



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

VÝVOJ A OPTIMALIZACE JISKROVÉHO BUZENÍ S LASEROVOU ABLACÍ PRO OPTICKOU EMISNÍ SPEKTROSKOPII

DEVELOPMENT AND OPTIMIZATION OF LASER ASSISTED SPARK DISCHARGE OPTICAL EMISSION
SPECTROSCOPY

DIPLOMOVÁ PRÁCE

DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. RÓBERT KLEŠTINEC

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc.Ing. PAVEL POŘÍZKA, Ph.D.

BRNO 2023

Abstrakt

Táto diplomová práca sa zaoberá zlepšením detekčnej schopnosti a citlivosti metódy LIBS prostredníctvom využitia sekundárneho zdroja energie vo forme iskrového výboja. Použitie iskrového výboja na budenie plazmy výrazne predlžuje jej životnosť a poskytuje možnosť zlepšenia analytických vlastností existujúceho systému LIBS. V praktickej časti boli analyzované vodivé a nevodivé vzorky. Vo vzorkách z cementovej pasty sa úspešne podarilo detekovať chlór bez použitia prídavnej vzácneho plynu atmosféry.

Summary

This master's thesis addresses the improvement of the detection capability and sensitivity of the LIBS method through the utilization of a secondary energy source in the form of spark discharge. The use of spark discharge for plasma excitation significantly extends its lifetime and provides an opportunity to enhance the analytical properties of the existing LIBS system. In the experimental part, both conductive and non-conductive samples were analyzed. In cement paste samples, chlorine was successfully detected without the need for additional rare gas atmosphere.

Klíčová slova

Laserom indukovaná iskrová spektroskopia, LIBS, optická emisná spektroskopia indukovaná laserovu abláciou s iskrovým buzením, LA-SD-OES

Keywords

Laser induced breakdown spectroscopy, LIBS, Laser ablation spark discharge optical emission spectroscopy

KLEŠTINEC, R. *Vývoj a optimalizace jiskrového buzení s laserovou ablací pro optickou emisní spektroskopii*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojího inženýrství, 2023. 57 s. Vedoucí doc. Ing. Pavel Pořízka , Ph.D.

Zadání diplomové práce

Ústav:	Ústav fyzikálního inženýrství
Student:	Bc. Róbert Kleštinec
Studijní program:	Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Studijní obor:	bez specializace
Vedoucí práce:	doc. Ing. Pavel Pořízka, Ph.D.
Akademický rok:	2022/23

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

Vývoj a optimalizace jiskrového buzení s laserovou ablací pro optickou emisní spektroskopii

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Metoda optické emisní spektroskopie s jiskrovým buzením (Spark Discharge Optical Emission Spectroscopy – SD–OES) je standardně využívána v prvkové analýze materiálů. Přes vysokou citlivost má tato metoda několik nevýhod, které jsou kompenzovány např. využitím pulzního laseru. V této kombinaci je vhodně využito laserového záření pro ablací materiálu a vytvoření svítícího mikroplazmatu. Toto je pak následně dodatečně buzeno jiskrovým výbojem a dochází tak k zesílení signálu při dosažení vysokého prostorového rozlišení. Diplomová práce se zaměřuje na vývoj instrumentace a optimalizace metodiky jiskrového buzení s laserovou ablací (Laser Ablation, LA–SD–OES) pro optickou emisní spektroskopii materiálů.

Cíle diplomové práce:

- 1) Sestavení zařízení jiskrového výboje a jeho rozšíření o laserovou ablací.
- 2) Rešerše dostupné literatury s ohledem na současnou state-of-the-art instrumentaci a optimální konfiguraci.
- 3) Sestavení kalibrační závislosti pro zvolené analyty ve vodivých a nevodivých materiálech.
- 4) Srovnání analytické citlivosti a dalších parametrů jednotlivých metod (LIBS, SD–OES, LA–SD–OES).
- 5) Výpočet parametrů plazmatu a jeho charakterizace.

Seznam doporučené literatury:

MIZIOLEK, A. W., PALLESECHI, V. a SCHECHTER, I. Laser Induced Breakdown Spectroscopy. 1.vydání. Cambridge: Cambridge University Press, 2006. ISBN 978-051-1541-261.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2022/23

V Brně, dne

L. S.

prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jiří Hlinka, Ph.D.
děkan fakulty

Prehlasujem, že som predloženú diplomovú prácu vypracoval sám, s využitím uvedenej literatúry a podkladov, na základe konzultácií a pod vedením vedúceho diplomovej práce.

Bc. Róbert Kleštinec

Touto cestou by sa sa chcel poďakovať svojmu vedúcemu pánovi doc. Ing. Pavel Pořízka, Ph.D. za odborné rady a vedenie diplomovej práce. Takisto ďakujem svojim rodičom a svojej priateľke.

Bc. Róbert Kleštinec

Obsah

1	Úvod	2
2	Spektroskopia	4
2.1	Optická emisná spektroskopia OES	4
3	Laserom indukovaná iskrová spektroskopia	6
3.1	Základy LIBS	6
3.1.1	Termodynamická rovnováha	10
3.1.2	Mechanizmus plazmy	12
3.1.3	Laserova ablácia z povrchu	13
3.2	Hlavné časti experimentálnej zostavy pre LIBS	14
3.2.1	Laser	14
3.2.2	Spektrometer	16
4	Budenie plazmy iskrovým výbojom	22
4.0.1	Spektroskopia iskrovým výbojom	22
4.0.2	LA-SD-OES	23
5	Experimentálna časť	27
5.1	Experimentálna zostava	27
5.1.1	LIBS systém	27
5.1.2	Iskový generátor	28
5.2	Časový priebeh iskrového budenia	30
5.3	Vodivé vzorky - Oceľ	33
5.3.1	Vzorky	33
5.3.2	Časový priebeh intenzít emisných čiar	33
5.3.3	Teplota	35
5.3.4	Kalibračné závislosti v ocelových vzorkách	38
5.4	Detekcia Cl v portlandskom cemente	43
5.4.1	Chór a LIBS	43
5.4.2	Optimalizácia pre nevodivé vzorky	47
5.4.3	Kalibračná závislosť	50
6	Záver	52
7	Zoznam použitých skratiek a symbolov	56

1. Úvod

V súčasnej dobe je analýza materiálov neoddeliteľnou súčasťou mnohých vedeckých disciplín a priemyselných odvetví. V oblasti analytických metód sa stále hľadajú spôsoby, ako zlepšiť ich citlivosť, presnosť a škálovateľnosť. Analytická metóda laserom indukovanej plazmovej spektroskopie (LIBS) je jednou z týchto metód, ktorá zaujala významné miesto vo výskume a aplikáciách.

LIBS je metóda, pri ktorej zaostrý laserový pulz spôsobí abláciu materiálu vzorky a následnú analýzu optickou emisnou spektroskopiou. Táto technika umožňuje rýchlu analýzu rôznych druhov materiálov vrátane tuhých, plyných a kvapalných, pričom nevyžaduje zložitú prípravu vzoriek. Výsledkom je emisné spektrum, ktoré obsahuje informácie o prítomnosti jednotlivých prvkov v materiáli. [1,2,3]

Hoci metóda LIBS (z anglického Laser Induced Breakdown Spectroscopy) má svoje výhody, ako je rýchlosť, jednoduchosť použitia a možnosť analýzy rôznych materiálov, trpí aj určitými nedostatkami. Medzi najvýznamnejšie patrí nízka citlivosť, nízke limity detekcie a matričný efekt. Tieto nedostatky obmedzujú jej presnosť a spoľahlivosť v niektorých aplikáciách. [1,2,3]

V tejto diplomovej práci sa zameriavame na vývoj a optimalizáciu iskrového budenia laserovou abláciou pre optickú emisnú spektroskopiou (LA-SD-OES, z anglického Laser Ablation Spark Discharge Optical Emission Spectroscopy). Naším cieľom je zlepšiť analytické vlastnosti metódy LIBS a prekonať jej obmedzenia prostredníctvom kombinácie s metódou optickej emisnej spektroskopie iskrovým výbojom (SD-OES, z anglického Spark Discharge Optical Emission Spectroscopy).

Metóda SD-OES je štandardná metóda využívaná na analýzu vodivých materiálov. Je charakterizovaná vysokou citlivosťou a nízkymi limitmi detekcie. Avšak jej flexibilita je obmedzená na analýzu vodivých materiálov. Kombináciou LIBS a SD-OES v rámci LA-SD-OES môžeme využiť výhody oboch metód a rozšíriť ich analytické možnosti. LA-SD-OES umožňuje presnejšiu analýzu širšieho spektra vzoriek vrátane nevodivých materiálov.

Prvá časť práce sa venuje prieskumu teoretických základov metódy LIBS. Skúmame proces ablácie materiálu laserovým pulzom a formovanie plazmy. Analyzujeme charakteristiky plazmy, ako je teplota, hustota a doba života. Okrem toho sa zaoberáme aj inštrumentáciou používanou na analýzu LIBS a jej možnými obmedzeniami.

Nasleduje prehľad metódy SD-OES, jej princípov a aplikácií. Skúmame jej výhody, ako je vysoká citlivosť a presnosť pri analýze vodivých materiálov. Sústreďujeme sa aj na jej obmedzenia a možnosti rozšírenia.

V ďalšej časti práce sa venujeme rešerši dostupnej literatúry týkajúcej sa LA-SD-OES. Prehľadávame existujúce štúdie a výskumy, ktoré sa zaoberajú kombinovanou metódou a analyzujeme ich výsledky. Tieto informácie nám pomáhajú pochopiť stav a možnosti tejto oblasti a stanoviť naše vlastné príspevky.

V experimentálnej časti práce sa zameriavame na návrh a implementáciu jednoduchého obvodu umožňujúceho iskrový výboj pri laserovej ablácii. Skúmame vplyv tohto obvodu na vlastnosti emisie plazmy a analyzujeme výsledky meraní na vodivých a nevodivých vzorkách.

Na záver práce zhodnotíme výsledky našich experimentov a diskutujeme o dosiahnutých výsledkoch. Analyzujeme vplyv implementácie iskrového buzenia na vlastnosti emisie

plazmy a hodnotíme zlepšenia v citlivosti a limitoch detekcie oproti LIBS. Diskutujeme aj o možnostiach ďalšieho vývoja a optimalizácie metódy LA-SD-OES.

S touto diplomovou prácou sa otvárajú nové možnosti pre ďalší výskum a vývoj pre laboratória Laserovej spektroskopie kde táto diplomová práca vznikala.

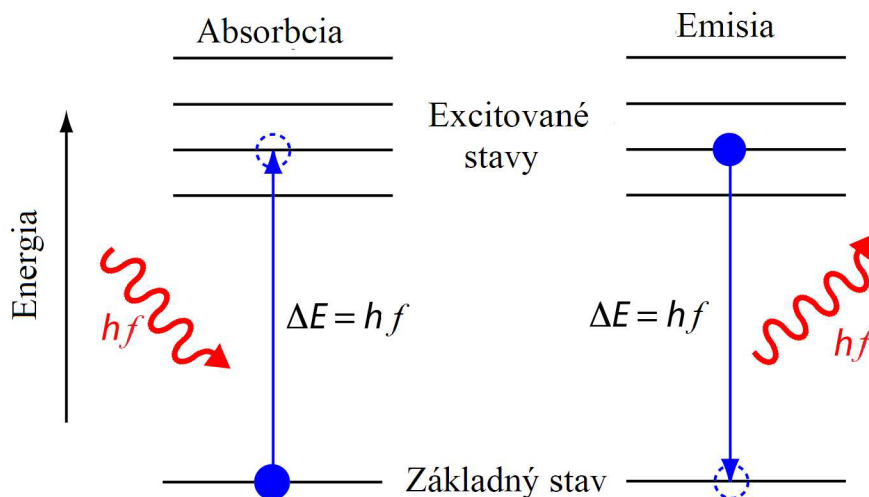
2. Spektroskopia

2.1. Optická emisná spektroskopia OES

História OES siaha až do roku 1860, kedy Bunsen a Kirchhoff zverejnili svoje skúmanie prvkov alkalických zemín za pomoci ich spektroskopiu [1]. Uvedomili si, že prvky vyžarujú špecifické farby teda vlnové dĺžky, frekvencie, ktoré sú charakteristické pre dané prvky. Spektroskopické metódy sa používajú ako nástroj pre štúdium štruktúry atómov a molekúl. Umožňujú precíznu analytickú metódu pre zistenie chemickej kompozície vyšetrovaného vzorku. Pri štandardnej spektrálnej analýze je možno odhaliť prvok ktorý je zastúpený len zopár atómami pri veľmi nízkej koncentrácii. [1,2]

Každá látka má charakteristickú atómovú štruktúru, s malým, pozitívne nabitým jadrom obkolesenom množstvom elektrónov, daných počtu protónov v jadre. Elektróny sú usporiadané do orbitálov a ak je danému elektrónu dodané presné kvantum energie je mu umožnené dostať sa na vyššiu energetickú hladinu. Táto energia je získaná zo stretnutia s inými atómami, ako pri AES (z anglického, Atomic Emission Spectroscopy), z fotónov zo žiarenia pri AFS (z anglického, Atomic Fluorescence Spectroscopy) a AAS (z anglického, Atomic Absorption Spectroscopy) alebo z vysoko-energetických elektrónov pri XRF (z anglického, X-ray Fluorescence).

Ak je teda dodaná presná hodnota energie medzi dvoma energiovými stavmi (ΔE), tak sa neutrálny atóm dostane zo svojho energeticky najvýhodnejšieho stavu, stavu s najnižšou energiou do prvého excitovaného stavu. Každý atóm ma tento rozdiel energií, medzi základným a excitovanými stavmi, presne daný a špecifický pre daný atóm.[3]



Obr. 2.1: Absorbpcia a emisia energie realizovanej fotónom, znázornená v schématickej energiovej štruktúre atómu.

Energiu fotónov získame z nasledujúcej rovnice

$$\Delta E = hf \quad (2.1)$$

kde h je Planckova konštanta a f je frekvencia vlnenia korešpondujúca pre daný fotón. Prechod medzi vlnovou dĺžkou a frekvenciou je v nasledujúcej rovnici.

$$\lambda = \frac{v}{f} \quad (2.2)$$

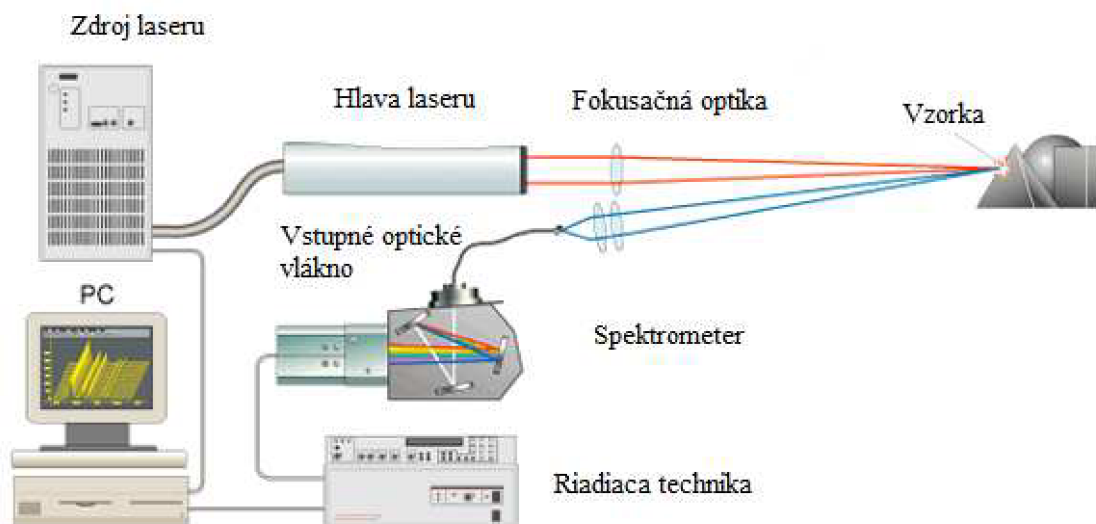
Kde λ je vlnová dĺžka a v je rýchlosť šírenia vlny v prostredí. Čo nám teda dáva finálny vzťah, ktorý preväzuje energiu s vlnovou dĺžkou

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.3)$$

3. Laserom indukovaná iskrová spektroskopia

3.1. Základy LIBS

Laserom indukovaná iskrová spektroskopia (L.I.B.S.- Laser Induced breakdown spectroscopy) je technika pri ktorej odparenie a excitácia plazmy, vzniká zaostrením laserového pulzu o vysokých výkonoch. Typickú zostavu použitú pri LIBS experimentoch je vidno na obrázku 3.1. Pulz z laseru je zaostrený na vzorku použitím šošovky a zozbierané žiarenie šošovkou zo vzniknutej plazmy je dovedené cez optické vlákno do spektrometra, kde je rozložené disperzným elementom na vlnové dĺžky a následne zaznamenané na detektore. Každý výstrel z laseru je samostatné meranie. Väčšinou sa ale merania sčítajú alebo spriemerujú pre dosiahnutie vyššej presnosti alebo odstránenie nepresností v meraní. [1]



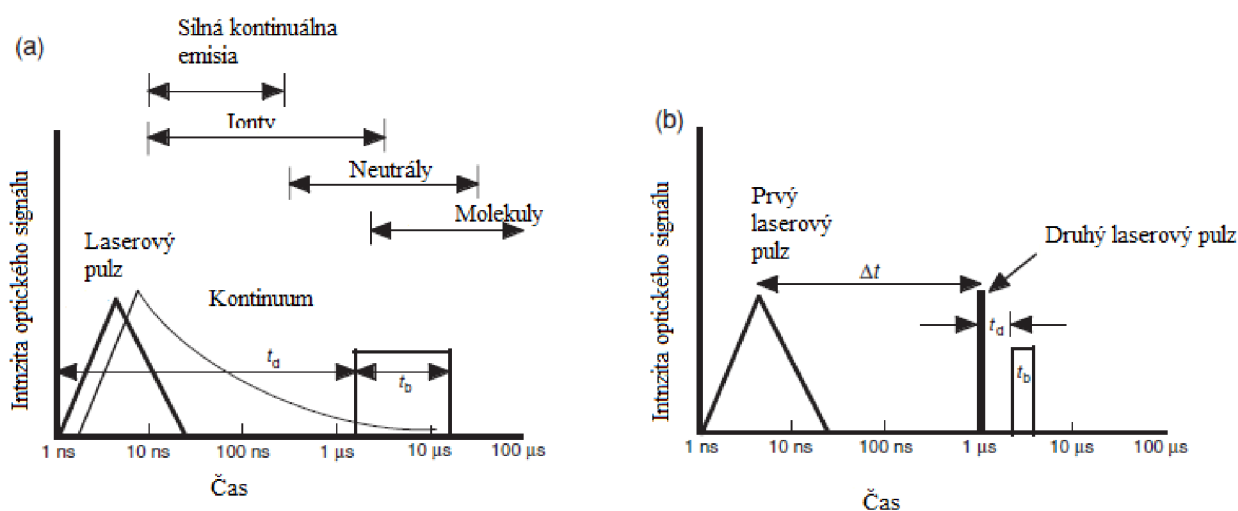
Obr. 3.1: Schéma hlavných častí LIBS. Prevzaté a upravené z [4]

Plazma sa vytvorí na veľmi obmedzenom priestore, tak že iba veľmi malé množstvo vzorky (pg-ng) je aktívnych pri každom vytvorení mikro plazmy. Typický LIBS kráter má rozmery $100 \mu m$ na šírku a je hlboký $10-20 \mu m$ [1,2,3], čo robí z LIBS výbornú metódu na hĺbkové profilovanie alebo na vznik tzv. prvkových máp, pri ktorých sledujeme priestorové rozloženie prvkov na vzorke. Všetky komponenty pre prístroj môžu byť vytvorené malé a odolné pre použitie v teréne a LIBS môže byť použitá buď na blízko alebo aj na vzdialenosť niekoľkých metrov.

3. LASEROM INDUKOVANÁ ISKROVÁ SPEKTROSKOPIA

Pretože je plazma indukovaná laserovou abláciou z pulzného zdroja, je výsledné spektrum veľmi dynamické. Časový vývoj plazmy je vidno na obrázku 3.2

V prvých momentoch je žiarenie dominované kontinuálnym žiarením, ktoré má nízku závislosť na vlnovej dĺžke a teda nepodáva žiadnu spektrálnu informáciu. Je spôsobené brzdným žiarením a rekombináciou elektrónov s iontmi ako plazma chladne. V prípade detekcie celého života plazmy by kontinuálne žiarenie nevhodne interferovalo so slabším emisným žiarením, ktoré podáva spektrálnu informáciu. Ak sme schopný časovo rozlíšiť meranie tak, aby sme spustili detekciu po zoslabnutí kontinuálneho žiarenia, boli by viditeľné len čiary atómovej emisie. Dôležitými parametrami pre časovo rozlíšiteľnú spektroskopiu sú, t_d čas medzi vytvorením plazmy a začiatkom detekcie signálu a t_b čo je doba počas ktorej signál zapisujeme. [1]



Obr. 3.2: a) Časové intervaly po vytvorení plazmy počas ktorej rôzne druhy žiarenia dominujú. Štvorec reprezentuje čas počas ktorého sa žiarenie detekuje. t_d je časové omeškanie a t_b je časová šírka pulzu. RSS experiment b) časové intervaly pre double-pulse kde Δt je čas medzi pulzmi. Prevzaté a upravené z [3]

Emisia vyprodukovaná počas laserom indukovanej plazmy pozostáva z dvoch častí- široké a intenzívne kontinuálne vyžarovanie (Breemstlungova emisia) a neskôr, po vychladnutí na bod kedy sú neutrálne atómy v excitovaným stave, diskretnými vyžarovacími pásmi (rekombinačná emisia) tvorená atómami, iontami a molekulárnymi fragmentami. Aby žiarenie z kontinuálneho žiarenia interferovalo s detekciou oveľa slabšieho emisného žiarenia trasovaných prvkov, sa merania LIBS vykonávajú v tzv. časovo rozlíšenej detekcii. Týmto spôsobom silné kontinuálne (biele) svetlo v začiatkoch môže byť odstránené z merania zapnutím detektoru po oslabnutí bieleho svetla ale atomické emisné žiarenie je ešte stále prítomné, ktoré je pre danú látku špecifické vlnovou dĺžkou. Dôležitým parameterom pre časovo rozlíšenú detekciu je čas t_d , ktorý udáva čas medzi tvorením plazmy a začiatkom pozorovania plazmového svetla, čas t_b je perióda cez ktorú sa zaznamenáva svetelné žiarenie.[3]

3.1. ZÁKLADY LIBS

Kontinuálna a diskretná emisia môže byť rozložená časovo aj spektrálne. Zberom a separáciou žiarenia emitovaného mikroplazmou cez časovú a spektrálnu analýzu je možné vyprodukovať škálu intenzít spektra obsahujúce emisné čiary korešpondujúce atómom nachádzajúcich sa v mikroplazme. Kvalitatívne ale do istej miery aj kvantitatívne zastúpenie látky vo vzorke je možné odhaliť, meraním intenzity zachyteného svetla na špecifickej vlnovej dĺžke. V opticky tenkej plazme je intenzita emisnej čiary počas prechodu medzi stavmi energie sa riadi vzťahom:

$$I_{ij} = \frac{\Omega \hbar c N g_i A_{ij}}{4\pi \lambda_{ij} Z(T)} e^{-\frac{E_i}{kT}} \quad (3.1)$$

kde I_{ij} je intenzita emisnej čiary pre prechod medzi i a j energiovým stavom, i a j sú indexy vyššieho a nižšieho kvantového stavu, Ω je vyžarovací uhol pre plazmovú emisiu, \hbar je redukovaná Plancková konštanta, c je rýchlosť svetla, N je počet voľných atómov skúmaného prvku v plazme, g_i je štatistická váha kvantového stavu i , A_{ij} je Einsteinov koeficient prechodu pre spontánnu emisiu z i na j , λ_{ij} je vlnová dĺžka danej emisnej čiary prvku ktorý skúmame, $Z(T)$ je partričná suma kvantového stavu, T je teplota v Kelvinoch pri ktorej dochádza k excitácií elektrónov a E_i je energia vyššieho stavu prechodu.[4] Jednotka I_{ij} je $W/m^3 srs^{-1}$. [3]

Tvar spektrálnej čiary je spojenený s teplotou a hustotou elektrónov v plazme. Ich základný tvar ale podlieha rozšíreniam.

