



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

ABLAČNÍ KOMORA PRO KOMBINACI TECHNIK LIBS A LA-ICP-MS

ABLATION CHAMBER FOR A COMBINATION OF LIBS AND LA-ICP-MS TECHNIQUES

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. PETR SOVADINA

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. JAN NOVOTNÝ, Ph.D.

BRNO 2024

Zadání diplomové práce

Ústav:	Ústav fyzikálního inženýrství
Student:	Bc. Petr Sovadina
Studijní program:	Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Studijní obor:	bez specializace
Vedoucí práce:	Ing. Jan Novotný, Ph.D.
Akademický rok:	2023/24

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:

Ablační komora pro kombinaci technik LIBS a LA–ICP–MS

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Spektrometrie laserem buzeného plazmatu je technikou komplementární k řadě dalších analytických metod. Jejich kombinací je pak možné získat komplexnější analytická data. Hmotnostní spektrometrie materiálu pomocí indukčně vázaného plazmatu (LA–ICP–MS) je jednou z nich, s výhodou řádově nižších detekčních limitů celé řady chemických prvků. Přístroje LIBS jsou v principu schopny sloužit jako ablační systém pro přístroje LA–ICP–MS. Vznikne tak přístroj kombinující přednosti obou technik. K vzájemnému spojení je však potřeba specializovaná ablační komora. Je-li takováto komora navíc přenosná, může být využita pro transport takových vzorků k analýze, které z nějakého důvodu nemohou přijít do kontaktu se vzduchem.

Cíle diplomové práce:

- Rešerše spojení LIBS a LA–ICP–MS, výhody a nevýhody obou metod a jejich komplementarita.
- Rešerše problematiky ablačních komor pro systémy laserové ablace.
- Návrh přenosné ablační komory na základě požadavků technik LIBS i LA–ICP–MS.
- Realizace prototypu a experimentální test komory.

Seznam doporučené literatury:

MIZIOLEK, Andrzej W.; PALLESCHI, Vincenzo; SCHECHTER, Israel (ed.). Laser-induced breakdown spectroscopy. Cambridge University Press, 2006.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2023/24

V Brně, dne

L. S.

prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.
ředitel ústavu

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

Abstrakt

Spektroskopie laserem buzeného plazmatu (LIBS) a hmotnostní spektroskopie indukčně vázaného plazmatu s laserovou ablací (LA-ICP-MS) jsou spektroskopické techniky, které při své analýze využívají pulzního laseru pro ablací materiálu. Ačkoliv je LA-ICP-MS schopno dosáhnout mnohem nižšího detekčního limitu než LIBS, není schopno detekovat prvky organických sloučenin, halogeny a vzácné plyny. Kombinací těchto dvou spektroskopických technik je možné tyto nedostatky překonat, provádět analýzu všech prvků díky LIBS a také analýzu s nižším detekčním limitem díky LA-ICP-MS. Aby bylo možné tuto kombinaci spektroskopických technik provádět, bylo nutné navrhnout ablační komoru, která bude zároveň podporovat LIBS i LA-ICP-MS měření. Konstrukční návrh ablační komory se skládá z mechanického návrhu, simulace proudění plynu uvnitř komory a nakonec její výroby a sestavení.

Summary

Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) and laser ablation inductively coupled plasma mass spectroscopy (LA-ICP-MS) are spectroscopic techniques that use a pulsed laser to ablate the material in their analysis. Although LA-ICP-MS can reach a much lower detection limit than LIBS, it is not able to detect elements of organic compounds, halogens, and noble gases. By combining these two spectroscopic techniques, it is possible to overcome these shortcomings, to analyze all elements with LIBS, and also to analyze with a lower detection limit with LA-ICP-MS. To perform this combination of spectroscopic techniques, it was necessary to design an ablation chamber that would simultaneously support both LIBS and LA-ICP-MS measurements. The design of the ablation chamber consists of the mechanical design, the simulation of the gas flow inside the chamber, and finally its fabrication and assembly.

Klíčová slova

Spektroskopie laserem buzeného plazmatu, hmotnostní spektroskopie indukčně vázaného plazmatu s laserovou ablací, ablační komora, spektrální analýza

Keywords

Laser-induced breakdown spectroscopy, laser ablation inductively coupled plasma mass spectroscopy, ablation chamber, spectral analysis

SOVADINA, Petr. *Ablační komora pro kombinaci technik LIBS a LA-ICP-MS*. Brno, 2024. Dostupné také z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/158261>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav fyzikálního inženýrství. Vedoucí práce Jan Novotný.

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma „Ablační komora pro kombinaci technik LIBS a LA-ICP-MS“ vypracoval samostatně a s použitím uvedené literatury.

Bc. Petr Sovadina

Děkuji Ing. Janovi Novotnému, Ph.D. za vedení mé diplomové práce. Mé poděkování patří také doc. Mgr. Karlovi Novotnému, Ph.D. a Mgr. Ivovi Kremplovi za spolupráci v laboratoři optické a laserové spektroskopie na Masarykově univerzitě.

Bc. Petr Sovadina

Obsah

1	Úvod	3
2	Spektroskopie laserem buzeného plazmatu	4
2.1	Fyzikální princip technologie	4
2.1.1	Interakce laserového záření se vzorkem	4
2.1.2	Laserem buzené plazma	4
2.1.3	Spektrální čáry a jejich profil	6
2.2	Části systému	8
2.2.1	Pulzní laser	8
2.2.2	Sběrná optická soustava	9
2.2.3	Spektrometr	10
2.2.4	Ostatní části systému	11
2.3	Použití	11
2.3.1	LIBS za standardních podmínek	11
2.3.2	LIBS v inertní atmosféře	11
2.3.3	LIBS ve vakuu	12
3	Spektroskopie indukčně vázaného plazmatu s laserovou ablací	13
3.1	Fyzikální princip technologie	13
3.1.1	Indukčně vázané plazma	13
3.1.2	Ionizace aerosolu	13
3.2	Části systému	14
3.2.1	Pulzní laser	14
3.2.2	Hmotnostní spektrometr	14
3.2.3	Manipulační stolek	15
3.2.4	Ablační komora	15
3.3	Použití	16
4	Srovnání LIBS, LA-ICP-MS a dalších spektroskopických technik	17
4.1	LIBS	17
4.2	LA-ICP-MS	17
4.3	SEM-EDS	17
4.4	μ XRF	18
5	Kombinace LIBS a LA-ICP-MS	20
5.1	Výhody kombinace LIBS a LA-ICP-MS	20
5.2	Způsob spojení metod	20
6	Návrh ablační komory	22
6.1	Komerčně vyráběné ablační komory	22
6.2	Experimentální sestava pro ablační komoru	24
6.3	Experimentální určení optimální vzdálenosti okénka od vzorku	25
6.4	Požadavky pro vývoj ablační komory	31
6.5	Konstrukční návrh ablační komory AK-ICP	31
6.5.1	Ablační komora AK-ICP	31

OBSAH

6.5.2	Simulace proudění nosného plynu v komoře AK-ICP	33
6.5.3	Výroba ablační komory AK-ICP	37
6.5.4	Test ablační komory AK-ICP	38
6.6	Konstrukční návrh ablační komory AK-LIBS-ICP	41
6.6.1	Ablační komora AK-LIBS-ICP	41
6.6.2	Simulace proudění nosného plynu v komoře AK-LIBS-ICP	43
6.6.3	Výroba ablační komory AK-LIBS-ICP	46
6.6.4	Umístění ablační komory AK-LIBS-ICP do LIBS přístroje FireFly .	46
7	Závěr	49
8	Seznam použitých zkratk a symbolů	53

1. Úvod

Laserová spektroskopie je oborem zabývající se chemickou analýzou nejrůznějších materiálů za pomoci mnoha různých technik. Jak již název napovídá, nejdůležitější částí pro každou jednotlivou techniku laserové spektroskopie je právě laser. Ačkoliv je pulzní laser jednou z hlavních komponent spektroskopických sestav, není zdaleka jedinou a experimentální sestavy pro jednotlivé spektroskopické techniky se od sebe v mnohých aspektech mohou velmi lišit. Většinou v oblasti způsobu detekce signálu, který vychází ze vzorku a který v sobě nese informaci o chemickém složení zkoumaného materiálu. V závislosti na konfiguraci přístroje a typu použitých komponent se od sebe jednotlivé spektroskopické techniky liší zejména ve svém rozlišení a detekčním limitu. Například hmotnostní spektroskopie indukčně vázaného plazmatu s laserovou ablací (LA-ICP-MS) značně převyšuje spektroskopii laserem buzeného plazmatu (LIBS) ve své citlivosti. Tato skutečnost pak vede k otázce, zda by bylo možné kombinací některých spektroskopických technik dosáhnout vzájemné synergie, kdy by společné použití ve výsledku předčilo obě techniky zapojené odděleně.

Diplomová práce se zabývá spektroskopií laserem buzeného plazmatu (LIBS) a hmotnostní spektroskopií indukčně vázaného plazmatu s laserovou ablací (LA-ICP-MS), protože jejich experimentální sestavy jsou si velmi podobné v oblasti části systému pro laserovou ablací. Obě zvolené techniky, jak LIBS, tak LA-ICP-MS dosahují podobných hodnot prostorového rozlišení, protože interakce laserového pulzu se vzorkem je téměř identická pro oba případy. V čem ale LA-ICP-MS nad LIBS vítězí je detekční limit, který je o několik řádů nižší, díky čemuž lze LA-ICP-MS použít pro detekci prvků o velmi nízkých koncentracích, kdežto LIBS nikoliv. Na druhou stranu LIBS nad LA-ICP-MS vyniká ve schopnosti detekce halogenů, vzácných plynů a prvků vyskytujících se v organických sloučeninách (H, C, N, O), jelikož LA-ICP-MS není schopno tyto prvky detekovat. Spojením obou technik by jedna metoda mohla kompenzovat nedostatky druhé a bylo by možné při analýze využít výhod obou technik. Nabízí se tedy otázka, jak tyto techniky zkombinovat. Vhodným řešením se jeví použít laboratorní LIBS sestavu a doplnit ji o hmotnostní spektrometr pro LA-ICP-MS. Zde však vyvstává problém, jak dopravit signál ze vzorku do hmotnostního spektrometru. V konvenčním LA-ICP-MS pro tyto účely slouží ablační komora. Klasické ablační komory jsou ovšem navrhovány pro použití pouze v rámci LA-ICP-MS a jejich použití v LIBS přístroji může být prakticky nemožné. Z toho důvodu je nutné navrhnout novou ablační komoru, která by byla schopna umožnit jak LA-ICP-MS měření, tak sběr signálu pro LIBS. Návrhem a konstrukčním řešením právě takové ablační komory se tato diplomová práce zabývá.

