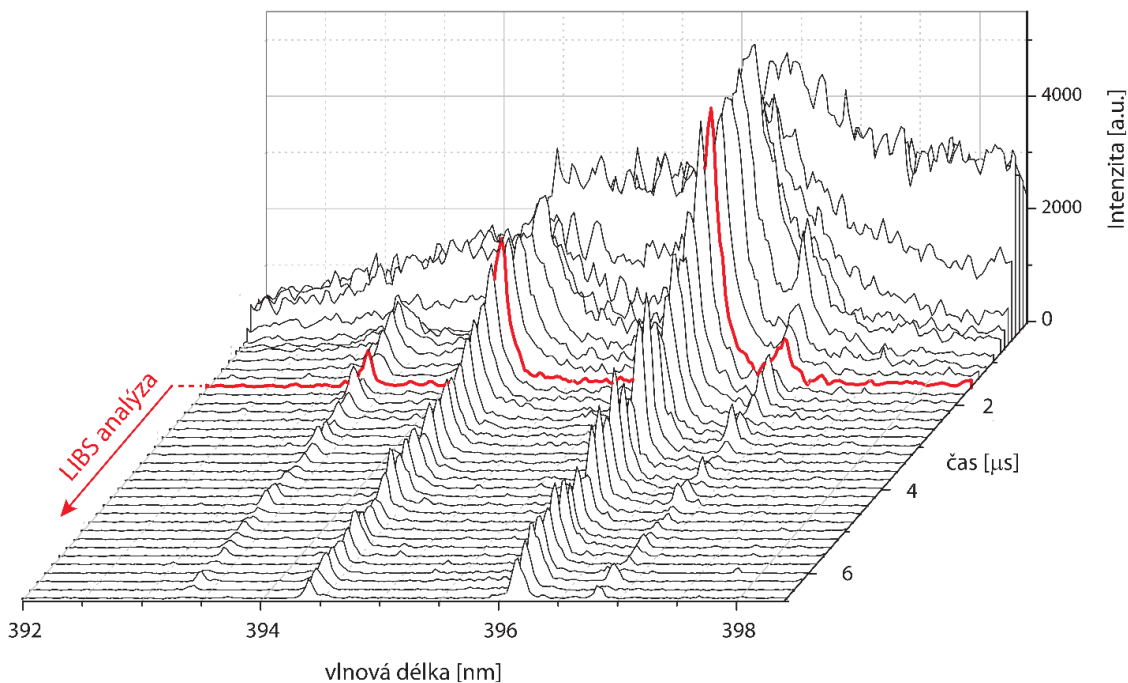
1.2. Časový vývoj plazmatu

Vlastnosti plazmatu indukovaného laserem se v čase rychle mění. Krátce po dopadu laserového pulzu na vzorek (\sim ns) je stupeň ionizace plazmatu vysoký. V záření plazmatu proto převládá kontinuální záření způsobené především brzdným zářením a rekombinací. Po čase odpovídajícímu řádově stovkám ns začnou v plazmatu převládat procesy relaxace excitovaných atomů a iontů. Ve spektru se začínají objevovat ostré spektrální čáry. Tyto dvě fáze se v průběhu života plazmatu vzájemně překrývají. Typická závislost celkové

intenzity plazmatu na čase po dopadu laserového pulzu je zobrazena na Obr. 3. Na Obr. 4 jsou potom zobrazena spektra hliníkové slitiny v různých časech po dopadu laserového pulzu.