Dopplerovo rozšírenie, pri dopplerovom jave dochádza k posunu frekvencií kvôli pohybu zdroja vzhľadom k detektoru. V prípade plazmy je to tepelný pohyb emitujúcich častíc. Dopplerovo rozšírenie je dané rovnicou

$$\Delta\lambda = 7.2 \cdot 10^{-7} \left(\frac{T}{M_a} \right)^{\frac{1}{2}} \lambda_0 \quad (3.2)$$

kde M_a je atómová hmotnosť častice, T je teplota plazmy a λ_0 je centrálna vlnová dĺžka spektrálnej čiary. Dopplerovo rozšírenie dáva čiary gaussovský tvar, vyjadrený vo vlnovom čísle:

$$I(\sigma) = \left(4 \ln 2 / \pi \Gamma^2 \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left[-\ln 2 (\sigma - \sigma_0) / \Gamma^2 \right] \quad (3.3)$$

Pričom Γ je šírka pre polovicu maxima, určená

$$\Gamma = \left(\frac{8kT \cdot \ln 2}{M_a c^2} \right)^{\frac{1}{2}} \sigma_0 \quad (3.4)$$

kde k je Boltzmanova konštanta, M_a je atómová hmotnosť prvku, c je rýchlosť svetla a σ_0 je centrálna vlnová dĺžka. [3]

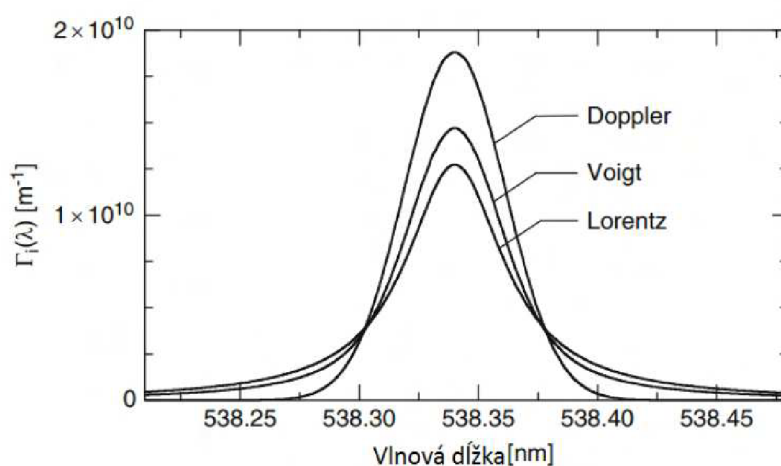
3. LASEROM INDUKOVANÁ ISKROVÁ SPEKTROSKOPIA

Starkovo rozšírenie, plazmu definujeme ako elektricky neutrálnu z vonkajšieho pohľadu, vo vnútri sa ale nachádzajú voľné elektróny a ióny. Tieto častice vytvárajú elektrické polia ktoré pôsobi na emitujúce atómy. Toto pôsobenie spôsobí rozštiepenie elektrických hladín čo môže viesť k rozšíreniu spektrálnych čiar, zmene ich tvaru a intenzity. Zmena je daná rovnicou

$$\Delta\lambda = \frac{2\omega N_e}{10^{16}} \quad (3.5)$$

kde $\delta\lambda$ je rozšírenie spektrálnej čiary, N_e elektrónova hustota a ω je tabuľková hodnota. Rozšírenie ma lorentzovský profil.

Experimentálne rozšírenie, ako napovedá názov vychádza z nedokonalých prostriedkov použitých pri experimente, spravidla to sú nie dokonalá monochromatickosť lasera, presnosť spektrometra a aberácie v optickom vlákne čo vedie ku gaussovskému rozšíreniu. Kombináciou lorentzovho a gaussovského profilu, ktoré majú podobný vplyv na rozšírenie, výsledný profil sa nazýva Voigtov, znázornené na obrázku 3.3 [3]



Obr. 3.3: Znázornenie konvolúcie lorentzovho a gaussovského profilu dáva vo výsledku voigtov profil. Prevzaté a upravené z [3]

3.1. ZÁKLADY LIBS

3.1.1. Termodynamická rovnováha

K zisteniu vlastnosti plazmy (obsadenosť energetických hladín, rýchlosť častíc) nám na základe popisu štatistického súboru pomocou Boltzmanového rozdelenia stačí vedieť jeho teplotu.

$$N_j = N_0 \frac{g_j}{Z(T)} \exp\left(\frac{-E_j}{kT}\right) \quad (3.6)$$

Hovorí, o obsadení jednotlivých energetických hladín vzhľadom k základnému stavu. N_0 je celková populácia atómov a iónov v základnom stave, N_j je hustota populácie excitovaných atómov a iónov, $Z(T)$ je rozdeľovacia funkcia pre danú teplotu, g_j je degenerácia energetickej hladiny E_j . [3]

Aby to experiment bol v úplnom súlade s teóriou je potrebné aby bola dodržaná termodynamická rovnováha. [zdroj]. To ale pre plazmu indukovanú laserovou abláciou neplatí, nakoľko z plazmy uniká energia vo forme elektromagnetického žiarenia. Táto energia je ale zanedbateľne malá v porovnaní s ostatnými formami, primárne so zrážkovými procesmi. Takisto je aj problém, že je energia v plazme rozložená nerovnomerne, kde najvyššia je v jej strede a klesá smerom ku krajom. [3]

Na základe tohto bola zavedená podmienka lokálnej termodynamickkej rovnováhy (LTE z anglického Local Thermal Equilibrium). Vraví, že nie je podstatné aby bola rovnováha v celom objeme plazmy, ale len v určitej malej oblasti, práve z tej z ktorej zbierame žiarenie. [6]

Nevyhnutnou ale nepostačujúcou je McWhiterova podmienka. Ta vraví, pokiaľ prekročíme prahovú hodnotu elektrónovej hustoty tak sa plazma nachádza v LTE. Prahová hodnota je daná ako

$$N_e \geq 1,6 \cdot 10^{12} T^{\frac{1}{2}} (\Delta E)^3 \quad (3.7)$$

N_e je elektrónová hustota, T je teplota, ΔE je maximálny rozdiel medzi energiovými hladinami v eV. [6]

Určenie Teploty

Ako bolo ukázané v predošlom texte tak stav termodynamickej rovnováhy nenastane. Preto určenie teploty z experimentu je z pravidla nižšie ako v skutočnosti.

Boltzmanov graf je so spôsobov ako určiť teplotu plazmy z nameraného spektra. Je potrebné mať aspoň dve čiary, ktoré reprezentujú jeden prvok (napr. železo v oceli), majú rovnaký stupeň ionizácie a majú dostatočne rozdielne energetické hladiny. Zjednodušením vzťahu 3.1 na

$$I_{ij} = \frac{A_{ij}g_i}{Z(T)} n^s \exp\left(\frac{-E_i}{kT}\right) \quad (3.8)$$

Kde A_{ij} je Einsteinov koeficient prechodu pre spontánnu emisiu z i na j , $Z(T)$ je partičná suma kvantového stavu, n^s je absolútna hustota prvku s v plazme, E_i je excitačná energia hladiny i a g_i je štatistická váha kvantového stavu

Linearizáciou rovnice 3.8 dostaneme

$$\ln \frac{I_{ij}}{A_{ij}g_i} = \ln \left(\frac{n^s}{Z(T)} \right) - \frac{E_i}{kT} \quad (3.9)$$

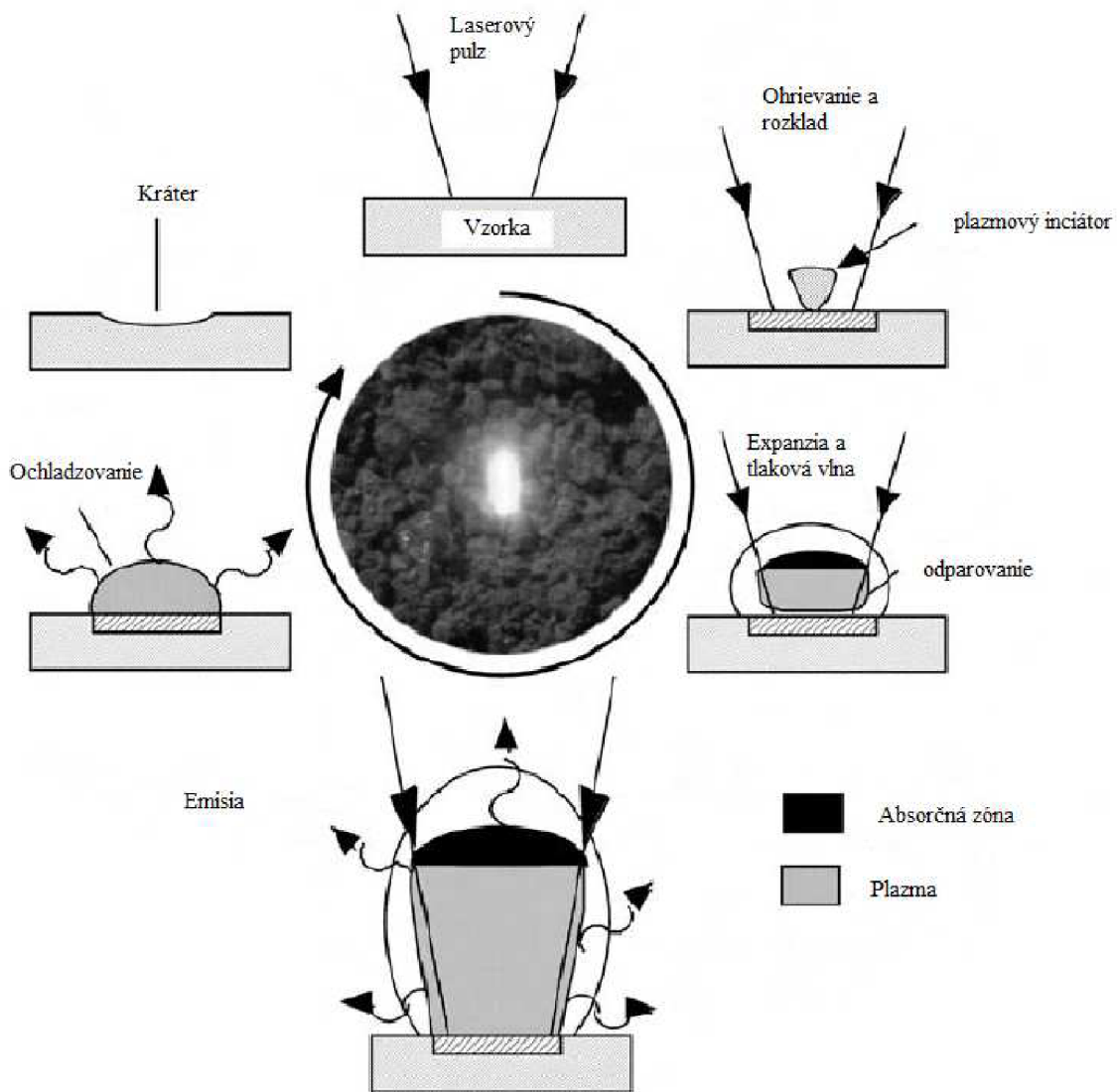
Pričom vynášame ľavú stranu rovnice v závislosti na E_i . Body následne preložíme priamkou a ktorej smernica má hodnotu $-\frac{1}{kT}$. [3]

Elektrónová hustota Je ovplyvnená mnohými faktormi počas experimentu. Môže ísť o vlastnosti laserového pulzu, typ okolitej atmosféry a jej tlaku, typu vzorky a podobne. Ako bolo uvedené v hornej časti o Starkovom rozšírení, je rozšírenie spektrálnej čiary možno vypočítať z rovnice 3.5. Dopplerovo a Starkovo rozšírenie nájdeme ako tabuľkové hodnoty v literatúre. [3]

3.1.2. Mechanizmus plazmy

Životný cyklus plazmy na povrchu pevnej vzorky je znázornený na obrázku 5.17. Ako laserový pulz prichádza k povrchu vzorky prichádza, čelo zväzku začne zahrievať, taviť až sa horná vrstva materiálu odparí, a vytvorí sa mikroplazma. Pri nanosekundových laseroch pulz putuje ďalej cez mikroplazmu, pričom jej dodáva energiu, až do vzorky. Pri dodaní dostatočnej energie sa plazma stane opticky nepriesvitná pre laserový pulz a vytvorí sa absorbčná zóna cez ktorú pulz už neprejde.[3]

Po rozklade plazma expanduje do všetkých smerov chladne, najrýchlejšia expanzia je ale smerom k fokusačnej šošovke laseru, v smere odkiaľ prišiel laserový pulz, čo má na svedomí vytvorenie hruškovitého tvaru. Počiatočná rýchlosť expanzie môže dosahovať až 10^5 m/s. Zvuk ktorý je možno počuť je spôsobený tlakovou vlnou prichádzajúcou z fokálnej oblasti. [1]



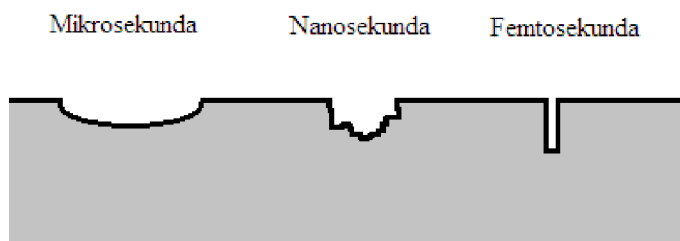
Obr. 3.4: Schéma životného cyklu laserovej ablácie vzorky. Prevzaté a upravené z [1]

3.1.3. Laserova ablácia z povrchu

Priebeh ablácie závisí na mnohých parametroch ako materiál vzorky, vlastnosti laseru, okolitá atmosféra a pod.

Pri prietokoch energie laserovým zväzkom v rozsahu mikro až mili jouloch na cm^2 môže spôsobiť desorbciu atómov a iontov bez poškodenia povrchu. Pri použití vyšších prietokov sa začínajú prejavovať nové mechanizmy kvôli interakciám s roztavenú a z kondenzovanou hmotou. Odrazivosť povrchu a prirodzene aj topológia sa mení vytvorením ablačného krátera. Dôležitými parametrami sú: materiálové vlastnosti vzorky, energia, dĺžka pulzu, vlnová dĺžka. V prípade kedy laserový pulz sa objavuje súčasne s plazmou nad vzorkou môže nastať prípad, kedy sa stane plazma pre laser nepriehľadná a tieni interakcií pulzu so vzorkou. Tento jav nastáva keď atómy v plazme kmitajú rýchlejšie ako samotný laserový zväzok.

Tu sa ukazuje dôvod pre použitie picosekundových a femtosekundových laserov. Umožňujú aby celá interakcia so vzorkou prebehla pred tým ako začne plazma tieniť.[3]

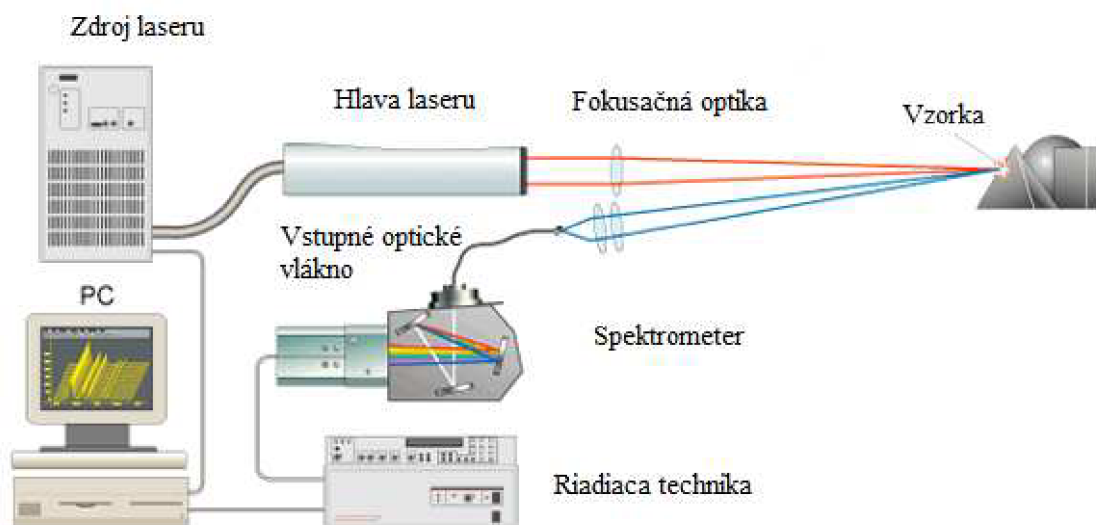


Obr. 3.5: Znáznornenie typu kráterov po interakciách s pulzom rôznych trvaní.

3.2. Hlavné časti experimentálnej zostavy pre LIBS

Hlavné časti LIBS experimentu su vidno na obrázku 3.6. Pulzný laser je pomocou šošovky zaostrený na povrch vzorky na ktorej sa indukuje plazma. Pomocou zbernej optiky sa žiarenie navedie pomocou optického kábla do spektrometra. Spektrometer možno považovať za najdôležitejšiu časť celej zostavy. Má za úlohu disperziu svetla. Rozptýlené svetlo je zobrazené na svetlo citlivým detektorom a vyhodnotené na PC.

Princípom sú všetky LIBS zostavy podobné. Ich odlišnosti závisia na cieľoch plánovaného merania. Može sa jednať o systémy ktoré sú v laboratóriu na optickom stole, pojazdné systémy umožňujúce analýzu na neprístupných miestach, stand-off systémy ktoré sú schopne pracovať na diaľku alebo malé ručné systémy.



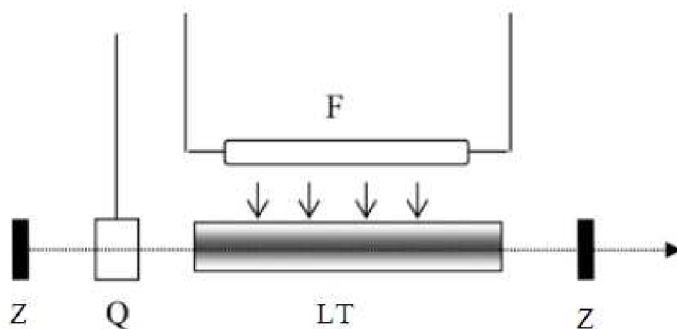
Obr. 3.6: Schéma hlavných častí LIBS. Prevzaté a upravené z [4]

3.2.1. Laser

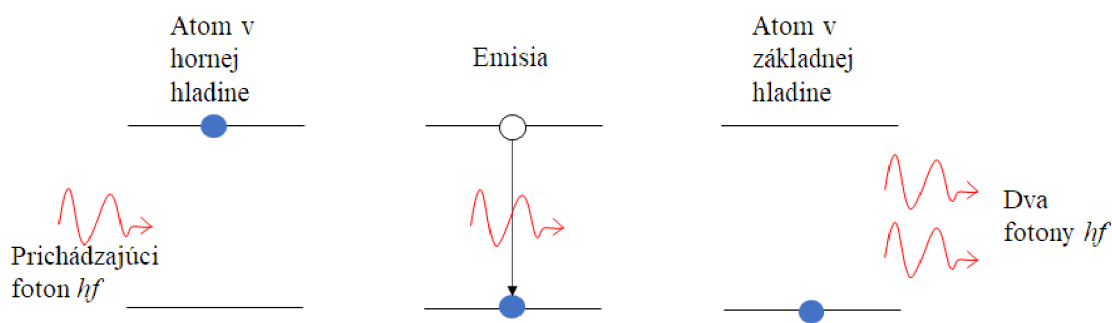
Vo väčšine zostáv sa nachádza Nd:YAG laser s Q-spínaním. Princíp jeho fungovania je zobrazený na obr. 3.7. Lampa ktorá vyžaruje obyčajné biele svetlo, žiari na laserovú tyč a vybudí ionty (Nd^{3+} ionty v YAG matici, YAG = yttrito-hlinitý granát). Vďaka elektrónovej štruktúre Nd^{3+} iontov je možné dosiahnuť populačnú inverziu v laserovej tyči (LT), pri ktorej je horná úroveň laserového prechodu je viac obsadená elektrónmi. Pri prechode do základného stavu sa vyžiarajú fotóny s vlnovou dĺžkou patriacemu tomuto prechodu. Tieto fotóny, ktoré prechádzajú cez LT budú spúšťačom tzv. stimulovanej emisie, jej popis je na obrázku 3.8. Ak je laserová tyč umiestnená do rezonančnej dutiny tvorenej dvoma zrkadlami. Odrazené svetlo sa znovu vráti do LT a je opäť zosilnené a získava typické vlastnosti pre laserové svetlo ako monochromaticita a vysoká smerovosť.

