



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

DETEKCE FLUORU POMOCÍ SPEKTROMETRIE  
LASEREM BUZENÉHO PLAZMATU

FLUORINE DETECTION BY MEANS OF LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Magdalena Jaworková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. David Prochazka, Ph.D.

BRNO 2017



# ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE PŘEDNÍ STRAN

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE ZADNÍ STRANA

## ABSTRAKT

Tato práce se zabývá spektroskopií buzeného plazmatu LIBS a jejím využitím pro detekci fluoru ve vzorcích. V teoretické části je rozebrána tato metoda a jednotlivé přístupy měření vhodné pro detekci fluoru. V experimentální části je pak porovnána citlivost jednotlivých experimentálních přístupů, jakými jsou použití nárazníkových plynů (He), změna okolního tlaku, využití dvou laserových pulsů (DP-LIBS) či detekce molekulových pásů.

## KLÍČOVÁ SLOVA

Spektroskopie, LIBS, DP-LIBS, molekulové pásy, detekce fluoru, kalibrační křivka, LOD, LOQ.

## ABSTRACT

This work concerns the Laser Induced Break-down Spectroscopy LIBS and its usage in detection of fluorine in specimens. This method and the particular methods of measurements suitable for fluorine detection are analysed in theoretical part. The sensitivity of particular methods such as usage of buffer gases (He), change of ambient pressure, usage of double laser pulse (DP-LIBS) or detection of molecular bands are compared in experimental part.

## KEYWORDS

Spectroscopy, LIBS, DP-LIBS, molecular bands, detection of fluorine, calibration curve, LOD, LOQ.



#### BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

JAWORKOVÁ, M. *Detekce fluoru pomocí spektrometrie laserem buzeného plazmatu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2017. 50 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. David Prochazka, Ph.D..





## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci na téma Detekce fluoru pomocí spektrometrie laserem buzeného plazmatu vypracovala samostatně pod vedením Ing. Davida Procházky, Ph.D. a v bibliografii uvedla všechny zdroje, ze kterých jsem čerpala při psaní práce.

V Brně dne .....

.....

Magdalena Jaworková

## PODĚKOVÁNÍ

V první řadě bych chtěla poděkovat mému vedoucímu Ing. Davidu Procházce, Ph.D. za odborné vedení práce, konzultace, rady a trpělivost během zpracování bakalářské práce. Velké díky patří také rodičům za podporu a možnost studovat.



## Obsah

1. Úvod.....	13
2. Obecně o metodě LIBS .....	15
2.1. Spektrální čáry .....	15
2.2. Plazma .....	15
2.3. Vývoj plazmatu.....	16
2.4. Určení teploty plazmatu.....	17
2.5. Kvalitativní analýza .....	17
2.6. Kvantitativní analýza .....	18
3. LIBS aparatura .....	19
4. Popis modifikací LIBS aparatury a experimentálních podmínek vhodných pro detekci fluoru .....	21
4.1. Změna experimentálních podmínek .....	21
4.1.1. Změna tlaku.....	21
4.1.2. Změna typu atmosféry .....	21
4.2. Modifikace aparatury.....	23
4.2.1. Dvou pulsní LIBS.....	23
5. Molekulové přechody .....	25
6. Mapování .....	26
7. Vzorek.....	27
8. Praktická část .....	29
8.1. Laboratorní sestava.....	29
8.2. Postup měření .....	29
8.3. Výsledky měření.....	33
8.3.1. Jedno pulsní LIBS .....	33

8.3.2.	Dvou pulsní LIBS.....	37
8.3.3.	Kalibrační křivky.....	39
9.	Závěr .....	43
10.	Bibliografie .....	45
11.	Seznam použitých symbolů a zkratk.....	49

## 1. Úvod

Spektroskopie laserem indukovaného plazmatu (LIBS) je analytická metoda založena na principu atomové emisní spektroskopie. Pomocí excitačního zdroje se ionizují atomy nebo ionty a přecházejí do vyššího energiového stavu. Při návratu na nižší energiovou hladinu částice emitují záření o charakteristických vlnových délkách. Intenzita detekovaného záření je úměrná obsahu prvku [1].

Tato metoda vznikla už v 60. letech 20. století, avšak velkého rozvoje se dočkala až v 80. a 90. letech díky rychlému vývoji přístrojové techniky. Využití metody LIBS je možné napříč všemi vědními obory. Hlavní uplatnění nachází především v odvětvích, která kladou nároky na okamžitou znalost složení, zejména pak přímo v místě výroby či výzkumu. Hlavní výhodou metody LIBS je tedy rychlé získání dat a malá destruktivnost [2].

Experimentální podmínky metody LIBS se liší pro různé materiály a aplikace. Hlavními parametry, které ovlivňují detekci prvků, jsou zejména vlnová délka laseru, energie pulsu, zpoždění hradla, typ a tlak prostředí, ve kterém je měření prováděno, a geometrické uspořádání sběrné optiky [3]. Pro mnoho typů vzorků již byla provedena měření studující vhodné experimentální parametry. Detekční limity různých prvků pro různé aplikace můžeme najít v přehledech [4; 5; 6]. Neexistuje tedy žádná optimální konfigurace, která je ideální pro všechny prvky, resp. vzorky [7].

Halogenidy obecně patří mezi prvky, jež je pomocí spektrometrických metod velice náročné detekovat. Důvody jsou u všech halogenidů podobné. V této práci bude náročnost detekce demonstrována na příkladu fluoru. Nejsilnější emisní čára fluoru je ve VUV (vakuum ultra violet) spektrální oblasti (95,5 nm) [8]. Detekční možnosti v této oblasti jsou omezeny absorpcí atmosféry, citlivostí detektoru a absorpcí použitých optických členů. Spektrální čára fluoru leží i ve viditelné oblasti a v oblasti blízké infračervenému záření (500–850 nm) [8]. Detekce ve viditelné oblasti spektra je výhodnější oproti VUV oblasti, ale z důvodu vysoké excitační energie (17,42 eV pro vybranou spektrální čáru na 685,6 nm) [9] se těžko vybudují. Prvky atmosféry mají pro srovnání excitační energii nižší (H (656,7 nm) – 12 eV, O (777,2 nm) – 10,7 eV, N (731,9 nm) – 13,7 eV) [10]. Z tohoto důvodu je nutno pro detekci halogenidů využívat různých modifikací experimentální sestavy LIBS nebo přístupů k vyhodnocování experimentů. Zjištění přítomnosti fluoru je také možné detekcí

molekulových pásů v plazmatu. V praxi se nevyužívá molekulových spekter pouze k detekci prvků v plazmatu, ale také ke stanovení teploty neutrálního plynu či vibrační teploty [11].

Cílem této bakalářské práce je nalezení optimálních experimentálních parametrů pro detekci fluoru za různých experimentálních podmínek. Detekce fluoru ve vzorku bude provedena jak pomocí jedno pulsní LIBS aparatury, tak i dvou pulsní LIBS aparatury. Pro jedno pulsní LIBS aparaturu bude provedena optimalizace pro různé tlaky a různé atmosféry (vzduch a He). Pro každý tlak i atmosféru budou měněny energie laserového pulsu a pro každou z energií bude optimalizován gate delay (zpoždění hradla, dále jen GD) pro maximální intenzitu i pro poměr intenzity signálu k šumu (SNR). Pro jedno pulsní LIBS aparaturu bude optimalizován GD a interpulse delay (zpoždění mezi pulsy, dále jen ID) za konstantního tlaku a energií. Mimo spektrálních čar bude využito také molekulových přechodů. Závěrem této práce tedy použité přístupy zhodnotíme a porovnáme.

## 2. Obecně o metodě LIBS

Zkratka LIBS je akronymem angl. Laser Induced Break-down Spectroscopy, a v překladu znamená laserem indukovaná spektroskopie. LIBS je analytická metoda řadící se do kategorie atomové emisní spektrometrie. Je založena na detekci elektromagnetického záření plazmatu vzniklého ablací vzorku pomocí laserového pulsu. Laserový paprsek je fokusován pomocí čoček na povrch zkoumaného vzorku, jež zahřívá a roztaví. Následuje složitý, komplexní proces, kdy dochází k rozpadu chemických vazeb, následné excitaci elektronů a ionizaci, následkem čehož vzniká zářící mikroplazma. Jednotlivé spektrální čáry, resp. frekvence záření plazmatu, jsou charakteristické pro konkrétní prvky a molekuly, čehož se v LIBS analýze využívá [12].

### 2.1. Spektrální čáry

Spektrální čára je velmi úzká oblast spektra, kde intenzita záření prudce vzrůstá (v případě emisní čáry). Vlnová délka čáry odpovídá kvantovým přechodům mezi dvěma diskrétními energetickými hladinami. Šířka spektrální čáry je ovlivněna pohybem a srážkami částic. Minimální, tzv. přirozená šířka spektrální čáry, závisí na době života vybuzených stavů prostřednictvím Heisenbergovy relace neurčitosti. Toto rozšíření však může být u optických metod zanedbáno [13]. Mechanizmů rozšíření existuje celá řada, na LIBS analýzu má však vliv především rozšíření vlivem Dopplerova a Starkova jevu. Základní rozšíření spektrálních čar vede na Gaussův profil a Lorentzův profil. Gaussův profil vychází z Dopplerova rozšíření, kdy posun spektra je způsoben pohybem emitujících částic vzhledem k detektoru. Velikost Dopplerovského rozšíření závisí na hmotnosti emitujících částic a teplotě. Lorentzův profil vychází ze Starkova rozšíření, kdy dochází ke srážkám částic s elektrony a ionty. Konvolucí těchto dvou profilů dostaneme Voigtův profil spektrální čáry [12].

### 2.2. Plazma

Plazma je ionizovaný plyn složený z nabitých i neutrálních částic, který vykazuje vlastnosti, jakými jsou kolektivní chování a kvazineutralita. Kolektivní chování znamená, že plazma je schopno reagovat na podněty vnějšího pole jako celek a rovněž elektrické či magnetické pole vytvářet. Kvazineutralita plazmatu v makroskopickém měřítku znamená, že se chová jako neutrální médium [14]. Na mikroskopické úrovni však plazma obsahuje volné elektrony a ionty, které se mohou shlukovat a elektricky na sebe působit na vzdálenosti menší, než je Debyeova stínící délka  $\lambda_D$ . Rozměr systému  $L$  musí být řádově menší než tato

délka ( $L < \lambda_D$ ), tak zní první podmínka plazmatu. Druhá podmínka říká, že ionizovaný plyn nesmí být řídký, a tedy v objemu o velikosti Debyeovy sféry musí být počet částic  $N_D$  mnohem větší než jedna ( $N_D \gg 1$ ). Třetí podmínkou je dlouhý charakteristický čas děje  $\tau$ , který je mnohem větší než převrácená hodnota elektronové plazmové frekvence ( $\tau \gg \omega^{-1}$ ). Pokud jsou všechny tři podmínky splněny, je ionizovaný plyn považován za plazma [15].

### 2.3. Vývoj plazmatu

Jednotlivé procesy probíhající v plazmatu jsou ovlivňovány plošnou hustotou zářivého výkonu laserového paprsku (řádově  $\text{GW}/\text{cm}^2$ ) a tepelnými vlastnostmi zkoumané látky. Minimální plošná hustota zářivého toku  $I_{\min}$  [ $\text{W}/\text{m}^2$ ], aby došlo k odpaření vzorku, je dána vztahem (1) převzatým z [12]:

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

kde  $\rho$  je hustota odpařeného materiálu [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ],  $L_v$  je skupenské teplo varu [J],  $\kappa$  je koeficient termomodifuze [ $\text{m}^2/\text{s}\cdot\text{kg}^2$ ] a  $\Delta t$  je délka laserového pulsu [s]. Energie pulsu je zaměřena na malou plošku materiálu, kde dochází k absorpci fotonů vzorkem a následnému zahřívání látky. V závislosti na energii laseru může být zkoumaný materiál zahřátý až na teploty okolo  $10^3$ – $10^4$  K [14]. Z důvodu velké plošné hustoty zářivého výkonu dochází k explozivnímu zahřívání látky na vysoké teploty. Následně dochází k uvolňování částic z povrchu hmoty ve formě aerosolu a par, které dále pohlcují energii laseru. Z povrchu vzorku se odštěpí atomy, ionty, molekuly a jejich fragmenty. Všechny tyto procesy jsou doprovázeny rázovou vlnou, která se projevuje hlasitým prasknutím. Dochází k rychlé expanzi plazmy (řádově  $\text{km}/\text{s}$ ) a postupnému zahřívání na vysoké teploty, což je způsobeno inverzním brzdícím zářením [16]. Následkem tohoto procesu dojde k poklesu elektronové hustoty až pod kritickou mez  $n_c$  danou vztahem (2) převzatým z [12]:

$$n_c \sim \left( \frac{10^{21}}{\lambda^2} \right) / \text{cm}^3, \quad (2)$$

kde  $\lambda$  je vlnová délka v  $\mu\text{m}$ . Poté laserový paprsek opět dopadá na vzorek a odpaří se další materiál a toto se opakuje po dobu trvání pulsu. Teplota, při které dochází k ablaci, značně převyšuje skupenská tepla varu materiálů obsažených ve vzorku, a proto můžeme předpokládat, že všechny prvky jsou zastoupeny v plazmatu ve stejném poměru jako ve zkoumaném vzorku [12]. Plazma má krátkou dobu života, protože k vytvoření a udržení kvazineutrálního skupenství je potřeba přísunu energie vyvolávající ionizaci [16]. Na konci laserového pulsu tedy dochází k chladnutí plazmatu. Po skončení laserového pulsu dochází



ještě několik dalších ns k rozvoji plazmatu a v této době nabývá plazma i maximálních teplot. V tomto stádiu je emitováno záření rekombinujících iontů a spojité spektrum brzdného záření. V průběhu chladnutí se objevují atomová emisní spektra, která jsou zpočátku zastíněna brzdným zářením. O několik mikrosekund později se objevují rovněž molekulové pásy.

#### 2.4. Určení teploty plazmatu

K dobrému popisu plazmatu je důležité, aby plazma bylo opticky „tenké“, navíc, pokud chceme plazma popisovat pouze pomocí teploty, je nutné, aby byla splněna podmínka tzv. lokální termodynamické rovnováhy (LTE). Teplota plazmatu je poté určena nejčastěji metodou Boltzmannova grafu, kdy je nutné znát intenzitu alespoň dvou spektrálních čar totožného prvku a jejich energie excitovaného stavu [12]. Intenzita spektrální čáry je dána rovnicí (3) převzaté z [12]:

$$I = \frac{h\nu g A N}{4\pi} = \left( \frac{hc N_0 g A}{4\pi \lambda Z(T)} \right) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (3)$$

kde  $I$  je energie vyzářena za jednotku času do jednotkového prostorového úhlu [W/sr],  $h$  je Planckova konstanta [eV·s],  $\nu$  je frekvence spektrální čáry [ $s^{-1}$ ],  $A$  je pravděpodobnost přechodu [ $s^{-1}$ ],  $g$  je statistická váha odpovídající hladiny [-],  $Z$  je partiční funkce závislá na teplotě,  $N_0$  je celková hustota populace emitujících částic [ $cm^{-3}$ ],  $N$  je hustota částic na odpovídající hladině [ $cm^{-3}$ ],  $E$  je energie dané hladiny [eV],  $k$  je Boltzmannova konstanta [eV/K] a  $T$  je termodynamická teplota systému [K]. Pro odstranění exponentu v rovnici (3) zlogaritmujeme a poté vyneseme do souřadného systému intenzitu a další parametry v závislosti na energii horní hladiny vybrané čáry. Směrnice přímky proložené vzniklými body pak dává teplotu [17].