2. Spektroskopie laserem buzeného plazmatu

Spektroskopie laserem buzeného plazmatu (LIBS) je mikrodestruktivní analytická metoda používaná pro zjišťování chemických prvků obsažených ve zkoumaných materiálech. Při analýze se využívá laserového pulzu, který po dopadu na vzorek vytvoří plazma emitující charakteristické záření následně analyzované ve spektrometru. LIBS je možné provádět nejen na pevných látkách, ale také v plynech a kapalinách. V rámci této diplomové práce bude věnována pozornost pouze analýze pevných látek.

2.1. Fyzikální princip technologie

U spektroskopie laserem buzeného plazmatu dochází při interakci laserového pulzu s povrchem vzorku k odpaření materiálu a tvorbě plazmatu, tedy k laserové ablací, v oblasti, která byla zasažena laserem. Dále budou představeny fyzikální procesy, které se při těchto událostech vyskytují.

2.1.1. Interakce laserového záření se vzorkem

Při dopadu záření laserového pulzu na povrch vzorku dochází k jeho zahřívání a následné atomizaci a ionizaci částic v materiálu. Odpařené částice poté vylétají z povrchu vzorku ve formě neutrálních atomů, iontů nebo molekul. Procesy způsobující ablací materiálu se liší v závislosti na délce laserového pulzu.

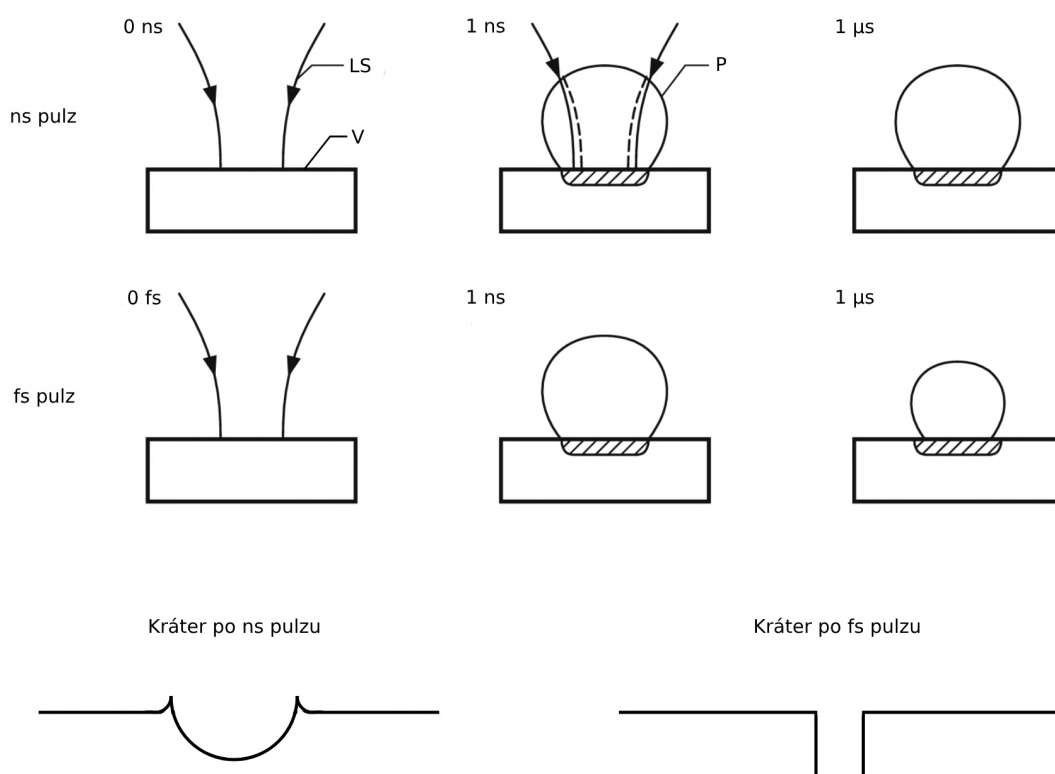
V případě nanosekundových laserů dochází nejprve k zahřívání a tavení materiálu, který je poté odpařen z povrchu vzorku. Jelikož je výkon záření dodaný pulzním laserem do materiálu relativně malý a dochází tak k tavení materiálu, je kráter vzniklý ablací materiálu nepravidelného tvaru a s ne příliš dobře definovanými okraji a zbytky nataveného materiálu kolem okraje kráteru.

U femtosekundových pulzů je rychlost dodání energie do materiálu výrazně vyšší a doba trvání pulzu nezasahuje do samotného odpaření materiálu z povrchu vzorku. Po předání energie z femtosekundového pulzu do materiálu dochází k prudké ionizaci atomů na povrchu, které jsou poté vyraženy ze vzorku Coulombovskou interakcí. Tento proces se nazývá Coulombovská exploze. Z důvodu rychlého přenosu energie zde nedochází k tavení materiálu na povrchu a kráter vzniklý laserovou ablací má jasně definované okraje a jeho tvar odpovídá profilu laserového svazku. Schématické srovnání obou případů je znázorněno na obrázku 2.1. [1] [2]

2.1.2. Laserem buzené plazma

Plazma je lokální soustava atomů, iontů a volných elektronů, která se při vnějším pozorování jeví jako elektricky neutrální a lze ji charakterizovat řadou parametrů. Jedním z nejdůležitějších je míra ionizace. Slabě ionizované plazma je takové, kde se nachází méně než 10 % volných elektronů vzhledem k celkovému počtu částic. Druhým extrémem je vysoce ionizované plazma, ve kterém se převážně nachází vysoce ionizované atomy a poměr

2. SPEKTROSKOPIE LASEREM BUZENÉHO PLAZMATU



Obrázek 2.1: Schéma laserové ablace při využití nanosekundového a femtosekundového pulzu, LS = laserový svazek, V = vzorek, P = plazma, převzato z [3] a tvary kráterů po nanosekundovém a femtosekundovém pulzu.

počtu volných elektronů k počtu atomů a iontů je vysoký. V případě LIBS je laserem buzené plazma klasifikováno jako slabě ionizované. [4]

Po zásahu vzorku laserovým pulzem a odpaření jeho materiálu, začne docházet k tvorbě oblaku aerosolu, který tvoří právě ablatované částice. Oblak částic se rychle rozpíná a stlačuje před sebou okolní atmosféru, čímž dochází k tvorbě rázové vlny. Důvodem vzniku je rychlost rozpínání aerosolu, která je vyšší než rychlost zvuku v okolní atmosféře. Částice jsou nadále ozařovány laserovým pulzem a dochází k další ionizaci atomů až do okamžiku, kdy elektronová hustota a s ní spojená plazmová frekvence vzrostou na tolik, že překročí frekvenci laserového záření a na povrchu plazmatu pak začne docházet ke kompletní absorpci. Laserový pulz tedy dále nepředává svou energii částicím na povrchu vzorku, ale pouze částicím na povrchu plazmového útvaru a tím nedochází k ablaci dalšího materiálu. Tento efekt se nazývá stínění plazmatu (plasma shielding) a koeficient absorpce plazmatu lze popsat vztahem:

$$\alpha = \frac{v}{c} \frac{\omega_p^2}{\omega^2 \sqrt{1 - (\omega_p/\omega)^2}}, \quad (2.1)$$

kde ω je frekvence záření laserového pulzu, v je frekvence srážek elektronů s atomy a ionty, c je rychlost světla ve vakuu a ω_p je plazmová frekvence.

2.1. FYZIKÁLNÍ PRINCIP TECHNOLOGIE

Plazmová frekvence je charakteristická vlastní frekvence plazmatu popisující oscilace volných elektronů vzhledem k iontům a je definována jako:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{\varepsilon_0 m_e}}, \quad (2.2)$$

kde n_e je elektronová hustota, e je elementární náboj, ε_0 je permitivita vakua a m_e je hmotnost elektronu. [5]

Elektronová hustota je brána jako další důležitý parametr pro charakterizaci plazmatu. K jejímu určení je nutné přiřadit plazmatu jednotnou teplotu, tedy považovat celé plazma jako objekt v termodynamické rovnováze. Aby bylo možné tuto podmínku splnit, je nutné aby celý systém podléhal Maxwellově-Boltzmannově, Sahově a Plankově rozdělovacím funkcím, které popisují rozdělení energií ve stavech systému a musí být splněny pro konkrétní teplotu plazmatu T . Ve skutečnosti ale nastává situace, kdy pro konkrétní teplotu T neexistuje rovnovážné rozdělení pro všechny typy energie a pro popsání plazmatu je nutné provést jisté aproximace. Zpravidla se jedná o zanedbání energie záření plazmatu, jelikož rovnovážný stav vyzařování vyžaduje, aby bylo plazma opticky tlusté. Touto aproximací je možné plazma popsat jako systém, ve kterém převažují srážkové členy, a hlavní příčinou emise záření z plazmatu jsou srážky částic. Tento stav je nazýván lokální termodynamickou rovnováhou a jeho předpokladem je, že srážková emise významně převyšuje radiační emisi a tu je pak možno zanedbat. Za těchto podmínek lze následně celému systému přiřadit jednotnou teplotu T , pro kterou je splněna Maxwellova-Boltzmannova a Sahova rozdělovací funkce. Aby bylo možné plazma považovat za systém v lokální termodynamické rovnováze, je požadováno splnění McWhirterova kritéria, které udává spodní hranici elektronové hustoty, při níž lze považovat srážky částic jako dominantní mechanismus emise plazmatu:

$$n_e \geq 1,6 \cdot 10^{12} T^{1/2} (\Delta E)^3, \quad (2.3)$$

kde ΔE je nejvyšší energie energiového přechodu a T je teplota plazmatu. [6]

2.1.3. Spektrální čáry a jejich profil

Při chladnutí plazmatu dochází k emisi záření z jeho povrchu na specifických vlnových délkách, které odpovídají energiím fotonů vyzářených při přechodech elektronů z excitovaných energiových stavů do základních nebo při jejich rekombinaci s atomy a ionty v plazmatu. Takové záření na přesně definovaných vlnových délkách se nazývá spektrální čára a popisuje se tzv. emisním koeficientem:

$$\varepsilon_{ji}^{v,d\Omega} = \frac{1}{4\pi} \Gamma(v) A_{ji} h\nu_{ji} N_a^z \frac{g_j}{u_a^z(T)} e^{-E_j/kT}, \quad (2.4)$$

kde $\Gamma(v)$ je funkce tvaru čáry v závislosti na frekvenci, A_{ji} je Einsteinův koeficient přechodu mezi hladinami j a i , h je Planckova konstanta, $h\nu_{ji}$ je energie fotonu vyzářeného přechodem elektronu mezi hladinami j a i , N_a^z je koncentrace prvku a s nábojem z , g_j je statistická váha přechodu mezi energiovými hladinami j a i , $u_a^z(T)$ je rozdělovací funkce prvku a s nábojem z , E_j je energie hladiny j , k je Boltzmannova konstanta a T je termodynamická teplota.