3. LASEROM INDUKOVANÁ ISKROVÁ SPEKTROSKOPIA

Pre LIBS je dôležité aby použité laserové pulzy mali vysoký výkon, v rádoch MW pre dosiahnutie mikroplazmy pri zaostrení do malej plochy. Tieto výkony možno dosiahnuť tzv. aktívnym Q-spínaním. Jedná sa o elektro-optický modulátor, ktorý slúži ako clona v rezonančnej dutine. Keď je spínač zopnutý vhodne načasovaným elektrickým pulzom, stane sa priehľadným a fotóny môžu putovať cez dutinu a vykonať tak mnoho odrazov tam a späť cez dutinu rezonátora, vytvárajúc silný laserový pulz cez čiastočne priepustné zrkadlo. [3]



Obr. 3.7: Schéma Nd:YAG laseru s Q-spínaním. F lampa, LT laserova tyč, Z zrkadlo, Q-spínač . Prevzaté a upravené z [3]

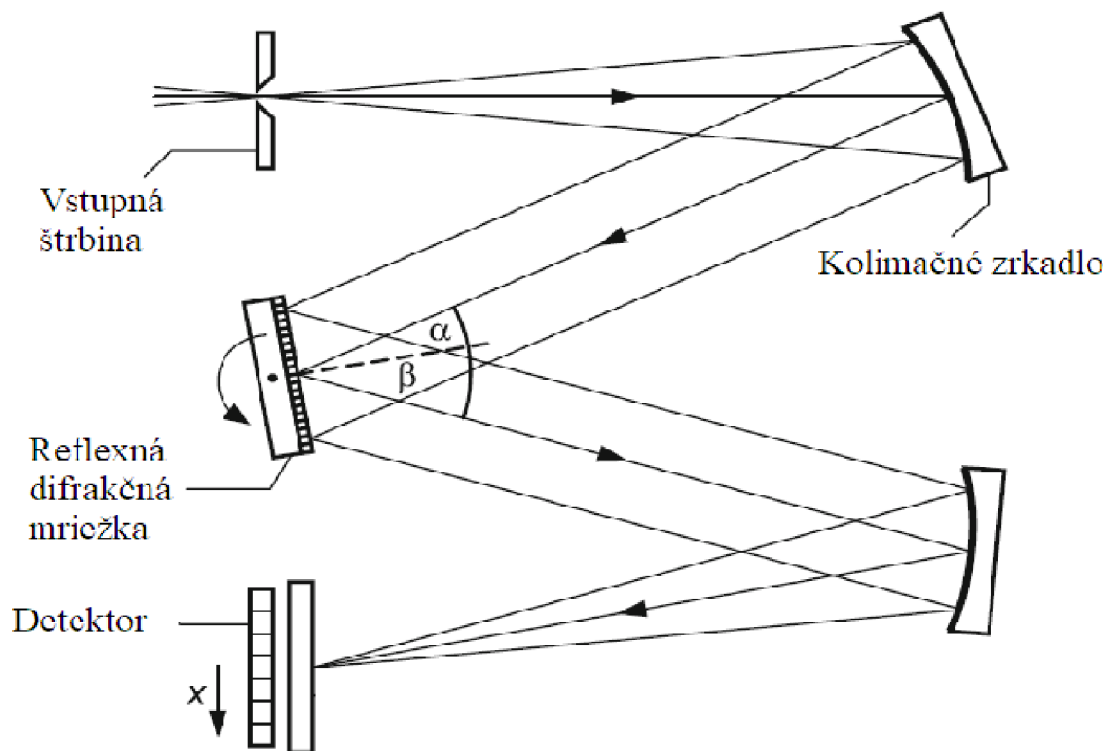


Obr. 3.8: Ionty Nd^{3+} sú uložené v kryštále YAG tak, že sú v excitovanom stave. Pri prechode fotónu s vlnovou dĺžkou zodpovedajúcemu laserovému prechodu, je možné vyvolať stimulovanú emisiu.

3.2. HLAVNÉ ČASTI EXPERIMENTÁLNEJ ZOSTAVY PRE LIBS

3.2.2. Spektrometer

Ako bolo uvedené v sekcii 3.1, žiarenie z laserom indukovanej plazmy obsahuje spektrálnu informáciu o chemickom zložení ablatovaného materiálu. Na rozlíšenie jednotlivých prvkov sa používa spektrometer. Hlavnými typmi ktoré sa používajú sú, (a) Czerny-Turner, (b) echelle (c) Paschen-Rungen. [2]

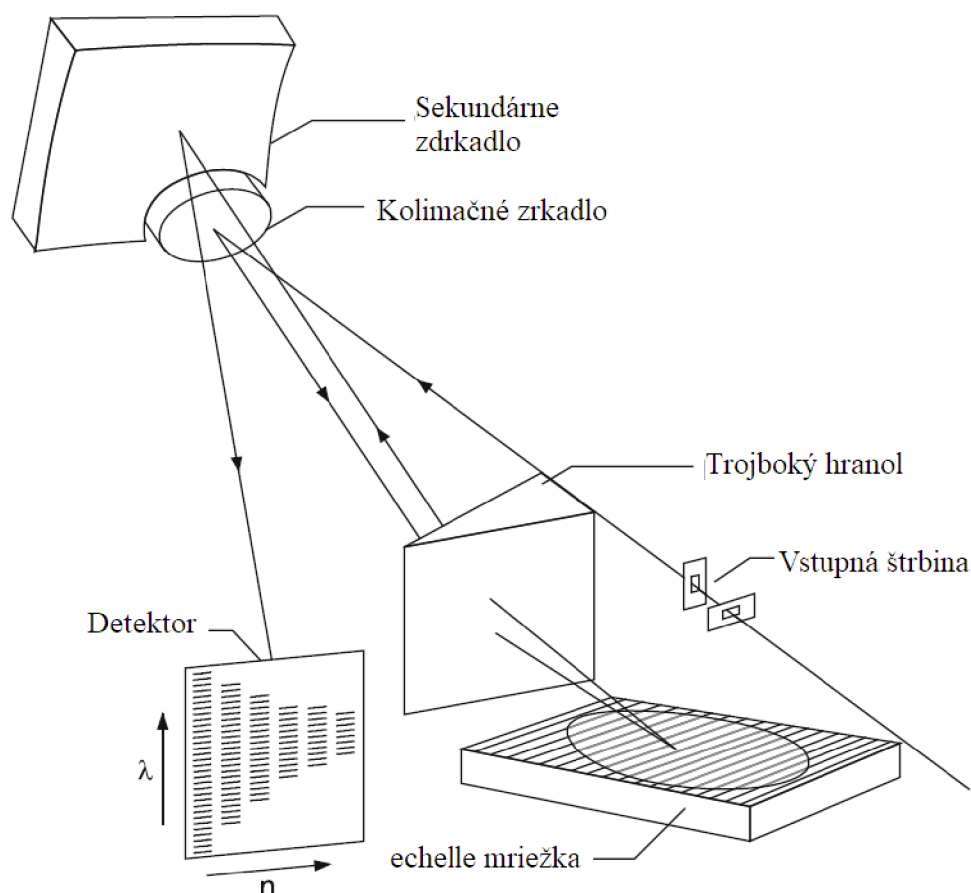


Obr. 3.9: Schéma Czerny-Turner spektrometra. Upravené a prevzaté z [2].

Na obrázku 3.9 je znázornený Czerny-Turner spektrometer, ktorý je najpoužívanejším typom spektrometra pre LIBS. Pozostáva zo vstupného otvoru cez ktorý je pomocou optického vlákna dovedené žiarenie z plazmy. Žiarenie je potom nutné kolimovať a priviesť na disperzný element, tým môže byť difrakčná mriežka alebo optický trojboký hranol. Pomocou konštruktívnej interferencie sa jednotlivé vlnové dĺžky priestorovo rozlíšia do rôznych smerov. Následne je difraktované žiarenie zobrazené na detektor na detektor.[2] Ponúka postačujúce rozlíšenie v malých rozmeroch ale to potom býva podmienené nízkym pracovným spektrálnym rozsahom. Toto obmedzenie sa ale dá obísť využitím laditeľnej transmisnej difrakčnej mriežky.[2]

3. LASEROM INDUKOVANÁ ISKROVÁ SPEKTROSKOPIA

Pokiaľ potreby vyžadujú vysoké rozlíšenie a veľký pracovný spektrálny rozsah, je potom vhodné siahnuť po spektrometri v konfigurácii echelle, znázornený na obrázku 3.10 .



Obr. 3.10: Schéma echelle spektrometra. Znázornenie vyšších difrakčných rádov pre rôzne vlnové dĺžky na detektore. Upravené a prevzaté z [2].

Podobne ako v predošlom prípade je žiarenie prenesené cez vstupnú štrbinu na kolimačné zrkadlo. To je natočené na trojboký hranol, ktorý rozkladá elektromagnetické žiarenie pod plochým uhlom na echelle mriežku, ktorá je typická malou hustotou vrypov (80 vrypov/mm). Rozložené žiarenie je potom znova zobrazené trojbokým hranolom a následne prenesené cez sekundárne zrkadlo na detektor. vzájomné natočenie medzi trojbokým hranolom a difrakčnou mriežkou je kolmé, čo ním umožní zobrazovať vysoké difrakčné rády, typicky $n = 30 - 120$. [2]

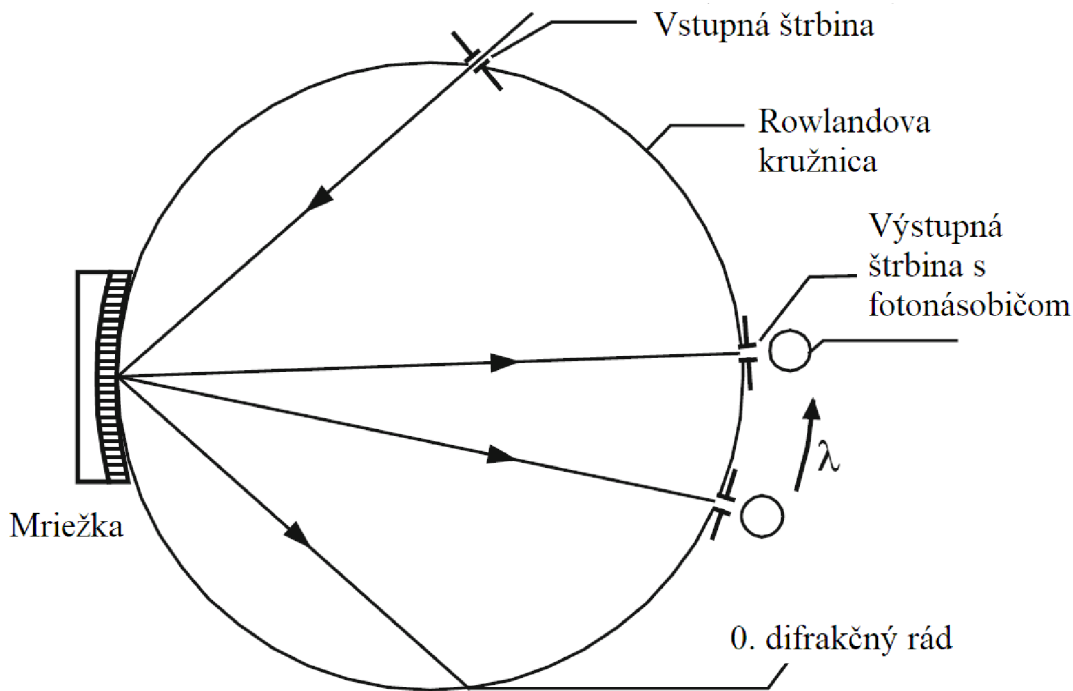
Oba predošlé typy ponúkajú značnú flexibilitu, čo sa týka možnosti detekcie rôznych vlnových dĺžok. Sú teda veľmi vhodné najmä, ale nie nevyhnutne do laboratórneho prostredia, kde je veľká pestrosť v analyzovaných vzorkách.

Ak ale experimentátor vie že bude používať len zopár konkrétnych vlnových dĺžok, potom je lepšou voľbou spektrometer typu Paschen-Runge.

Ponúka široký spektrálny rozsah, veľmi vysoké rozlíšenie a možnosť optimalizácie každej jednej detekovanej emisnej čiary. Vstupná štrbina, difrakčná mriežka a detektory (fo-

3.2. HLAVNÉ ČASTI EXPERIMENTÁLNEJ ZOSTAVY PRE LIBS

tonásobiče), sú umiestnené na tzv. Rowlandovej kružnici. Difrakčná mriežka nie je ako väčšinou rovinná ale má polomer krivosti rovný polomeru Rowlandovej kružnici. Veľkosť polomeru je voliteľná, čím väčší tým lepšie rozlíšenie.



Obr. 3.11: Schéma Paschen-Runge spektrometra. Upravené a prevzaté z [2].

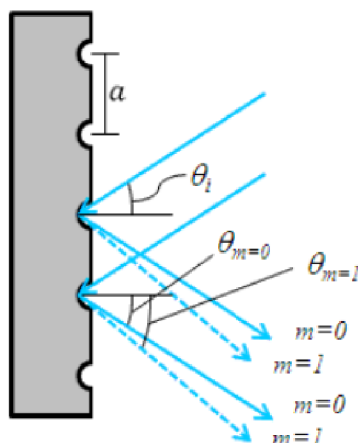
Difrakčné mriežky

Difrakčné mriežky, či už reflexné alebo transmisné, vedia rozdeliť dopadajúce žiarenie na rozličné vlnové dĺžky použitím opakujúcej sa štruktúry vyrytej na ich povrchu. Tieto tzv. vrypy môžu meniť amplitúdu alebo fázu dopadajúceho vlnenia, čím spôsobia interferenciu. Uhol a teda priestorové rozlíšenie danej vlnovej dĺžky je určený pre reflexnú mriežku rovnicou 3.6:

$$a [\sin(\theta_m) + \sin(\theta_i)] = m\lambda \quad (3.10)$$

kde a je vzdialenosť dvoch vrypov, θ_i je uhol, ktorý zvierajú paprsky prichádzajúceho žiarenia s normálou mriežky, θ_m je uhol, ktorý zvierajú paprsky odrazeného žiarenia s normálou mriežky, m je difrakčný rád a λ je vlnová dĺžka[14].

3. LASEROM INDUKOVANÁ ISKROVÁ SPEKTROSKOPIA



Obr. 3.12: Reflexná difrakčná mriežka, prevzaté z [14].

Rozlišovacia schopnosť difrakčnej mriežky je daná ako:

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = nN \quad (3.11)$$

kde $\Delta\lambda$ je spektrálne rozlíšenie dvoch čiar a N je celkový počet ožiarených vrypov mriežky. Toto platí ak je splnené Rayleighove kritérium ktoré vraví, maximum jednej spektrálnej čiary spadá do prvého minima druhej spektrálnej čiary.[2]

Detektory

Úlohou detektoru je previesť elektromagnetické žiarenie reprezentované fotónom na náboj reprezentovaný elektrónom. Pre LIBS systémy sú najčastejšie 3 typy: CCD (z anglického Charged Couples Device), CMOS (z anglického Complementary Metal Oxide Semiconductor) a fotonásobič (PMT z anglického Photomultiplier Tube). Kde CCD a CMOS sú plošné detektory a PMT je bodový detektor.

CCD

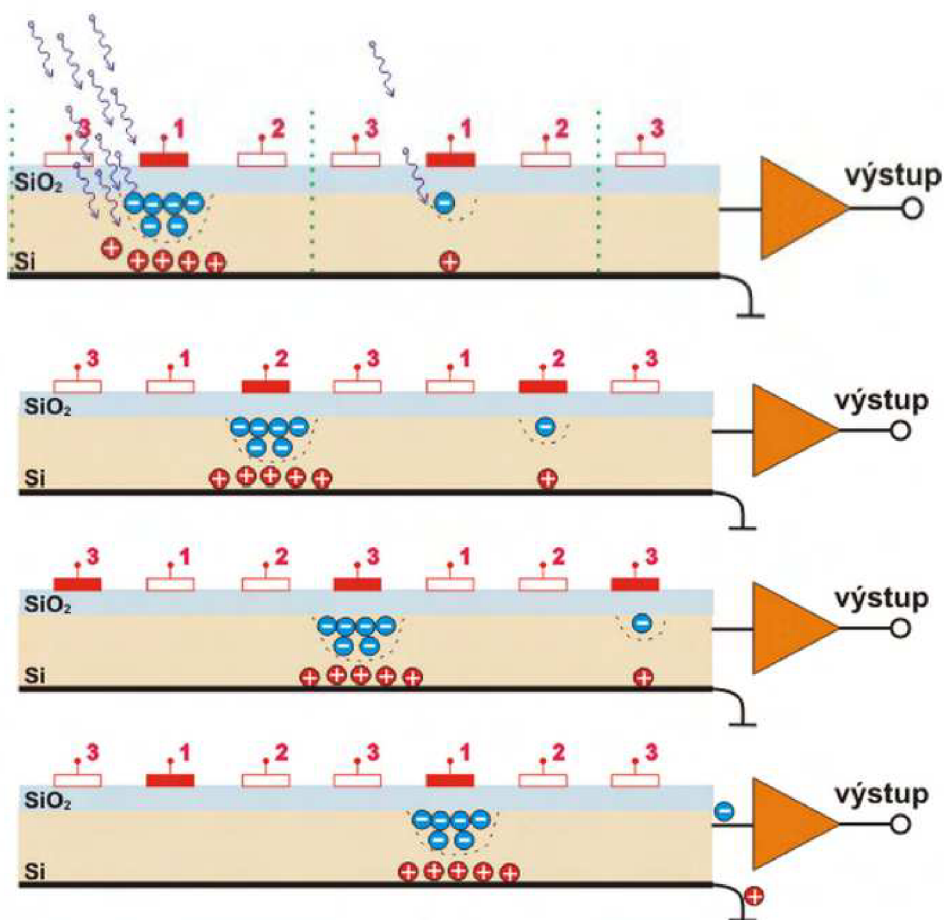
Výhoda použitia plošného detektoru je jeho využiteľnosť pre rôzne prvky, ktorých emisné čiary sa nachádzajú v oblasti vysokej kvantovej účinnosti detektora, typicky 220-900 nm. Pre LIBS systémy s Czerny-Turner spektrometrom býva časté využitie riadkových detektorov, teda riadok pixlov za sebou.

Na obrázku 3.13. je znázornený princíp ako funguje detektor CCD. Na elektródu 1 privedieme kladné napätie a na detektor necháme dopadať elektromagnetické žiarenie. Dopadajúce fotóny e energiou odpovedajúcou pásovému prechodu použitého polovodiča, excitujú elektróny a tie sú priťahované ku kladne nabitým elektródam. Hranice pixlov sú znázornené bodkovanými čiarami. Po elektrónoch zostanú neobsadené miesta nazývané diery s kladným nábojom, vzhľadom k okoliu. Diery sú priťahované na spodnú elektródu.

Následným menením napätia na elektródach 2, 3 a 1 dochádza k posúvaniu náboja až k výstupu kde je prúd zosilnený a následne analyzovaný.

Ak je použitý echelle spektrometer je potrebné aby detektor aj druhý rozmer dostatočný kvôli rozlíšeniu ďalších difrakčných rádov.

3.2. HLAVNÉ ČASTI EXPERIMENTÁLNEJ ZOSTAVY PRE LIBS



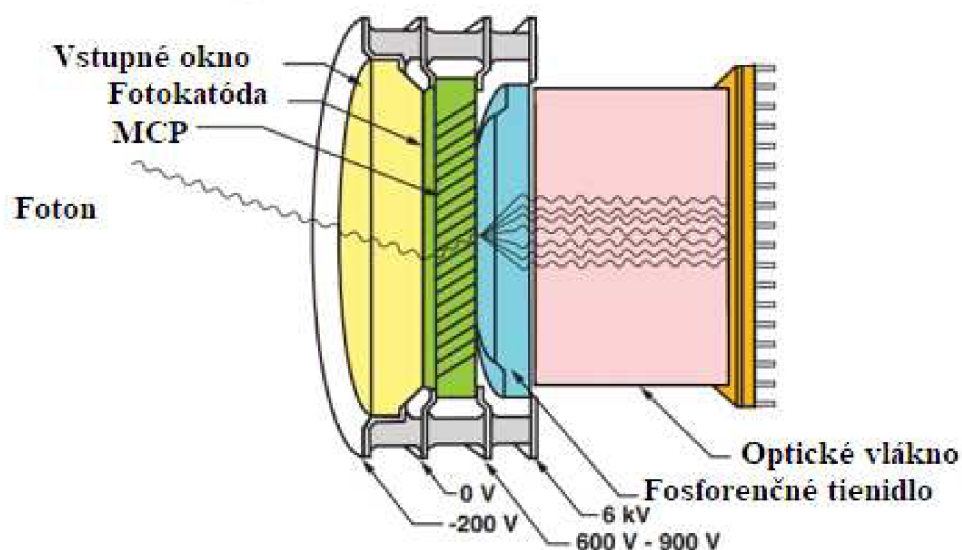
Obr. 3.13: Princíp fungovania CCD. Prevzaté a upravené z [7].

ICCD

Detektor ICCD (z anglického Intensified Charged Coupled Device), tzv. zesilovaný CCD čip sa skladá z chladeného CCD čipu, fosforeného tienidla, ktoré je umiestené pred CCD čipom a zo špeciálneho násobiča intenzity.