#### 2.5. Kvalitativní analýza

Záření plazmatu je zachycováno sběrnou optikou a pomocí optických kabelů vedeno do spektrometru. Zde dojde k rozložení zachycených záření na disperzní mřížce a zachycení na detektor, např. CCD čip [18]. Na základě znalosti zaznamenaných spekter je možno vzorek kvalitativně prozkoumat. Emisní spektra obsahují informace o složení vzorku. Poloha, resp. vlnová délka jednotlivých spektrálních čar je pro každý prvek charakteristická a jejich identifikace probíhá na základě porovnání vlnových délek spektrálních čar ve zkoumaném spektru se spektrálními čarami zapsanými v databázi, jakou je např. NIST (Národní institut pro standardy a technologie Spojených států amerických) [10]. Analýzu je možno provádět na vzorcích ve všech skupenstvích [19; 12].

## 2.6. Kvantitativní analýza

Kvantitativní analýza zkoumá koncentraci vybraného prvku ve vzorku. Vzhledem k principu metody LIBS je však nejprve nutno před měřením provést kalibraci, tedy zjistit závislost intenzity spektrální čáry na koncentraci prvku ve vzorku. K získání kalibračních křivek je potřeba několik vzorků o různé koncentraci zvoleného prvku. Tyto vzorky však musí mít stejnou matici se zkoumaným vzorkem. Vzniklé body proložíme vhodnou funkcí, nejčastěji přímkou. Nalezením této funkce můžeme ve zkoumaném vzorku stanovit koncentraci vybraného prvku [12]. Přesnost této analýzy je však spojena s mnoha problémy vyplývajícími z komplexních procesů, které se podílejí na tvorbě plazmatu indukovaného laserem (např. ablace, excitace či iontové rekombinace). Problémy vyplývají také z předpokladu lokální termodynamické rovnováhy, samoabsorpce, matričního jevu aj. Tyto problémy lze minimalizovat správným výběrem experimentálních podmínek a výběrem vhodných referenčních vzorků pro sestavení kalibrační křivky [20].

Limit detekce (LOD) je možné vypočítat ze znalosti směrnice kalibrační křivky takto:

$$LOD = \frac{N\sigma}{k}, \quad (4)$$

kde  $k$  je směrnice kalibrační křivky a  $\sigma$  je směrodatná odchylka pozadí blanku v blízkém okolí vybrané spektrální čáry. Pro limit detekce je nejčastěji voleno  $N = 3$  [21; 22]. Limit kvantifikace (LOQ) je možné vypočítat podobně jako LOD:

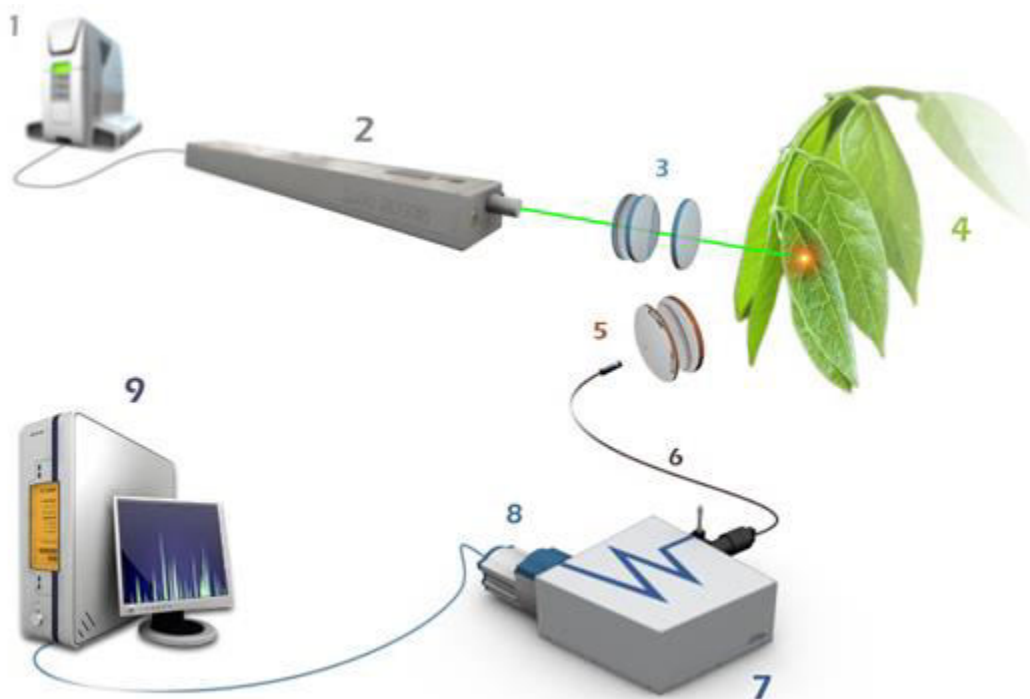
$$LOQ = \frac{N\sigma}{k}, \quad (5)$$

odlišností je jen volené  $N$ , nejčastěji pak  $N = 10$  [21; 22].

### 3. LIBS aparatura

Základní aparatura obsahuje laser, spektrometr a detektor. K ionizaci materiálu a vzniku plazmy lze použít pevnolátkové, plynové či excimerové pulsní lasery s různou vlnovou délkou a různou dobou trvání pulsu záření. Nejčastěji se však využívá pevnolátkových laserů (typ Nd:YAG, kdy aktivním materiálem je izotropní krystal Yttrium Aluminium Granát dopovaný ionty neodymu  $\text{Nd}^{3+}$ ) s délkou pulsu řádově v jednotkách nanosekund. Základní vlnová délka tohoto typu laseru je 1064 nm, ale používány jsou také kratší vlnové délky 532 nm, 355 nm a 266 nm [23].

Elektromagnetické záření vzniklého plazmatu je zachycováno sběrnou optickou soustavou a přeneseno do spektrometru, kde dochází k rozdělení jednotlivých vlnových délek. Rozlišení spektrometru je dáno hustotou vrypů mřížky a rozlišením detektoru. Jednotlivé vlnové délky jsou zaznamenány pomocí detektoru (např. CCD čipu) a tato data jsou zdigitalizována a následně jsou zpracována a zobrazena pomocí počítače. Typické uspořádání aparatury LIBS znázorňuje *Obrázek 1*.



*Obrázek 1 – Základní schéma aparatury LIBS [19]:*

*1 – zdroj laseru, 2 – Nd:YAG laser, 3 – fokusační optika, 4 – vzorek, 5 – sběrná optika,  
6 – optický kabel, 7 – spektroskop, 8 – ICCD kamera, 9 – PC.*



## **4. Popis modifikací LIBS aparatury a experimentálních podmínek vhodných pro detekci fluoru**

Pomocí základní jedno pulsní LIBS aparatury v atmosféře (dále SP-LIBS, viz *Obrázek 1*) jsou halogenidy obecně špatně detekovatelné. Podrobnější důvody byly zmíněny již v úvodu této práce. Ke zlepšení detekce je tedy nutno modifikovat aparaturu či experimentální podmínky.

### **4.1. Změna experimentálních podmínek**

Vývoj plazmatu je ovlivňován mimo jiné i chemickým složením, propustností a tlakem atmosféry, ve kterém se zkoumaná látka nachází. Změnou tlaku a plynu okolní atmosféry dochází ke změně intenzity signálu spektrální čáry fluoru a molekulového pásu  $\text{CaF}_2$ .

#### **4.1.1. Změna tlaku**

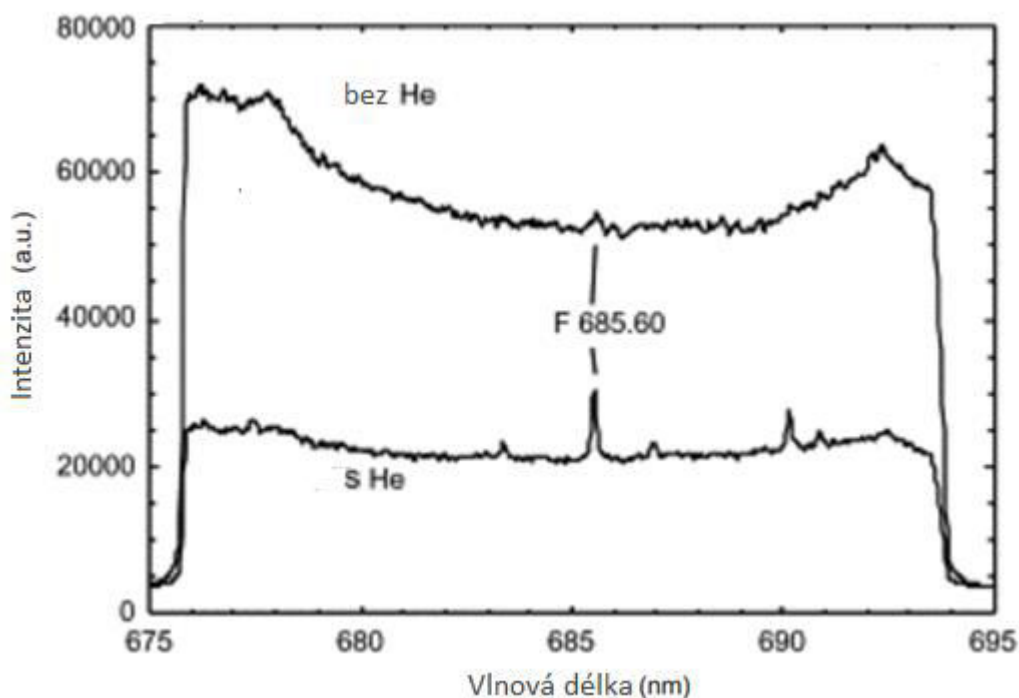
Použitím nízkého tlaku dochází k rychlejšímu rozpínání plazmatu, což má za následek snížení elektronové teploty a hustoty intenzity emitovaného záření. Plazma vzniklé za nízkého tlaku má rovněž nižší úroveň emitovaného pozadí, což způsobuje větší odstup signálu od šumu. U tlaků vyšších, než je tlak atmosférický dochází k opačným efektům [14].

#### **4.1.2. Změna typu atmosféry**

K snížení detekčních limitů prvků, které jsou špatně detekovatelné pomocí emisních spektrálních čar ve vzduchu, je možné zvolit jinou atmosféru. Obecně je vhodné použít inertní plyny, protože potřebují vyšší energii pulsu ke své ionizaci [24]. Volba atmosféry však závisí i na detekovaném prvku. V případě halogenidů je dobrou volbou helium [3; 25].

Důvodem zlepšení citlivosti s použitím atmosféry helia je jeho vyšší ionizační energie (24,6 eV) [25] oproti vzduchu obsahujícímu molekuly dusíku a kyslíku. Helium navíc produkuje menší hustotu elektronů a tím dochází i ke slabší emisi pozadí. Přítomnost helia vede také k lepšímu odpařování materiálu, díky menšímu stínicímu efektu. Tímto dochází k zvětšení populace fluoru v excitovaných stavech a atmosféra helia tak přispívá k detekci emisních čar. Změna prostředí plazmatu tedy přináší značné zlepšení výkonu analýzy LIBS, zejména její citlivosti, linearitu, preciznosti, a snížení šumu pozadí [3; 25].

Detekce fluoru v atmosféře helia se hojně využívá pro analýzu vzorků z farmaceutického průmyslu. St – Onge a kol. a Assimelis a kol. dosáhli použitím atmosféry helia namísto vzduchu výrazného zlepšení detekce fluoru a chloru, jež byly přítomny v tabletách pouze ve stopovém množství [3; 25]. Na obrázku níže je ukázán rozdíl detekce fluoru použitím plynu helia a vzduchu u emisní čáry 685,6 nm (Obrázek 2). Při koncentraci fluoru 0,264 % v tabletě je téměř nemožné jej detekovat v běžné atmosféře. S použitím proudění plynu helia začíná tato emisní čára vystupovat a také několik dalších čar fluoru je možno detekovat. St – Onge a kol. použili k zvýšení limitu i kolineární uspořádání DP–LIBS v kombinaci se změnou atmosféry [3]. K podobným výsledkům došli i Asimellis a kol., jež se zabývali detekcí fluoru v komerčně prodávaném léku Apoflux. Rozdílným faktorem těchto dvou skupin byla rozdílná vlnová délka použitého excitačního laseru a jeho energie [25].



Obrázek 2 – Porovnání obdrženého spektra v atmosféře vzduchu a s použitím proudění plynu helia na vzorek ( $[F] = 0,264\%$ ) [3].

## 4.2. Modifikace aparatury

Existuje celá řada modifikací LIBS aparatury, které mohou zlepšit detekovaný signál. V případě detekce fluoru se jeví jako vhodné použití dvou laserových pulsů (DP-LIBS) pro zvýšení intenzity signálu.

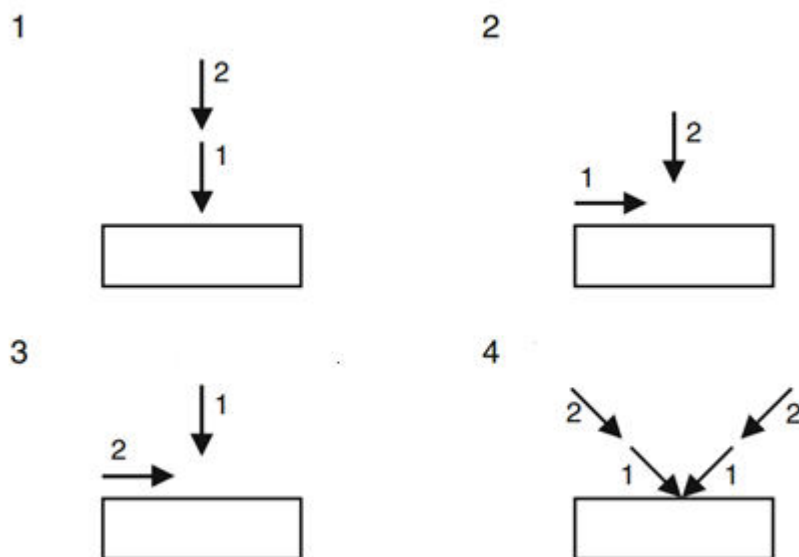
### 4.2.1. Dvou pulsni LIBS

Dvou pulsni LIBS metoda nebo také DP-LIBS je, jak už název napovídá, založena na vyslání dvou po sobě následujících pulsů na stejné místo vzorku. Důvodem použití dvojitého impulsu je zvýšení citlivosti LIBS analýzy. Nejčastěji používaným přístupem je vybuzení plazmatu prvním pulsem a v době jeho chladnutí vyslání druhého pulsu, který toto plazma reexcituje. Tímto docílíme lepšího navázání energie do plazmatu, což vede k efektivnější produkci analyzovaných atomů v excitovaném stavu [26].