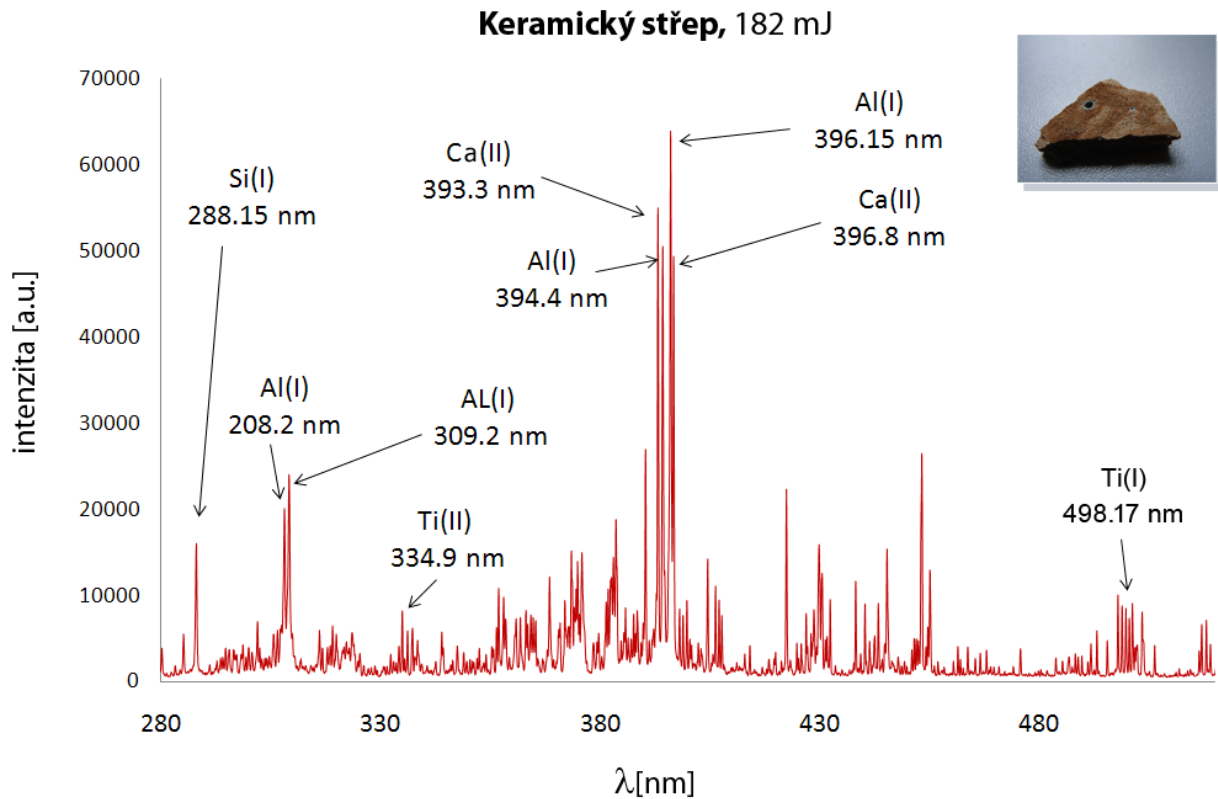
Obr. 3 Průběh celkové intenzity záření plazmatu v závislosti na čase.



Obr. 4 Vývoj emisního spektra v závislosti na čase po dopadu laserového pulzu.

1.3. Kvalitativní analýza

Jak vyplývá z informací popsaných výše výsledkem každého měření pomocí metody LIBS je emisní spektrum. Poloha každé spektrální čáry v emisním spektru je charakteristická pro každý prvek resp. pro konkrétní přechod v atomu/iontu daného prvku. Emisní spektrum každého prvku je tedy jakýsi jeho „chemický otisk prstu“. Samotná identifikace prvku ve spektru pak běžně probíhá na základě porovnávání vlnových délek spektrálních čar ve spektru se spektrálními čarami zapsanými v databázi. Příkladem takovéto databáze dostupné online je databáze Národního institutu pro standardy a technologie Spojených států amerických (NIST) [3]. Jsou zde zapsány vlnové délky spektrálních čar, relativní intenzity, Einsteinovy koeficienty, statistické váhy daných hladin a další.



Obr. 5 Emisní spektrum keramického střepu, naměřeno pomocí metody LIBS.