Detektor ICCD je znázornený na obrázku 3.14. Fotón dopadá na fotokatódu a vyráža z nej elektróny, tie sú ďalej urýchlené elektrickým poľom. Na mikrokanálovom fotonásobiči (MCP, z anglického Micro Channel Photomultiplier) na ktorom je privedené pevné napätie a dochádza k znásobeniu počtu elektrónov. Tieto elektróny dopadnutím na fosforené tienidlo generujú veľké množstvo fotónov ktoré sú následne nasnímané CCD čipom.

Ako hovroí samotný naév, ICCD detektro je vhodné použiť ak sa očákava ak analyzovaný signál bude veľmi malý. Takisto medzi výhody ICCD patrí aj možnosť rýchleho snímania, kedy vhodnou mudálciou napätia na fotokatóde vieme napodobniť funkciu závierky.

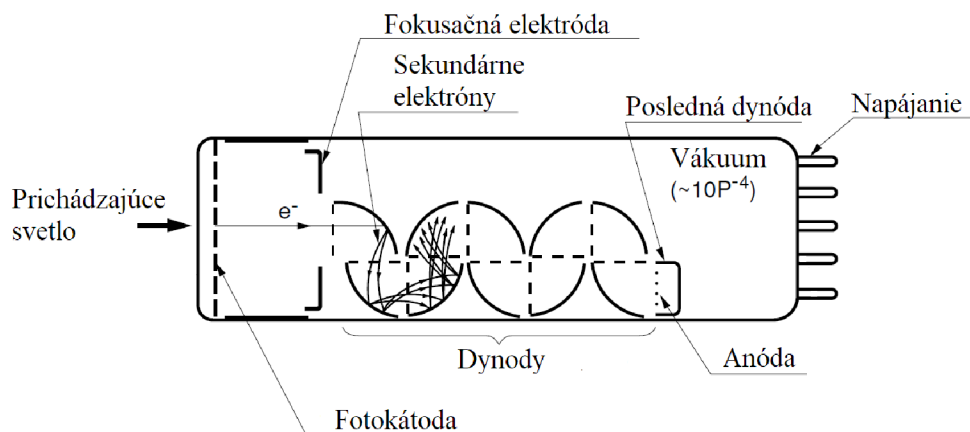


Obr. 3.14: Shématické znázornenie ICCD. Prevzaté a upravené z [8].

PMT

Na obrázku 3.15 je schematicky znázornený fotonásobič. Prichádzajúce elektromagnetické žiarenie pochádzajúce z laserom indukovaného plazmatu excituje elektróny vo fotokatóde, následne sú elektróny emitované a urýchlené fokusačnou elektródou na sústavu dynód, kde lavínovým efektom sekundárnych elektrónov. Na poslednej dynóde zoberaný signál prevedieme na anódu a analyzujeme.

Tento typ detektoru sa najčastejšie používa v Paschen-Runge spektrometri, kde presným umiestením na Rowlandovej kružnici detekujeme priestorovo rozlíšené emisné čiary. Ich veľkou výhodou je schopnosť vysokého zosilnenia prichádzajúceho signálu vďaka privedeniu až rádo stoviek voltov ako urýchľujúce napätie. Tak isto nám umožňujú najvyššie opakovacie frekvencie a možnosť optimalizovať parametre, jednotlivo pre každý fotonásobič resp. emisnú čiaru.



Obr. 3.15: Schéma fotonásobiča. Upravené a prevzaté z [9].

4. Budenie plazmy iskrovým výbojom

4.0.1. Spektroskopia iskrovým výbojom

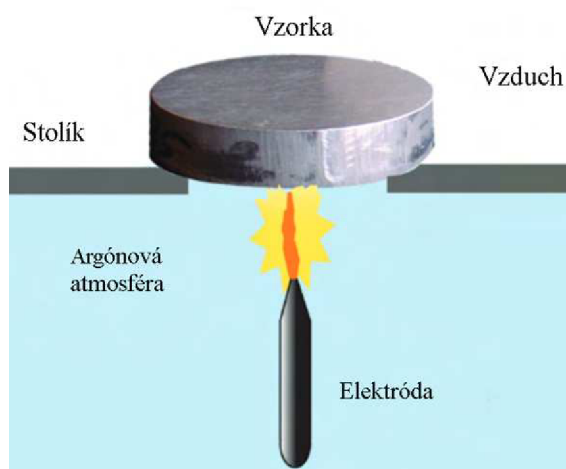
Iskrový výboj je presun nabitých častíc, ktoré tvoria premostenie medzi dvoma bodmi, ktoré majú rozdielny elektrický potenciál. Pri tomto jave sa vyskytuje proces elektrického prierazu, kedy sa z nevodivého materiálu, vplyvom vonkajšieho elektrického poľa, stane vodivý a prechádza ním prúd. Pokiaľ sa v danej oblasti nachádza voľný náboj, pôsobením poľa sa začne urýchľovať a môže získať takú energiu, kedy pri zrážke s neutrálnou časticou odovzdá dostatočnú energiu na jej ionizáciu.

V každom materiáli môže dôjsť k prierazu, závisí od veľkosti priloženého poľa (pre vzduch 1 kV/mm) [11]. Možnosti ako dosiahnuť prieraz vo vzduchu, povedzme medzi dvoma elektródami z volfrámu (volfrám je často používaný kvôli jeho odolnosti), je viacero. Buď budeme zvyšovať napätie medzi elektródami umiestnené od seba v pevnej vzdialenosti alebo budeme k sebe približovať elektródy, na ktorých je privedené pevné napätie až dôjde k prierazu.

Na tomto princípe funguje metóda iskrovej optickej emisnej spektroskopie (z anglického Spark OES), ktorá je už od samotných začiatkov spektroskopie, ako vedeckej disciplíny používaná ako hlavná metóda na skúmanie vodivých vzoriek napríklad aj v hutníckom priemysle. V tejto metóde je vzorka priamo jedna z elektród (katóda) ktorá sa uzemní, na druhú sa privedie napätie a nastane výboj, pri ktorom sa odparí zopár ng materiálu vzorky[10].

Odparený materiál je excitovaný v oblúkovom výboji a následne analyzovaný spektrometrom. Veľkosť stopy z ktorej je materiál odparený je avšak pomerne nepravidelný a veľký, až niekoľko mm na priemer. To ale neumožňuje doplniť spektrálnu analýzu vzorky o priestorové rozlíšenie na povrchu alebo do hĺbky vzorky.

Naopak jej analytické schopnosti sú vynikajúce, komerčne dostupné systémy od Spectro a ThermoFisher scientific dosahujú limity detekcie až do jednotiek ppm (z anglického Particles per milion) [10,22]



Obr. 4.1: Iskrová optická emisná spektroskopie, prevzaté a upravené z [22].

4.0.2. LA-SD-OES

LA-SD-OES (z anglického, Laser Ablation Spark Discharge Optical emission spectroscopy) je metóda ktorá spája flexibilitu LIBS a výkonnosť iskrovej optickej spektrometrie nakoľko umožňuje analyzovať aj nevodivé vzorky.

LIBS trpí hlavne závislosťou na matričnom efekte, kedy opakovateľnosť merania veľmi závisí na matrici vzorku a to má aj vplyv na nízke limity detekcie [1,2,3]. Na potlačenie týchto nedostatkov sa okrem iného používa aj prídavný excitačný zdroj plazmy. Jedná sa napríklad o mikrovlny [12], indukčne viazaná plazma [14], magnetické pole [15], laserom indukovaná fluorescencia [16] a druhý alebo tretí laserový pulz [17].

V tejto diplomovej práci sa ako sekundárny excitačný zdroj použil iskrový výboj, ktorý je oproti vyššie spomenutým technikám veľmi jednoduchý a lacný. Jedným z bodov vypracovania tejto diplomovej práce bolo rešerš dostupnej literatúry k tejto tématike, jej súhrn je v nasledujúcej časti.

LA-SD-OES články

Použitie iskrového budenia ako sekundárny excitačný zdroj bolo prvý krát navrhnuté Brechom a Crossom v roku 1962 [37], ktorých experimenty popísal Rasberry v roku 1967 [18]. V roku 2004 bolo v článku od Nassef a spol [19], ukázané na medených a hliníkových vzorkách, ako použitie výkonného zdroja iskrového výboja môže zvýšiť intenzitu pozorovaných emisných čiar medi a hliníka až šesťnásobne. Použili napätie 3,5 kV a maximálny prúdom 300 A počas výboja.

V článku od Yuan a spol. Ponúkajú prehľad rôznych možných kombinácií generátorov výboja za cieľom dosiahnuť zlepšenia pomeru signálu k pozadiu S/B (z anglického signal to background) a následného zníženia detekčných limitov častíc železa v transformátorových olejoch. [28]

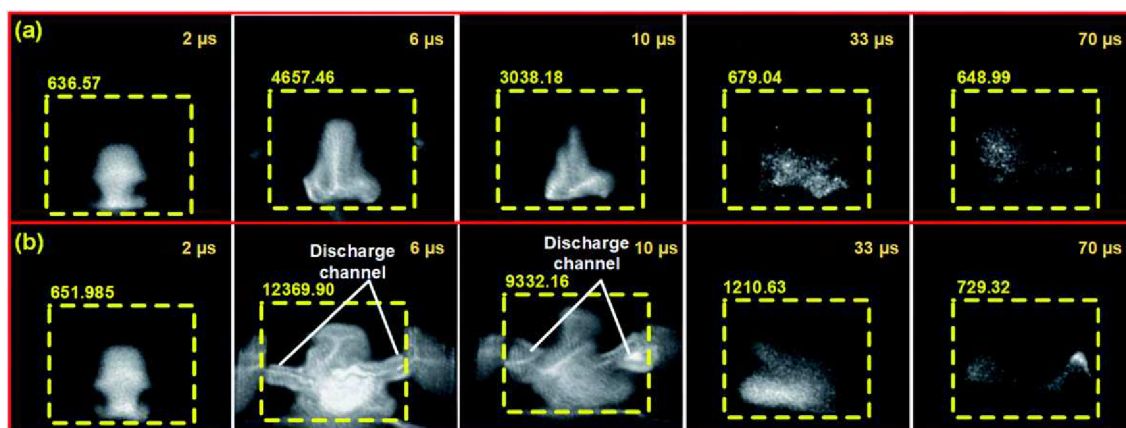
Grünberger a spol. ukázal na vodivých vzorkách, že technika LA-SD-OES, zvyšuje intenzitu žiarenia bez straty priestorového rozlíšenia na vzorke. V neskorších článkoch ukazujú ako LA-SD-OES potláča matričný efekt. [20,22,23]

Eschlböck-Fuchs a spol ako jedny z mála používajú nízko napäťový zdroj, ale s vysokými prúdmi v oblúkovom výboji v trvaní až dvoch milisekúnd. Ukazujú ako sa im vďaka ich spôsobu podarilo detekovať flór a síru, ktoré neboli za použitia LIBS detekovateľné. [24]

Wang a spol ukázali aké podmienky sú dôležité pre uskutočnenie priečného výboja do plazmatu. Typ výboja ovplyvňuje následnú intenzitu emisie ale aj laterálne rozlíšenie na vzorke. [25]

LA-SD-OES princíp

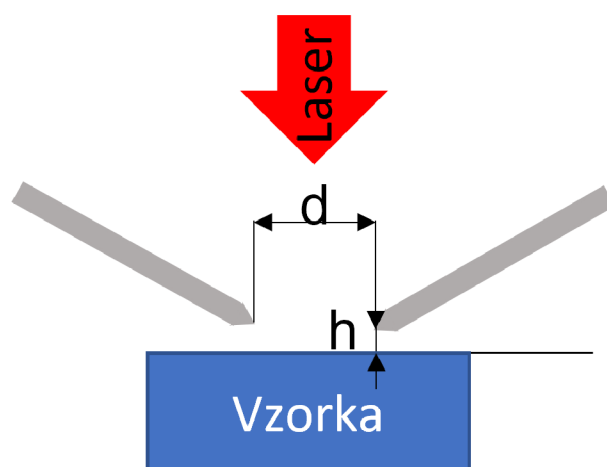
Metóda budenia plazmy, indukovanou laserovou abláciou za pomoci iskrového výboja LA-SD-OES, spočíva v nastavení pevnej vzdialenosti elektród od seba a v privedení pevného napätia medzi elektródami. Vzniknuté pole ale nemá dostatočnú intenzitu na prieraz. Ten dosiahneme až v momente keď vznikne plazma indukovaná abláciou materiálu vzorky laserovým pulzom medzi elektródami a vznikne vodivá cesta pre prieraz, následne elektrickú energiu do plazmy.



Obr. 4.2: Horný riadok a) Zobrazenie LIBS plazmy, spodný riadok b) LA-SD plazma. Číslo na hranici žltého čiarkovaného obdĺžnika značí počet pixlov detekujúcich signál, čím viac pixlov tým je plazma väčšia. LASD plazma je približne trojnásobná v čase $6 \mu\text{s}$, vďaka budeniu iskrovým výbojom. Prevzaté z [28]

Boli vyskúšané rôzne spôsoby ako umiestniť elektródy vzhľadom povrchu vzorky a smeru prichádzajúceho laserového pulzu. Najčastejšia geometria je ukázaná na obrázku 4.3. Elektródy, typicky z volfrámu (nízke opotrebovávanie), sú uložené pod uhlom k normále vzorky a laserový pulz prechádza medzi nimi. Možno použiť kónické alebo rovné konce, tie sú ale viac využívané v prípade, kedy sú elektródy vodorovne s povrchom vzorky.

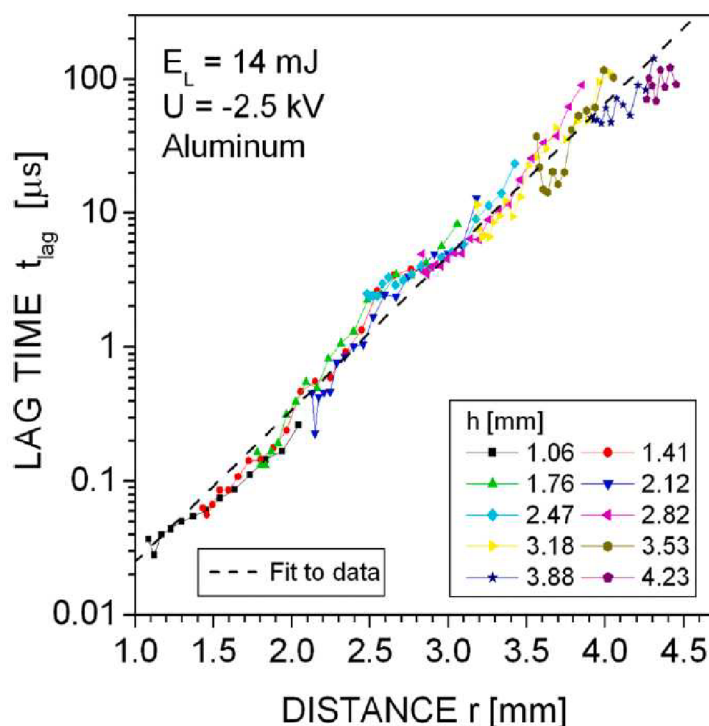
V prípade analýzy vodivých vzoriek je možno použiť vzorku ako katódu, podobne ako v iskrovej optickej spektrometrii. Vzdialenosť d je závislá na použiteľnom napätí, je teda zvolená tak, aby nedošlo k samovoľnému prierazu pri dovedení napätia do elektródy. Výška h hrotov elektród závisí do akej výšky sa dostane materiál vzorky pri ablácii laserovým pulzom.



Obr. 4.3: Znázornenie použitej geometrie uloženia elektród nad povrchom vzorky

4. BUDENIE PLAZMY ISKROVÝM VÝBOJOM

Veľkosť a oneskorenie nárastu prúdu, ktorým sa vají energia uložená v kondenzátoroch je podľa dostupných zdrojov závislá na geometrickom usporiadaní elektród, a to hlavne výška nad vzorkom a vzdialenosť medzi hrotmi elektród.



Obr. 4.4: Ukážka závislosti oneskorenia nábehu prúdu do budenia plazmy v závislosti na vzdialenosti hrotu elektród nad vzorkou a ich vzájomnej vzdialenosti. Prevzaté a upravené [20]

Sú dva základné typy obvodov ktoré sa používajú v LA-SD-OES a na základe ktorých sa v niektorých zdrojoch rozlišujú experimenty [29]. LA-SIBS (Laser ablation spark induced breakdown spectroscopy) a LI-SIBS laser ignition assisted spark-induced breakdown spectroscopy.

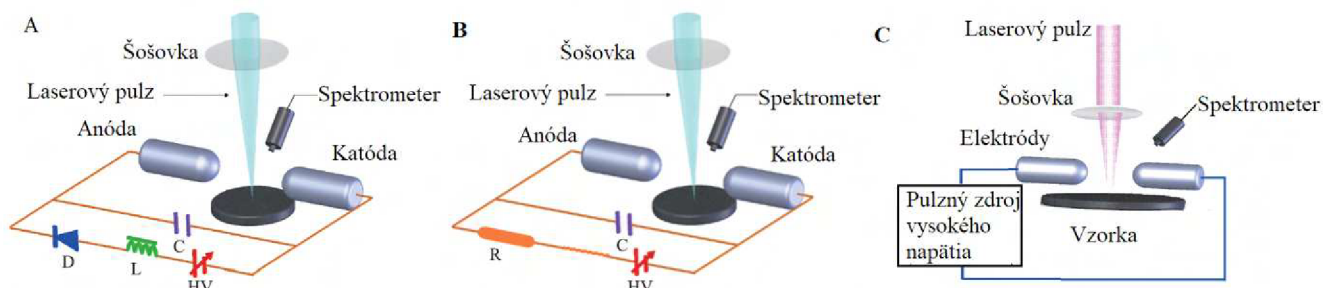
Na obrázku 4.5 sú schematicky znázornené rôzne typy. Hlavným rozdielom medzi LA-SIBS a SD-LIBS je v použití diódy namiesto rezistoru. Obe súčiastky ovplyvňujú prúd, s ktorým budíme plazmu. Dióda zabraňuje prúdu aby oscilloval v obvode.

Navyše kapacity kondenzátorov bývajú tiež rozdielne. Typicky LA-SIBS používa nízke kapacitancie, niekoľko nF. V kombinácii s rezistorom to vedie na tlmený útlm časového charakteru výboja a jeden hlavný vrchol výkonu v nanosekundovom trvaní.

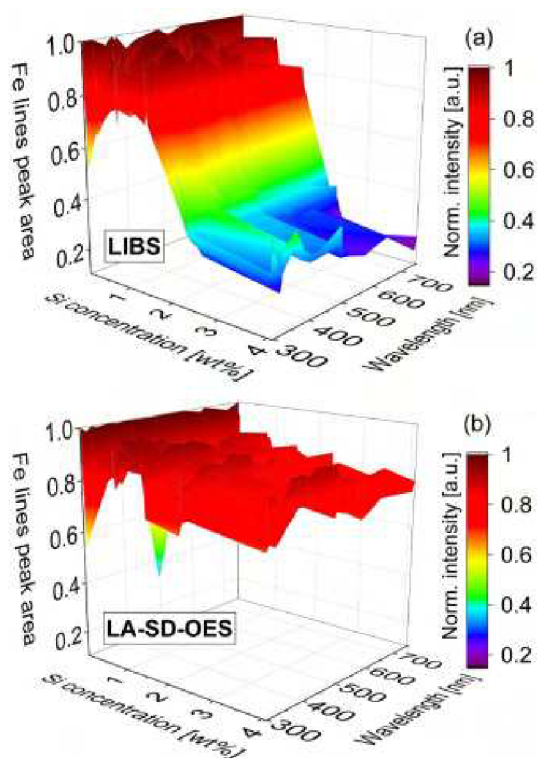
Toto vedie rozdielnym parametrom výboja, čo má vplyv na posilňovací efekt emisných čiar, prípadne nežiadúcej sekundárnej ablácií vedúcej k strate priestorového rozlíšenia na vzorke.

Elektrická energia je uložená v kondenzátoroch za použitia zdroja napätia. Pomocou vodičov dovedieme potrebné napätie na elektródy. Plazma indukovaná laserovou abláciou slúži ako spúšťač iskrového výboja, väčšinou v tvare písmena "V", elektromagnetické žiarenie je následne analyzované optickou emisnou spektroskopiou. Abláciou spúšťaný iskrový výboj je priestorovo ohraničený medzi hrotmi elektród a miestom ablácie.

LI-SIBS (Laser Ignition Spark Induced Breakdown Spectroscopy), je sofistikovanejšia metóda pri ktorej ovládame pomocou veľmi presného časového ovládača nie len laser a spektrometer ale aj priamo zdroj vysokého napätia. Teda elektrické napätie bude privedené medzi elektródy práve vtedy, keď vzniká plazma z ablácie laseru. Samotné časovanie spínania elektrického poľa má veľký vplyv na typ výboja čo priamo vedie analytické vlastnosti merania ako je, posilnenie intenzity emitujúcich čiar, miera poškodenia vzorky.



Obr. 4.5: Schematické diagramy pre A) LA-SIBS, B) SD-LIBS C)LI-SIBS systémy. C-kondenzátor, HV- zdroj vysokého napätia, D- dióda, L- induktancia obvodu, R- odpor obvodu. Prevzaté a upravené z [29]



Obr. 4.6: Porovnanie intenzity železných čiar v závislosti na koncentrácií kremíka v ocelových vzorkách. Pokles intenzít pre LIBS (horný obrázok) s rastúcim množstvom kremíka je priamy dôsledok matričného efektu. LA-SD-OES (spodný obrázok) netrpí matričným efektom.[23]

5. Experimentálna časť

5.1. Experimentálna zostava

5.1.1. LIBS systém

LIBS systém *LabTrace 2* bolo nutné po presťahovaní do nových priestorov nutné zostaviť. V spolupráci s Ing. Jakubom Budayom. Systém sa vyznačuje svojou možnosťou zapojiť alebo otestovať rôzne zariadenia. Môže sa jednať o výmena lasera, spektrometra, optiky lasera alebo optiky na zber emitujúceho žiarenia, alebo ako to bolo v tomto prípade, otestovanie novej techniky LA-SD-OES.

Hlavnou jednotkou systému je pulzný laser Solar s Nd:YAG kryštálom ako aktívnym médiom.