Existuje několik metod, jak generovat dva pulsy. Puls může vycházet z jednoho a téhož laseru obsahující tzv. Q-spínání pro generaci dvou pulsů v rámci jednoho výboje a laserové pulsy jsou tedy kolineární. Kolineární postavení je limitováno časovým rozmezím  $\Delta t$  tedy vzájemným zpožděním mezi dvěma pulsy ( $0,5 \mu\text{s} < \Delta t < 180 \mu\text{s}$ ) [6]. Druhým způsobem je použití dvou pulsních laserů. Tento způsob klade vysoké nároky na přesnost prostorového nastavení laserů, ale na druhou stranu nabízí velkou flexibilitu, co se týče sekvence pulsů, jejich vlnové délky, energií pulsů či doby trvání pulsů.

*Obrázek 3* schematicky znázorňuje různé konfigurace pro dvou pulsni LIBS aparaturu. Šipky znázorňují směr šíření laserových pulsů a čísla časovou posloupnost jednotlivých pulsů. V případě kolineárního postavení mají oba impulsy stejnou osu šíření a jsou orientovány kolmo k povrchu (*Obrázek 3.1*). V případě ortogonálního uspořádání jsou vůči sobě lasery nastaveny kolmo. Existují dva způsoby využití tohoto postavení. První je tzv. ortogonální preablační uspořádání (*Obrázek 3.2*), kdy první laser vysílá laserový puls rovnoběžný s povrchem vzorku a vytváří plazma těsně nad povrchem vzorku v okolní atmosféře. Druhý puls směřuje kolmo na vzorek. Měření tímto způsobem připomíná měření ve vakuu, kdy plazma vzniklé druhým impulsem není okolní atmosférou příliš ovlivňováno, jelikož bylo před tímto pulsem ionizováno. Druhým případem je tzv. ortogonální postavení s následným znovu ohřátím plazmatu pomocí pulsu jdoucího rovnoběžně se vzorkem (*Obrázek 3.3*). Toto postavení způsobuje reexcitaci ablatovaného materiálu a zlepšení emise způsobené znovu ohřátím plazmatu. Použitím této geometrie vzniká menší kráter oproti postavení 3.2

(viz *Obrázek 3.2*). Zkřížené uspořádání paprsků je dáno dvěma paprsky rozdělenými na dva pulsy jdoucí symetricky pod stejným úhlem dopadu  $45^\circ$  (viz *Obrázek 3.4*) [6; 27]. Úhel dopadu může být modifikován v závislosti na vzorku a parametrech, které potřebujeme měřit. Existují i další mnohé modifikace geometrického uspořádání, které jsou však kombinací či nějakou alternativou již zmíněných.



*Obrázek 3 – Dvou pulsní uspořádání LIBS aparatury [6]*

*(čísla znázorňují časovou souslednost paprsků a šípky směr šíření laserových pulsů).*

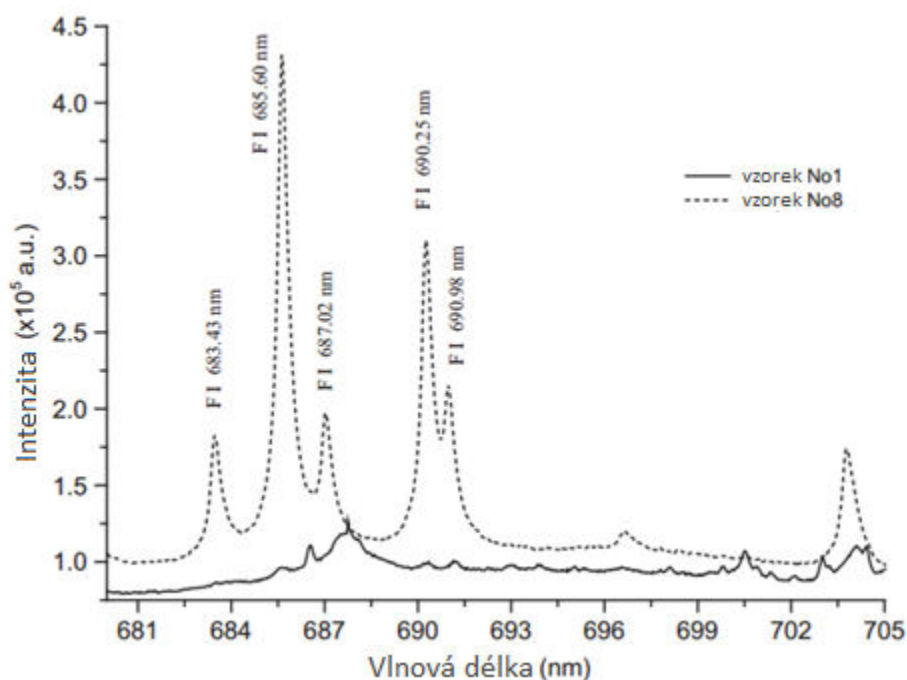
Použitím dvou pulsního sestavení LIBS aparatury namísto jedno pulsního sestavení dochází k výraznému zlepšení mnoha parametrů pro detekci látek. Existuje mnoho studií, které ukazují, že použitím DP-LIBS dochází k výraznému zlepšení intenzity emisních čárových spekter a tím zlepšuje analytické možnosti LIBS metody. Použití techniky dvojího pulsu poskytuje efektivnější možnosti doručení energie do plazmy a na povrch vzorku. Nejjednodušším uspořádáním je kolineární uspořádání impulsů, avšak nejlepších výsledků zlepšení emisních spekter bylo dosaženo použitím preablačního ortogonálního uspořádání [6]. Důvodem je velká variabilita tohoto uspořádání použitím např. různých vlnových délek laserů, různých dob trvání pulsů, použití různých energií či časového zpoždění pulsů. Užitím DP-LIBS uspořádání dochází ke zlepšení i jiných charakteristik jako jsou čas rozpadu, velikost kráteru, hustota iontů, atd. Výsledná zlepšení závisí na detekovaném materiálu, na charakteristikách použitého laseru či atmosféře, ve které vzorek měříme [26].



## 5. Molekulové přechody

Základním principem molekulární spektrometrie je detekce emise z malých molekulových fragmentů pocházejících z indukovaného plazmatu. Tyto fragmenty vznikají z původní molekuly, která vytváří následující. Je známo, že vznik fragmentů v molekule závisí na chemickém slučování a přítomnosti různých funkčních skupin. K specifické povaze molekulových spekter přispívá základní molekulární struktura látky, vazby, konformace a izomerní struktury ve zkoumaném vzorku. Molekulární LIBS analýza obsahuje nejen molekulová spektra, ale rovněž i atomová a iontová emisní spektra, která se v průběhu chladnutí plazmy infiltrují rekombinačními procesy. V době, kdy plazma ochladne natolik, že už atomová a iontová spektra nestíní měření těch molekulových, můžeme pozorovat molekulové pásy typické pro určitou látku sloužící k její detekci [9; 28].

Detekce molekulových přechodů se využívá zejména při stopových koncentracích zkoumaného prvku ve vzorku, kdy atomové spektrální čáry mají intenzity pod limity detekce. Příkladem může být detekce fluoru ve fluoridu vápenatém (viz *Obrázek 4*) [9]. Je patrné, že obdržené spektrum vzorku No1 ( $[CaF_2] = 2,28\%$ ) má velmi nízkou intenzitu emisních čáry fluoru 685,6 nm, která je částečně ovlivněna šířkou emise okolo 687,5 nm. Pro vyšší koncentraci fluoru ( $[CaF_2] = 97,6\%$ ) jsou tato spektra jasně viditelná a rozeznatelná. Tyto výsledky jasně ukazují, že využití emisní čáry 685,6 nm je vhodné pro detekci fluoru, avšak ne při nízkých koncentracích. Alternativou k detekci stopového množství fluoru ve fluoridu vápenatém ve vzduchové atmosféře pomocí emisní čáry 685,6 nm je detekce molekulových pásů  $CaF_2$  v oblasti okolo 535 nm a 600 nm. Využití  $CaF_2$  molekulových pásů může potenciálně vést ke zlepšení detekce fluoru ve vzorcích s obsahem vápníku [9].



Obrázek 4 – LIBS emisní spektra v rozmezí od 680 nm do 705 nm obdržena pro vzorek No1 ( $[CaF_2] = 2,28\%$ ) a No8 ( $[CaF_2] = 97,6\%$ ) [9].

## 6. Mapování

Základním postupem chemického mapování pomocí metody LIBS je k prostorovým souřadnicím zkoumaného vzorku přiřadit spektrální data. Z těchto dat jsme schopni dále generovat tzv. chemické mapy, které ukazují rozložení vybraného prvku nacházejícího se ve zkoumaném materiálu na povrchu či v objemu v případě 3D map. Prostorové a hloubkové rozlišení je dáno průměrem a hloubkou krátera vytvořeného laserovým pulsem [11].

## 7. Vzorek

Pro zjištění optimálních podmínek detekce fluoru na aparatuře LIBS byly použity peletky, které byly složeny z celulózy a fluoridu vápenatého v poměru 1:1 (vzorek T8), což znamená, že hmotnostní procento fluoru ve vzorku je zhruba 23,95 %. Zdrojem fluoridu vápenatého ( $\text{CaF}_2$ ) je kazivec neboli fluorit. Tento nerost se využívá zejména pro výrobu kyseliny fluorovodíkové, která je hojně využívána v chemii. Fluorid vápenatý je také součástí zubních výplní [29]. Fluorit se rovněž využívá k výrobě fluoridu hlinitého, železa a odlévání oceli, brusných látek či výrobě vysoce kvalitních optických elementů. Rovněž měření čistoty minerálu při zpracování této rudy je klíčové v důlním průmyslu. Také i z tohoto důvodu jsou velmi žádané rychlé analytické metody pro vyhodnocení složení fluoritu. Hlavní analytické metody zjišťování složení fluoritové rudy jsou založeny na doporučeních daných ISO normami. Některé z těchto metod zahrnují použití elektrody citlivé na fluoridový ion či spektrometrická měření založená na absorbanci. Tento druh analýzy trvá několik hodin a vyžaduje použití reakčních složek k rozpuštění fluoritu [9]. Z výše uvedených důvodů se jeví metoda LIBS jako velice slibná pro použití detekce fluoru např. v kazivci.

K vytvoření kalibračních křivek pro vybrané podmínky byly použity vzorky K4 – K8. Tyto vzorky jsou složeny z  $\text{CaF}_2$ , celulózy a  $\text{CaCO}_3$  v poměru  $x:1:1$ , kdy  $x$  značí různý poměr  $\text{CaF}_2$ , a tedy různé hmotnostní procento fluoru ve vzorku. Souhrn použitých vzorků, jejich složení a hmotnostní procento fluoru je uveden v následující tabulce (Tabulka 1):

Tabulka 1 – Souhrn vzorků použitých při měření

označení vzorku	hmotnostní procento fluoru	poměr látek
T8	23,95 %	$\text{CaF}_2$ : celulóza (1:1)
K4	1,97 %	$\text{CaF}_2$ : $\text{CaCO}_3$ : celulóza (0,08:1:1)
K5	2,44 %	$\text{CaF}_2$ : $\text{CaCO}_3$ : celulóza (0,1:1:1)
K6	4,66 %	$\text{CaF}_2$ : $\text{CaCO}_3$ : celulóza (0,2:1:1)
K7	6,69 %	$\text{CaF}_2$ : $\text{CaCO}_3$ : celulóza (0,3:1:1)
K8	8,55 %	$\text{CaF}_2$ : $\text{CaCO}_3$ : celulóza (0,4:1:1)



## 8. Praktická část

V praktické části jsem zkoumala vzorky popsané v předchozí tabulce (viz Tabulka 1). Vzorek T8 byl použit pro zjištění vhodných parametrů LIBS aparatury pro detekci fluoru. Nejprve byl měněn tlak a typ atmosféry zároveň s energií a GD. V druhé části měření bylo použito dvou pulsní aparatury LIBS k detekci fluoru. V poslední části bylo proměřeno 5 vzorků se stejnou matricí, avšak s odlišnou koncentrací fluoru (viz Tabulka 1). Na základě těchto měření byly sestaveny kalibrační křivky a stanoveny limity detekce.