Funkce tvaru čáry bývá zpravidla normalizována takto:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Gamma(v) dv = 1. \quad (2.5)$$

2. SPEKTROSKOPIE LASEREM BUZENÉHO PLAZMATU

V ideálním případě by bylo možné tvar spektrální čáry popsat jako delta funkci. Jelikož je ovlivněna mnoha fyzikálními jevy, skutečný tvar spektrální čáry není ostrý, ale rozšířený a vyzařující prvek emituje záření na více vlnových délkách, které jsou blízké vlnové délce odpovídající energiovému přechodu mezi hladinami j a i .

Mezi základní faktory ovlivňující tvar spektrální čáry patří přirozené rozšíření, ke kterému dochází v důsledku neurčitosti polohy energiových hladin. Toto rozšíření je možné vyjádřit Lorentzovou funkcí:

$$\Gamma_L(v) = \frac{1}{2\pi} \frac{\Delta v_H}{(v - v_0 - \Delta v_V)^2 + (\Delta v_H/2)^2}, \quad (2.6)$$

kde Δv_H je šířka čáry v polovině maxima (FWHM), Δv_V je posun maxima frekvence vzhledem k pozici bez rozšíření a v_0 je pozice maxima čáry bez rozšíření. [7]

Jako další faktor rozšíření zde vystupuje Dopplerovské rozšíření, které je způsobeno pohybem atomů směrem k pozorovateli nebo směrem od pozorovatele, kdy pozorovatelem se míní optická soustava pro sběr záření. Dopplerovské rozšíření je možné popsat Gaussovou funkcí, kde šířka čáry (FWHM) je dána jako:

$$\Delta \lambda_D = \left(\frac{8kT \ln 2}{M_a c^2} \right)^{1/2} \lambda_{ji0}, \quad (2.7)$$

kde M_a je hmotnost vyzařujícího atomu prvku a , c je rychlost světla a λ_{ji0} je vlnová délka odpovídající přechodu mezi hladinami j a i bez rozšíření.

Posledním z faktorů ovlivňujících rozšíření spektrální čáry je srážkové neboli Starkovo rozšíření. Mezi volně se pohybujícími atomy, ionty a elektrony v plazmatu dochází ke srážkám. U atomů s degenerovanými energiovými hladinami poté dochází k rozdělení těchto hladin na hladiny s vyšší a nižší energií (analogicky si lze toto rozdělení představit podobně jako u Zeemanova jevu, kdy dochází k rozdělení spektrálních čar za přítomnosti vnějšího magnetického pole). Celkový počet takových nově vzniklých hladin odpovídá celkovému počtu možných hodnot kvantového čísla m_j pro daný atom. Rozšíření emisního spektra u přechodů neutrálních atomů nebo jedenkrát ionizovaných iontů je způsobeno zejména srážkami s volnými elektrony. Rozšíření FWHM spektrální čáry způsobené Starkovým rozšířením lze popsat pomocí Lorentzovy funkce:

$$\Delta \lambda_S = \left[1 + 1,75A \left(1 - \frac{3}{4} N_D^{-1/3} \right) \right] W_{\text{FWHM}} \left(\frac{n_e}{10^{16}} \right), \quad (2.8)$$

kde A je bezrozměrný koeficient, N_D je počet částic v Debyeově kouli a W_{FWHM} je parametr Starkova rozšíření pro FWHM.

Jelikož se všechny typy rozšíření spektrální čáry projevují současně, odpovídá výsledná funkce tvaru čáry kombinaci těchto profilů zmíněných výše. Velmi dobrou aproximací výsledného tvaru spektrální čáry je Voigtův profil, který vznikne konvolucí Gaussovy a Lorentzovy funkce a lze ho vyjádřit tímto vztahem:

$$\Gamma_V(\lambda) = \frac{2\sqrt{\ln 2/\pi}}{\Delta \lambda_D} K(u, a), \quad (2.9)$$

s profilovou funkcí:

$$K(u, a) = \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-t^2}}{(u-t)^2 + a^2} dt \quad (2.10)$$

2.2. ČÁSTI SYSTÉMU

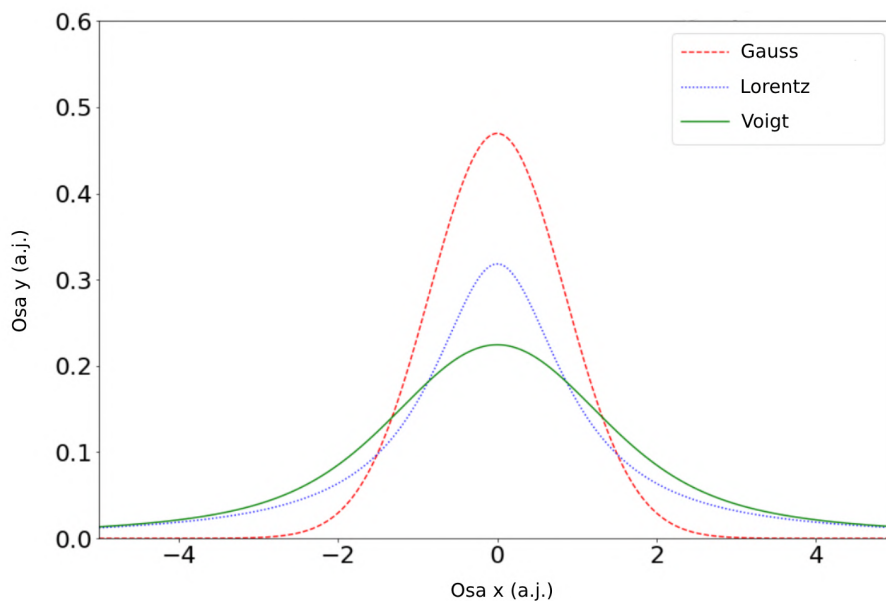
a proměnnými:

$$u = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\Delta\lambda_D}(\lambda - \lambda_{ji0}) \quad (2.11)$$

a

$$a = \frac{\Delta\lambda_N + \Delta\lambda_S}{\Delta\lambda_D} \sqrt{\ln 2} \approx \frac{\Delta\lambda_S}{\Delta\lambda_D}, \quad (2.12)$$

kde $\Delta\lambda_N$ odpovídá přirozenému rozšíření, $\Delta\lambda_S$ odpovídá Starkovu rozšíření a $\Delta\lambda_D$ odpovídá Dopplerovu rozšíření a λ_{ji0} je vlnová délka odpovídající přechodu mezi energiovými hladinami j a i . [8] [9]



Obrázek 2.2: Gaussův, Lorentzův a Voigtův profil spektrální čáry. Převzato z [10].

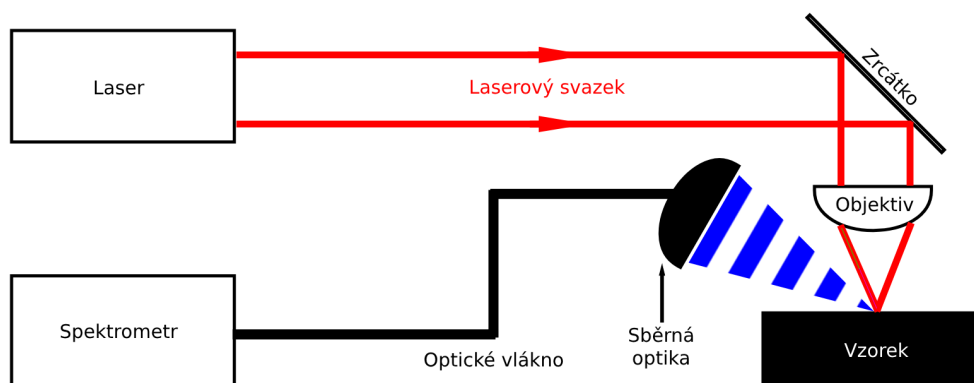
2.2. Části systému

Přístroj pro LIBS je komplexní systém skládající se z řady součástí. Mezi ty nejdůležitější patří pulzní laser, spektrometr, sběrná optická soustava, manipulační stůl a synchronizační jednotka, viz obrázek 2.3.

2.2.1. Pulzní laser

LIBS systémy využívají pro ablatování materiálu pulzní lasery. Nejčastěji se jedná o pevnolátkové Nd:YAG lasery s Q-spínáním, díky čemuž je laser schopen dodat krátké pulzy s velkým výkonem. Kromě nejrozšířenějších Nd:YAG laserů se lze také setkat s lasery s aktivním prostředím na bázi rubínu, skla nebo s lasery excimerovými. [11]

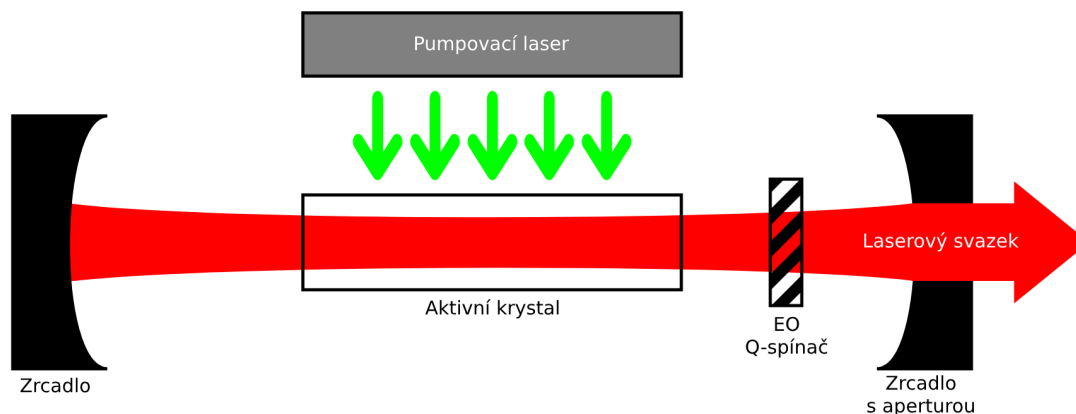
Při tvorbě laserového záření je aktivní prostředí pumpováno druhým, méně výkonným laserem, který excituje aktivní prostředí. Pro tyto účely jsou nejčastěji používány polovodičové lasery, které excitují aktivní prostředí do vyšších energiových stavů. Atomy



Obrázek 2.3: Schématické zobrazení LIBS přístroje.

následně při přechodu zpět do základního stavu spontánně emitují fotony do těla rezonátoru. Tyto fotony pak v aktivním prostředí dále slouží jako zdroje pro stimulovanou emisi dalších fotonů v aktivním prostředí laseru.