1.4. Kvantitativní analýza

Kvantitativní analýza se zabývá obsahem (případně koncentrací) vybraných prvků ve zkoumaném vzorku. Pokud vezmeme v úvahu celý proces měření metodou LIBS od dopadu laserového svazku na vzorek až po záznam záření na detektoru, je zřejmé, že kvantitativní analýza je problematická. Závislost intenzity signálu vybrané spektrální čáry na koncentraci prvku X ve vzorku lze popsat jako:

$$S_X = f(c_X), \quad (4)$$

kde S_X je intenzita signálu od prvku X registrovaného na detektoru (pro konkrétní vlnovou délku) a c_X je obsah zkoumaného prvku X ve vzorku. Tato funkce však závisí na celé řadě parametrů v této posloupnosti:

$$c_X \rightarrow N_X \rightarrow N_X^* \rightarrow J \rightarrow Q \rightarrow I_X \rightarrow S_X, \quad (5)$$

kde N_x je počet atomů prvku X v plazmatu, N_x^* je počet atomů prvku X v excitovaném stavu, J je celková intenzita záření emitovaného prvkem X , Q je část intenzity tohoto záření vstupující do spektroskopu, I_x je intenzita spektrální čáry prvku X na konkrétní vlnové délce a konečně S_x je intenzita signálu od této spektrální čáry zaznamenaná na detektoru. Dále by v této posloupnosti mohla být zahrnuta změna intenzity signálu způsobená samoabsorpcí, která při kvantitativní analýze způsobuje pravděpodobně největší problémy.

Známe-li relativní intenzitu spektrální čáry, případně spektrálních čar zvoleného prvku, můžeme určit jeho koncentraci vytvořením kalibrační křivky. Kalibrační křivka je v podstatě závislost intenzity vybrané spektrální čáry na koncentraci prvku ve vzorku. Na vytvoření této křivky využijeme kalibračních standardů, tedy vzorků se známou koncentrací vybraného prvku a stejnou maticí jakou má zkoumaný vzorek. Do grafu tedy vynášíme intenzitu vybrané spektrální čáry v závislosti na koncentraci příslušného prvku. Tyto body následně proložíme vhodnou funkcí. V ideálním případě se bude jednat o přímku (zejména pro nízké koncentrace zkoumaného prvku) obecně se však může jednat o různé funkce. Pomocí této funkce pak můžeme přiřadit intenzitě spektrální čáry ve zkoumaném vzorku příslušnou koncentraci zkoumaného prvku.

Abychom zamezili nepřesnostem vznikajícím např. fluktuací energie laseru, nebo nepřesností v zaostření na vzorek, můžeme provést tzv. vnitřní standardizaci. Vnitřní standardizace je obecně proces, kdy intenzitu spektrální čáry zkoumaného prvku vztáhneme k jiné hodnotě související s parametry měření. Takovouto hodnotou může být intenzita spektrální čáry dominantního prvku ve vzorku (makro prvku), případně plocha pod celým emisním spektrem a podobně.

1.5. Limity detekce

Nejčastěji se pro limit detekce využívá definice vydaná Mezinárodní unií pro čistou a užitou chemii (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC). Limit detekce je definovaný jako koncentrace c_L odvozená od nejmenšího naměřeného signálu y_L , který může být pro danou analytickou metodu detekován s rozumnou jistotou. Signál y_L je definován rovnicí

$$y_L = \bar{X}_B + k s_B, \quad (6)$$

kde \bar{X}_B je průměr signálu blanku¹, s_B je směrodatná odchylka signálu blanku a k je faktor vyjadřující požadovanou hodnotu jistoty.