- Maximálna energia na jeden pulz je 180 J
- opakovacia frekvencia: 20 Hz
- dĺžka pulzu: 8 ns
- vlnová dĺžka: 532 nm
- priemer zväzku je 6 mm s top-hat gaussovským profilom

Zväzok je na povrch vzorky dovedený systémom zrkadiel, spektrálnym filtrom prepúšťajúcim vlnové dĺžky v jednom smere do 500nm. Tento filter slúži aj ako zrkadlo pre zber žiarenia, . Zväzok je zaostrený na povrch vzorky achromatickým dubletom s ohniskovou vzdialenosťou 75 mm.

Zber žiarenia bol realizovaný dvoma spôsobmi. Kolineárnym , kde je spektrálny filter použitý ako zrkadlo, ktoré vedie žiarenie do achromatický dubletu s 50 mm ohniskovou vzdialenosťou. Druhý spôsob bol nutný kvôli nutnosti využitia spektrálnych čiar ležiacich v oblasti nad 500 nm, ktoré nie sú v kolineárnom zbere dostupné. Aj v tomto je spôsob je použitý achromatický dublet s 50 mm ohniskovou vzdialenosťou. Pre oba spôsoby bolo použité optickým vláknom s priemerom jadra 400 μm . Tým je zachytené žiarenie dovedené do spektrometra. Použité boli dva spektrometre.

Avantes:

- Czerny-Turner
- 20 μm veľkosť vstupná štrbina
- Spektrálny rozsah 245-407 nm
- Detektor: 4094 pixelov, riadkový CCD
- Minimálna doba expozície 50 μs

5.1. EXPERIMENTÁLNA ZOSTAVA

Mechelle:

- echelle
- optické vlákno určuje veľkosť vstupná štrbina
- Spektrálny rozsah 200-1000 nm
- Detektor: 1024x1024 pixelov ICCD
- Minimálna doba expozície Zisti od kubaja

Všetky experimenty boli prevedené na vzduchu bez pridávania akéhokovekj okolitej atmosféry.

Dáta boli spracované v kombinácii python scripotov, ktoré boli pripravené vďaka práci s textovou umelou inteligenciou ChatGPT [26] a softvérom OriginPro [27] .

5.1.2. Iskrový generátor

Na obrázku 5.1. je fotografia iskrového generátora zostrojeného Ing. Martinom Žilkom. Pozostáva zo siedmych paralelne zapojených valcových kondenzátorov. Potenciometrom je možné nastaviť napätie na kondenzátoroch v rozmedzí 0-210 V. Vo všetkých experimentoch bolo napätie nastavené na 170 V z dôvodu najväčšej stability merania a zanedbateľného opotrebovania volfrámových elektród.

Tento údaj je veľmi dôležitý, lebo udáva minimálnu vzdialenosť hrotov elektród od seba. Pri podmienke samovolného prierazu vo vzduchu pri intenzite elektrického pola 1kV/mm, je minimálna vzdialenosť $d_{min} = 0,17\text{ mm}$.

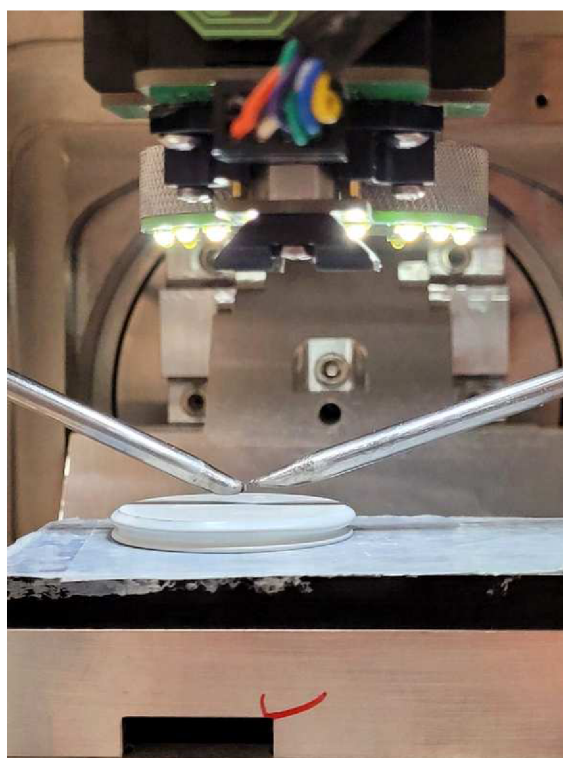
V obvode iskrového generátora sa ešte nachádza usmerňujúca dioda a spínač, ktorý spína a rozopína obvod, Tak aby ani pri vzniknutí plazmy nedošlo k výboju. Pri rozopnutom obvode sa energia z nabitých kondenzátorov vybíja cez odpor.

Celková kapacita kondenzátorov je $C = 2,315\text{ mF}$. Pri nabití na napätie $U = 170\text{ V}$ je energia uložená v kondenzátoroch rovná:

$$E = \frac{1}{2}CU^2 = \frac{1}{2} \cdot 2,315\text{mF} \cdot (170\text{V}^2) = \mathbf{33,38\text{J}} \quad (5.1)$$



Obr. 5.1: Fotografia iskrového generátora navrhnutého a vyrobeného Ing. Martinom Žilkom. Pozostáva zo siedmych válcových kondenzátorov, spínača, usmerňovacej diódy, odporu a potenciometeru.



Obr. 5.2: Fotografia elektród slúžiacich k iskrovému výboju v systéme LabTrace 2.

5.2. Časový priebeh iskrového budenia

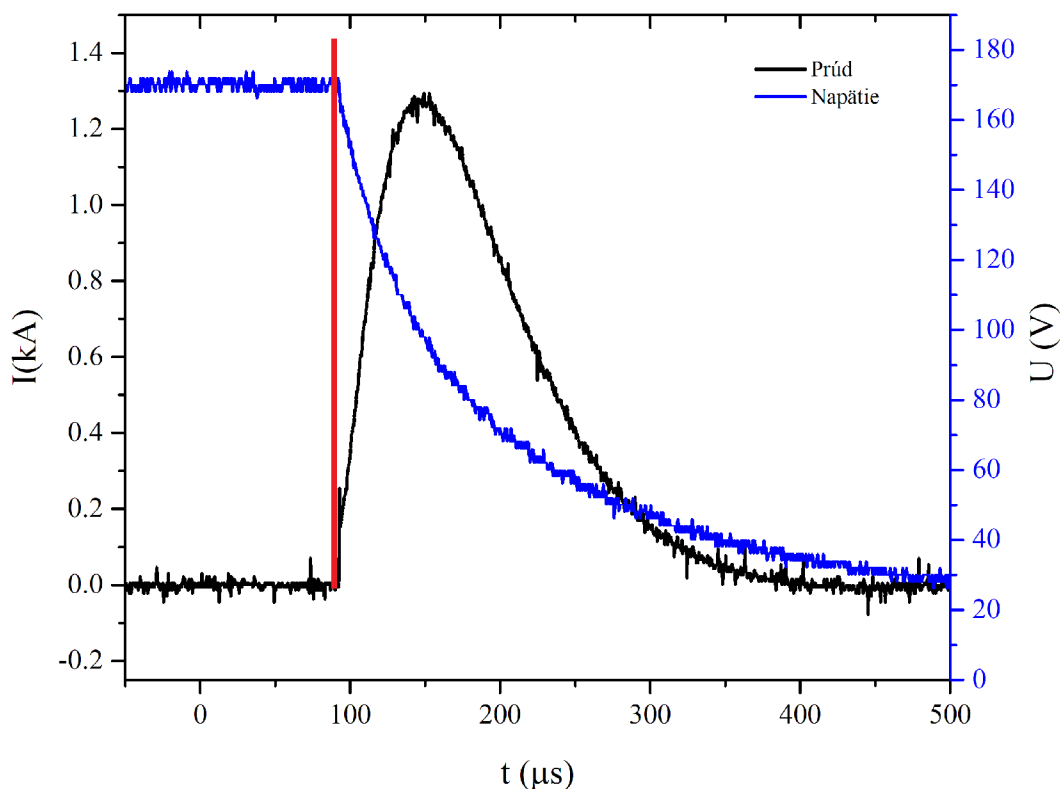
V obrázku 5.3 je znázornený časový priebeh iskrového výboja, ktorý bol spriemerovaný z desiatich výbojov. Meranie bolo vykonané v spolupráci s Ing. Martinom Žilkom.

Do systému bola pripojená sonda s nízkou impedanciou, ktorá bola napojená na digitálny osciloskop, na ktorom boli zaznamenané napätie a prúd prechádzajúci cez obvod.

Laserový pulz je kvôli jeho krátkemu trvaniu (ns), znázornený len v priblíženej časti obrázka 5.1 na pravej strane ako červený obdĺžnik.

Vzdialenosť elektród bola nastavená na $d=0,2$ mm a energia laserového pulzu $E_L = 30$ mJ. Laserový pulz ablatuje materiál vzorky v čase $92,4$ μ s (znázornené červenou čiarou), čo spustí iskrový výboj. Toto číslo sa získalo z nastavenia oneskorenia vyslaného signálu na Q-spínači z ovládača, čím je ovládané množstvo energie laserového pulzu.

Modrou krivkou je vykreslený priebeh napätia. Zo začiatku je privedené napätie o veľkosti 170 V. Po spustení výboja napätie exponenciálne klesá až na hodnotu 24 V, na hodnotu napájacieho zdroja generátoru iskry.



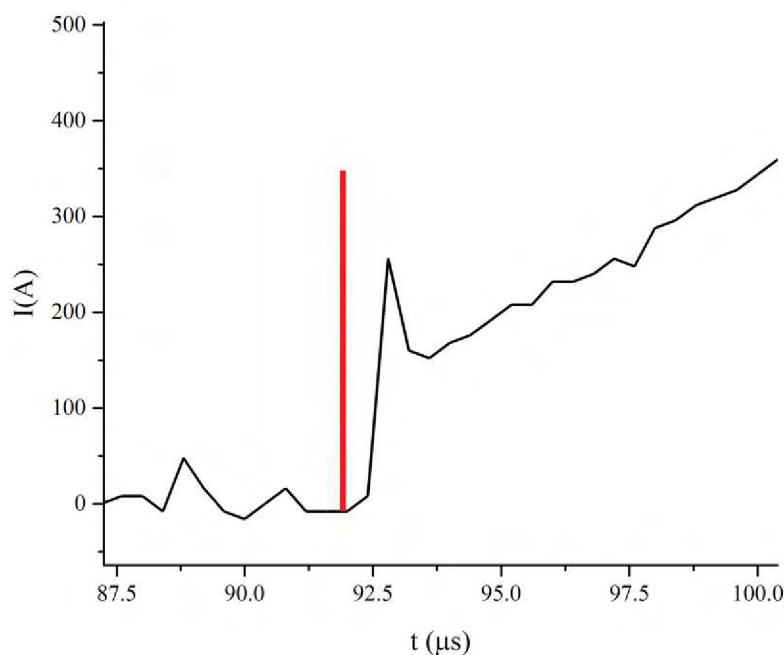
Obr. 5.3: Časový priebeh iskrového výboja. Prúd (čierna), laserový pulz (červená), napätie (modrá) škála vpravo

Určením prúdu v obvode počas merania vzniká prúdová charakteristika, ktorá je znázornená na obrázku 5.3 spolu z priebehom napätia a laserového pulzu. Na začiatku merania pred abláciou a na konci možno vidieť oscilácie v rozsahu \pm , 0,1 kA. Tieto oscilácie sú spôsobené automatickým nastavením citlivosti osciloskopu, takže ide o šum, v obvode netečie žiadny prúd.

Okamžite po vytvorení plazmy sa inicializuje prúd a náhle narastie na hodnotu 250 A v čase 93 μ s, teda 0,6 μ s po ablácii. Tento rýchly nárast prúdu je dôsledkom vývoja plazmy a ionizácie okolitých častíc, čím sa vytvárajú nové voľné nosiče náboja, ktoré spôsobujú prúdový tok. Ako vidno z obrázka 5.4 Prúd následne poklesne na hodnotu 150 A, po čom znovu začne narastať na maximálnu hodnotu 1300 A v čase 141,6 μ s alebo 49,2 μ s po ablácii.

Po dosiahnutí maximálnej hodnoty prúdu prichádza k postupnému poklesu. Tento pokles prúdu je spôsobený rôznymi faktormi, ako napríklad odplyvom nábojových nosičov, rekombináciou plazmy alebo stratami energie. Tieto procesy vedú k postupnému znižovaniu prúdu, keďže energia je postupne strácaná a plazma sa ustáli do rovnovážneho stavu, až kým nedosiahne nulovú hodnotu v čase 350,3 μ s alebo 257,9 μ s po ablácii.

Tento priebeh prúdu súvisí s procesom tvorby a rozpadu plazmy a umožňuje nám lepšie porozumieť jej dynamike a vlastnostiam.



Obr. 5.4: Časový priebeh prúdu v priblížení momentu ablácie. Prúd (čierna), laserový pulz (červená)

5.2. ČASOVÝ PRIEBEH ISKROVÉHO BUDENIA

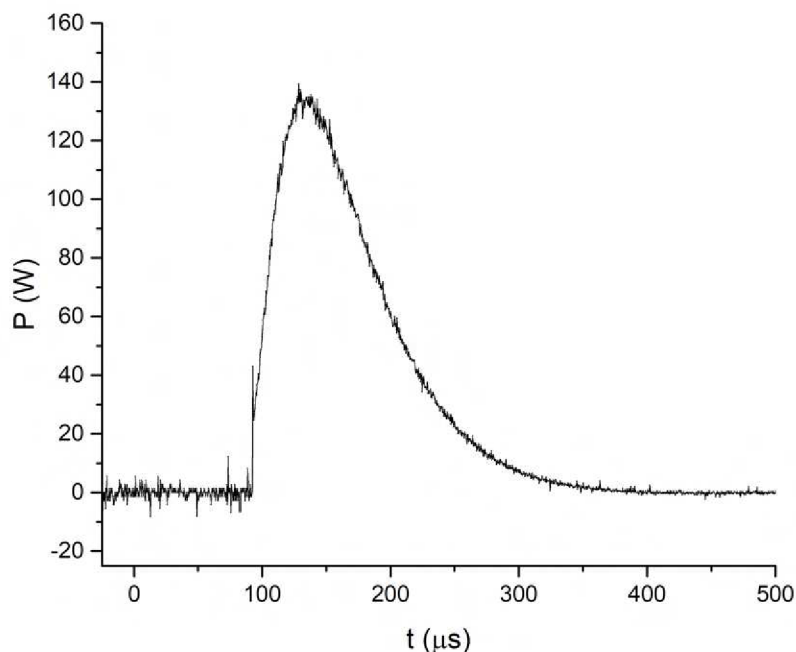
Výkon sa vypočítava ako súčin napätia a prúdu, ktoré sa meria v každom časovom kroku $\Delta t = 4 \cdot 10^{-7}$ s. Tento výkon sa mení v čase a jeho priebeh je zobrazený na obrázku 5.5. Maximálna hodnota výkonu dosahuje 133 W a to buď v čase 124,4 μs po ablácii, alebo 34 μs po nej. Je zaujímavé poznamenať, že tento maximálny výkon predstavuje iba zlomok z celkového výkonu, ktorý je nutný na udržanie plazmy v existujúcom stave.

Okrem toho sme zo časovej krivky výkonu tiež určili, ako dlho je plazma budená iskro-
vým generátorom. Dĺžka budenia plazmy bola stanovená na 200 μs , pričom po dosiahnutí hodnoty $1/e^2$ v čase 299 μs . Táto informácia je dôležitá pre riadenie výkonu, ktorý sa aplikuje na plazmu.

Integráciou plochy pod krivkou sme získali hodnotu energie, ktorá bola dodaná do plazmy, a táto hodnota sa rovná 1,296 J. Táto energia je potrebná na udržanie plazmy v existujúcom stave a na dosiahnutie požadovanej úrovne výkonu.

V porovnaní s rovnicou 5.1 vidíme, že značné množstvo energie, ktoré bolo uložené v kondenzátoroch, bolo stratené. Tento stratený energetický tok môže mať vplyv na celkovú účinnosť systému a môže byť dôležitým faktorom pri návrhu podobných systémov. Preto je dôležité zohľadniť tento faktor a minimalizovať straty energie v systéme. V budúcnosti by sa mohli vyvinúť nové technológie a zariadenia, ktoré umožnia efektívnejšie využitie energie a zvýšenie účinnosti takýchto systémov.

Z tohto priebehu je možné odvodiť aj iné charakteristiky plazmy, ako napríklad výkon a energia dodaná do plazmy, čo je už spomenuté v predchádzajúcom odstavci. Celková analýza týchto charakteristík nám poskytuje užitočné informácie pre lepšie porozumenie a optimalizáciu procesu tvorby plazmy.



Obr. 5.5: Výkon prechádzajúci obvodom pri budení plazmy indukovanou laserovou abláciou.

5.3. Vodivé vzorky - Oceľ

Jedným z cieľov tejto práce bolo preskúmať analytické závislosti LIBS a LA-SD-OES na vodivých vzorkách. V nasledujúcej časti diplomovej práce je ukázané porovnanie oboch techník na vzorkách z oceli, boli preskúmané š závislosti pre Cr, Mn, Ni.

5.3.1. Vzorky

V tabuľke 1 sú rozpísané hmotnostné zastúpenie prímiesových prvkov v desiatich vzorkách certifikovanej oceli z nemeckého materiálového inštitútu BAM (z nemeckého Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung), ktoré boli súčasťou súťaže LIBS 2008. Vzorky boli zaliate v živici s jednou odhalenou stranou na ktorej bolo prevedené meranie.

Tabuľka 5.1: Percentuálne hmotnostné zastúpenie prvkov v ocelových vzorkách

Vzorka	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Co	Fe
C1	0,092	0,46	0,74	12,35	12,55	0	0	73,808
C2	0,0103	0,374	0,686	14,727	6,124	0,0138	0	78,0649
C3	0,345	0,463	0,722	11,888	12,85	0,0304	0	73,7016
C4	0,019	0,27	1,4	18,46	10,2	0,265	0,116	69,27
C5	0,086	0,57	0,791	25,39	20,05	0	0,054	53,059
C6	0,066	0,405	1,38	17,31	9,24	0,092	0,053	71,454
C7	0,0141	0,48	1,311	17,84	10,2	2,776	0,0184	67,3605
C8	0,143	1,41	1,7	17,96	8,9	0	0,018	69,869
C9	0,05	0,21	0,89	14,14	5,66	1,59	0,22	77,24
C10	0,0201	0,537	1,745	16,811	10,72	2,111	0,0525	68,0034

5.3.2. Časový priebeh intenzít emisných čiar

Ako prvý krok sme overili časovú závislosť intenzity emisných čiar pre rôzne prvky. Ako sme už spomenuli v časti 3.1, plazma indukovaná laserovou abláciou má krátke trvanie. Preto bolo dôležité zistiť, ako sa bude meniť intenzita emisných čiar po zahájení budenia iskrovým výbojom, ktorý má vplyv na životnosť a intenzitu plazmy.

Na vzorke C4 sme vykonali 19 meraní s krokom $0,5 \mu\text{s}$ pre oneskorenie snímania pre LIBS. Expozícia bola nastavená na 500 ns s laserovým pulzom 30 mJ. Vytvorili sme mapu na vzorke 10×10 bodov s rozmedzím $250 \mu\text{m}$ medzi stredmi bodov a do každého bodu sme vystreli dva pulzy. Celkovo sme vykonali 200 výstrelov pre každé oneskorenie snímania a pre každý výstrel sme snímali spektrum.

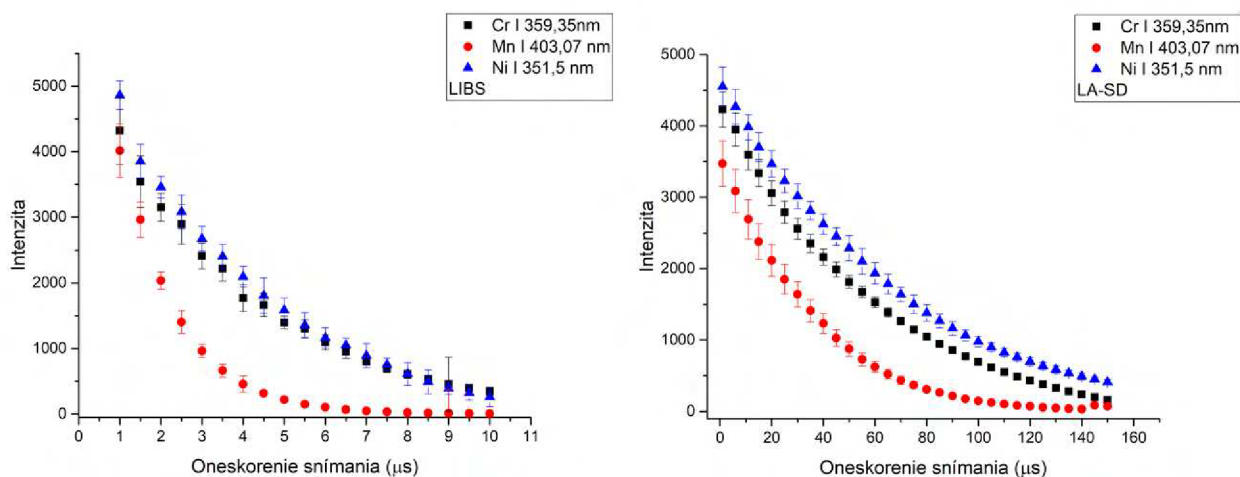
Pre LA-SD-OES sme kvôli dlhšiemu trvaniu plazmy zvýšili počet krokov na 31 a zvýšili sme krok na $5 \mu\text{s}$. Napätie sme nastavili na 170 V a vzdialenosť hrotov elektród bola nastavená na $400 \mu\text{m}$. Zozbierané dáta sme prefiltrovali pomocou Grubbovho testu a odčítali sme pozadie.

Obrázok 5.6 zobrazuje intenzitu emisných čiar pre prímiesové prvky v ocelových vzorkách ako signál, ktorý klesá s časom a vykazuje typický exponenciálny priebeh. Zapojením iskrového generátora na budenie plazmy sme nedosiahli zvýšenie intenzity, ale život

5.3. VODIVÉ VZORKY - OCEL

plazmy sa predĺžil.