Poté co aktivní prostředí začne emitovat fotony do rezonátoru, je zapotřebí zajistit tvorbu laserových pulzů. Toho se nejčastěji docílí metodou nazývanou Q-spínání, která spočívá v cílené změně faktoru kvality rezonátoru. K tomuto účelu skvěle slouží například elektro-optické krystaly, které bez přiloženého napětí zabrání průchodu fotonů skrz rezonátor. Schéma pevnolátkového laseru je zakresleno na obrázku 2.4. [12] [13]

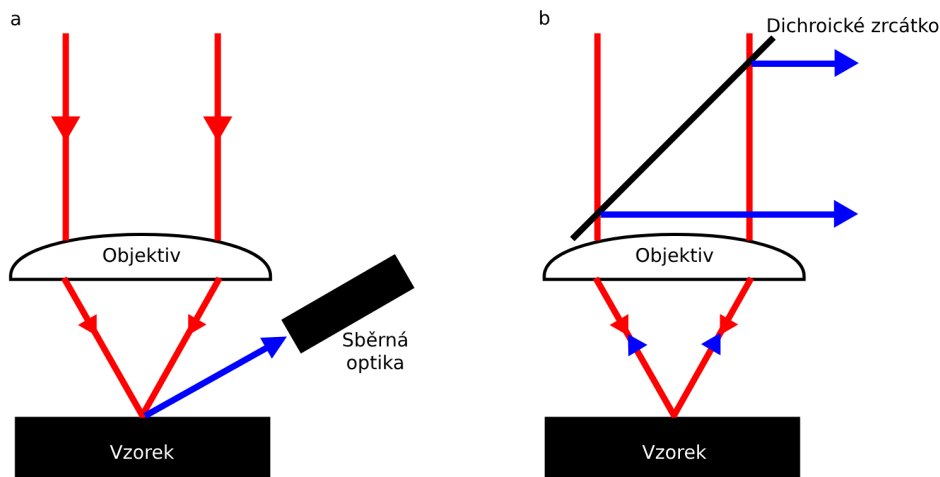


Obrázek 2.4: Schéma pevnolátkového laseru.

2.2.2. Sběrná optická soustava

Sběrná optická soustava slouží pro zachytávání záření, které emituje plazma během své doby života. Pro sběr záření se nejčastěji využívá jedné nebo soustavy čoček, převážně achromatických dubletů v kombinaci s optickými vlákny, kterými je záření vedeno do štěrbinu spektrometru. Tyto typy konstrukce jsou převážně realizovány mimo dráhu laserového pulzu, v některých případech se lze setkat také s kolineárním uspořádáním, kdy laserové záření a záření emitované plazmatem sdílí část své optické dráhy a až poté je odkloněno dichroickým zrcadlem (viz obrázek 2.5). [14]

2.2. ČÁSTI SYSTÉMU



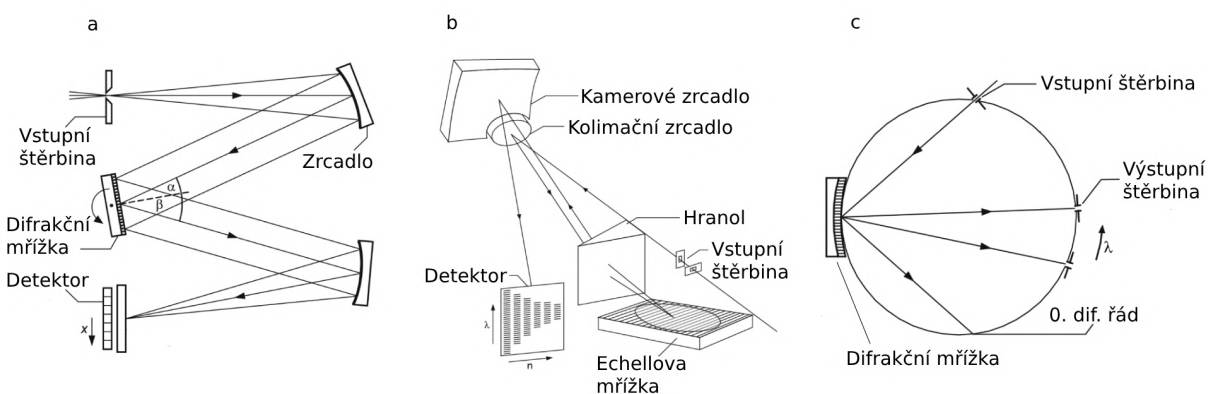
Obrázek 2.5: Schéma sběrné optické soustavy (a - mimoosový sběr záření, b - kolineární sběr záření).

2.2.3. Spektrometr

Spektrometry v LIBS systému slouží pro rozklad záření emitovaného z laserem buzeného plazmatu na spektrum intenzit záření v závislosti na vlnové délce. Mezi nejpoužívanější typy patří Czerny-Turner, Echelle a Paschen-Runge, viz obrázek 2.6. Hlavní částí spektrometrů je difrakční mřížka, která dopadající záření odráží pod difrakčním úhlem v závislosti na vlnové délce. Rozptyl vlnových délek v rovině detektoru lze popsat pomocí vztahu:

$$\frac{d\lambda}{dx} = \frac{d_g \cos \beta}{nf} \quad (2.13)$$

kde x je pozice na detektoru, d_g je perioda mřížky, β je difrakční úhel, n je difrakční řád a f je ohnisková vzdálenost výstupního zrcadla. [15]



Obrázek 2.6: Schématické zobrazení spektrometrů (a - Czerny-Turner, b - Echelle, c - Paschen-Runge). Převzato z [15].

2.2.4. Ostatní části systému

V LIBS sestavách se kromě pulzního laseru a optických komponent nachází velké množství dalších součástí, které zajišťují např. pozicování vzorku nebo synchronizaci systému při analýze.

Manipulační stůl slouží pro posun vzorku v osách x , y a z , aby bylo možné zaostřit laser na požadované místo na jeho povrchu. V případě, že se jedná o nepravidelné vzorky, které není možné před měřením upravit, je možné doplnit manipulační stůl o rotaci kolem osy x a y nebo o aktivní posuv v rovině z , čímž se dosáhne toho, že i u vzorku s nepravidelným tvarem bude laser fokusován přesně na jeho povrch. [16]

Digitální generátor zpoždění (DDG) zajišťuje synchronizaci mezi laserovým pulzem a snímačem detektoru. Vytvoření tohoto zpoždění je důležité, jelikož k charakteristickému záření z plazmatu dochází až několik desítek μs po dopadu laserového pulzu na vzorek. [17]

2.3. Použití

Spektroskopie laserem buzeného plazmatu nachází uplatnění v řadě vědeckých i průmyslových odvětví. S použitím metody LIBS je možné se setkat například v biologických a medicínských aplikacích při analýze tkání, v metalurgickém průmyslu při zkoumání chemického složení kovů a slitin a v geologii při chemické analýze hornin nebo meteoritů. V neposlední řadě je metoda LIBS oblíbenou technikou pro vesmírné aplikace jako součást vybavení planetárních sond, jelikož umožňuje okamžitou analýzu chemického složení půdy a hornin.

2.3.1. LIBS za standardních podmínek

Spektroskopie laserem buzeného plazmatu za standardních atmosférických podmínek je nejjednodušší a také nejčastějším provedením metody LIBS, jelikož nevyžaduje žádné další komponenty v systému, jako například interakční komoru nebo nádrže s plyny a propojující vzduchotechniku. Limitací jsou problémy s rozšířením spektrálních čar kvůli interakci plazmatu s okolní atmosférou, poměr signálu a šumu, resp. poměr signálu a pozadí (SNR, resp. SBR) a také obtížná detekce prvků obsažených jak ve vzorku, tak v okolní atmosféře, jelikož tyto dva signály spolu mohou interferovat. Tyto účinky lze potlačit měřením v inertní atmosféře nebo za sníženého tlaku.

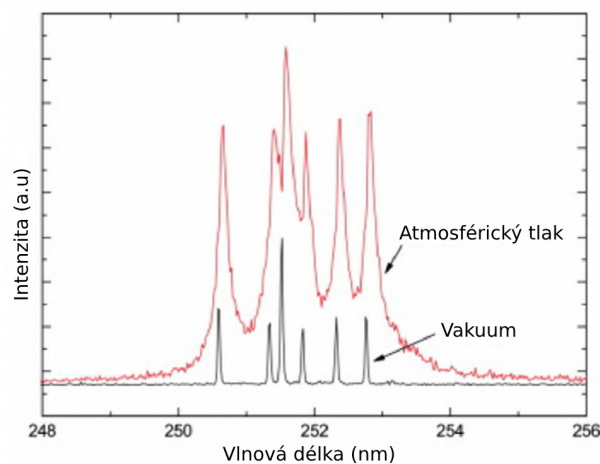
2.3.2. LIBS v inertní atmosféře

Nejčastěji používanými plyny pro měření LIBS v inertní atmosféře jsou argon a helium, a to hlavně proto, že za přítomnosti těchto plynů dochází ke zlepšení poměru signálu a šumu. V rámci řešení diplomové práce je používán argon, který disponuje větší hustotou a nižší tepelnou vodivostí než vzduch a dochází k pomalejšímu rozpínání plazmatu. Jelikož je plazma díky argonu lépe udržitelné než za normálních podmínek, udržuje si po delší dobu vyšší hustotu a teplotu. Tato skutečnost vede k celkovému vyššímu počtu srážek uvnitř plazmatu, čímž dochází ke zvýšení intenzity emitovaného záření z plazmatu. [18]

2.3. POUŽITÍ

2.3.3. LIBS ve vakuu

Měření spektroskopie laserem buzeného plazmatu za sníženého tlaku nebo ve vakuu přináší zajímavé výhody v podobě zlepšení poměru signál/šum a nižšího kontinuálního pozadí, ovšem za cenu nižší intenzity záření plazmatu. Tuto skutečnost lze odůvodnit tím, že za sníženého tlaku se plazma rychleji rozpíná a chladne, celková doba života plazmatu je tedy kratší. Tato skutečnost znamená, že záření plazmatu je méně intenzivní, ale spektrální čáry jsou lépe definované, jelikož zde dochází k menšímu počtu srážek částic jak uvnitř plazmatu, tak na jeho rozhraní s okolní atmosférou. Další výhodou je možnost měření výskytu prvků, které jsou součástí zemské atmosféry, jejichž měření je za standardních podmínek velmi obtížné. Rozdíly LIBS měření za atmosférického tlaku a ve vakuu jsou ukázány na obrázku 2.7. [18] [19]



Obrázek 2.7: Srovnání spekter LIBS měření za atmosférického tlaku a ve vakuu (8–13 mbar). Převzato z [18].