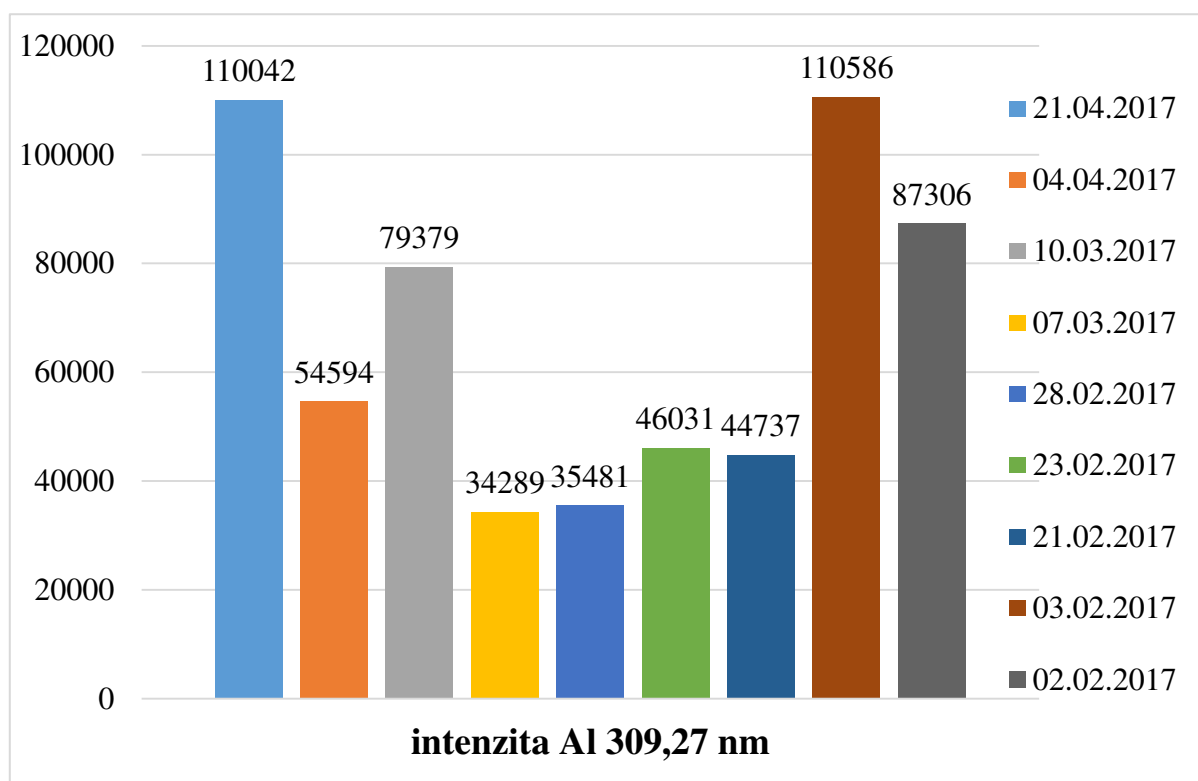
### 8.1. Laboratorní sestava

Pro měření byl použit přístroj Sci-Trace (Atom Trace, CZ), který se skládá ze skříně na přístroje a interakční komory, která je uchycena na optické lavici na horní desce skříně. Jako zdroj laserového záření byl použit laser Quantel CFR-400 b (Quantel, FR) s frekvencí 20 Hz na vlnové délce 532 nm, s délkou pulsu 10 ns a průměrem svazku 8 mm. Laserový paprsek je zaveden do interakční komory sérií zrcadel a fokusován na vzorek soustavou 3 čoček (Sill Optics, DE) o ohniskové vzdálenosti 30 mm. Záření plazmatu je zachyceno kolimátorem (kombinace čoček 100 mm CaF<sub>2</sub> a 75 mm UVFS; Thorlabs, US). Záření plazmatu bylo zaznamenáno kamerou Falcon blue (Raptor, IE). Synchronizace laseru je zabezpečena pulsním generátorem 9200 Sapphire (Quantum Composers, US). Celý systém je plně automatizovaný a ovládaný originálním softwarem. Bližší informace o přístroji můžeme najít na stránkách skupiny LIBS na FSI VUT v Brně [19].

### 8.2. Postup měření

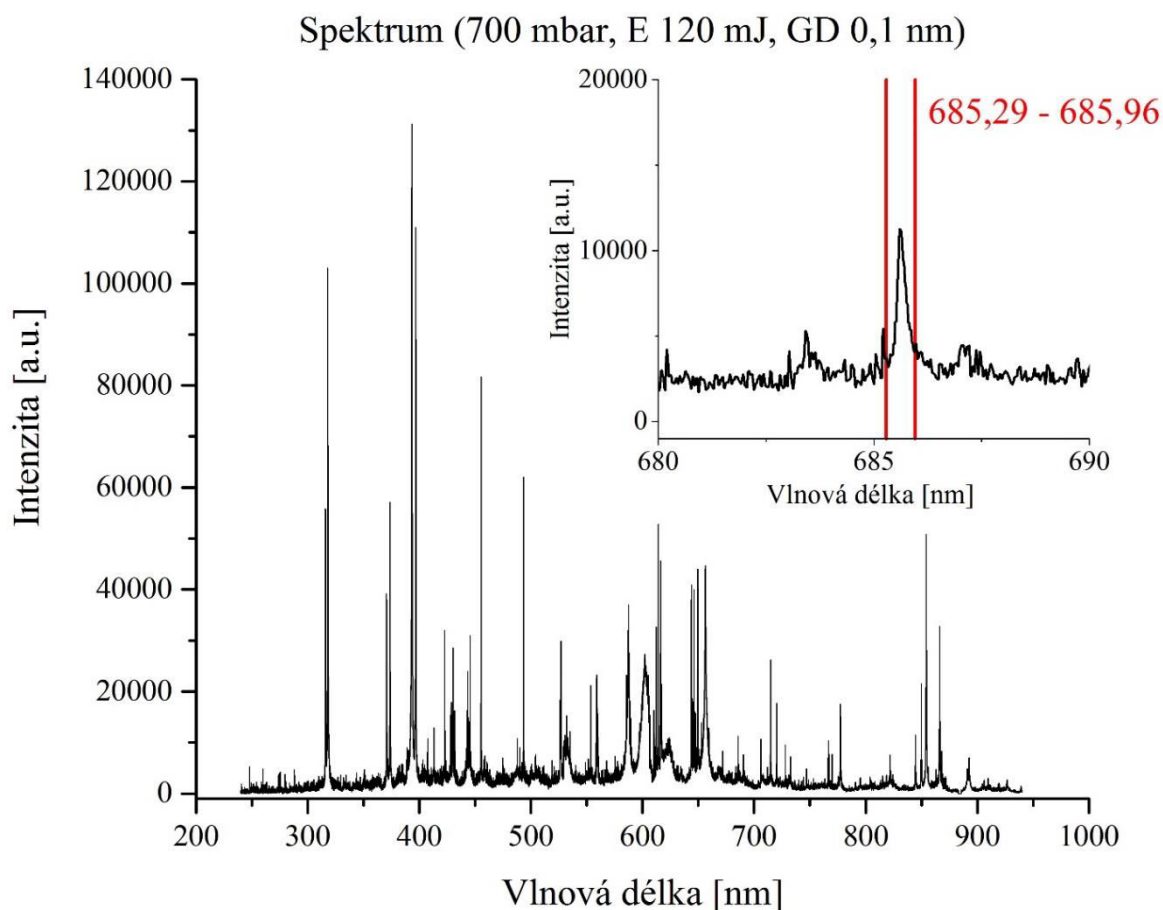
Před každým měřením bylo provedeno referenční měření na vzorku s certifikovaným složením BAM311 (AlCuMg<sub>2</sub>). Tato měření měla zajistit dlouhodobou stabilitu měření a případně odstranit externí vlivy jako je změna polohy sběrné optiky, degradace optického kabelu nebo snížení intenzity laserového pulsu atp. Při zpracování dat byla vybrána čára Al I 309,27 nm. Použitá energie laserového pulsu byla 100 mJ a GD 2 μs. Čára a parametry měření byly vybrány tak, aby spektrální čára nebyla rezonanční, samoabsorbovaná a saturovaná. Intenzity záření vybrané spektrální čáry a molekulového přechodu (molekulový pás okolo 530 nm – MP a atomová čára fluoru F I 685,6 nm) byly normovány k intenzitě záření této hliníkové čáry. V následujícím grafu (viz Graf 1) jsou uvedeny jednotlivé dny měření a k nim příslušná intenzita čáry Al I 309,27 nm.

Graf 1 – Znázornění intenzity záření Al I 309,27 nm pro jednotlivé dny měření



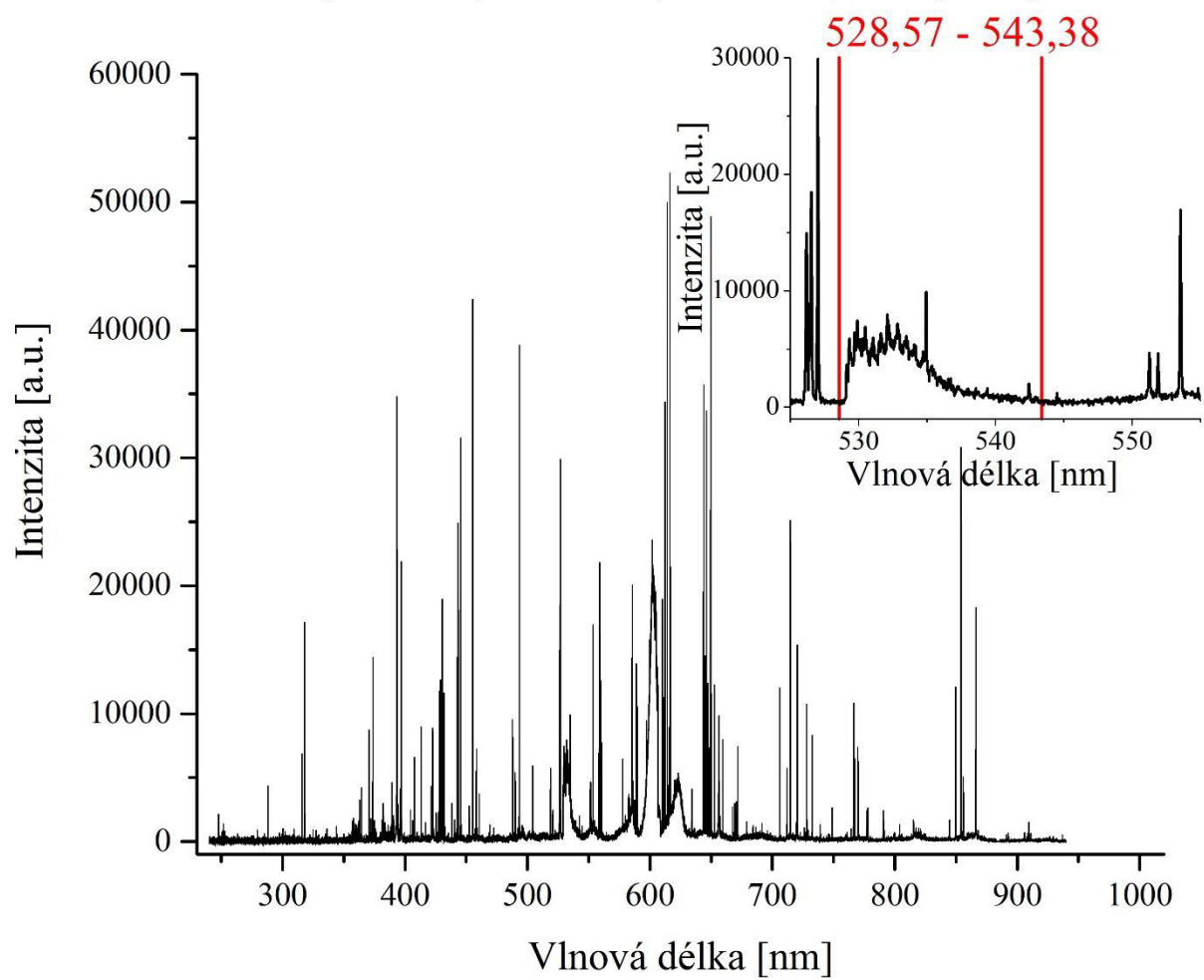
Samotné měření bylo hlavně zaměřeno na jedno pulsní LIBS aparaturu. Byl optimalizován tlak jak pro atmosféru vzduchu, tak i pro atmosféru helia. Pro každou atmosféru i tlak bylo měřeno 6 energií laserového pulsu (30 – 120 mJ/puls) a pro každou z energií pulsu byl optimalizován GD. Pro statistický význam bylo každé nastavení naměřeno 25x. Také bylo provedeno měření na dvou pulsní LIBS aparatuře. Kdy za atmosférického tlaku a energií ( $E_1 = 30$  mJ a  $E_2 = 80$  mJ) byl měněn GD a ID. Každé nastavení bylo rovněž naměřeno 25x. Energie laserů v DP – LIBS aparatuře byly vybrány s ohledem na literaturu [26].

Zaznamenaná spektra záření byla zpracována v programu AtomAnalyzer. V každém spektru byly vybrány dvě oblasti zájmu. První oblast je molekulový pás okolo 535 nm (MP) a druhou oblastí je nejintenzivnější čára fluoru ve viditelné oblasti (F I 685,6 nm). Přesně vyznačené oblasti použité v programu AtomAnalyzer jsou zobrazeny mezi dvěma červenými čárami spolu s rozsahem vlnových délek v detailu na níže uvedených obrázcích (Obrázek 5, Obrázek 6). Existuje molekulový pás  $\text{CaF}_2$  i v oblasti 590 – 610 nm, zde ale dochází k interferenci signálu s dalšími prvky (jako např. O I 595,86 nm, N I 599,94 nm, Ar I 596,45 nm, C I 606, 21 nm, atd.) [10]. Výstupem zpracování dat v tomto programu jsou data obsahující intenzity záření pro jednotlivé energie a GD a k nim příslušné směrodatné odchylky, se kterými je možno následně pracovat. Pro grafické znázornění dat byl použit program Origin.



Obrázek 5 – Ukázka spektra s detailem na F I 685,6 nm a vyznačenou oblastí použitou v AtomAnalyzeru.

Spektrum (1000 mbar, E 120 mJ, GD 1,5 nm)



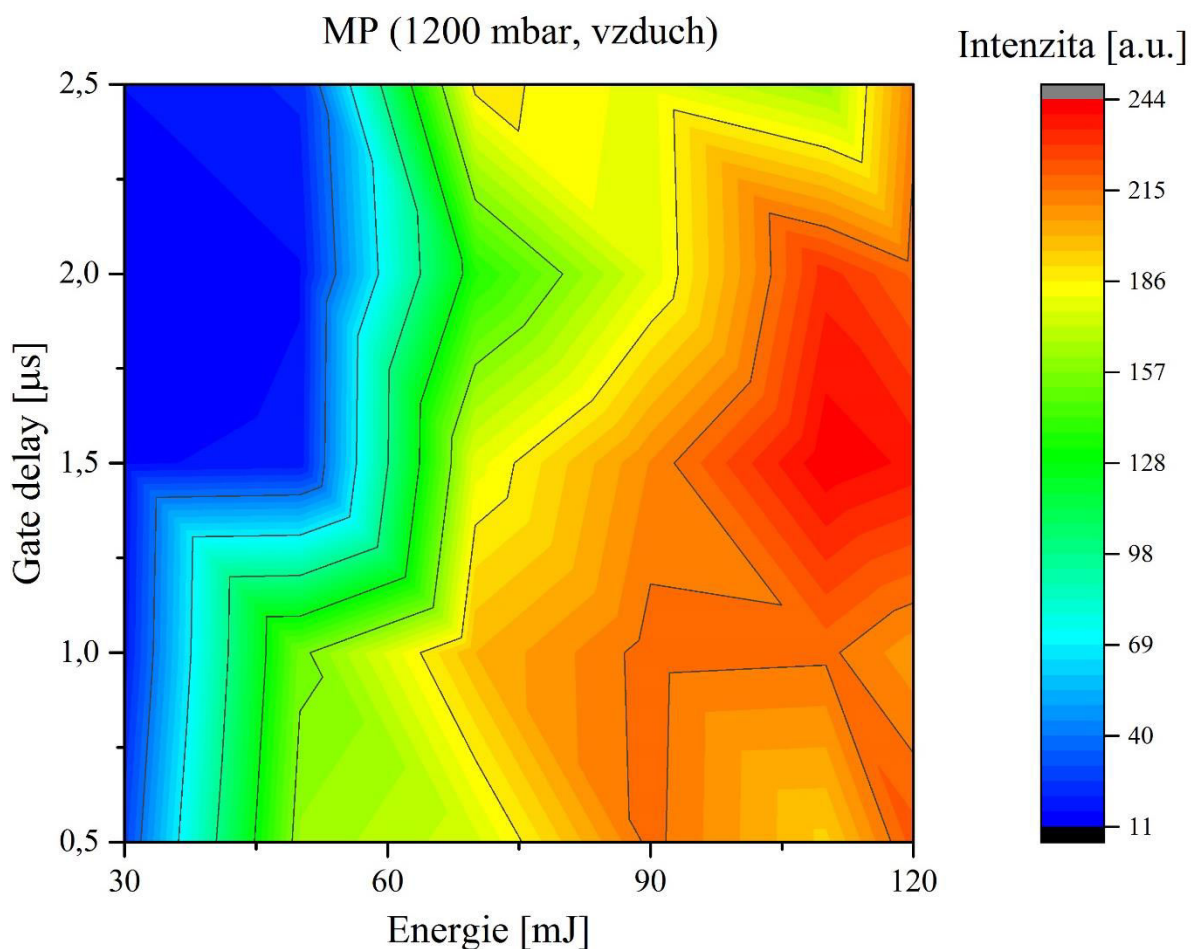
Obrázek 6 – Ukázka spektra s detailem na MP a vyznačenou oblastí použitou v AtomAnalyzeru.