Pre čiaru Mn I 403,07 nm prišlo k vyhasnutiu plazmy a teda k ukončeniu detekcie už po 6 μs od ablácie pre LIBS. U LA-SD-OES bola predĺžená detekcia až na 140 μs . Pre Cr I 359,35 nm a Ni I 251,5 nm bola pozorovaná výrazná závislosť intenzity emisných čiar na čase, s výrazným poklesom intenzity počas prvých pár mikrosekúnd. Pre Cr I 359,35 nm bola intenzita plazmy počas prvých 6 μs dostatočne vysoká na to, aby boli zaznamenané signály s dostatočnou presnosťou pre určenie koncentrácie Cr. Pre Ni I 251,5 nm bola intenzita plazmy počas prvých 15 μs dostatočná na to, aby boli zaznamenané signály pre určenie koncentrácie Ni. Po týchto časových okamihoch však intenzita týchto čiar rapídne klesá, ale stále umožňuje výhodu dlhšej expozície detektoru pri LA-SD-OES.



Obr. 5.6: Porovnanie časového vývoja intenzít čiar Cr I 359,35 nm (čierna), Mn I (403,07) a Ni I (351,5) nm, pre LIBS (ľavý obrázok) a LA-SD-OES (pravý obrázok).

Celkovo bolo zistené, že pre LIBS s krátkym trvaním plazmy je potrebné používať detekčný systém s dostatočne vysokým rýchlosťou snímania pre zaznamenanie čo najviac signálu z plazmy. Pri LA-SD-OES s dlhším trvaním plazmy sa môže použiť pomalší detekčný systém, ktorý umožní zaznamenať signály aj po skončení emisnej fázy plazmy.

Intenzita emisných čiar je znázornená od 1 μs , z dôvodu vysokého pozadia pre časy 0-1 μs od ablácie. Toto je typické pre obe metódy a je to dôležitý parameter (oneskorenie snímania), ktorý treba optimalizovať pre úspešné meranie.

Pre LA-SD-OES bolo pozadie na vyššej úrovni pre celú šírku detekovaného spektra. Na základe tohto merania bolo rozhodnuté že merania na ocelových vzorkách budú vykonané s rovnakým oneskorením snímania pre obe metódy a to 1 μs .

5.3.3. Teplota

Základným parametrom pre plazmu je jej teplota. V kapitole 3.1.1. je uvedený teoretický základ k výpočtu teploty z plazmy z intenzít.

Výpočet teploty plazmy, vychádzajúcich z meraní je doprevádzaný veľkými neistotami, najmä kvôli kvantovej povahe javu a k nedosiahnutiu lokálnej termodynamickej rovnováhy. Výsledné boltzmanove grafy majú teda skôr kvalitatívny charakter ako kvantitatívny.

Analýza bola prevedená na vzorkách oceli bez akejkoľvek povrchovej úpravy.

Parametre experimentu:

- $E_L = 30$ mJ, 300 výstrelov
- 3 výstrely na pozíciu, mapa 10x10, 250 μm krok, prvý výstrel slúžil na vytvorenie krátera na priestorové ohraničenie plazmy. Analyzované boli následne dve plazmy.
- Mechelle 5000 spektrometer
 - Oneskorenie snímania 1 μs pre LIBS, item Oneskorenie snímania 1 μs a 150 μs pre LA-SD-OES
 - Expozícia čipu 100 nanosekúnd
 - 400 μm priemer jadra optického vlákna
- Napätie na elektródach 170 V, vzdialenosť hrotov elektród 400 μm medzi sebou, 300 μm nad povrchom vzorky

Na rozbor boli použité atómové čiary železa z tabuľky 5.2. Nakoľko sa jedná o majoritný prvok vzorky je potrebné si zvoliť čiary ktoré nie sú rezonančné (ich dolná hranica prechodu je $E_i = 0$ eV).

Pre LIBS sú v časovom oneskorení 1 μs vykreslené len štyri body. Čiaru Fe I 376,55387 nm s hornou hranicou prechodu 6,55283 eV sa nepodarilo vybudíť.

Tabuľka 5.2: Výber čiar železa pre určenie teploty plazmy

Vlnová dĺžka (nm)	E_k (eV)
373,71313	3,3683
372,2563	3,4169
387,25009	4,1909
406,35939	4,6076
376,55387	6,5283

5.3. VODIVÉ VZORKY - OCEL

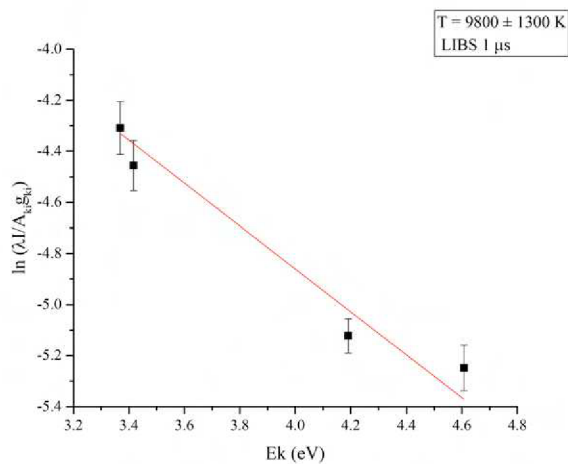
Na obrázkoch 5.7, 5.8 a 5.9 sú znázornené Boltzmanove grafy slúžiace na výpočet teploty z nameraných intenzít uvedených železných čiar.

Ako bolo ukázané aj v predošlej kapitole, tak plazma indukovanou laserovou abláciou bez prídavného budenia vyhasína v priebehu niekoľkých mikrosekúnd. Preto bol aj zvolený výpočet teploty len v $1 \mu\text{s}$ po ablácií. V tomto čase má plazma priemernú teplotu $T = 9800 \pm 1300 \text{ K}$, čo je typická hodnota teploty. [1,2,3,19,25].

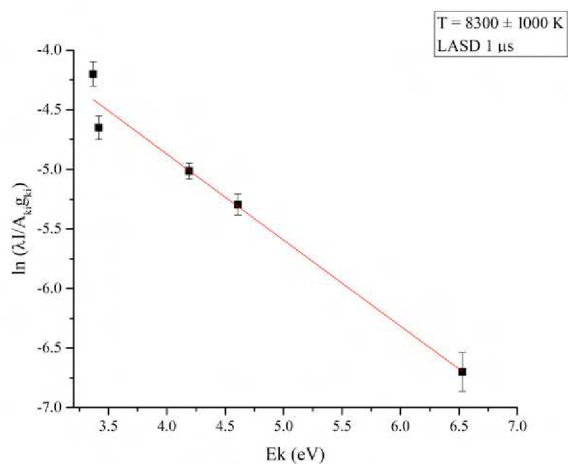
V prípade plazmy budenej iskrovým výbojom sme sa zaoberali dvoma časovými okamihmi pre výpočet teploty: $1 \mu\text{s}$ a $150 \mu\text{s}$.

V čase $1 \mu\text{s}$ by sme očakávali minimálny vplyv iskrového výboja, pričom hlavným zdrojom energie by mal byť laserový pulz. V tomto čase bola vypočítaná hodnota $T = 8300 \pm 1000 \text{ K}$. Je pozoruhodné, že plazma sa miernym spôsobom ochladila v porovnaní s LIBS meraním. Pravdepodobne sa časť energie odvieďa z plazmy do elektród blízkych plazme tepelným vedením.

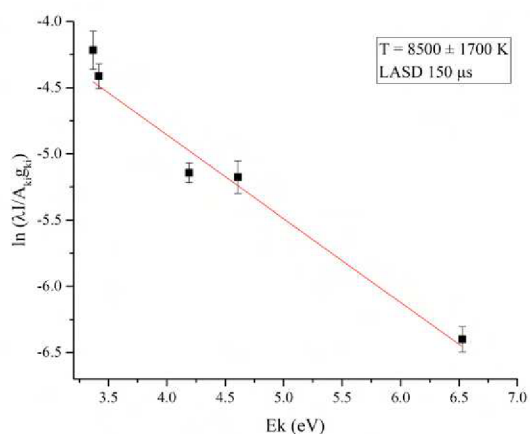
Aj napriek tomuto miernemu ochladeniu sa podarilo udržať túto teplotu plazmy až do $150 \mu\text{s}$, kedy sme zistili teplotu $T = 8500 \pm 1700 \text{ K}$. Tento výsledok poukazuje na stabilizáciu teploty plazmy v priebehu tohto časového intervalu, aj keď mala na začiatku nižšiu teplotu.



Obr. 5.7: Boltzmanov graf slúžiaci na výpočet teploty zo smernice, lineárneho fitu (červená priamka). Plasma indukovaná laserovou abláciou v čase 1 μs .



Obr. 5.8: Boltzmanov graf pre LA-SD-OES v čase 1 μs .



Obr. 5.9: Boltzmanov graf pre LA-SD-OES v čase 150 μs .

5.3.4. Kalibračné závislosti v ocelových vzorkách

Vzorky oceli boli umiestnené do systému *LabTrace 2* bez akejkoľvek povrchovej úpravy. Parametre experimentu:

- $E_L = 30$ mJ, 200 výstrelov
- 2 výstrely na pozíciu, mapa 10x10, 250 μm krok
- Avantès spektrometer
 - Oneskorenie snímania 1 μs
 - Expozícia čipu 50 μs
 - 400 μm priemer jadra optického vlákna
- Napätie na elektródach 170 V, vzdialenosť hrotov elektród 400 μm

Výsledkom týchto meraní sú spektrá, ktoré typicky vyzerajú ako tie na obrázkoch 5.10 pre LIBS a obrázok 5.11 pre LA-SD-OES. Ako je vidno, spektrá LA-SD-OES sú naprieč celým spektrom intenzívnejšie a dosahujú lepší pomer signálu k pozadiu, nakoľko pozadie je porovnateľné pre obe metódy (vyššie pre LA-SD-OES) ale signál je násobne vyšší. Pre Cr I 359,35 nm je pozadie v oblasti 359,46 nm pre LIBS približne 2000 a 2500 pre LA-SD-OES. Výsledkom spracovaním týchto spektier sú kalibračné krivky zostrojené z desiatich vzoriek s rozdielnou koncentráciou pre prímiesové prvky chróm, mangán a nikel.

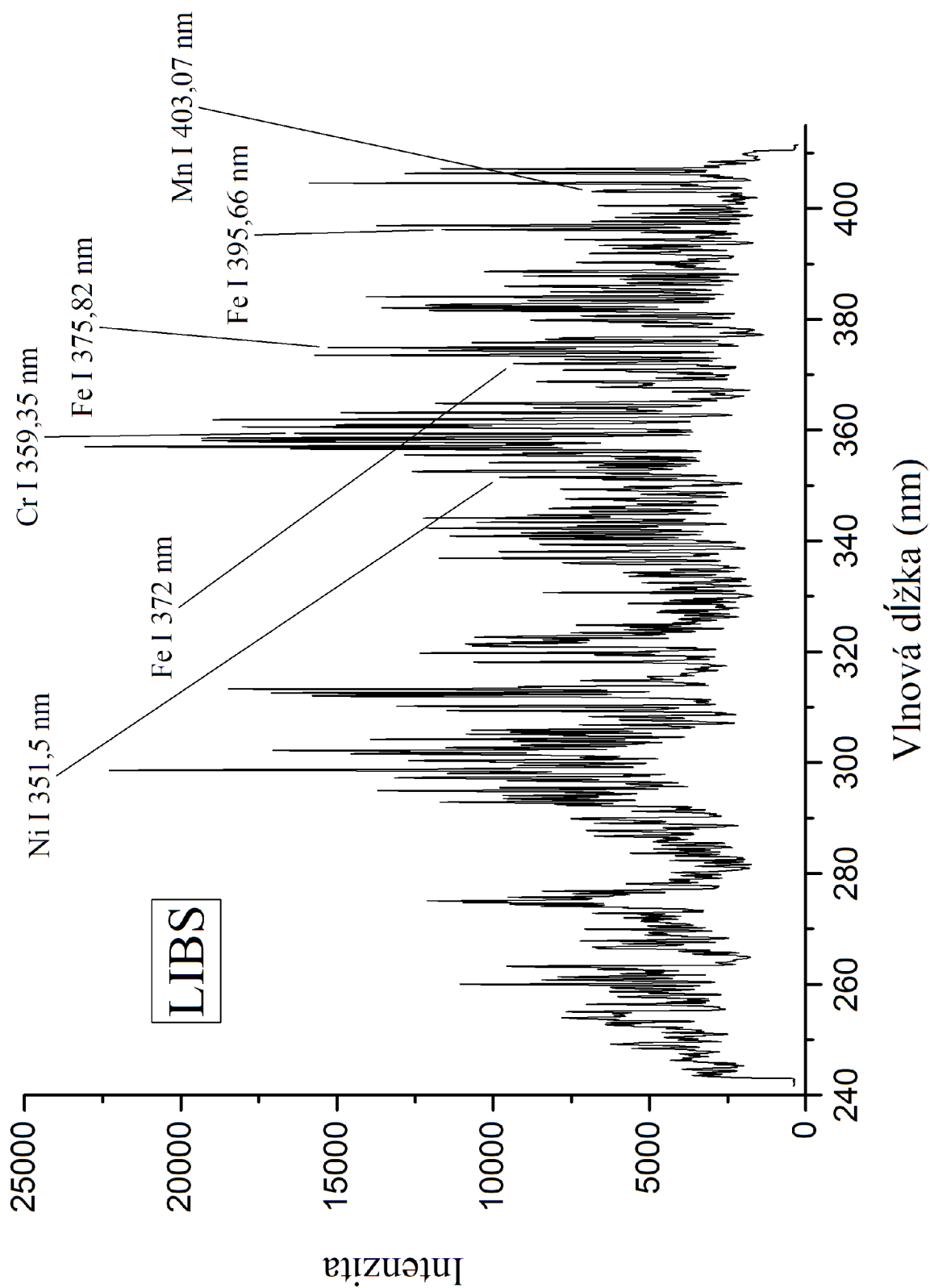
K získaniu kalibračných kriviek zostrojených lineárnou regresiou s lineárnym správaním bolo nutné normalizovať signál z emisných čiar pre jednotlivé prvky. Ocelové vzorky majú v sebe 8 prvkov a každý z nich má v oblasti 245-407 nm veľké množstvo emisných čiar a dochádza medzi nimi k interferencii.

O ocelových vzorkách je navyše známe že pri analýze pomocou LIBS trpia veľkým matričným efektom a vyžadujú pokročilé techniky spracovania a normalizácie signálu, ktoré môžu pomôcť aj pri iných neistotách šíriacich sa experimentom (fluktuácia laserovej energie, zrnitosť vzorky, okolité prostredie atď.)

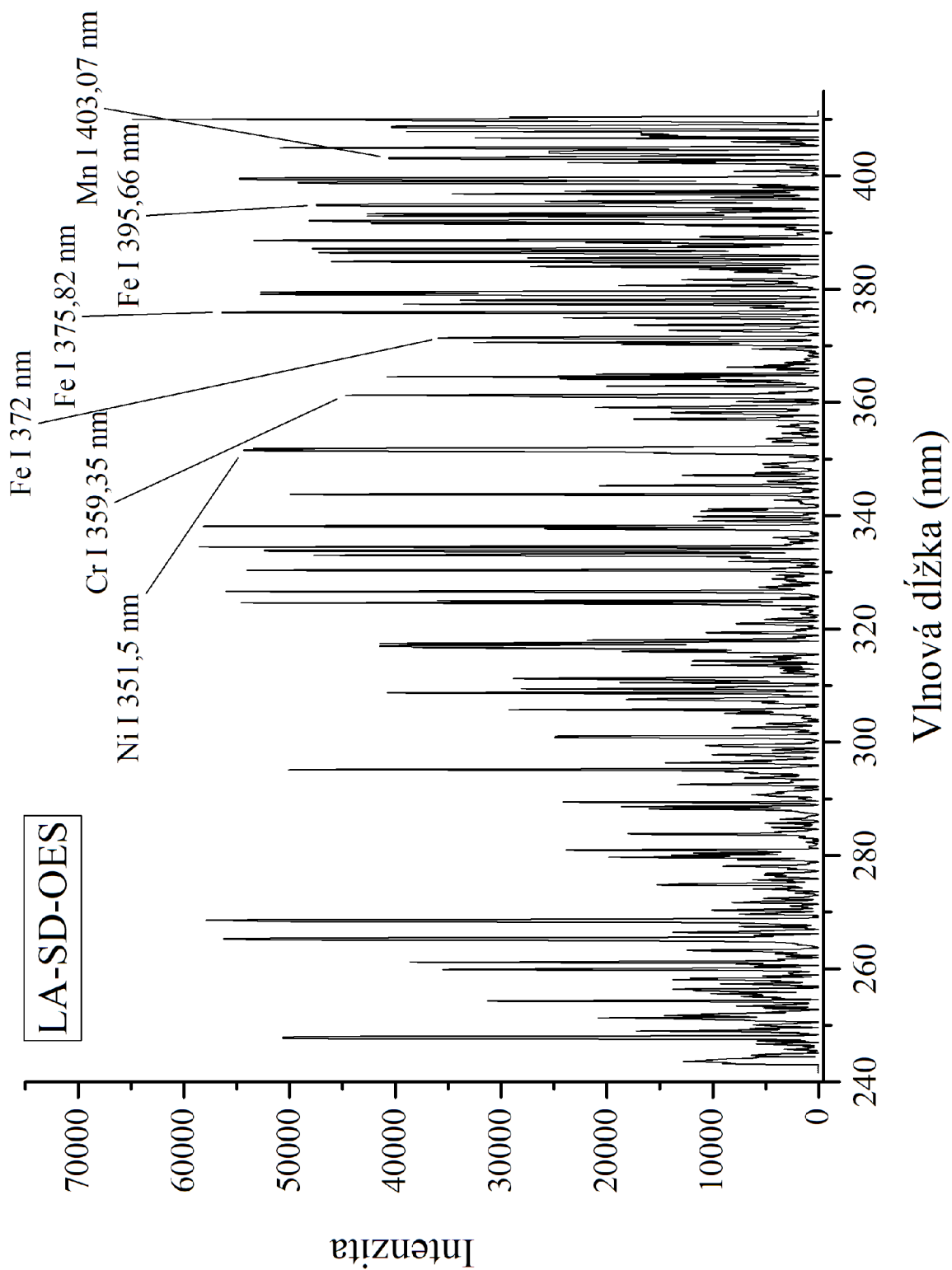
V tomto prípade boli po odčítaní pozadia pre jednotlivé spektrá, zvolená metóda normalizácie k bázovému prvku, železu. Výsledkom normalizácie k bázovému prvku je potom signál jednotlivých prvkov vyjadrený v pomere k signálu bázového prvku. Týmto spôsobom sa zabezpečí, že vplyv matričného efektu a ďalších neistôt bude minimalizovaný, bude možné získať kalibračné krivky s lineárnym správaním. Dôležité je vybrať čiary ktorých prechody majú čo najbližšiu hornú energetickú hladinu E_k , majú rovnaký stupeň ionizácie, aby neinterferovala s inou čiaru a navyše čiary ležia blízko seba, aby bola zaistená rovnaká kvantová účinnosť detektoru (ako efektívne detektor premieňa fotón na elektrón). V tabulke 5.3 sú vypísané emisné čiary pre analyzované prvky a k nim použité čiary železa na normalizáciu.

Tabulka 5.3: Čiary

	λ (nm)	E_k (eV)	λ Fe(nm)	E_k Fe (eV)
Cr	359,35	3,45	375,82	4,25
Mn	403,07	3,07	395,66	5,82
Ni	351,5	3,64	372	3,32



Obr. 5.10: Typické spektrum vzorky C4 pre LIBS.



Obr. 5.11: Typické spektrum vzorky C4 pre LA-SD-OES.

Medza detekovateľnosti a medza stanoviteľnosti

Pri zostrojovaní kalibračnej krivky je potrebné určiť medze detekovateľnosti a stanoviteľnosti.

Medza detekcie (LOD, anglického limit of detection) určuje najmenšie možné množstvo analytu, ktorý je stále rozpoznateľný od šumu a pozadia s prijateľnou štatistickou váhou, zaužívaný je trojnásobok smerodajnej odchýlky šumu v okolí čiary. Medza detekcie sa spočíta ako

$$LOD = \frac{3\sigma}{k} \quad (5.2)$$

kde σ je smerodajná odchýlka šumu v okolí čiary alebo vzorku z nulovou koncentráciou analyzovanej látky, k je smernica kalibračnej krivky ktorá by mala byť za ideálnych podmienok priamkou.

Výsledkom týchto kalibračných kriviek, vykreslené na obrázkoch 5.12-5.14, je popis analytickej schopnosti systému detekcie minoritných prvkov v ocelových vzorkách. Ich súhrn je v tabuľke 5.3.

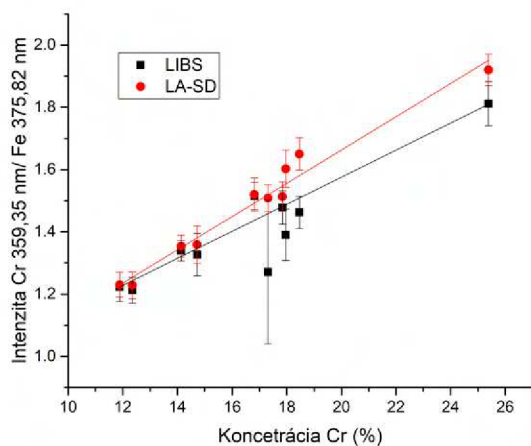
Celkovo môžeme povedať, že zapojenie iskrového generátora prináša zvýšenie citlivosti (smernica k kalibračnej krivky má vyššiu hodnotu. Pre rovnakú zmenu koncentrácie intenzita narastie viac.) a zvýšenie stability merania čo sa premietlo do zníženia smerodajnej odchýlky pre všetky tri prvky u LA-SD-OES. Rovnako aj koeficient spoľahlivosti bol vyšší pre LA-SD-OES. Pre nikel s použitím LA-SD-OES je vidieť prípad saturácie kalibračnej krivky. Ako vidíme z obrázka 5.8 pre vzorku s hmotnostným podielom 20,05 % lineárny fit nie je správny. Toto množstvo atómov niklu je už tak vysoké pre systém že ho už nevie správne spracovať. Toto správanie nebolo pozorované pre LIBS.