3. Spektroskopie indukčně vázaného plazmatu s laserovou ablací

Spektroskopie indukčně vázaného plazmatu s laserovou ablací (LA-ICP-MS) je považována za jednu z nejvšestrannějších analytických technik pro pevné látky. Mezi ostatními technikami vyniká zejména svým nízkým detekčním limitem, díky čemuž se skvěle hodí nejen pro detekci majoritních a minoritních prvků ve vzorku, ale i pro detekci prvků stopových (koncentrace nepřesahuje 0,1 % objemu vzorku). Vzhledem k tomu, že LA-ICP-MS používá pro detekci prvků hmotnostní spektrometr, je použití této metody vhodné i pro detekci izotopů. [20]

3.1. Fyzikální princip technologie

Při spektroskopii indukčně vázaného plazmatu s laserovou ablací dochází stejně jako u metody LIBS nejprve k ablatování části vzorku pomocí laserového pulzu a tvorbě mikroplazmatu, jako bylo popsáno v kapitole 2.1. Dále jsou částice transportovány do indukčně vázaného plazmatu (ICP), kde dochází k druhé ionizaci aerosolu a následné analýze v hmotnostním spektrometru.

3.1.1. Indukčně vázané plazma

Plazmatem se nazývá ionizovaný plyn skládající se z iontů a volných elektronů. Na rozdíl od metody LIBS, kde se používá slabě ionizované plazma (poměr volných elektronů k ostatním částicím je menší než 10 %), lze v případě LA-ICP-MS charakterizovat indukované plazma jako vysoce ionizované, jelikož zde dochází ke kompletní ionizaci většiny částic.

Jako zdroj ICP se téměř ve všech případech využívá argon v kombinaci s měděnou indukční cívkou, která je propojena s generátorem rádiových frekvencí (RF generátor). RF generátor dodává do cívky vysokofrekvenční střídavý proud, který v jejím okolí vytváří časově proměnné elektromagnetické pole. Při průchodu argonu tímto silným elektromagnetickým polem dojde k vytvoření vysokonapětového výboje, který ionizuje část argonového plynu. Tyto ionty postupně pomocí srážek ionizují další Ar atomy, čímž dojde k lavinové ionizaci a zažehnutí indukčně vázaného plazmatu, jehož teplota může dosahovat až 10000 K. [20]

3.1.2. Ionizace aerosolu

Poté co je aerosol ablatovaný ze vzorku dopraven transportním systémem až do ICP, začne docházet k ionizaci atomů aerosolu. Většina těchto částic utvoří jedenkrát ionizované atomy, nicméně se zde u některých prvků mohou vyskytovat i vyšší stupně ionizace. Stupeň ionizace, kterého je daný prvek schopen dosáhnout závisí na jeho ionizační energii a na teplotě plazmatu. [21]

Tuto závislost je možné popsat Sahovou rovnicí:

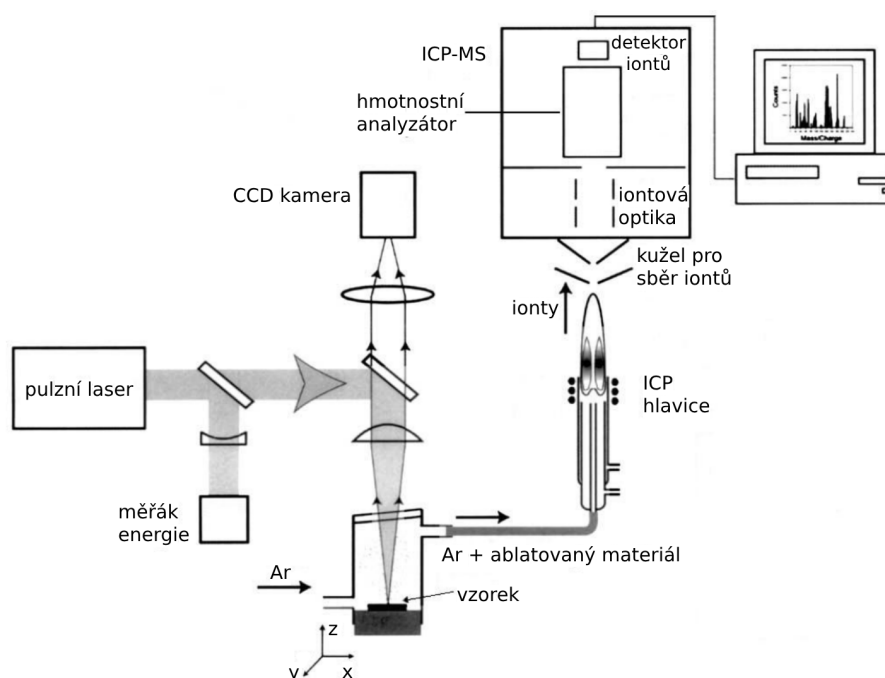
$$\frac{n_i}{n_n} = \left(\frac{2\pi m_e k}{h^2} \right)^{3/2} \frac{T^{3/2}}{n_i} e^{-U/kT}, \quad (3.1)$$

3.2. ČÁSTI SYSTÉMU

kde n_i je hustota iontů, n_n je hustota neutrálních atomů, m_e je hmotnost elektronu, h je Planckova konstanta, T je teplota plazmatu, U je ionizační energie a k je Boltzmannova konstanta. [22]

3.2. Části systému

LA-ICP-MS systémy se skládají z několika částí. Jednou z nejdůležitějších je stejně jako u metody LIBS pulzní laser, který zajišťuje ablací materiálu vzorku, umístěného v ablační komoře. Tato komora slouží pro transport ablatovaných částic pomocí nosného plynu, nejčastěji He nebo Ar, do hmotnostního spektrometru, kde dochází k samotné analýze chemického složení zkoumaného vzorku.



Obrázek 3.1: Schématické zobrazení přístroje pro LA-ICP-MS. Převzato z [23].

3.2.1. Pulzní laser

Pulzní lasery pro LA-ICP-MS jsou stejně jako pro metody LIBS nejčastěji Nd:YAG a excimerové lasery. Jejich princip je popsán v kapitole 2.2.1. Pulzní laser slouží k ablatování malé oblasti materiálu vzorku, aby bylo možné tyto částice transportovat do hmotnostního spektrometru.

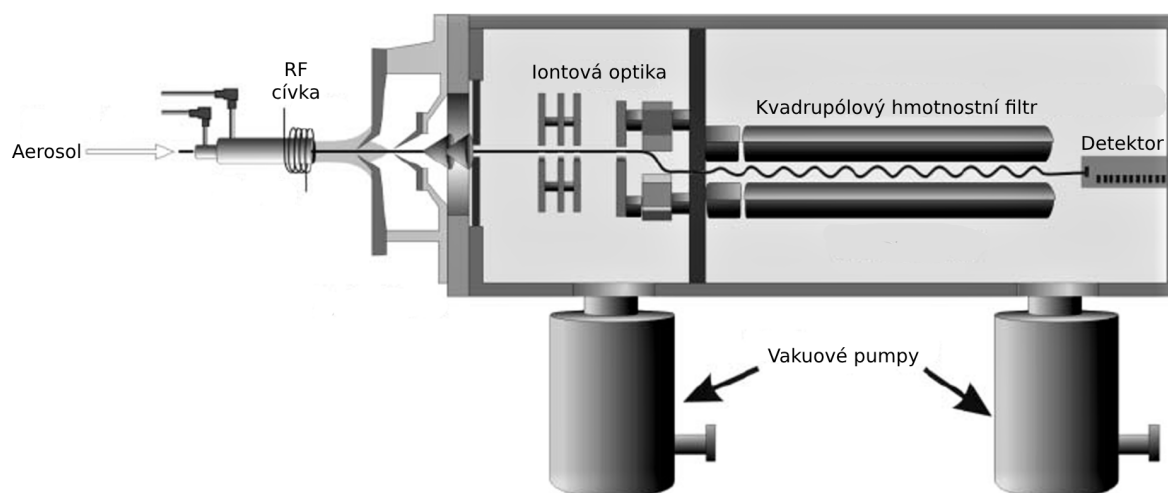
3.2.2. Hmotnostní spektrometr

Poté co ablatované částice projdou transportním systémem a jednotkou s ICP, dostávají se do hmotnostního spektrometru, který může být několika typů. Obecně se v případě ICP-MS lze setkat s kvadrupólovým hmotnostním spektrometrem, hmotnostním spektrometrem měřícím dobu letu (time of flight) i zřídka používaným magnetickým sektorovým

3. SPEKTROSKOPIE INDUKČNĚ VÁZANÉHO PLAZMATU S LASEROVOU ABLACÍ

hmotnostním spektrometrem. Ve většině přístrojů pro chemickou analýzu pomocí ICP-MS se používá kvadrupólový hmotnostní spektrometr.