## 8.3. Výsledky měření

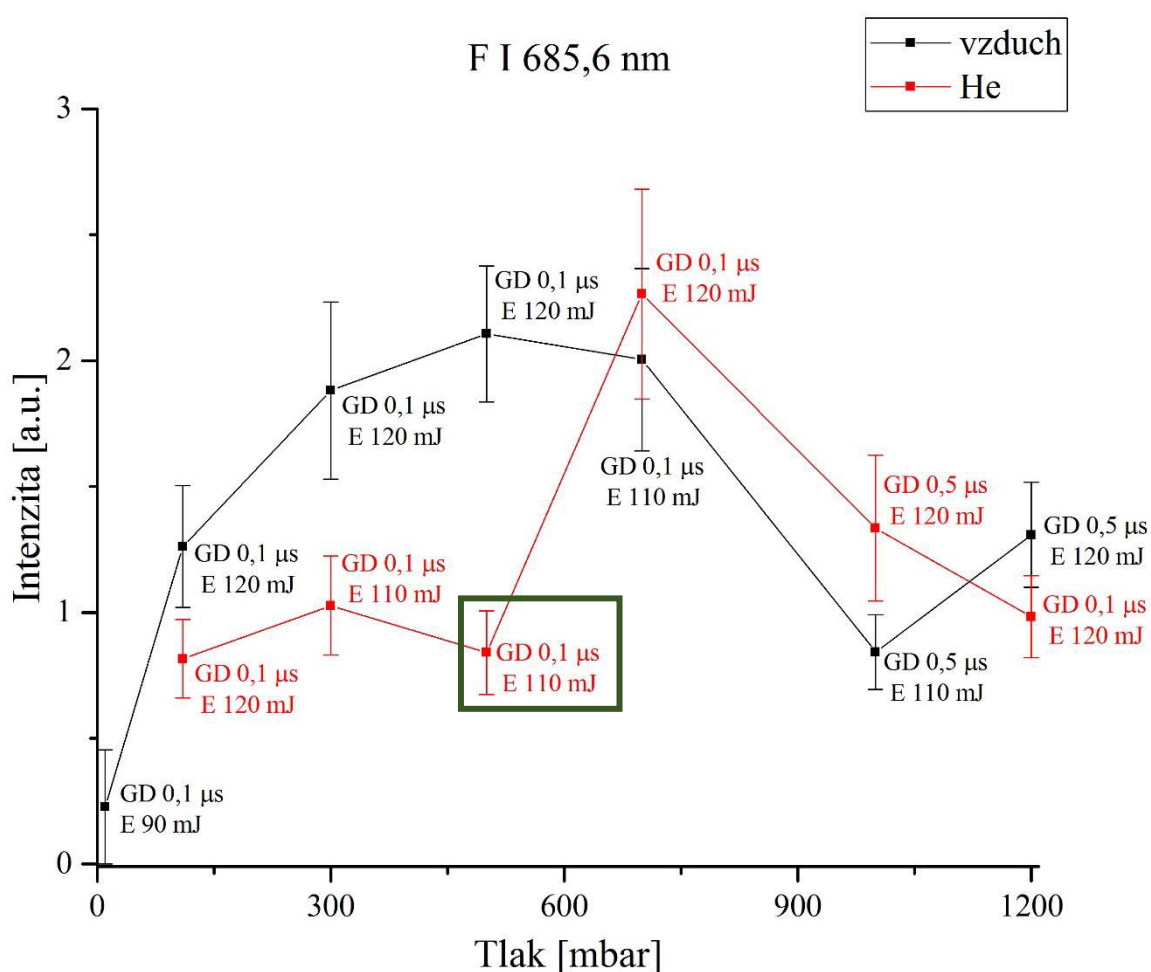
### 8.3.1. Jedno pulsní LIBS

Měření bylo prováděno pro různé tlaky a ve dvou různých prostředích (vzduch, He). Byly použity tlaky 10 mbar, 110 mbar, 300 mbar, 700 mbar, 1000 mbar a 1200 mbar. Při použití helia bylo vynecháno měření v tlaku 10 mbar. Důvodem je nízká intenzita detekce fluoru pro nízké tlaky, čehož si můžeme všimnout na obrázku znázorňující maxima intenzit v prostředí helia (*Obrázek 8* a *Obrázek 9*). Zároveň byla měněna energie laseru a GD. Graf znázorňující intenzitu záření MP pro různé nastavení energie a GD v atmosféře vzduchu a přetlaku (1200 mbar) můžeme vidět na *Obrázku 7*. Z těchto grafů pro jednotlivé nastavení typu atmosféry a tlaku byly vybrány maxima jak pro MP, tak i pro F I 685,6 nm. Body znázorňující maximální intenzitu pro dané nastavení pak můžeme vidět na obrázcích níže (*Obrázek 8*, *Obrázek 9*, *Obrázek 10* a *Obrázek 11*).



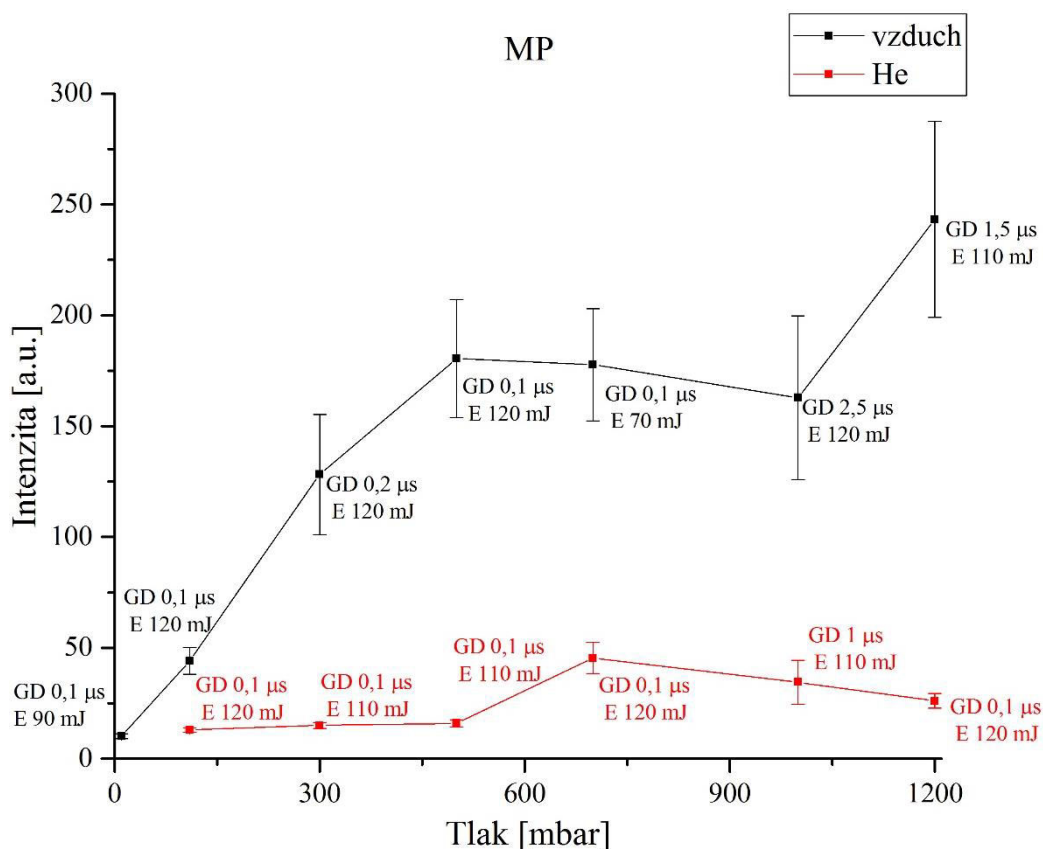
*Obrázek 7* - Závislost intenzity MP v atmosféře vzduchu a tlaku 1200 mbar na energii a GD

Obrázek 8 znázorňuje nejlepší podmínky pro detekci atomové čáry fluoru 685,6 nm ve vzduchu, které jsou při tlaku 500 mbar s použitou energií 120 mJ a GD 0,1  $\mu$ s. Podobné intenzity je dosaženo také pro tlaky 300 mbar, příp. 700 mbar s použitou energií 120 mJ a GD 0,1  $\mu$ s, příp. 110 mJ a GD 0,1  $\mu$ s. Pro měření v heliu je nejvyšší intenzity záření dosaženo při tlaku 700 mbar s použitou energií 120 mJ a GD 0,1  $\mu$ s. Rovněž je vidět, že měření v prostředí helia při tlaku 500 mbar vybočuje z daného trendu nárůstu intenzity záření (označeno v zeleném obdélníku, viz Obrázek 8). Pro lepší přehlednost dat byly body pro stejný typ atmosféry spojeny.



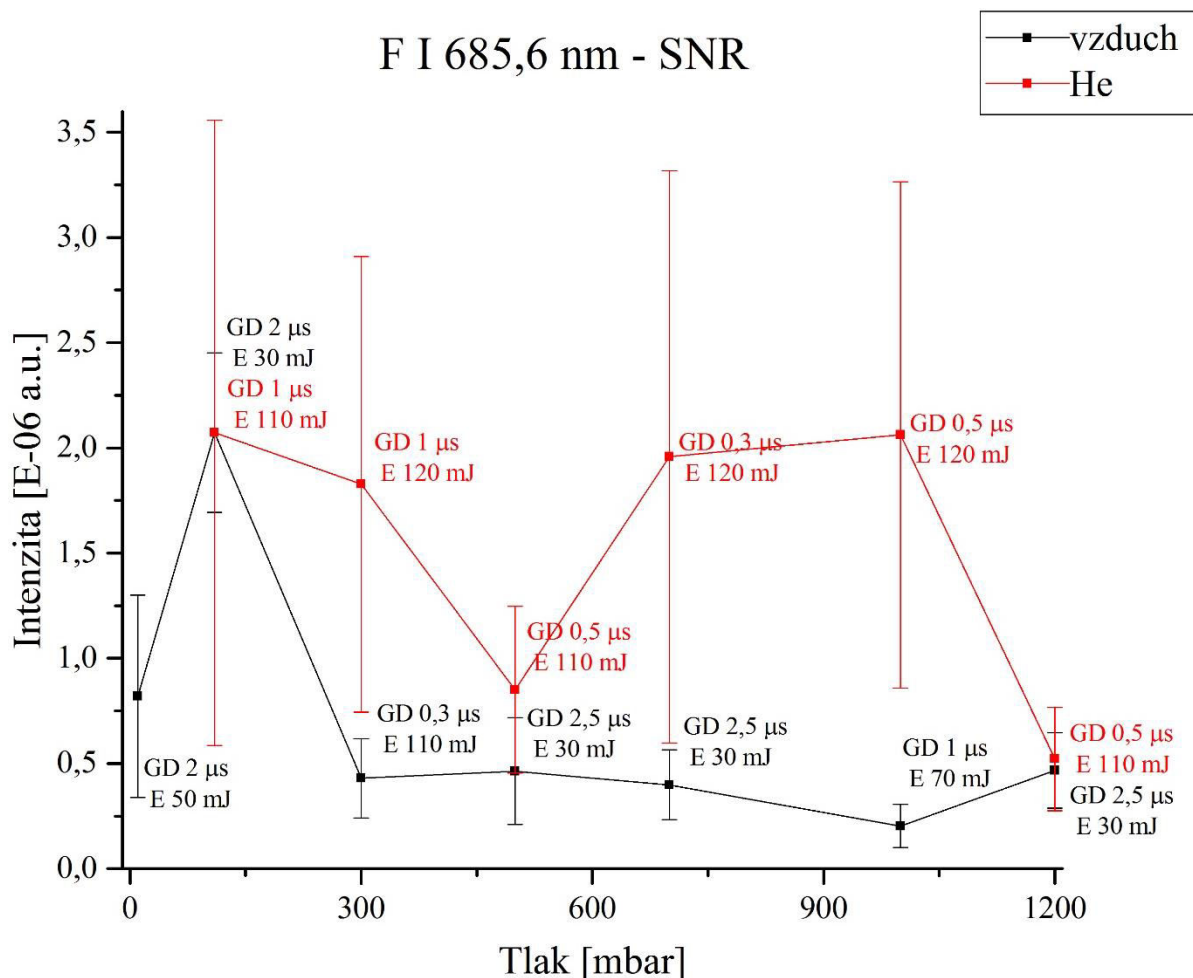
Obrázek 8 – Maxima intenzit F I 685,6 nm a jejich odchylky pro různé tlaky ve vzduchu a He.

Obrázek 9 znázorňuje nejvyšší intenzity záření při zaměření se na molekulový pás okolo 535 nm. Nejlepších výsledků v prostředí vzduchu bylo dosaženo pro přetlak 1200 mbar s použitou energií 110 mJ a GD 1,5  $\mu$ s. Měření v heliu se pro tento molekulový pás ovšem neosvědčilo.



Obrázek 9 – Maxima intenzit MP a jejich odchylky pro různé tlaky ve vzduchu a He.