Avšak kvôli zvýšenému pozadiu neprišlo k zlepšeniu limitov detekcie ani pre jeden z analyzovaných prvkov.

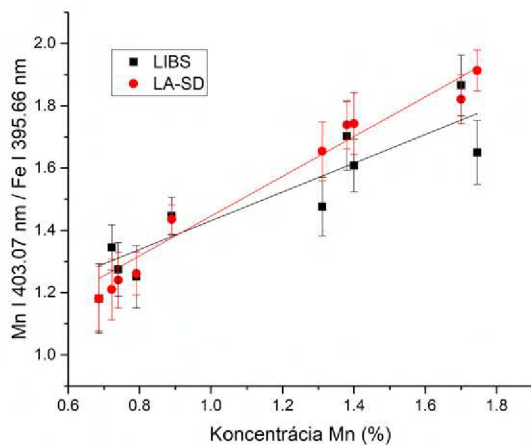
Tabuľka 5.4: Analytické vlastnosti čiar

Metoda	Čiara	LOD (%)	R^2
LIBS	Cr 359,35 nm	$5,95 \pm 0,533$	0,90
LA-SD	Cr 359,35 nm	$6,8 \pm 0,096$	0,97
LIBS Mn	403,07 nm	$0,31 \pm 0,078$	0,82
LA-SD Mn	403,07 nm	$0,32 \pm 0,012$	0,95
LIBS Ni	351,5 nm	$2,03 \pm 0,612$	0,97
LA-SD Ni	351,5 nm	$3,1 \pm 0,541$	0,98

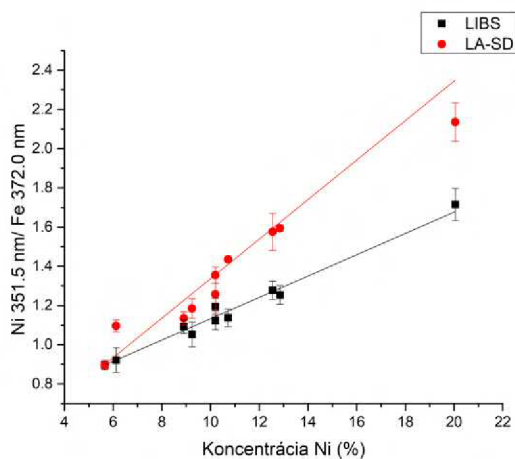
5.3. VODIVÉ VZORKY - OCEL



Obr. 5.12: Kalibračná krivka pre Cr I 359,35 nm, LIBS (čierna) a LA-SD-OES (červená).



Obr. 5.13: Kalibračná krivka pre Mn I 403,07 nm, LIBS (čierna) a LA-SD-OES (červená).



Obr. 5.14: Kalibračná krivka pre Ni I 351,5 nm, LIBS (čierna) a LA-SD-OES (červená).

5.4. Detekcia Cl v portlandskom cemente

V ďalšej časti bola skúmaná schopnosť LA-SD-OES analyzovať chlór vo vzorkách betónu. Detekcia Cl je veľmi komplikovaná kvôli vysokej excitačnej energii a nízkej miery atomizácie prvku pri ablácii v plazme. Toto platí naprieč celým spektrom pre UV, VIS a IR oblasť. Preto je nutné pridať excitačný zdroj, v tomto prípade iskrový výboj.

Ako metódu na otestovanie analytických vlastností pre nevodivé vzorky pre LA-SD-OES bola zvolená detekcia Cl v peletkách z cementovej pasty. V laboratóriách laserovej spektroskopie VUT v Brne sa touto problematikou zaoberala diplomová práca [30]. Za použitia dvojpulznej LIBS metódy v hélíovej atmosfére bol detekovaný Cl v hélíovej atmosfére. Pri použití dvoch laserových pulzov s vzájomným časovým oneskorením dochádza k dodávaniu energie do plazmy čo zvyšuje analytické schopnosti systému. Použitím tejto metodiky bolo zostrojená kalibračná rada s LOD 0,008%.

Použitím kombinácie druhého laserového pulzu a ablačnej komory do ktorej napúšťame zvolený plyn pre dosiahnutie vhodnej atmosféry sa dramaticky zvýši cena a komplexnosť celého systému. Cieľom tejto časti bolo preskúmanie možnosti nahradením dvojpulznej metódy spektroskopiou plazmu indukovanú laserovou abláciou budenou iskrovým výbojom.

5.4.1. Chór a LIBS

Vplyv chlóru na betón

Kvantitatívna analýza chloridov v prvkoch založených na portlandskom cemente v stavebno inžinierske bolo pomocou LIBS preskúmané v článkoch [31]. Betóny môžu byť poškodené na mechanicky a chemicky. Veľkú pozornosť je potrebné venovať tzv. chemickej korózii, ktorá postihuje ocelové výstuže v betóne a je najčastejším problémom postihujúcim životnosť železobetónových konštrukcií [30].

V čerstvom betóne vďaka vysokému pH na povrchu oceli vytvorí pasivačná vrstva, ktorá slúži ako ochrana pred koróziou. Tá ale môže byť poškodená pôsobením chloridov. Odolnosť voči chloridom závisí na priepustnosti betónu a na jeho hrúbke. V praxi môže byť vyššia priepustnosť spôsobená zlým betónovaním, zle premiešaním, nedostatočným spevnením a podobne.

Obsah chloridov v cemente je daný normou ČSN EN 197-1. Chloridy sa dostávajú do betónu väčšinou z morského prostredia, posypových solí atď.

Norma ČSN EN 480 popisuje normalizované skúšobné metódy. Referenčné metódy sú potenciometrická titritácia, XRF (z anglického X-ray fluorescence) alebo XRD (z anglického X-ray diffraction) [30].

5.4. DETEKCIA CL V PORTLANDSKOM CEMENTE

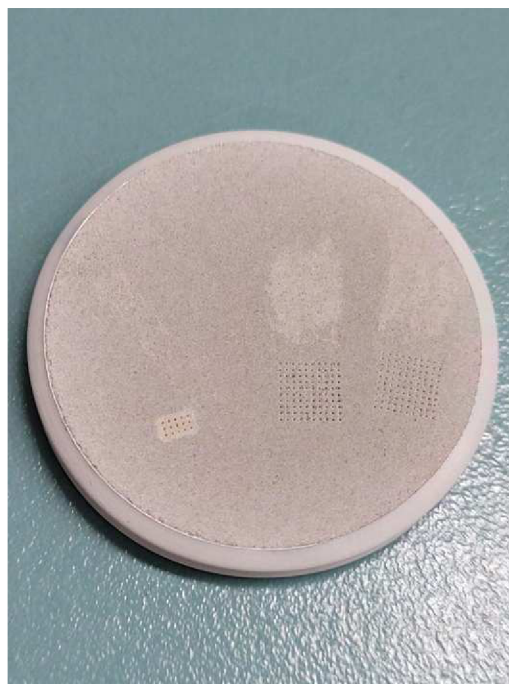
Vzorky

Vzorky, ktoré boli dodané a pripravené Spolkovým ústavom pre materiálový výzkum a testovanie BAM, boli súčasťou medzinárodnej súťaže RoundRobin Test 2021 [32]. Bola z nich zostavená kalibračná rada z 12 vzorkou so známou koncentráciou chloridov a 8 vzorkou s neznámou. V čase meraní boli však dostupné len osem vzorkou s neznámou intenzitou, nakoľko už je ale po skončení súťaže sú aj tieto koncentrácie známe.

Vzorky mali tvar peletiek a boli dodané už v hotovej podobe. Boli pripravené zmiešaním portlandského cementu s demineralizovanou vodou, v ktorej sa rozpustila NaCl. Takto pripravená pasta bola naliatia do formy a bola vložená na 24 hodín do vlhkého prostredia. Po odformovaní sa vzorky uložili do suchého prostredia na 28 dní. Následne boli pri teplote 105 °C rozdrvené na drviči na požadovanú frakciu. Časť prášku bola použitá na referenčnú potenciometrickú titráciu a druhá bola stlačená do tabliet.

Tabuľka 5.5: Koncentrácia Cl v cementových peletkách
hm (%)

T01	1,51
T02	0,5
T03	1,02
T04	0,23
T05	0,41
T06	0,87
T07	0,59
T08	0,5



Obr. 5.15: Fotografia vzorky cementovej pasty T04, viditeľná spolu s krátermi po meraniach.

Výber analytickej čiary

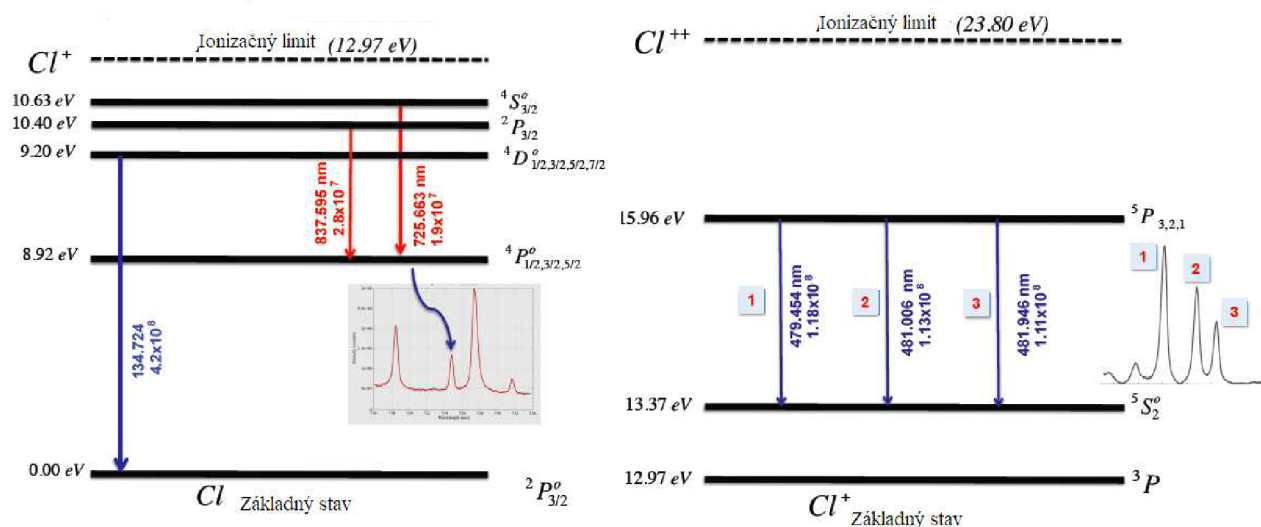
V betónoch sa chlór vyskytuje viazaný v soliach alebo hydratovaných fázach, preto je nemožné detekovať chlór ale chlorid. Emisiou chlóru je ale možné kolerovať s koncentráciou chloridov.

V tabuľke 5.6 sú vypísané najpoužívanejšie čiary na analýzu Cl s ich vlnovými dĺžkami v nanometroch, pravdepodobnosťou prechodu (Einsteinov koeficient), dolná a horná hranica prechodu.

Tabuľka 5.6: Najvýznamnejšie spektrálne čiary pre analýzu chlóru.

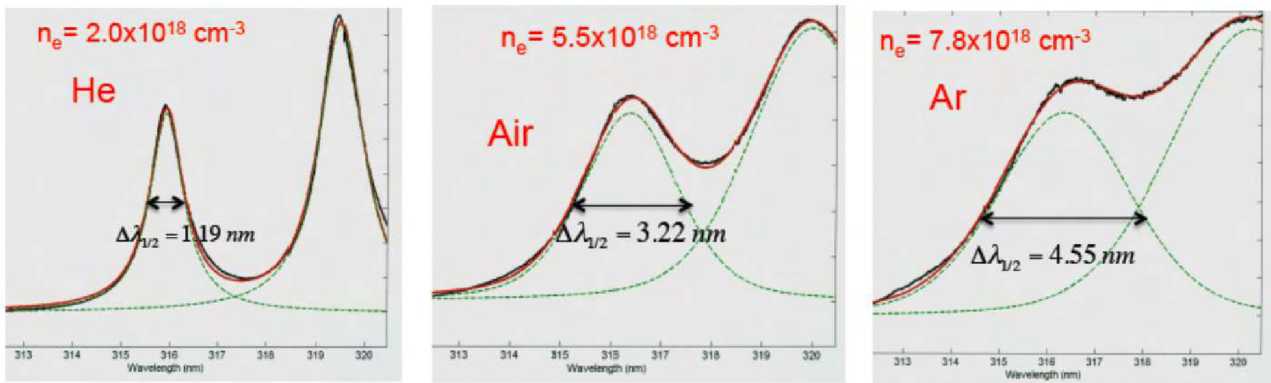
Emisná čiara	Vlnová dĺžka (nm)	$A_{ki}(s^{-1})$	E_i (nm)	E_k (nm)
Cl I	837,59	$2,80 \cdot 10^7$	8,92	10,4
Cl I	134,72	$4,19 \cdot 10^7$	0	9,2
Cl II	479,46	$1,04 \cdot 10^7$	13,38	15,96

Na obrázku 5.16 je schematicky diagram hladín prechodov a ich energetické úrovne v eV. vlnové dĺžky sú v nanometroch. Názorne je vidno ako náročné je detekovať čiary Cl I 137,72 nm. Navyše je potrebné použiť špecifický spektrometer a eliminovať kyslík. Čiary znázornené červenou sa nachádzajú v blízkej infračervenej oblasti. Často sa ale stáva že tieto čiary interferujú s okolitým čiarami zo vzduchu, najmä s kyslíkom alebo dusíkom. Navyše v nami použitom spektrometri je kvantová účinnosť v IR oblasti veľmi nízka.[33]



Obr. 5.16: Schematické znázornenie energetického diagramu pre prechody atómu chlóru (vľavo) a iontu (vpravo). Prevzaté a upravené z [33]

5.4. DETEKCIA CL V PORTLANDSKOM CEMENTE



Obr. 5.17: Tvar spektrálnej čiary Ca II v atmosfére hélia (a), vzuchu (b) a argónu (c). Pre každú atmosféru je vypočítaná elektrónová hustota a rozšírenie spektrálnej čiary. Prevzaté z [34]

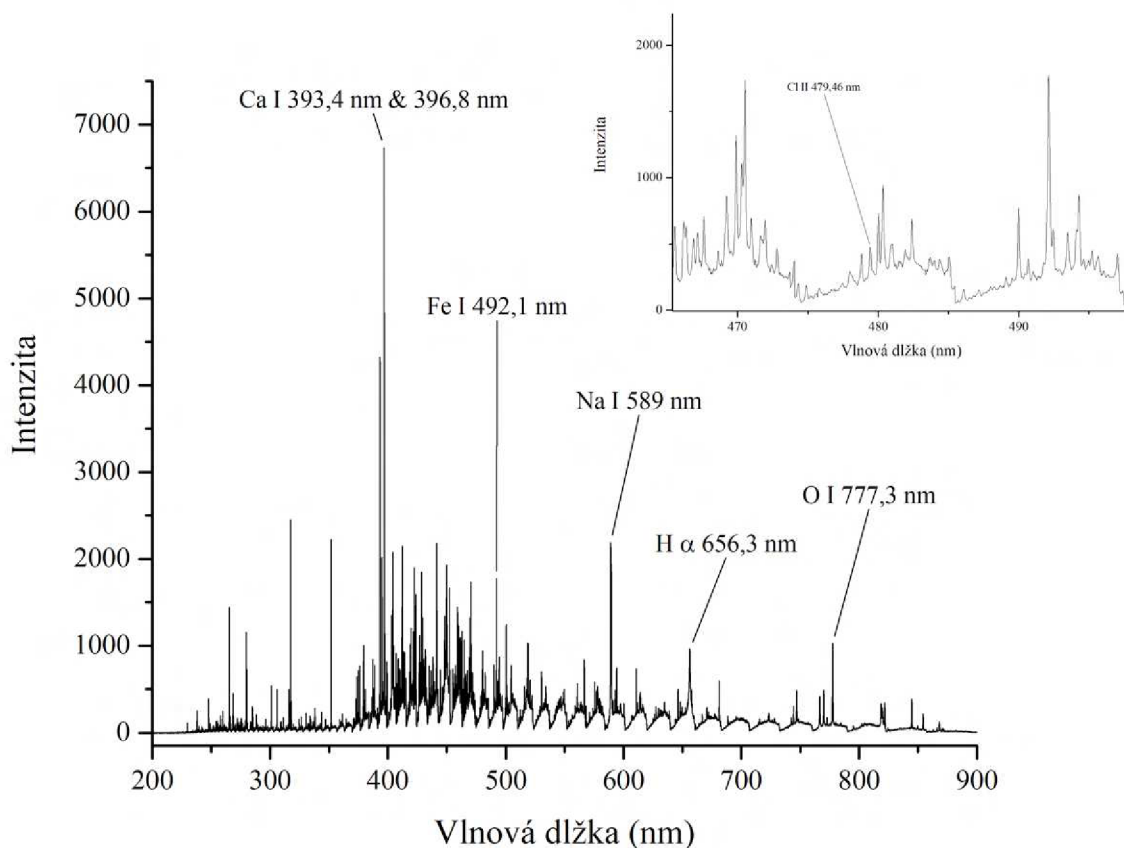
S cieľom zlepšiť detekovaný signál sa používa ablačná cela, kde sa napustí vzácny plyn alebo je možné realizovať experiment s privedením prúdenia vzácneho plynu na interakčný povrch vzorky.

Zavedením atmosféry vzácneho plynu dosiahneme lepšiu interakciu laserového pulzu a vzorky z dôvodu nižšej elektrónovej hustoty. Plazma menej tieni laserovému pulzu.[1,2,3] Typicky to pre LIBS je hélium. Tento princíp bol použitý v riešení pri viacerých prácach. [34,35,36]

Zavedenie ablačnej cely do systému privádza technické komplikácie a zvyšuje cenu systému ale aj samotného experimentu. Preto je použitie iskrového výboja na vybudenie Cl II 479,46 nm čiary, bez použitia ablačnej cely je tak lákavá alternatíva.

5.4.2. Optimalizácia pre nevodivé vzorky

Na obrázku 5.18 je znázornené typické spektrum detekované použitím LA-SD-OES na vzorke T01.



Obr. 5.18: Typické spektrum vzorky T01 s najvyššou koncentráciou Cl. V pravej hornej časti je oblasť výskytu čiary Cl II 479,46 nm zväčšená. Vzhľadom k vysokému počtu zastúpených prvkov vo vzorke bolo z praktických dôvodov vykreslených len zopár. Typický spektrum obsahuje čiary hliníka, vápnika, železa, síry, kremíka, horčíka atď.

V našom systéme sa s LIBS nepodarilo detekovať Cl čiaru v žiadnom prípade. Preto bude celá ďalšia diskusia len o LA-SD-OES, ktorá bola schopná detekcie Cl II 479,46 nm bez použitia atmosféry vzácneho plynu.

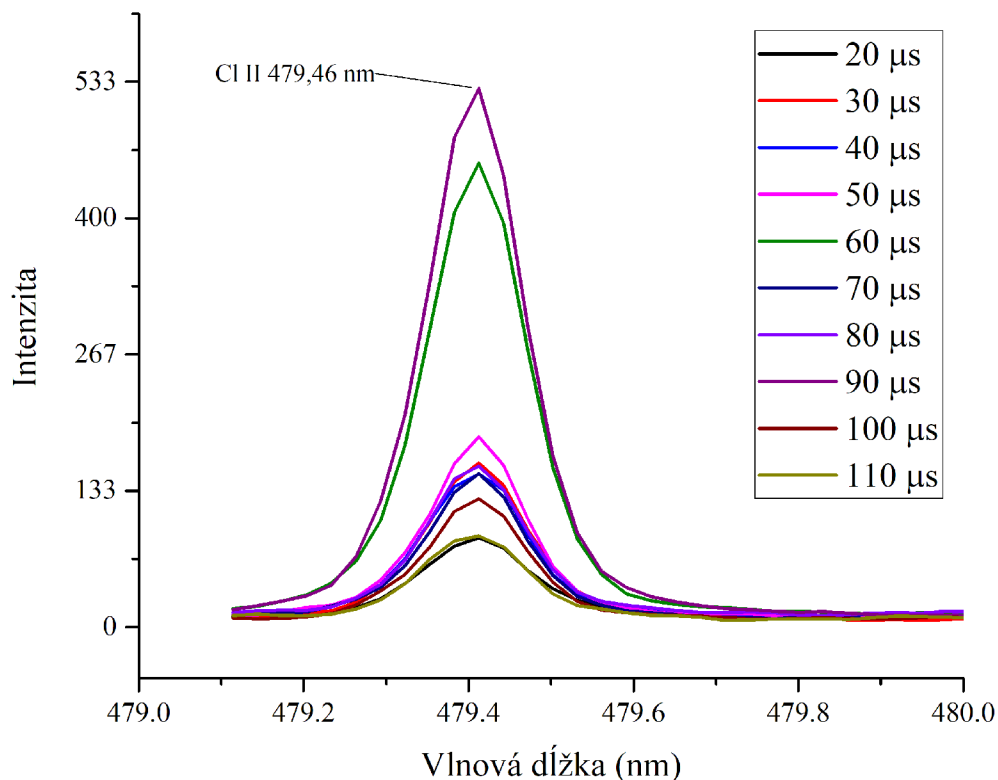
Ako prvé bolo optimalizované oneskorenie snímania pre zaistenie najvyššieho pomeru S/B pre čiary Cl II 479,46 nm. použitý bol spektrometer Mechelle 5000 v echelle konfigurácii.

Z kapitoly 5.3.2. vieme že iskrový výboj predlžuje životnosť plazmatu a teda umožňuje použiť dlhšiu expozičnú dobu. Tá bola nastavená na 50 μ s. Oneskorenie snámania bolo nastavené od s krokom 10 μ s od 20 μ s až po 110 μ s.

Energia laserového pulzu bola nastavená na 60 mJ a bolo vykonaných 30 výstrelov, pre každé oneskorenie snímania, na mape 3×10 s rozstupom 250 μ m.

5.4. DETEKCIA CL V PORTLANDSKOM CEMENTE

Použitú napätie v iskorovom generátore bolo nastavené na 170 V vzdialenosť hrotov elektród bola 300 μm nad vzorkom a 200 μm medzi sebou.