Elektromagnetický kvadrupól zastává ve spektrometru funkci hmotnostního filtru, který dělí procházející ionty podle jejich poměru m/z (hmotnost ku náboji). Na kvadrupól, který je tvořen čtyřmi tyčemi ve čtvercovém uspořádání, je přiveden střídavý (AC) a stejnosměrný (DC) proud, tvořící v okolí tyčí elektrické pole, které je možné měnit v závislosti na čase. Ionty procházející filtrem jsou tímto elektrickým polem vychylovány ze svých trajektorií a pouze částice se specifickým poměrem m/z jsou schopny projít filtrem s určitou kombinací AC a DC potenciálů. Změnu elektrického pole je možné provádět ve velmi malých časových krocích, díky čemuž je možné analyzovat celé hmotnostní spektrum v řádu milisekund. Čas který spektrometr stráví analýzou prvků pro jeden poměr m/z je úzce spjatý s citlivostí měření, jelikož s delším vyčítacím časem roste citlivost měření. [20]



Obrázek 3.2: Schématické zobrazení hmotnostního spektrometru. Převzato z [21].

3.2.3. Manipulační stolek

Manipulační stolek zastává stejnou funkci jako u systému LIBS v kapitole 2.2.4. Slouží tedy k pozicování vzorku a také jako ostřící element, aby se povrch vzorku nacházel v ohniskové rovině laserového svazku. Zpravidla bývají tyto stolky poněkud komplexnější, jelikož je na nich umístěna ablační komora, a proto bývají vybaveny i kontrolní elektronikou.

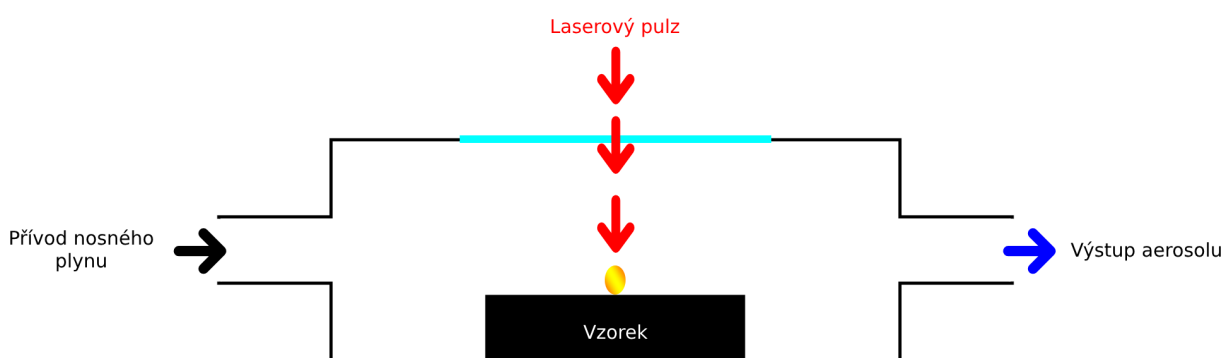
3.2.4. Ablační komora

Ablační komora je komponent v LA-ICP-MS sestavě, kde probíhá ablace materiálu laserovým pulzem. Komora je dále proplachována plynem, který zajišťuje transport ablatovaných částic do ICP. Na její vývoj je kladeno mnoho požadavků. Je nutné, aby ablační

3.3. POUŽITÍ

komora byla vzduchotěsná a nedocházelo tak k úniku nosného plynu a ablatovaného materiálu do okolí. Tvar vnitřní dutiny musí být navržen tak, aby umožňoval laminární proudění nosného plynu a zároveň její objem musí být co nejmenší, čímž se zajistí co nejmenší mrtvý objem a větší rychlost vyplachování ablatovaného materiálu z komory.

Jedním z parametrů, který ablační komora ovlivňuje nejvíce je analytická rychlost celého přístroje, jelikož je silně závislá na rychlosti vyplachování komory. Čím je tato rychlost menší, tím větší je šance, že se aerosol materiálu ablatovaného laserovým pulzem promíchá s aerosolem, který vnikl pulzem předchozím, čímž dojde ke spojení detekovaných signálů ze dvou míst na vzorku. Tato skutečnost není tak problematická při analýze homogenních vzorků, kde je chemické složení stejné nebo velmi podobné v celém objemu, ale může působit velké obtíže, při zkoumání vzorků nehomogenních, kde je snaha zmapovat rozložení jednotlivých prvků ve vzorku. [24]



Obrázek 3.3: Schématické zobrazení ablační komory.

3.3. Použití

Spektroskopie indukčně vázaného plazmatu s laserovou ablací nachází využití v řadě oborů se zájmem o analýzu chemického složení. LA-ICP-MS je používání například k chemickému mapování a určování chemického složení v oboru metalurgie či archeologie, pro detekci stopových prvků v oblasti biologie a medicíny nebo pro detekci minoritních prvků v geologických vzorcích.

4. Srovnání LIBS, LA-ICP-MS a dalších spektroskopických technik

V této kapitole bude provedeno srovnání LIBS a LA-ICP-MS společně s dalšími spektroskopickými technikami. Diskutovány budou jejich analytické parametry, zejména rozlišení a detekční limity, výhody a nevýhody jejich použití.

4.1. LIBS

Spektroskopie laserem buzeného plazmatu, jejíž fyzikální a technické principy byly popsány v kapitole 2, je velmi oblíbenou metodou laserové spektroskopie, jelikož je schopna dosáhnout velmi přesných výsledků za relativně krátký čas. LIBS je schopna dosáhnout laterálního rozlišení až 1 μm s rychlostí měření až 1 kHz. V rámci detekčního limitu se LIBS může dostat v závislosti na zkoumaném prvku až na hodnoty jednotek ppm (parts per million). [25]

4.2. LA-ICP-MS

Spektroskopie indukčně vázaného plazmatu s laserovou ablací, jejíž fyzikální a technické principy byly popsány v kapitole 3, patří mezi techniky dosahujících téměř nejlepších výsledků v rámci detekčního limitu. LA-ICP-MS vybavené kvadrupólovým hmotnostním spektrometrem je schopné dosáhnout detekčního limitu až 10 ppb (parts per billion), v případě sektorového hmotnostního spektrometru se tato hodnota může ještě dále snížit až na 0,1 ppb. Hodnoty laterálního rozlišení jsou v případě LA-ICP-MS stejné jako v případě LIBS, tedy až 1 μm , přičemž rychlost měření zde může dosahovat hodnot až stovek Hz. [26]

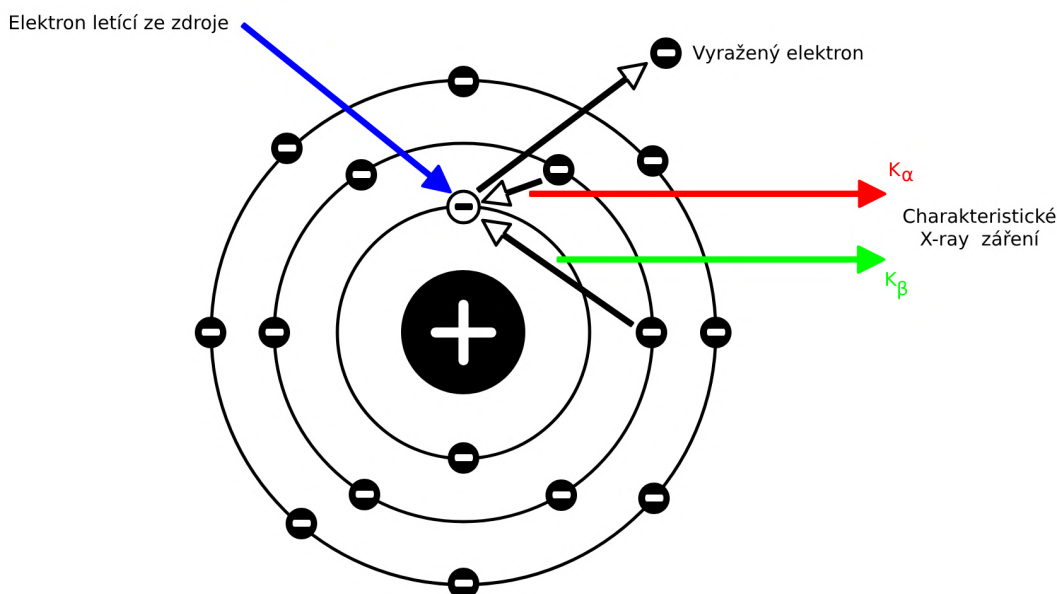
4.3. SEM-EDS

Spektroskopie energiového rozptylu rentgenového záření ve skenovacím elektronovém mikroskopu (SEM-EDS) využívá pro svou analýzu charakteristické rentgenové záření prvků, které jsou ozařovány elektronovým svazkem. Pokud na vzorek dopadá svazek elektronů s vyšší energií než je vazebná energie elektronů ve vnitřním orbitalu atomů vzorku, dojde k vyražení elektronu z tohoto orbitalu. Po vyražení elektronu z nižší vrstvy dochází k přechodu elektronu s vyšší energií na pozici vyraženého elektronu. Při tomto přechodu elektron emituje energii ve formě X-ray paprsků, jejichž energie je specifická pro každý prvek periodické tabulky, tzv. charakteristické rentgenové záření, viz obrázek 4.1. Emitované záření je poté analyzováno ve spektrometru, který pomocí energiového rozptylu přicházejícího rentgenového záření určí chemické složení zkoumaného vzorku. [27]

Mezi hlavní výhody SEM-EDS patří zejména rychlost měření, jelikož rychlost analýzy je spojená s rychlostí skenování elektronového svazku a může dosahovat hodnot až 1000 Hz, což ze SEM-EDS dělá jednu z nejrychlejších spektroskopických technik. Dalším parametrem, kterým SEM-EDS předčí LIBS, LA-ICP-MS a spektroskopii rentgenové mikro-fluorescence (μXRF) je hodnota laterálního rozlišení, která se může pohybovat až

4.4. μ XRF

kolem stovek nm. Oproti těmto hodnotám, ve kterých SEM-EDS převyšuje další zmiňované spektroskopické techniky, v rámci detekčního limitu se pohybuje na stejné rovině jako μ XRF, tedy kolem 1000 ppm. [28]



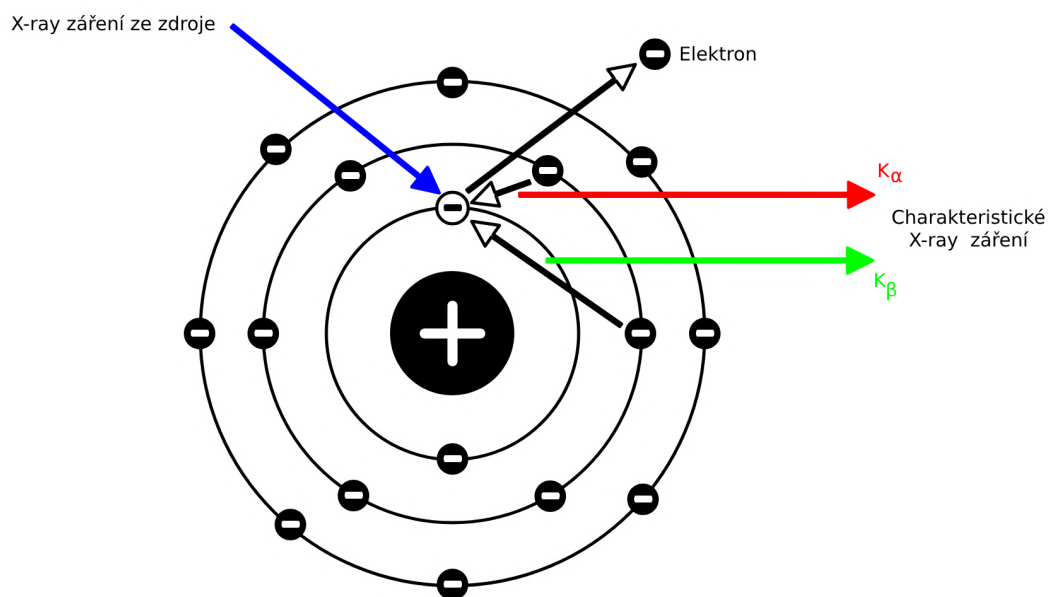
Obrázek 4.1: Schéma fyzikálního principu SEM-EDS.