Vzhledem k tomu, že vztah mezi signálem a koncentrací je dán směrnici kalibrační přímky rovnice pro limit detekce může být vyjádřena jako

$$LOD = k \left(\frac{s_B}{\bar{X}_B} \right) \left(\frac{\bar{X}_B}{b} \right), \quad (7)$$

kde nejčastěji užívanou hodnotou $k=3$ (3*směrodatná odchylka v sobě zahrnuje 99 % všech naměřených bodů blanku, proto co je nad tuto hodnotu se považuje za signál analytu), s_B je směrodatná odchylka signálu pozadí vzorku s nejnižší koncentrací, případně signálu blanku, \bar{X}_B je průměrná intenzita signálu pozadí, případně signálu blanku, a b je směrnice lineární části kalibrační křivky. Člen v první závorce

¹ Jako blank je označován vzorek se stejnou maticí jako analyzovaný vzorek, ale bez přítomnosti zkoumaného stopového prvku.

popisuje relativní směrodatnou odchylku (*Relative Standard Deviation, RSD*) a člen v druhé závorce popisuje koncentraci odpovídající úrovni signálu pozadí (*Background Equivalent Concentration, BEC*).

2. Zadání

2.1. Na základě emisních spekter stanovte kvalitativní prvkové složení neznámých vzorků.

U neznámých vzorků nejdříve vizuálně odhadněte jejich složení (např. jedná-li se o slitinu na bázi hliníku, nebo železa atp.) a následně každý vzorek alespoň desetkrát změřte. Jednotlivá měření proveďte na stejném místě, dojde tak k odstranění povrchové vrstvy a zabráníte tak systematické chybě (např. označení vzorku za nikl namísto poniklované oceli). Každé ze spekter prostudujte zvlášť. V každém spektru identifikujte dominantní spektrální čáry a případně se pokuste najít spektrální čáry příslušející prvkům očekávaným na základě vizuálního odhadu.

2.2. Pomocí ocelových vzorků o známém složení sestavte kalibrační křivku pro Ni a Cr.

Na každém vzorku proveďte alespoň 25 měření. Vždy zopakujte několik měření na stejném místě a takto proměřte několik míst na vzorku, tímto postupem předejdete potenciální chybě způsobené nehomogenitou vzorku. Ve spektrech se pokuste najít vhodnou hodnotu pro vnitřní standardizaci spektra (např. intenzitu čáry matričního prvku, nebo celkovou plochu spektra). Intenzitu resp. standardizovanou vybrané spektrální čáry vynesete do grafu v závislosti na koncentraci zkoumaného prvku. Body v grafu proložte vhodnou funkcí (kalibrační křivkou).

Tabulka 1 koncentrace vybraných prvků ve vzorcích ocelových standardů.

Označení vzorku	Obsah prvku (hmotnostní %)		
	Ni	Cr	Fe
C1	12,55	0,74	73,81
C2	6,124	14,727	78,91
C3	12,85	0,722	74,01
C4	10,2	1,4	69,27
C6	9,24	1,38	71,45
C7	10,2	1,311	67,36
C8	8,90	17,96	69,987
C9	5,66	14,14	77,64
C10	?	?	?

2.3. Stanovte obsah Ni a Cr v ocelovém vzorku o neznámém složení

Do kalibrační křivky z předchozího bodu dosadte intenzitu resp. standardizovanou intenzitu spektrální čáry vzorku o neznámém složení (C10) a stanovte obsah zkoumaného prvku.

2.4. Stanovte limit detekce pro Ni v oceli

Pomocí směrnice kalibrační křivky z bodu 2.2 vypočtete limity detekce (LOD) pro Ni.

3. Postup měření

Při spouštění a ovládání přístroje se řiďte manuálem a dodržujte pokyny vyučujícího!

Literatura

- [1] S. Kawata, T. Maruyama, H. Watanabe, I. Takahashi, Inverse-bremsstrahlung electron acceleration, *Physical Review Letters*, 66 (1991) 2072-2075.
- [2] D.A. Cremers, L.J. Radziemski, *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, 2 ed., Wiley, 2013.
- [3] A. Kramida, Y. Ralchenko, J. Reader, and NIST ASD Team, *NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.3)*, [Online]. in, 2015.