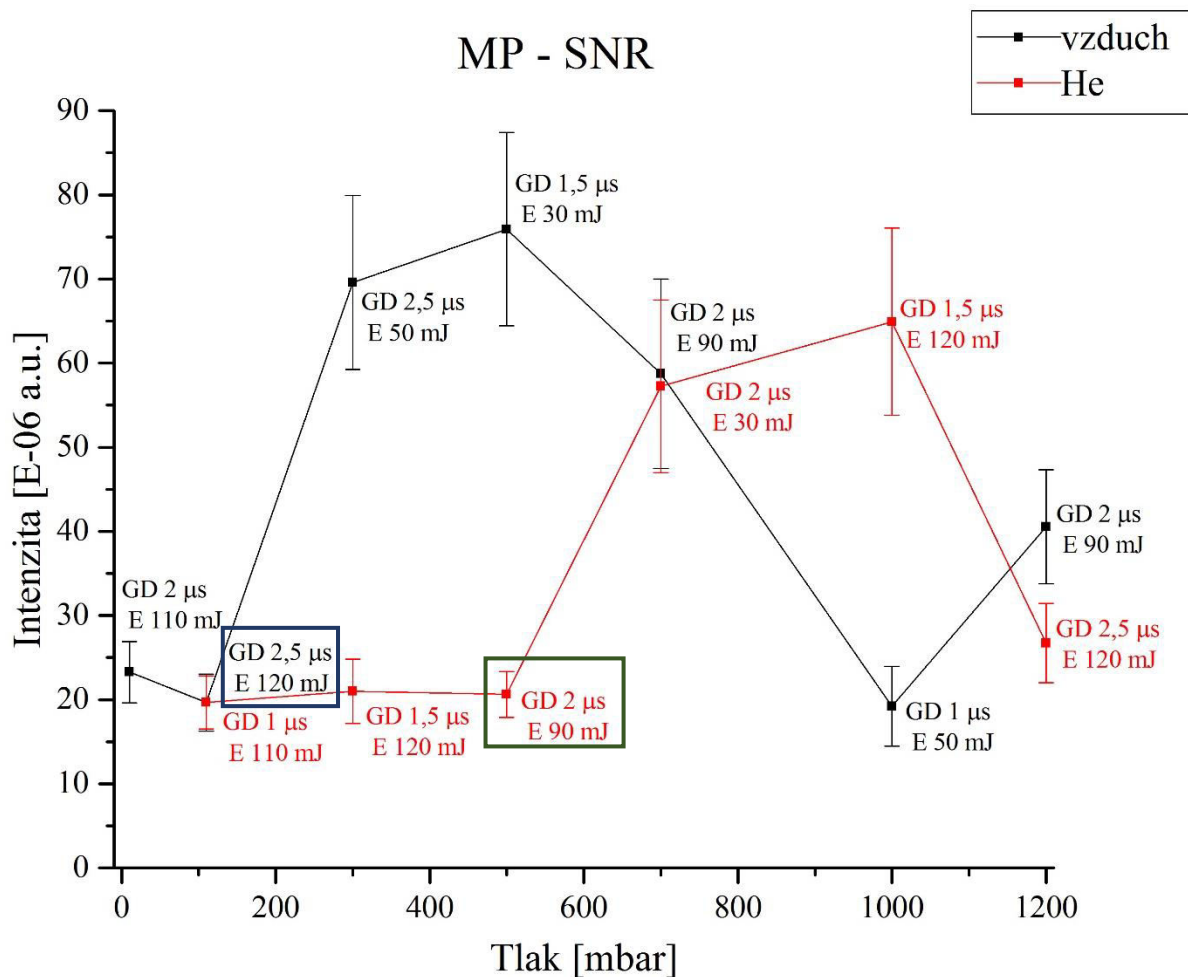
Tato data mohou být však zavádějící, protože se zvýšením intenzity záření čáry, resp. molekulového pásu, se zvyšuje i intenzita šumu. Z tohoto důvodu je dobré analyzovat vzorek vzhledem k okolnímu šumu. Tento přístup nám vygeneruje tzv. Signal to Noise Ratio (SNR), což v překladu znamená poměr signálu k šumu. Tato hodnota intenzity záření je vhodnější pro zjištění limitů detekce.



Obrázek 10 – Maxima intenzit atomové čáry fluoru 685,6 nm (poměr signálu k šumu) a jejich odchylky pro různé tlaky v prostředí vzduchu a helia.

Výše uvedený obrázek (Obrázek 10) ukazuje maxima poměru signálu k šumu u atomové čáry 685,6 nm, kde není vidět žádný trend nárůstu či poklesu intenzity signálu. Rovněž jsou vidět velké odchylky při detekci atomové čáry fluoru v heliu. Důvodem je nejspíše velká samoabsorpce a vykazující samozvrat u této emisní čáry.

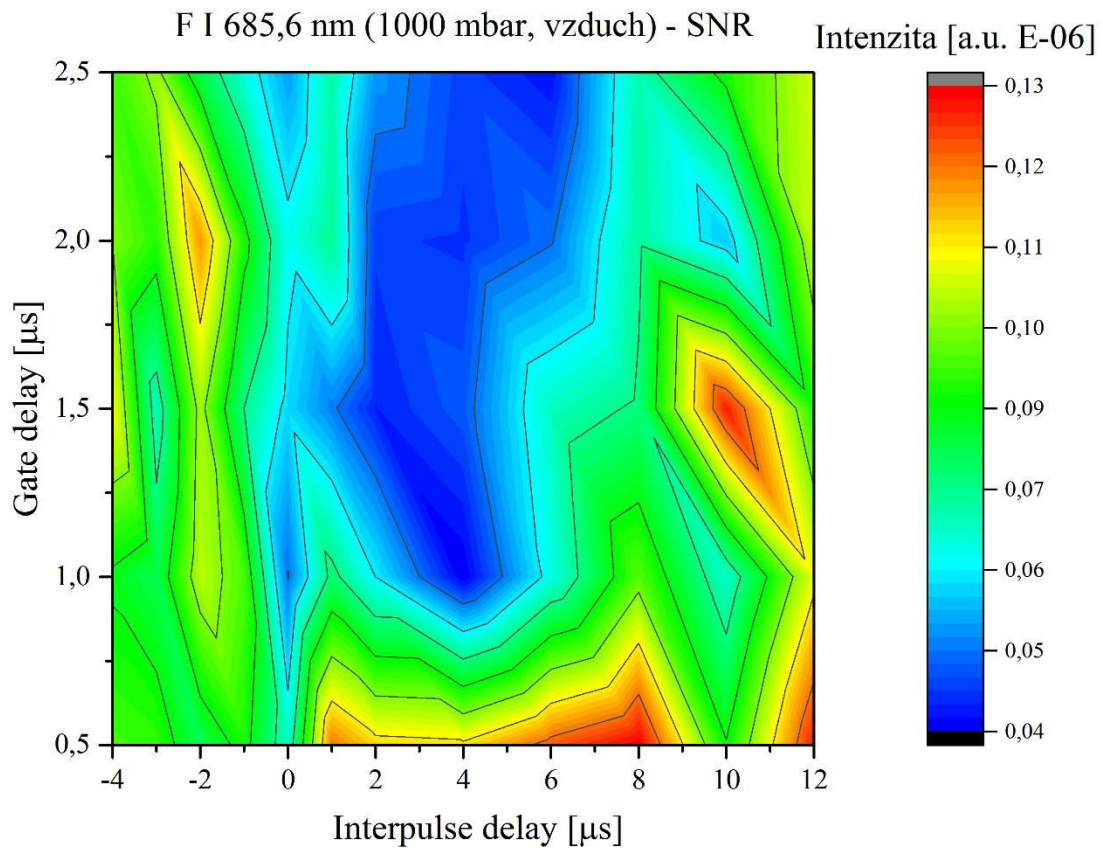
Pro detekci poměru signálu k šumu u molekulového pásu okolo 535 nm je vidět vzrůstající intenzitu signálu až k maximu při tlaku 500 mbar v atmosféře vzduchu, kdy použitá energie laseru byla 30 mJ a GD 1,5 μs (viz Obrázek 11). Z trendu vybočuje hodnota signálu při tlaku 110 mbar (označena modrým obdélníkem, viz Obrázek 11). V atmosféře helia byla pro molekulový pás intenzita signálu maximální při tlaku 1000 mbar s použitou energií 120 mJ a GD 1,5 μs. Hodnota při tlaku 500 mbar rovněž vybočuje z trendů nárůstu intenzity (označena zeleným obdélníkem, viz Obrázek 11).



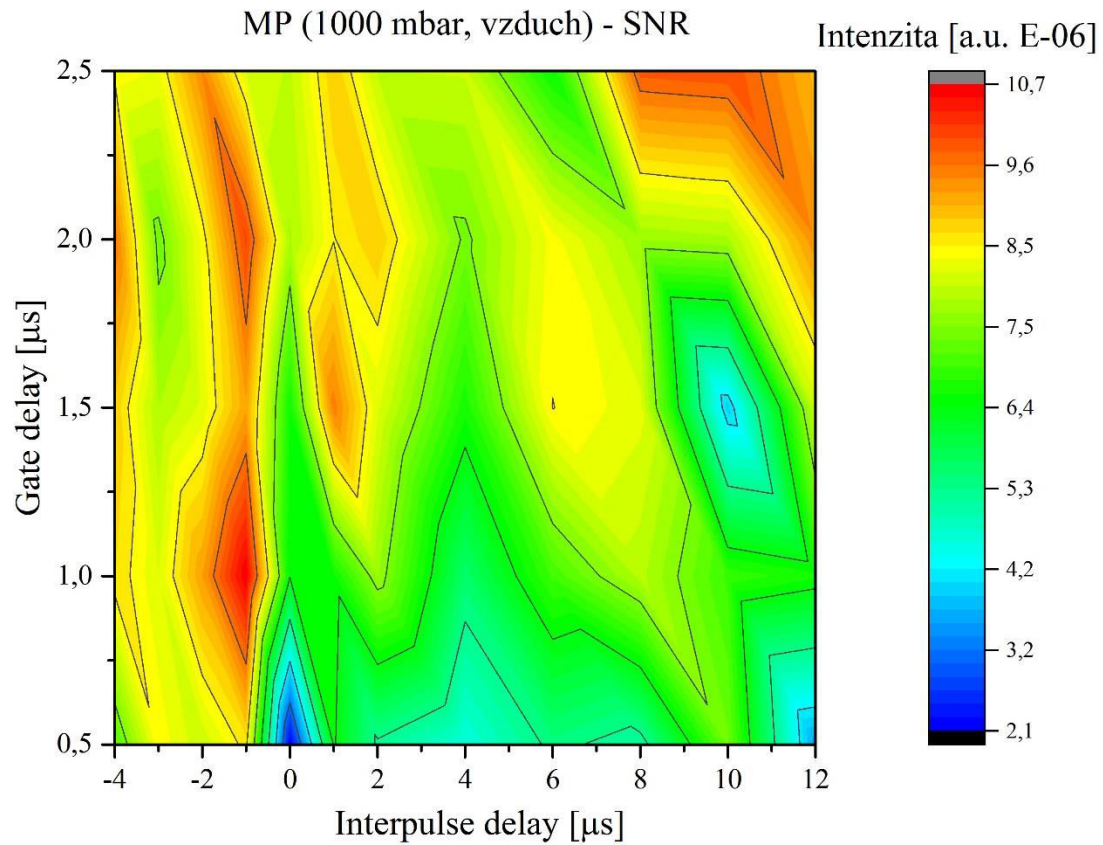
Obrázek 11 – Maxima intenzit molekulového pásu okolo 535 nm (poměr signálu k šumu) a jejich odchylky pro různé tlaky v prostředí vzduchu a helia.

### 8.3.2. Dvou pulsní LIBS

Použité dva lasery byly orientovány ortogonálně (Obrázek 3). Energie prvního laseru orientovaného kolmo na vzorek byla  $E_1 = 30$  mJ. Druhý laser o energii  $E_2 = 80$  mJ byl orientován rovnoběžně s povrchem vzorku. Pro tyto energie byl měněn GD a ID. V případě, že nejprve vystřelí první laser o energii  $E_1 = 30$  mJ a jako druhý v pořadí vystřelí laser o energii  $E_2 = 80$  mJ, tak ID je kladný. V opačném případě je ID záporný. Byl proměřen ID v rozmezí  $-4$  μs až  $12$  μs. Nižší časy byly také vyzkoušeny, ale atomová čára FI 685,6 nm byla ztracena v šumu a molekulový pás okolo 530 nm měl rovněž snižující se intenzitu záření. Nejsilnější poměr signálu k šumu u FI 685,6 nm byl zaznamenán pro GD 0,5 μs a ID 8 μs. Dané nastavení znamená, že jako první vystřelil laser kolmo na vzorek o energii 30 mJ a následně za 8 μs vystřelil puls jdoucí rovnoběžně se vzorkem o energii 80 mJ (Obrázek 12).



Obrázek 12 – Intenzita F I 685,6 nm použitím DP – LIBS ( $E_1 = 30 \text{ mJ}$ ,  $E_2 = 80 \text{ mJ}$ ).



Obrázek 13 – Intenzita MP použitím DP – LIBS ( $E_1 = 30 \text{ mJ}$ ,  $E_2 = 80 \text{ mJ}$ ).

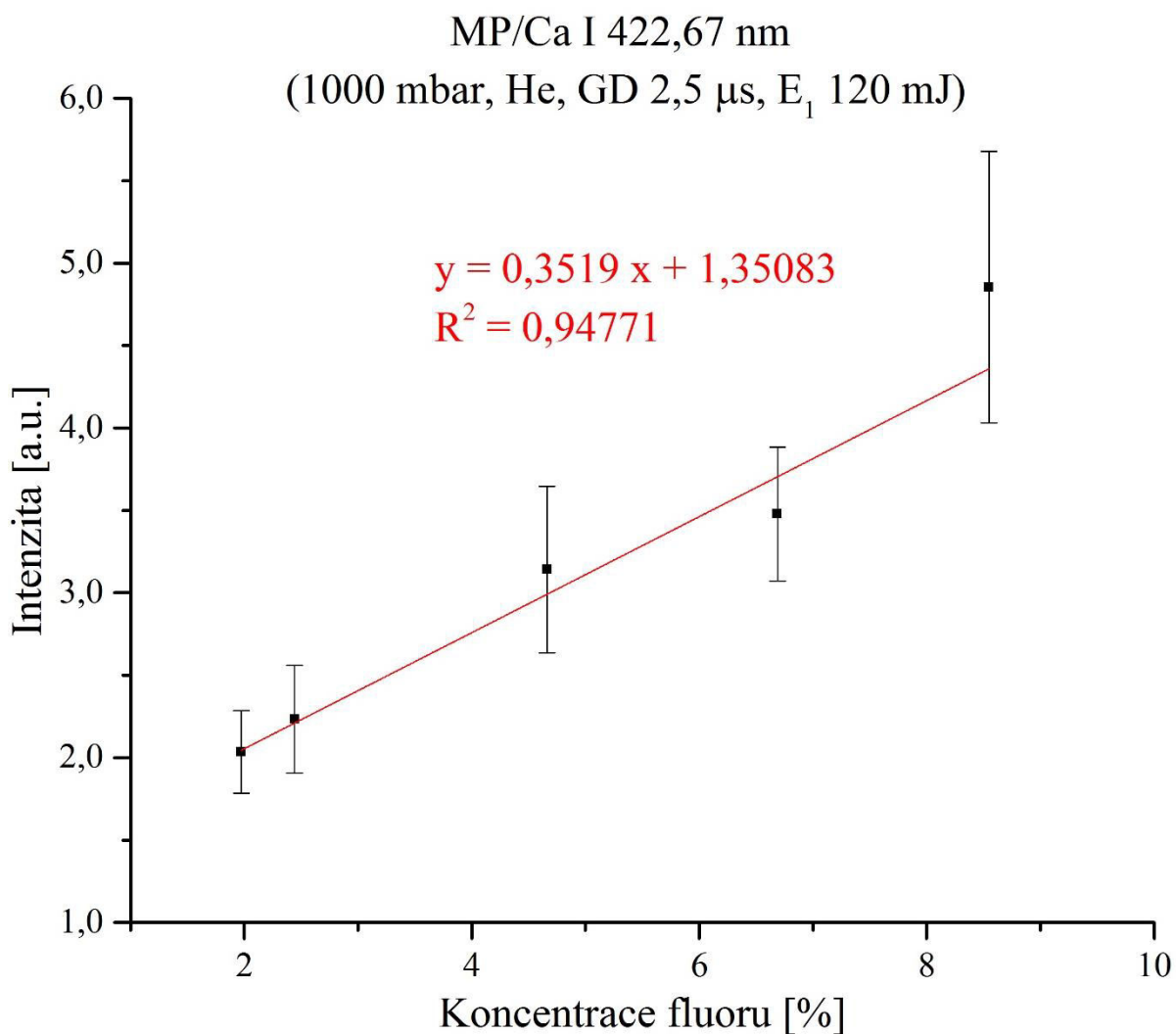
Pro detekci molekulového pásu okolo 535 nm se jeví z vyzkoušených nastavení DP-LIBS aparatury jako nejlepší ID -1  $\mu\text{s}$  a GD 1  $\mu\text{s}$ . To znamená, že jako první vystřelil laser jdoucí rovnoběžně se vzorem o energii 80 mJ a vzápětí o 1  $\mu\text{s}$  později vystřelil laser kolmý na vzorek o energii 30 mJ (*Obrázek 13*).