4.4. μ XRF

Spektroskopie rentgenové mikro-fluorescence (μ XRF) je založena na principu ozařování vzorku svazkem rentgenových paprsků. Pokud na vzorek dopadá X-ray foton s energií vyšší než je vazebná energie elektronů ve vnitřním orbitalu atomu vzorku, dojde k vyražení elektronu z tohoto orbitalu. Po vyražení elektronu se atom snaží znovu zaujmout stav s nejnižší energií a to tím, že přesune elektron z vyšší vrstvy elektronového obalu do vrstvy nižší. Tímto přechodem dojde k vyzařování přebytečné energie ve formě charakteristického rentgenového záření, jehož energie odpovídá energiovému přechodu elektronu z vyšší vrstvy do nižší, viz obrázek 4.2. Emitované charakteristické záření je poté analyzováno ve spektrometru, díky čemuž je možné pomocí μ XRF určit chemické složení zkoumaného vzorku. [29]

Z hlediska měřících parametrů přístroje lze μ XRF zařadit mezi přehledové spektroskopické techniky. Vyniká zejména svou vysokou rychlostí měření, která se může pohybovat až kolem 500 Hz. Přestože svým laterálním rozlišením může konkurovat LIBS a LA-ICP-MS, tyto techniky ji několikanásobně překonávají v oblasti detekčních limitů, které jsou v případě LIBS až $1 \cdot 10^3$ a v případě LA-ICP-MS až $1 \cdot 10^6$ lepší než u μ XRF, jejíž limit detekce se pohybuje kolem 1000 ppm. [30]

4. SROVNÁNÍ LIBS, LA-ICP-MS A DALŠÍCH SPEKTROSKOPICKÝCH TECHNIK



Obrázek 4.2: Schéma fyzikálního principu μ XRF.

Srovnání analytických parametrů spektroskopických technik LIBS, LA-ICP-MS, SEM-EDS a μ XRF je uvedeno v tabulce 4.1.

Tabulka 4.1: Srovnání analytických parametrů spektroskopických technik

Srovnání analytických parametrů spektroskopických technik		
Název techniky	Rozlišení	Detekční limit
LIBS	++	+++
LA-ICP-MS	++	++++
SEM-EDS	+++	+
μ XRF	+	++

5. Kombinace LIBS a LA-ICP-MS

Metody spektroskopie laserem buzeného plazmatu a indukčně vázaného plazmatu jsou techniky podobné v mnoha aspektech svého technického provedení, zejména v oblasti ablace materiálu. Jejich kombinací by však bylo možné snížit detekční limit měření a obě techniky provádět současně na stejném místě vzorku. V této kapitole budou postupně představovány možné způsoby propojení obou metod a jaké výhody jejich kombinace přináší.

5.1. Výhody kombinace LIBS a LA-ICP-MS

Na výhody kombinace analytických technik LIBS a LA-ICP-MS lze nahlížet ze dvou stran v závislosti na tom, kterou techniku bude uživatel do své sestavy doplňovat. Pokud by se na kombinaci nahlíželo z pohledu uživatele vlastního LIBS sestavu, získal by kombinací s LA-ICP-MS schopnost chemické analýzy s detekčním limitem, který je až o 3 řády nižší než při použití samotné techniky LIBS. Detekční limit pro techniku LIBS se pohybuje kolem 5 ppm, oproti tomu LA-ICP-MS je schopno detekovat prvky s citlivostí kolem 10 ppb.

Z pohledu uživatele vlastního LA-ICP-MS sestavu by její doplnění o LIBS přístroj a ablační komoru schopnou zkombinovat tyto techniky znamenalo zachování detekčního limitu, který zajišťuje LA-ICP-MS přístroj a také doplnění schopnosti analyzovat prvky, které není LA-ICP-MS schopno detekovat. Na rozdíl od LIBS není LA-ICP-MS schopno detekovat prvky organických sloučenin (H, C, N, O), halogeny a vzácné plyny. Srovnání analyzovatelných prvků jednotlivými metodami je znázorněno na obrázku 5.1.

V obou případech by poté uživatel mohl provádět měření všech detekovatelných prvků díky metodě LIBS a u některých prvků by dokázal provádět analýzu s detekčním limitem LA-ICP-MS. Tato kombinace je navíc vhodná i pro uživatele ICP-MS, kteří nevlastní systém pro laserovou ablací. Společně s LIBS, který by ablací zajistil, by navíc byl schopen provádět analýzy i pevných látek.

5.2. Způsob spojení metod

Z hlediska technického uspořádání metod LIBS a LA-ICP-MS jsou části zajišťující laserovou ablací velice podobné. Samotné sestavy se od sebe poté liší systémem pro sběr a analýzu signálu pro LIBS, ICP-MS systémem a ablační komorou pro LA-ICP-MS. Nabízí se proto jako vhodný přístup, zaměřit se na samotnou ablační komoru a navrhnout ji tak, aby splňovala požadavky pro sběr záření pro LIBS měření s nutností hladkého přenosu aerosolu do hmotnostního spektrometru LA-ICP-MS. Samotný návrh ablační komory společně se všemi požadavky a technickými problémy budou diskutovány v následující kapitole.

LIBS

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

LA-ICP-MS

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr



Obrázek 5.1: Srovnání prvků analyzovatelných pomocí LIBS (nahore) a LA-ICP-MS (dole), detekce neoznačených prvků nelze dohledat v literatuře.

6. Návrh ablační komory

Tato část práce se zaměřuje na návrh ablační komory pro kombinaci spektroskopických technik LIBS a LA-ICP-MS. Nejprve se představí přehled komerčně dostupných ablačních komor a probere jejich konstrukční aspekty. Dále bude v této kapitole diskutován návrh nové ablační komory včetně simulací proudění plynu uvnitř komory, transportu ablatovaného materiálu a samotného konstrukčního řešení.