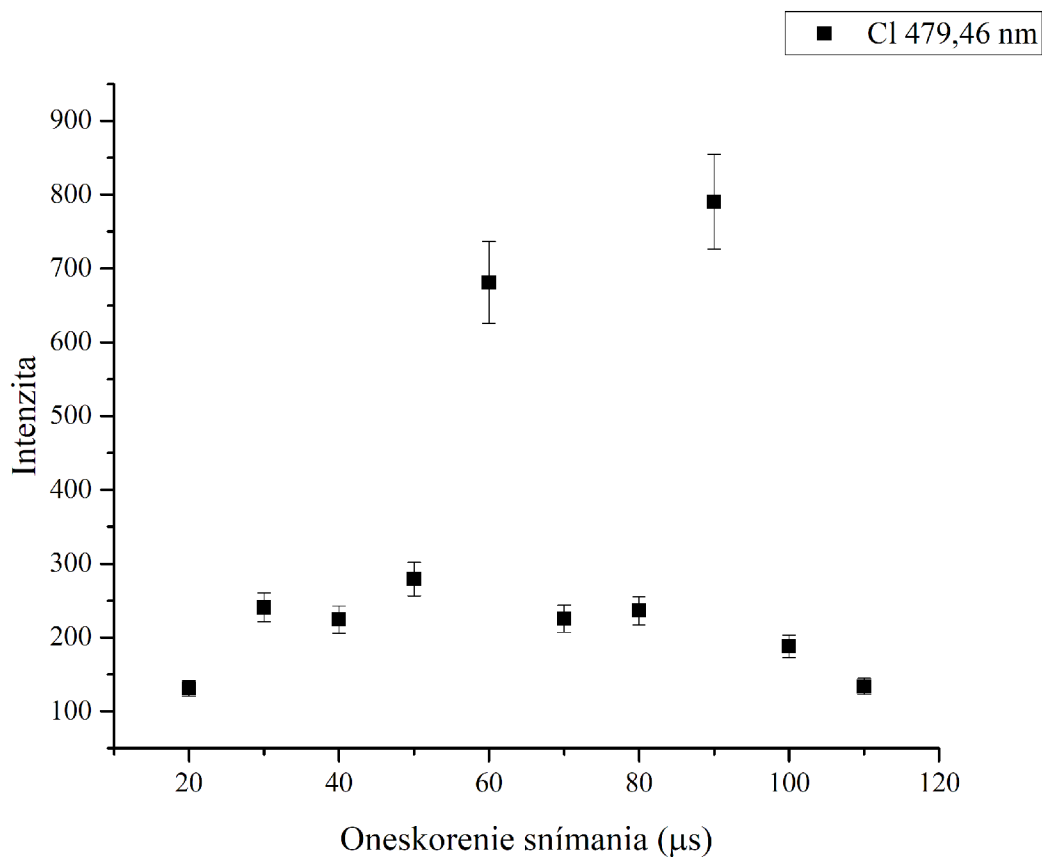
Obr. 5.19: Vykreslenie závislosti priemerných intenzít čiary Cl II 479,46 nm na oneskorení snímání. Najvyšší signál pre 90 μs .

Na obrázku 5.19 sa zobrazuje graf iontovej emisnej čiary Cl II 479,46 nm v závislosti na oneskorení snímání. Táto čiara bola zobrazená po odčítaní pozadia, aby sa získala presnejšia predstava o intenzite emisie.

Najvyššia intenzita bola detekovaná pre oneskorenie signálu 90 μs a 60 μs . Tieto dva časy oneskorenia snímání dosiahli mnohonásobne zvýšenie intenzity, toto nemožno povedať pre ostatné časy.

Okrem toho, ako vidno z obrázka 5.20, trend najvyššej intenzity hneď po indukovaní plazmy z ablácie, ktorý bol ukázaný v kapitole 5.3.2 nie je prítomný. Naopak, intenzity sa s oneskorením snímání nemenia až na dve hodnoty spomínané v predošlom odstavci. To naznačuje, že rozdielna povaha ablatovaného materiálu v betóne a oceli môže byť kľúčovým faktorom ovplyvňujúcim vizania energie z iskorvého výboja a k tomu zvýšenú intenzitu emisie a predĺženú životnosť plazmy.

Tento jav môže súvisieť s rozdielnou povahou abltovaného materiálu v betóne a oceli. Prvým hlavným rozdielom je elektrická a tepelná vodivosť vzoriek. Je možné že sa časť energie dodáva aj do vodivých vzoriek pri naviazaní energie z iskrového výboja do plazmy. Pri nevodivých vzorkách by sa energia nedostala do cez plazmu do vzorky. Ďalším rozdielom je štruktúra vzoriek. Kým oceľ ma kryštálovú štruktúru tak cementová pasta je porézna amorfna hmota.



Obr. 5.20: Vykreslenie závislosti intenzity čiary Cl II 479,46 nm na oneskorení snímania. Najvyšší signál pre 90 μs Intenzita je výsledkom sčítania celého profilu emisnej čiary.

Na základe týchto výsledkov bolo oneskorenie snímania 90 μs zvolené pre ďalšie experimenty.

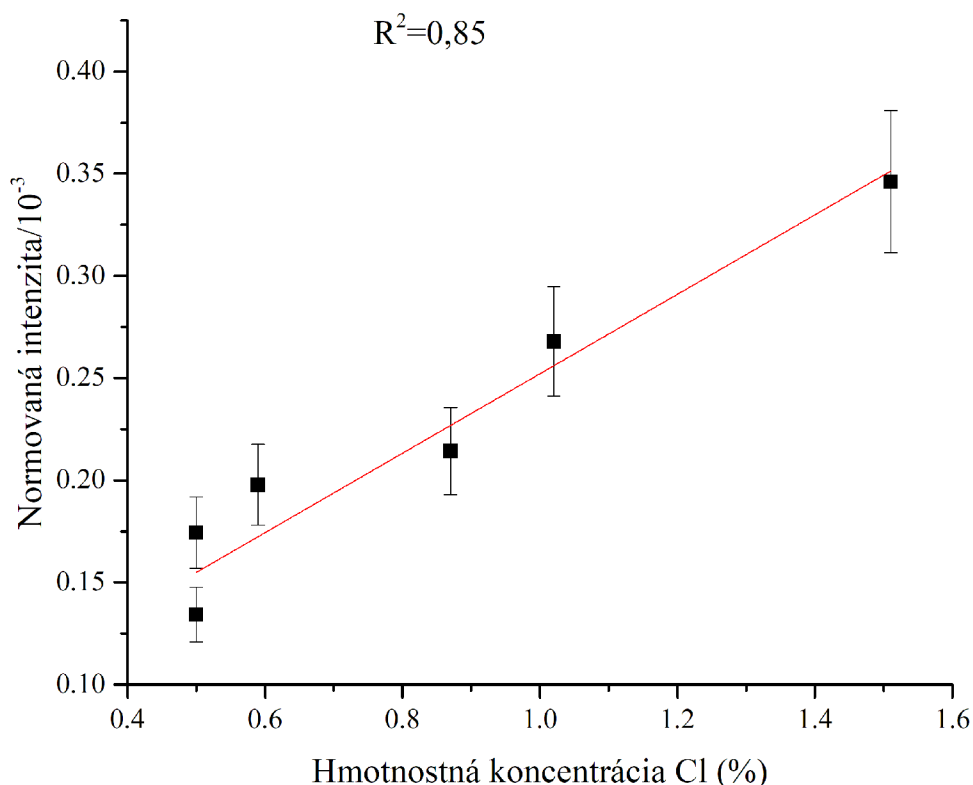
5.4.3. Kalibračná závislosť

Na obrázku 5.21 je vykreslená kalibračná závislosť intenzity detekovanej pomocou LA-SD-OES na hmotnostnej koncentrácii chlóru v cementovej paste. Detekovaná intenzita čiary Cl II 479,46 nm je normovaná k sčítanej detekovanej emisie k odstráneniu možných výchylok v množstve ablatovaného materiálu.

Spektrá boli získané snímaním plazmy na spektrometer Mechelle 5000 s expozíciou čipu nastavenou na $50 \mu\text{s}$, expozícia bola spustená $90 \mu\text{s}$ po výstrele laserového pulzu. Ten bol nastavený na najvyššiu stabilnú hodnotu 100 mJ.

Na každej vzorke bolo vykonaných 100 výstrelov na mape 10×10 s rozstupom $250 \mu\text{m}$. Použitie napätie v iskorovom generátore bolo nastavené na 170 V vzdialenosť hrotov elektród bola $300 \mu\text{m}$ nad vzorkom a $200 \mu\text{m}$ medzi sebou.

Vo vzorkách s dvoma najnižšími koncentráciami T04 (0,23 hm. %) a T05 (0,41 hm. %) nebolo možná detekcia. To je v zhode s vypočítanou medzou detekcie ktorá má hodnotu $0,39 \pm 0,04\%$ pri koeficiente spoľahlivosti $R^2 = 0,85$. Tieto výsledky by bolo možné zlepšiť pripojením jednoduchého prúdenia argónu na povrch vzorky, čo by mohlo zlepšiť limit detekcie.



Obr. 5.21: Vykreslenie závislosti intenzity čiary Cl II 479,46 nm na oneskorení snímania. Najvyšší signál pre $90 \mu\text{s}$ Intenzita je výsledkom sčítania celého profilu emisnej čiary.

To je v porovnaní s dvojpulznou LIBS metódou v hélíovej atmosfére, ktorej sa venovala spomínaná diplomová práca [30], zhoršenie. V tejto práci sa autorka dostala s čiarou Cl I 837,59 nm na limit detekcie $0,008 \pm 0,04\%$ pri koeficiente spoľahlivosti $R^2 = 0,89$.

Je dôležité ale zdôrazniť že tieto údaje sú výsledkami značného množstva optimalizačných parametrov pre detekciu chlóru ako energia primárneho a sekundárneho laserého pulzu, ich časové oneskorenia, voľba vhodnej atmosféry, šírka vstupného otvoru do spektrometru a podobne. Navyše tieto merania boli prevedené na špičkovej laboratórnej sústave *Discovery* v laboratóriách laserovej spektroskopie v Brne.

6. Záver

Cieľom tejto diplomovej práce bolo dosiahnuť flexibility LIBS a výborných analytických parametrov SD- OES. Za pomoci dostupnej literatúry bolo sledovaný proces budenia laserom indukanej plazmy budenej iskrovým výbojom. Tým sa podarilo dosiahnuť zlepšenie pre vodivé a nevodivé vzorky.

V uvode práce sú uvedené základné princípy tvorby plazma a jej charakteristiky spolu s prehľadom inštrumentácie slúžiacej na jej charakteristiku. Nasleduje prehľad článkov zaoberajúcich sa LA-SD-OES v rôznom použití zlepšenia analytických vlastností vzoriek ako aj všeobecným princípom slúžiacich na pochopenia odohrávajúcich sa dejov.

V experimentálnej časti je opis iskrového budenia za pomoci iskrového generátora ktorým naviažeme energie uložené v kondenzátoroch do plazmy indukovanou laserovou abláciou. Táto energia je využitá k predĺženiu života plazmatu. Toto tvrdenie je podoprené ako predĺženou detekciou prídavných prvkov v ocelových vzorkách ako aj výpočtom teploty plazmy pomocou boltzmanového grafu zo spektroskopických dát. U nevodivých vzoriek sa podarilo detekovať chlór v cementových pastách, ktorého detekcia si doteraz vyžadovala použitie héliovej atmosféry a sekundárny laserový pulz.

Bibliografia

- [1] MIZIOLEK, A.W., et al. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS): fundamentals and applications. New York: Cambridge University Press, 2006. ISBN 978-051-1541-261
- [2] NOLL, R.: Laser-induced breakdown spectroscopy - fundamentals and applications. Springer. Berlín 2012, ISBN 978-3-642-20668-9
- [3] CREMERS, D., a RADZIEMSKI, L.J.: Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy. Wiley, 2006, ISBN: 978-0-470-09300-9
- [4] WHITEHOUSE, Andrew, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy and its application to the remote characterisation of hazardous materials. Spectroscopy Europe/World [online]. 2006, 18(2) [cit. 2023-05-22]. 2006 Dostupné z: <https://www.spectroscopyeurope.com/article/laser-induced-breakdown-spectroscopy-and-its-application-remote-characterisation-hazardous...>
- [5] ANABITARTE, F., et al. "Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals, Applications, and Challenges." ISRN Spectroscopy, 2012, www.hindawi.com/journals/isrn/2012/285240.
- [6] CRISTOFORETTI, G, 2010. Local Thermodynamic Equilibrium in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Beyond the McWhirter criterion. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. 65(1), 86-95. ISSN 0584-854. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1016/j.sab.2009.11.005](https://doi.org/10.1016/j.sab.2009.11.005).
- [7] ŠERÝCH, J, 2001 CCD. In: Wikipedia: the free encyclopedia [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation [cit. 2023-05-23]. Dostupné z: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:CCDshift3.png>
- [8] Schematic of an intensifier. www.princetoninstruments.com [online]. Teledyne Princeton Instruments: Teledyne Princeton Instruments [cit. 2023-05-23]. Dostupné z: <https://www.princetoninstruments.com/learn/camera-fundamentals/iccd-and-emiccd-basics>
- [9] Hamamatsu Photonics K.K. Editorial Committee, 2017. PHOTOMULTIPLIER TUBES Basics and Applications. 4. Hamamatsu. ISBN TOTH9001E04.
- [10] WALTERS, JP, et al. Historical Advances in Spark Emission Spectroscopy. Applied Spectroscopy. 1969;23(4):317-331. doi:10.1366/000370269774380662
- [11] MENTLÍK, V. Dielektrické prvky a systémy. Praha: BEN - technická literatura, 2006. ISBN 80-730-0189-6
- [12] KHUMAENI, A., et al. Enhancement of LIBS emission using antenna-coupled microwave, 2013 Opt. Express 21, 29755-29768 .
- [13] THORLABS. Diffraction Gratings Tutorial. [Online]. [cit. 2021-05-18]. Dostupné z: <https://www.thorlabs.com/tutorials.cfm?tabID=0CA9A8BD-2332-48F8-B01A-7F8BF0C03D4E>

BIBLIOGRAFIA

- [14] DAHLQUIST, R.L, et al. Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry: analysis of biological materials and soils for major, trace, and ultra-trace elements, *Appl. Spectrosc.* 32 1987 1– 30.
- [15] HUSSAIN, A, et al. Enhancement of Laser-induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Signal Subject to the Magnetic Confinement and Dual Pulses. 2021 ,*Opt. Spectrosc.* 129, 452–459 . <https://doi.org/10.1134/S0030400X21040068>
- [16] KINSLEY, J. L., et al. Laser-induced fluorescence. 1977 , *Annual Review of Physical Chemistry*, 28(1), 349-372.
- [17] PROCHAZKA, D, et al. Triple-pulse LIBS: Laser-induced breakdown spectroscopy signal enhancement by combination of pre-ablation and re-heating laser pulses, 2020, *Journal OF Analytical Atomic Spectrometry* 35(2), p. 293 - 8, doi: 10.1039/C9JA00323A
- [18] BEATRICE, E.S., et al. Electric Spark Cross-Excitation in Laser Microprobe-Emission Spectroscopy for Samples of 10–25 Diameter, 1969, *Appl. Spectrosc.* 23, 257-259
- [19] NASSEF, O.Y., et al. Spark discharge assisted laser induced breakdown spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Volume 60, Issue 12, 2005, Pages 1564-1572, ISSN 0584-8547, <https://doi.org/10.1016/j.sab.2005.10.010>.
- [20] GRÜNBERGER, Stefan, 2020. Analysis of minor elements in steel and chemical imaging of micro-patterned polymer by laser ablation-spark discharge-optical emission spectroscopy (LA-SD-OES) and laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscop.* 2020(169), 9. Dostupné z: doi:10.1016/j.sab.2020.105884
- [21] Schéma Spark OES , Thermofisher scientific OES quick guide . [Online]. [cit. 2021-05-01]. Dostupné z:<https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/MSD/posters/OES-PO41283-OES-quick-guide.pdf>
- [22] GRÜNBERGER, Stefan, 2019. Chemical imaging with Laser Ablation – Spark Discharge – Optical Emission Spectroscopy (LA-SD-OES) and Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). *Optics and Laser Technology.* 2019(123), 6. Dostupné z: doi:10.1016/j.optlastec.2019.105944
- [23] GRÜNBERGER, Stefan, 2023. Overcoming the matrix effect in the element analysis of steel: Laser ablation-spark discharge-optical emission spectroscopy (LA-SD-OES) and Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). *Analytica Chimica Acta.* 2023(1251), 8. Dostupné z: doi:10.1016/j.aca.2023.341005
- [24] ESCHLBÖCK-FUCHS, S, 2015. Boosting persistence time of laser-induced plasma by electric arc discharge for optical emission spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy.* 2015(109), 7. ISSN 0584-8547. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.sab.2015.04.009>

- [25] WANG, Yarui, 2018. Triggered parallel discharge in laser-ablation spark-induced breakdown spectroscopy and studies on its analytical performance for aluminum and brass samples. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2018(150), 8. ISSN 0584-8547. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.sab.2018.10.001>
- [26] OPENAI. ChatGPT-3 [AI program]. OpenAI, 2023 [cit. 2023-05-02]. Dostupný z: <https://openai.com/blog/chatgpt>
- [27] Origin(PRO). Version 201, OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA.
- [28] YUAN, Huan, 2022. Study on spark discharge enhanced laser-induced breakdown spectroscopy of Fe particles in transformer oil. *The Royal Society of Chemistry*. 2022(37), 381-389. Dostupné z: doi:10.1039/d1ja00382h
- [29] Zhou, WD., Laser ablation assisted spark induced breakdown spectroscopy and its application. *Front. Phys.* 15, 52201 (2020). <https://doi.org/10.1007/s11467-020-0969-1>
- [30] KRATOCHVÍLOVÁ, Lucia, 2022. Možnosti využití laserové spektroskopie pro analýzu anorganických pojiv a betonu. Brno. Diplomová práce. Vysoké učení technické Brno. Vedoucí práce Doc. Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.
- [31] WILSCH, G, 2005. Determination of chloride content in concrete structures with laser-induced breakdown spectroscopy. *Construction and Building Materials*. 19(10), 724-730. ISSN 0950-0618. Dostupné z: doi:doi:10.1016/j.conbuildmat.2005.06.001
- [32] VÖLKER, T. Round robin test for chloride analysis in cement pastes with LIBS [online]. In: . [cit. 2022-03-29]. Dostupné z: <https://opus4.kobv.de/opus4-bam/front-door/index/index/year/2021/docId/53898>
- [33] OMENETTO, Nicolo, 2016. Feasibility of atomic and molecular laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) to in-situ determination of chlorine in concrete : final report. [online]. [cit. 2022-01-23]. Dostupné z: <https://rosap.nsl.bts.gov/view/dot/31477>
- [34] DIETZ, T. Quantitative determination of chlorides by molecular laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 2019 [online]. 152, 59-67 [cit. 2022-02-16]. ISSN 05848547. Dostupné z: doi:10.1016/j.sab.2018.12.009
- [35] MILLAR, S., Chlorine determination in cement-bound materials with Laserinduced Breakdown Spectroscopy (LIBS) A review and validation. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 2018 [online]. 147, 1-8 [cit. 2022-01-26]. ISSN 05848547. Dostupné z: doi:10.1016/j.sab.2018.05.015
- [36] MATEO, J., Application of LIBS technology for determination of Cl concentrations in mortar samples. *Construction and Building Materials* 2019 [online]. 204, 716-726 [cit. 2022-01-30]. ISSN 09500618. Dostupné z: doi:10.1016/j.conbuildmat.2019.01.152
- [37] Brech, F. J. A. S. Optical microemission stimulated by a ruby laser. *Äppl. Spectrosc.* 16.2 (1962): 59.

7. Zoznam použitých skratiek a symbolov

E	Energia fotónov [eV]
h	Planckova konštanta [Js]
λ	Vlnová dĺžka [nm]
LIBS	Laserom indukovaná iskrová spektroskopia
LA-SD-OES	Optická emisná spektroskopia indukovaná laserovu abláciou s iskrovým budením
v	rýchlosť šírenia vlny [ms^{-1}]
c	rychlosť elektromagnetického žiarenia vo vákuú [ms^{-1}]
I_{ij}	Intenzita emisnej čiary [Wm^{-2}]
Ω	Vyžarovací uhol [steradián]
\hbar	Plancova redukovaná konštanta [Js]
N	Počet voľných atómov skúmaného prvku v plazme
g_i	Štatistická váha kvantového stavu i
A_{ij}	Pravdepodobnosť prechodu pre spontánnu emisiu z i na j
π	Pí
λ_{ij}	Vlnová dĺžka danej emisnej čiary prvku ktorý skúmame [nm]
Z(T)	Partričná suma kvantového stavu
T	Termodynamická teplota [K]
E_i	Energiová úroveň excitácie elektrónov [eV]
E_i	Atómová hmotnosť častice [kg]
Γ	Šírka pre polovicu maxima [nm]
σ	Centrálna vlnová dĺžka [nm]
n	Index lomu
k	Boltzmanova konštanta [$JS-1$]
N_e	Elektrónová hustota [$m-3$]
Nd:YAG	Yttrium Aluminium Granáu dopovaný iontami neodymia

7. ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK A SYMBOLOV

LT	Laserová tyč
a	Vzdialenosť vrypov v difrakčnej mriežke
θ_i	Uhol prichádzajúceho paprsku k normále mriežky
θ_m	Uhol difraktovaného paprsku k normále mriežky
m	Difrakčný rád
R	Spektrálne rozlíšenie mriežky
CCD	Charged Couples Device
NA	Numerická apertúra
CMOS	Complementary Metal Oxide Semicon-ductor
PMT	Photomultiplier Tube
h	Vzdialenosť hrotov elektród od povrchu vzorky
d	Vzdialenosť hrotov elektród medzi sebou
LA-SIBS	Laser ablation spark induced breakdown spectroscopy
LI-SIBS	Laser ignition assisted spark induced breakdown spectroscopy
C	Kapacitancia obvodu
E_L	Energia laserového pulzu [mJ]
U	Napätie [V]
I	Prúd [A]