### 8.3.3. Kalibrační křivky

Z výsledků části 8.3.1 a 8.3.2 byly vybrány podmínky, které mají největší intenzitu signálu vzhledem k šumu (*Obrázek 10* a *Obrázek 11*). Pro vytvoření kalibračních křivek však byly použity jen vybrané podmínky (viz Tabulka 2). V této tabulce můžeme vidět, že kalibrační křivky nebyly vytvořeny pro atomovou čáru fluoru 685,6 nm. Důvodem je, že pro nejlepší podmínky i DP-LIBS nebyla zaznamenána čára F I 685,6 nm při měření vzorku K8. Tento vzorek obsahuje největší hmotnostní procento fluoru z kalibračních vzorků. Pro další tablety K7 – K4 s nižšími koncentracemi fluoru tedy měření nemělo smysl. Tento výsledek je ve shodě s prací Alvaréze a kol., kdy detekovali fluor v  $\text{CaF}_2$  v rozmezí 2,3 až 97,6 hmotnostní procent. Na základě měření zjistili, že pro využití atomové emisní čáry fluoru pro kalibrační křivky je nutno použít koncentraci  $\text{CaF}_2$  větší než 75 %.

Tabulka 2 – Podmínky měření pro vytvoření kalibračních křivek

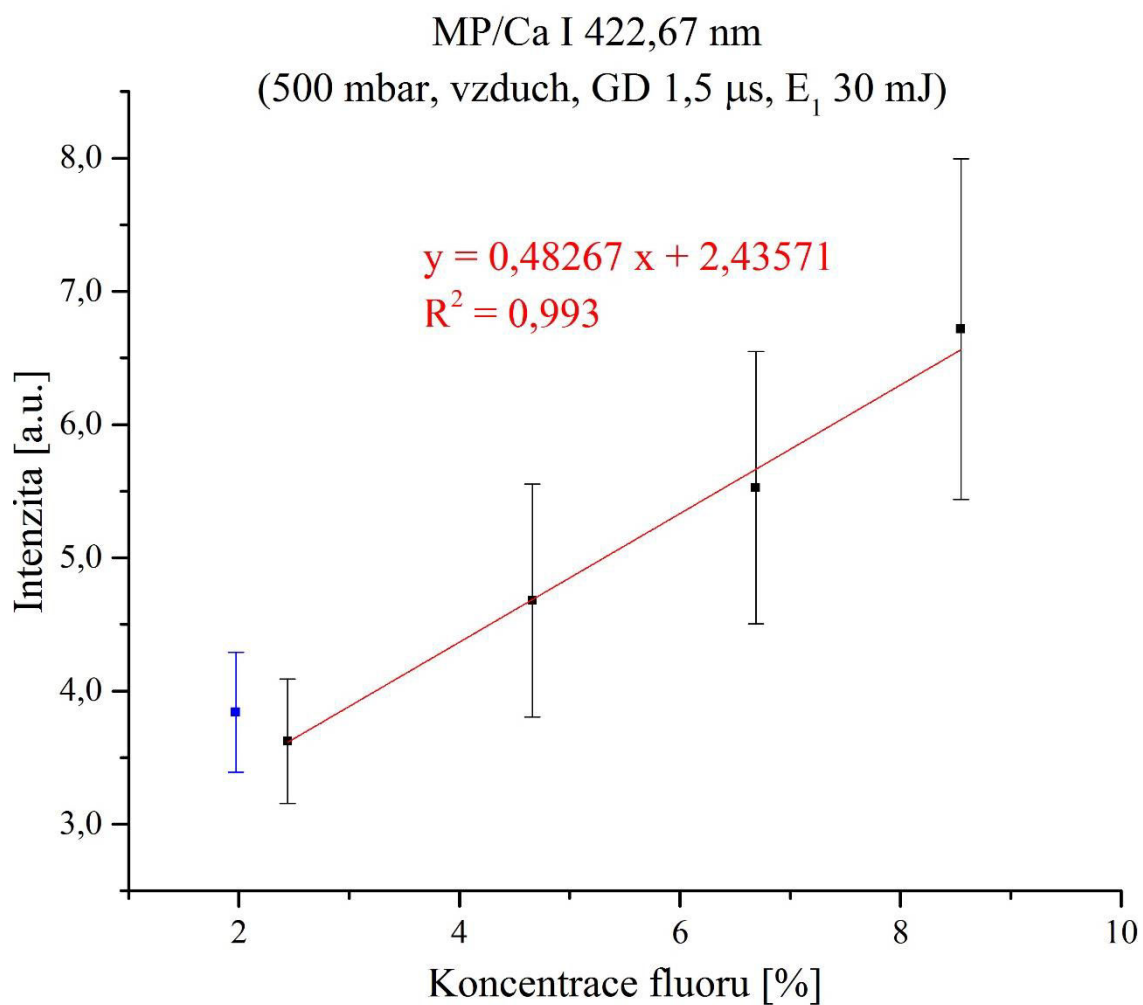
počet pulsů	oblast zájmu	prostředí	tlak [mbar]	GD [ $\mu\text{s}$ ]	ID [ $\mu\text{s}$ ]	$E_1$ [mJ]	$E_2$ [mJ]
1	MP	He	1000	1,5	-	120	-
1	MP	vzduch	500	1,5	-	30	-
2	MP	vzduch	1000	1	-1	30	80



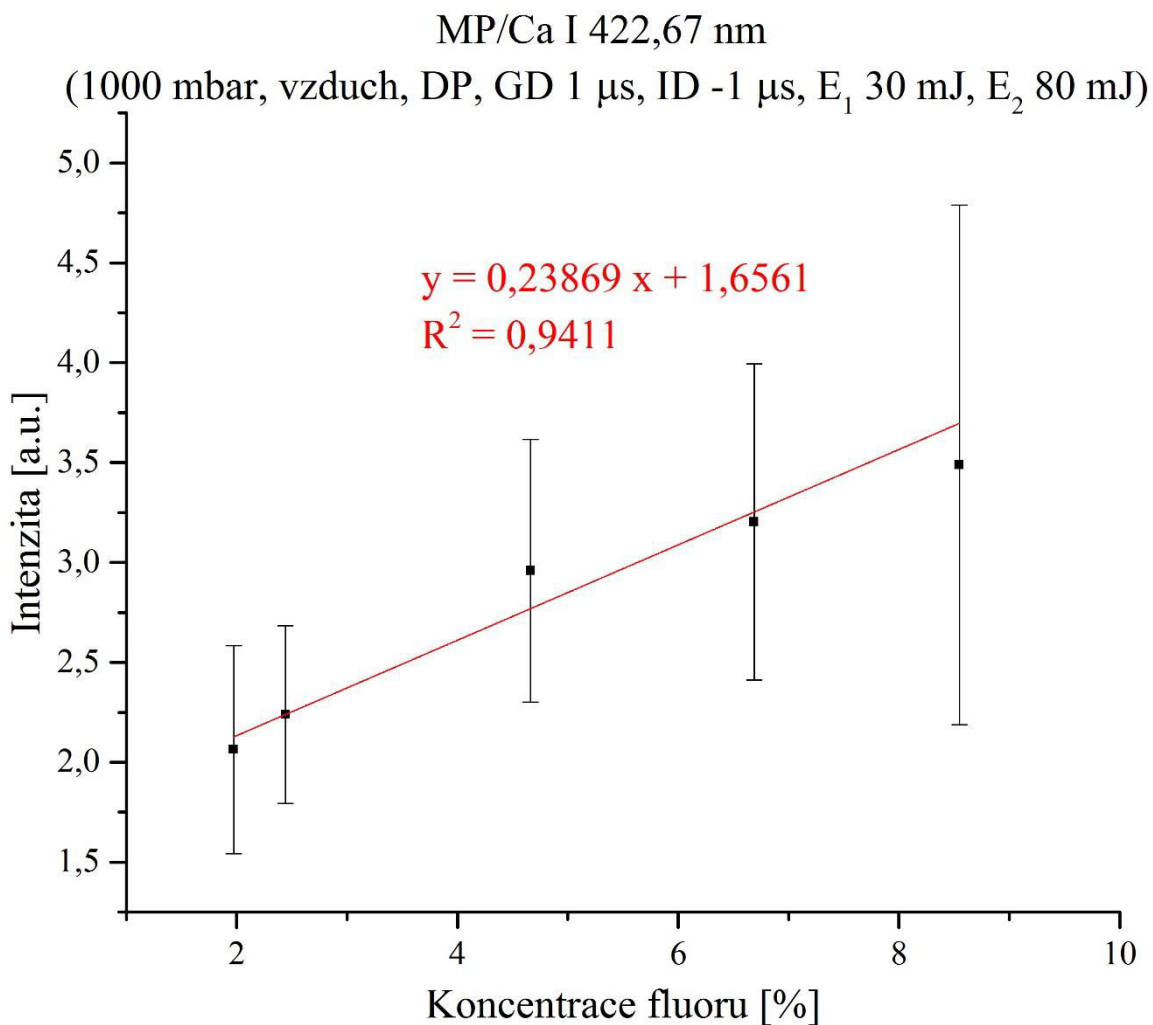
Obrázek 14 – Kalibrační křivka pro detekci F pomocí MP v tlaku 1000 mbar a atmosféře He.

Pro určení teoretických limitů detekce LOD a kvantifikace LOQ byly vytvořeny kalibrační křivky pro detekci fluoru pomocí molekulového pásu okolo 535 nm. Podmínky, za kterých probíhalo měření jsou uvedeny v Tabulce 2 a také v nadpisu jednotlivých grafů. Jednotlivé body jsou normované poměry MP a čáry matričního prvku Ca I 422,67 nm pro dané podmínky. Proložení bodů přímkou dostáváme kalibrační křivku. Grafy jednotlivých kalibračních křivek, jejich rovnice a příslušná spolehlivost jsou uvedeny na níže umístěných obrázcích (Obrázek 14, Obrázek 15 a Obrázek 16). Limity detekce a kvantifikace byly vypočítány pomocí vzorce (4) a (5) pro dané podmínky. Tyto limity jsou uvedeny v Tabulce 3 spolu se směrodatnou odchylkou šumu blanku  $\sigma$  a směrnici přímek  $k$ . U kalibrační křivky v prostředí vzduchu a podtlaku (viz Obrázek 15) byl vynechán bod s nejnižší koncentrací fluoru, pro zvýšení přesnosti (bod označen modře). Tento bod je na hranici detekce fluoru a nezapadá do lineární závislosti.





Obrázek 15 – Kalibrační křivka pro detekci F pomocí MP v tlaku 500 mbar a atmosféře vzduchu.



Obrázek 16 – Kalibrační křivka pro detekci F pomocí MP v tlaku 1000 mbar a atmosféře vzduchu použitím DP–LIBS aparatury.

Tabulka 3 – Teoretické limity detekce LOD a kvantifikace LOQ pro MP a dané podmínky měření

podmínky	$\sigma$ [a.u.]	$k$ [-]	LOD [%]	LOQ [%]
1000 mbar, He, GD 2,5 $\mu$ s, E <sub>1</sub> = 120 mJ	0,051	0,352	0,433	1,445
500 mbar, vzduch, GD 1,5 $\mu$ s, E <sub>1</sub> = 30 mJ	0,104	0,422	0,738	2,460
1000 mbar, vzduch, GD 1 $\mu$ s, ID - 1 $\mu$ s, E <sub>1</sub> = 30 mJ, E <sub>2</sub> = 80 mJ	0,104	0,239	2,121	7,070

## 9. Závěr

Hlavním cílem této bakalářské práce bylo porovnat jednotlivé experimentální přístupy metody LIBS pro detekci fluoru a pokud možno nalézt nejvýhodnější parametry. K tomuto byla vybrána nejintenzivnější čára fluoru ve viditelné oblasti (F I 685,6 nm) a oblast molekulového přechodu okolo 535 nm. Používána byla SP-LIBS i DP-LIBS aparatura se zaměřením na jedno pulsní LIBS. Pro jedno pulsní LIBS byly optimalizovány různé tlaky a atmosféry (vzduch, He). Pro každou atmosféru i tlak bylo měřeno 6 energií laserového pulsu (30 – 120 mJ/puls) a pro každou z energií pulsu byl optimalizován GD. Pro dvou pulsní LIBS byly energie zvoleny pevně a optimalizován byl ID a GD. Z mé práce vyplývají následující zjištění:

1. SP – LIBS: Pro atomovou čáru F I 685,6 nm byla detekována největší intenzita signálu pro tlak 700 mbar jak pro atmosféru vzduchu, tak i pro atmosféru helia. V atmosféře vzduchu byla použita energie 110 mJ a GD 0,1  $\mu$ s a v atmosféře helia 120 mJ a GD 0,1  $\mu$ s (*Obrázek 8*). Největší intenzita pro molekulový pás okolo 530 nm byla detekována v atmosféře vzduchu a přetlak 1200 mbar s použitou energií 110 mJ a GD 1,5  $\mu$ s. Z mých měření tedy vyplývá, že atmosféra helia není pro detekci molekulového pásu příznivá (*Obrázek 9*).

2. SP – LIBS (SNR): V případě zpracování spektra jako poměru signálu k šumu (SNR) je vidět snížení intenzity o detekovaný šum. V případě F I 685,6 nm to mělo za následek zvětšení odchylek a ztracení trendu nárůstu signálu (*Obrázek 10*). Důvodem je nejspíše velká samoabsorpce a vykazující samozvrat u emisní čáry F I 685, 6 nm. U molekulového pásu zpracováním spektra metodou SNR bylo maximum intenzity detekováno v atmosféře vzduchu pro tlak 500 mbar s použitou energií 30 mJ a GD 1,5  $\mu$ s, kdežto v atmosféře helia vyšlo maximum intenzity záření pro tlak 1000 mbar s použitou energií 120 mJ a GD 1,5  $\mu$ s.

3. Kalibrační křivky: Pro nízké koncentrace fluoru ve vzorcích K8 – K4 (viz Tabulka 1) nebyla emisní čára fluoru (F I 685,6 nm) detekována. Z tohoto důvodu pro ni nebyly sestaveny kalibrační křivky. Tento výsledek je ve shodě s prací Alvaréze a kol.. V této práci detekovali fluor v CaF<sub>2</sub> v rozmezí koncentrací 2,3 až 97,6 hmotnostních procent a jejich závěrem bylo, že k sestavení kalibrační křivky založené na atomových emisních čarách je nutné použít standardy o koncentraci CaF<sub>2</sub> větší než 75 % [9]. Z kalibračních křivek byly

vypočteny také limity detekce a kvantifikace. Nejnižší limity LOD a LOQ byly vypočteny pro detekci MP v atmosféře vzduchu za atmosférického tlaku. Hodnoty LOD a LOQ pro další podmínky jsou uvedeny výše v tabulce (viz Tabulka 3).

4. DP – LIBS: Potenciál dvou pulsní aparatury LIBS nebyl zcela vyčerpán. V budoucnu by bylo dobré detekci fluoru pomocí DP – LIBS aparatury lépe proměřit i se změnou vzájemných energií laseru. Další možností je použít DP – LIBS v atmosféře helia. Touto optimalizací bychom zřejmě dosáhli lepších výsledků.

## 10. Bibliografie

- [1] KOPLÍK, Richard. Atomová spektrometrie. In: *Web.vscht.cz/~koplíkr/* [online]. b.r. [cit. 2017-02-12]. Dostupné z: <http://web.vscht.cz/~koplíkr/Atomov%C3%A1%20%20spektrometrie.pdf>
- [2] RADZIEMSKI, Leon a David CREMERS. A brief history of laser-induced breakdown spectroscopy: From the concept of atoms to LIBS 2012. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [online]. Elsevier B.V, 2013, **87**, 3-10 [cit. 2017-02-12]. DOI: 10.1016/j.sab.2013.05.013. ISSN 05848547. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S058485471300116X>
- [3] ST-ONGE, L, E KWONG, M SABSABI a E.B VADAS. Quantitative analysis of pharmaceutical products by laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [online]. Elsevier B.V, 2002, **57(7)**, 1131-1140 [cit. 2016-11-28]. DOI: 10.1016/S0584-8547(02)00062-9. ISSN 05848547. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S0584854702000629>
- [4] RUSAK, D.A., B.C. CASTLE, B.W. SMITH a J.D. WINEFORDNER. Fundamentals and Applications of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* [online]. Taylor, 1997, **27(4)**, 257-290 [cit. 2017-02-13]. DOI: 10.1080/10408349708050587. ISSN 10408347. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/doi/abs/10.1080/10408349708050587>
- [5] SONG, Kyuseok, Yong-Il LEE a Joseph SNEDDON. Applications of Laser-Induced Breakdown Spectrometry. *Applied Spectroscopy Reviews* [online]. Taylor, 1997, **32(3)**, 183-235 [cit. 2017-02-13]. DOI: 10.1080/05704929708003314. ISSN 05704928. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/doi/abs/10.1080/05704929708003314>
- [6] NOLL, Reinhard. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Fundamentals and Applications*. 1., st Edition. Berlin: Springer Berlin, 2011. ISBN 978-364-2206-672.
- [7] TOGNONI, E, V PALLESCI, M CORSI a G CRISTOFORETTI. Quantitative micro-analysis by laser-induced breakdown spectroscopy: a review of the experimental approaches. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [online]. Elsevier B.V, 2002, **57(7)**, 1115-1130 [cit. 2017-02-13]. DOI: 10.1016/S0584-8547(02)00053-8. ISSN 05848547.
- [8] *Method of laser-induced breakdown spectroscopy in air*. b.r.

- [9] ÁLVAREZ, C., J. PISONERO a N. BORDEL. Quantification of fluorite mass-content in powdered ores using a Laser-Induced Breakdown Spectroscopy method based on the detection of minor elements and CaF molecular bands. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2014, **100**, 123-128. DOI: 10.1016/j.sab.2014.07.024. ISSN 05848547. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0584854714002067>
- [10] *NIST Atomic Spectra Database Lines Form* [online]. b.r. [cit. 2017-02-12]. Dostupné z: [http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines\\_form.html](http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html)
- [11] PIÑÓN, V., M. MATEO a G. NICOLAS. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Chemical Mapping of Materials. *Applied Spectroscopy Reviews*. 2013, **48**(5), 357-383. DOI: 10.1080/05704928.2012.717569. ISSN 0570-4928. Dostupné také z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/05704928.2012.717569>
- [12] PROCHAZKA, David. *Detekce brzdných stop pomocí spektrometrie laserem indukovaného plazmatu (LIBS) a spektrometrie laserem indukované fluorescence (LIBS + LIFS)*. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství, 2014.
- [13] CREMERS, David a Leon RADZIEMSKI. *Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy*. Chichester: John Wiley, 2006, 283 s. : fot., některé barev. ISBN 0470092998.
- [14] NOVOTNÝ, Jan. *Dálkově řízená laserová spektroskopie (LIBS) = Remote laser induced breakdown spectroscopy (LIBS)*. [https://www.vutbr.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=49707](https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=49707), 2012, 97 s. 1 elektronický optický disk [CD-ROM / DVD].
- [15] Introduction to plasma physics. *Jiri Limpouch Home Page* [online]. b.r. [cit. 2017-04-12]. Dostupné z: [http://www-troja.fjfi.cvut.cz/~limpouch/plazma/01\\_Intro.pdf](http://www-troja.fjfi.cvut.cz/~limpouch/plazma/01_Intro.pdf)
- [16] CHEN, Francis a Francis CHEN. *Úvod do fyziky plazmatu*. 1. vyd. Praha: Academia, 1984, 328 s. : il.
- [17] TOGNONI, E., G. CRISTOFORETTI, S. LEGNAIOLI, V. PALLESCHI, A. SALVETTI, M. MUELLER, U. PANNE a I. GORNUSHKIN. A numerical study of expected accuracy and precision in Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in the assumption of ideal analytical plasma. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [online]. Elsevier B.V, 2007, **62**(12), 1287-1302 [cit. 2017-05-03]. DOI: 10.1016/j.sab.2007.10.005. ISSN 05848547. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0584854707003187>
- [18] NOVOTNÝ, Jan. *Návrh systému pro automatické nastavení vzorku do ohniskové vzdálenostiobjektivu v sestavě laserové spektroskopie = Automatic focal distance adjustment system for the LIBS setup*. Brno: Vysoké učení technické, Fakulta strojního inženýrství, 2007, 1 elektronický optický disk [CD-ROM / DVD]. : pdf.

- [19] *LIBS laboratory* [online]. b.r. [cit. 2016-11-13]. Dostupné z: <http://libs.fme.vutbr.cz/index.php/teorie/fyzikalni-princip-libs-zaklady>
- [20] FANTONI, R., L. CANEVE, F. COLAO, L. FORNARINI, V. LAZIC a V. SPIZZICHINO. Methodologies for laboratory Laser Induced Breakdown Spectroscopy semi-quantitative and quantitative analysis—A review. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [online]. Elsevier B.V, 2008, **63**(10), 1097-1108 [cit. 2017-04-26]. DOI: 10.1016/j.sab.2008.08.008. ISSN 05848547. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0584854708002516>
- [21] MERMET, Jean-Michel. Limit of quantitation in atomic spectrometry: An unambiguous concept?. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [online]. Elsevier B.V, 2008, **63**(2), 166-182 [cit. 2017-05-02]. DOI: 10.1016/j.sab.2007.11.029. ISSN 05848547. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0584854707004430>
- [22] VOIGTMAN, E. Limits of detection and decision. Part 4. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [online]. Elsevier B.V, 2008, **63**(2), 154-165 [cit. 2017-05-02]. DOI: 10.1016/j.sab.2007.11.014. ISSN 05848547. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S058485470700403X>
- [23] MIZIOLEK, Andrzej, Vincenzo PALLESCHI a Israel SCHECHTER. *Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS): fundamentals and applications*. 1st ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2006, 620 s. : il., grafy. ISBN 0521852749.
- [24] AGUILERA, J.A. a C. ARAGÓN. A comparison of the temperatures and electron densities of laser-produced plasmas obtained in air, argon, and helium at atmospheric pressure. *Applied Physics A* [online]. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 1999, **69**(1), 475-478 [cit. 2017-02-12]. DOI: 10.1007/s003390051443. ISSN 09478396. Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1007/s003390051443>
- [25] ASIMELLIS, George, Stephen HAMILTON, Aggelos GIANNOUDAKOS a Michael KOMPITSAS. Controlled inert gas environment for enhanced chlorine and fluorine detection in the visible and near-infrared by laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [online]. 2005, **60**(7-8), 1132-1139 [cit. 2016-11-28]. DOI: 10.1016/j.sab.2005.05.035. ISSN 05848547. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0584854705001692>
- [26] BABUSHOK, V.I., F.C. DELUCIA, J.L. GOTTFRIED, C.A. MUNSON a A.W. MIZIOLEK. Double pulse laser ablation and plasma: Laser induced breakdown spectroscopy signal enhancement. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2006, **61**(9), 999-1014. DOI: 10.1016/j.sab.2006.09.003. ISSN 05848547. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0584854706002540>

- [27] SCAFFIDI, Jon, S ANGEL a David CREMERS. Emission enhancement mechanisms in dual-pulse LIBS. *Analytical chemistry* [online]. 2006, **78**(1), 24 [cit. 2016-11-28]. ISSN 00032700. Dostupné z: <http://pubs.acs.org.ezproxy.lib.vutbr.cz/doi/pdf/10.1021/ac069342z>
- [28] MELLO, Paola, Juliano BARIN, Fabio DUARTE, Cezar BIZZI, Liange DIEHL, Edson MULLER a Erico FLORES. Analytical methods for the determination of halogens in bioanalytical sciences: a review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2013, **405**(24), 7615-7642. DOI: 10.1007/s00216-013-7077-9. ISSN 1618-2642. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s00216-013-7077-9>
- [29] KRATOCHVÍL, T., M. POUZAR, K. NOVOTNÝ, V. HAVRÁNEK, T. ČERNOHORSKÝ a M. ZVOLSKÁ. The use of laser-induced breakdown spectroscopy for the determination of fluorine concentration in glass ionomer cement. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [online]. Elsevier B.V, 2013, **88**, 26-31 [cit. 2016-11-28]. ISSN 05848547. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S0584854713002243?np=y>



## 11. Seznam použitých symbolů a zkratek

LIBS	Laser Induced Break-down Spectroscopy, Laserem indukovaná spektroskopie
VUV	Vacuum ultraviolet, Vakuum ultrafialová
GD	Gate delay, zpoždění hradla
SNR	Signal to Noise Ratio, Poměr signálu k šumu
ID	Interpulse delay, zpoždění mezi výstřely dvou pulzů
$\lambda_D$	Debeyova stínící délka [m]
$L$	rozměr systému [m]
$N_D$	počet částic v Debeyově sféře [-]
$\tau$	střední doba mezi srážkami [s]
$\omega$	plazmová frekvence [ $s^{-1}$ ]
$I_{\min}$	minimální plošná hustota zářivého toku [ $W \cdot cm^{-2}$ ]
$\rho$	hustota odpařeného materiálu [ $kg \cdot m^{-3}$ ]
$L_v$	skupenské teplo varu [J]
$\kappa$	koeficient termodifúze [ $m^2 \cdot s^{-1} \cdot kg^{-2}$ ]
$\Delta t$	délka laserového pulzu (2.3.); zpoždění mezi dvěma pulzy (4.2.1.)
$n_c$	elektronová hustota [ $m^{-3}$ ]
LTE	Local Thermodynamic Equilibrium, Lokální termodynamická rovnováha
$I$	intenzita spektrální čáry [ $W \cdot sr^{-1}$ ]
$h$	Planckova konstanta [eV·s]
$\nu$	frekvence spektrální čáry [ $s^{-1}$ ]
$A$	pravděpodobnost přechodu [-]
$g$	statistická váha odpovídající hladiny [-]
$Z$	partiční funkce [-]
$N_0$	celková hustota populace emitujících částic [ $cm^{-3}$ ]
$N$	hustota částic na odpovídající hladině [ $cm^{-3}$ ]
$E$	energie dané hladiny [eV]
$k$	Boltzmannova konstanta [ $eV \cdot K^{-1}$ ]
$T$	termodynamická teplota systému [K]
CCD	Charge Couple Device, Zařízení s vázanými náboji
NIST	National Institute of Standards and Technology, Národní institute pro standardy a technologie

LOD	Limit of Detection, Limit detekce
$\sigma$	směrodatná odchylka
$k$	směrnice kalibrační křivky
Nd:YAG	Neodymem dopovaný izotropní krystal Yttrium Aluminium Granátu
Nd <sup>3+</sup>	ionty neodymu
PC	Personal Computer, Osobní počítač
SP-LIBS	Single Pulse – Laser Induced Break-down Spectroscopy, Jednopulsní laserem indukovaná spektroskopie
DP-LIBS	Double Pulse – Laser Induced Break-down Spectroscopy, Dvoupulsní laserem indukovaná spektroskopie
He	helium
F	fluor
[F]	koncentrace fluoru
[CaF <sub>2</sub> ]	koncentrace fluoridu vápenatého
CaF <sub>2</sub>	fluorid vápenatý
F I	atomová čára fluoru
BAM 111	standardizovaný vzorek slitiny hliníku
Al	Aluminium, hliník
Cu	Cuprum, měď
Mg	Magnesium, hořčík
Al I	atomová čára hliníku
MP	molekulový pás CaF <sub>2</sub> v oblasti okolo 535 nm
Ar	Argon
E <sub>1</sub>	energie laseru mířícího kolmo na vzorek v příp. DP – LIBS
E <sub>2</sub>	energie laseru jdoucího vodorovně na vzorek v příp. DP – LIBS
Ca I	atomová čára vápníku