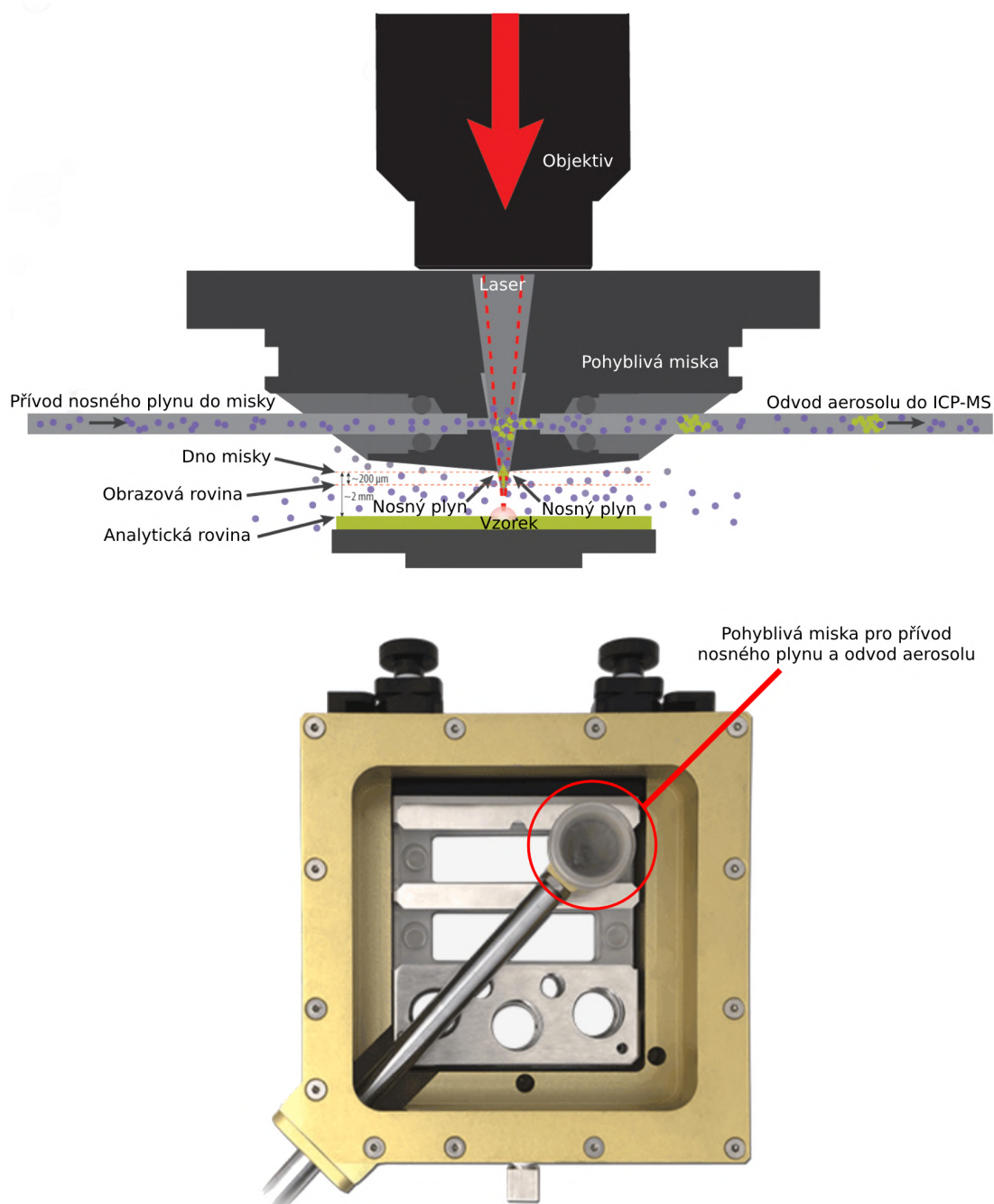
6.1. Komerčně vyráběné ablační komory

Mezi komerční výrobce ablačních komor se svými výrobky řadí Teledyne Technologies (USA) s ablační komorou HelEx II, Elemental Scientific (USA) s ablačními komorami TwoVol 2 a TwoVol 3 a Applied Spectra (USA) s ablační komorou S155 a tandemovým systémem J200 LA-LIBS. Ablaci komory HelEx II, TwoVol 2, TwoVol 3 a S155 si jsou svou konstrukcí velmi podobné, kdy všechny využívají pohyblivou misku, která se pohybuje po místech na vzorku a kde se odehrává samotná laserová ablace materiálu a transport aerosolu do ICP-MS, viz obrázek 6.1. Výhodou tohoto typu konstrukce je velmi malý objem misky, který umožňuje rychlé výplachy a rychlá měření. Tento design ovšem s sebou přináší i nevýhody, kdy tou největší je právě komplikovanost celé sestavy a s ní spojené vysoké výrobní náklady. Tandemový systém J200 LA-LIBS je konstruován tradičnějším stylem, kde způsob konstrukce ablační komory odpovídá schématu na obrázku 3.3. Tento způsob je o poznání jednodušší na provedení, ale přináší s sebou nevýhodu v podobě delších vyplachovacích časů než u předchozích případů. Se stejným typem konstrukce se také můžeme setkat u ablační komory Cobalt od společnosti Teledyne Technologies. Srovnání ablačních komor je uvedeno v tabulce 6.1.

Pro návrh ablační komory pro kombinaci LIBS a LA-ICP-MS bylo zvoleno využít typu konstrukce jako u systému J200 LA-LIBS, protože je jednodušší na realizaci nejen z hlediska technického návrhu, ale také implementace do přístroje a náročnosti výroby společně s její příznivější cenou.

Tabulka 6.1: Seznam komerčně dostupných ablačních komor, jejich výrobci, typ konstrukce a podpora spektroskopických technik.

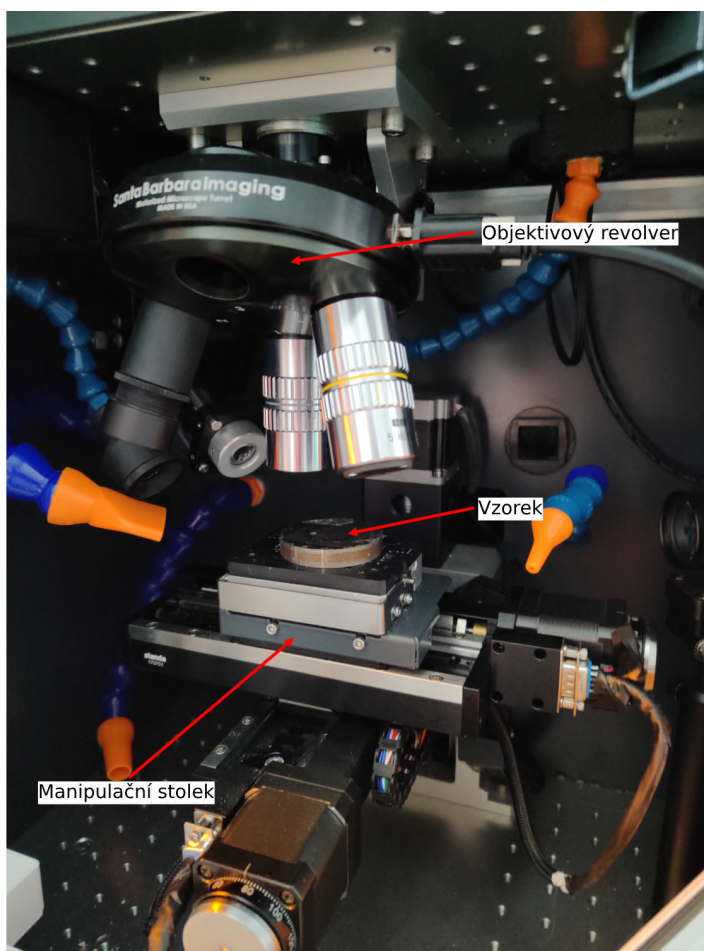
Komerčně dostupné ablační komory			
Ablační komora	Výrobce	Typ konstrukce	Podpora LIBS / LA-ICP-MS
Two Vol 2	Elemental Scientific	Pohyblivá miska	LA-ICP-MS
Two Vol 3	Elemental Scientific	Pohyblivá miska	LA-ICP-MS
HelEx II	Teledyne Technologies	Pohyblivá miska	LA-ICP-MS
Cobalt	Teledyne Technologies	Vnitřní dutina	LA-ICP-MS
S155	Applied Spectra	Pohyblivá miska	LA-ICP-MS
J200 LA-LIBS	Applied Spectra	Vnitřní dutina	LIBS + LA-ICP-MS



Obrázek 6.1: Schéma ablační komory s pohyblivou miskou (nahore) [31] a skutečná ablační komora s pohyblivou miskou HelEx II (dole) [32].

6.2. Experimentální sestava pro ablační komoru

Ablační komora byla vyvíjena zejména pro použití v přístroji FireFly od společnosti Lightigo (CZ) (viz obrázek 6.2), který je provozován v laboratoři laserové spektroskopie na Fakultě strojního inženýrství VUT v Brně. V současné době také má největší míru využití ve srovnání s ostatními laboratorními sestavami. Tato LIBS sestava disponuje nanosekundovým Nd:YAG pulzním laserem s generátory vyšších harmonických frekvencí, díky kterým má vystupující laserový pulz vlnovou délku 266 nm. Jedním z hlavních konstrukčních požadavků tedy bylo, aby komora podporovala laser na vlnové délce 266 nm a byla kompatibilní s manipulačním stolem této sestavy.



Obrázek 6.2: Pracovní prostor LIBS systému Lightigo FireFly.

Dále bylo nutné ke komoře připojit systém LA-ICP-MS, který však v laboratoři laserové spektroskopie na VUT v Brně není k dispozici. Díky meziuniverzitní spolupráci bylo umožněno pro testy ablační komory využít ICP systém, který se nachází v laboratoři laserové spektroskopie na Přírodovědecké fakultě Masarykovy univerzity na Ústavu chemie.

6.3. Experimentální určení optimální vzdálenosti okénka od vzorku

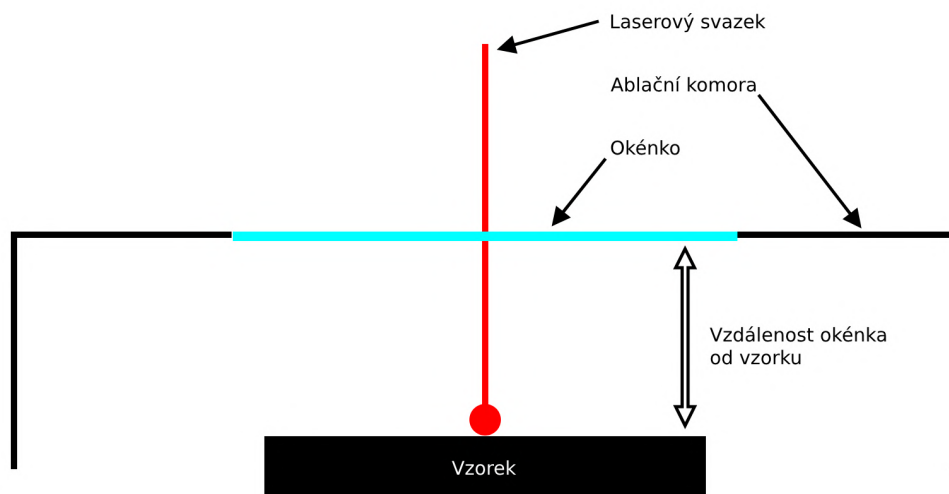
Prvním úkolem při návrhu ablační komory bylo experimentální určení optimální vzdálenosti okénka od vzorku s cílem zjistit, při jaké vzdálenosti nedochází ke kontaminaci okénka ablatovaným materiálem. Se zvyšující se kontaminací na okénku totiž klesá jeho propustnost jak pro laserový pulz, tak pro záření z plazmatu. Schéma experimentu je zakresleno na obrázku 6.3. Pro tyto účely bylo jako náhrada okénka vybráno klasické mikroskopové krycí sklíčko, jelikož je velmi levné, mnohem levnější než křemenné okénko (křemenné okénko je nutné pro použití v přístroji Lightigo FireFly, protože je tento přístroj vybaven laserem s vlnovou délkou 266 nm) a bylo předpokládáno, že v průběhu experimentu dojde ke kontaminaci a případnému zničení většího počtu sklíček. Z důvodu použití klasických mikroskopových sklíček bylo také nutné provádět experiment na jiné laboratorní sestavě, protože materiál sklíčka nemá dobrou propustnost na vlnové délce 266 nm. Testy proto probíhaly na sestavě Lab-Trace 2 (viz obrázek 6.4), která disponuje laserem o vlnové délce 532 nm, na které sklíčko propouští laserové záření velmi dobře. Při tomto experimentu také do komory ještě nebyl vháněn nosný plyn, protože vzdálenost okénka od vzorku přímo ovlivňuje tvar vnitřní dutiny komory, který je možné navrhnout až se znalostí, jak daleko je nutné okénko umístit.

Při experimentálním určení ideální vzdálenosti okénka od vzorku je nutné vzít v úvahu řadu parametrů, na kterých je tato vzdálenost závislá. V tomto případě se jednalo o materiál vzorku, energii laserového pulzu a počet laserových výstřelů do vzorku. Hodnoty počátečních parametrů experimentu jsou uvedeny v tabulce 6.2. Hodnoty parametrů byly zvoleny takto, aby bylo možné nalézt nejmenší možnou vzdálenost sklíčka od vzorku, protože menší objem vnitřní dutiny znamená rychlejší vyplachování komory a rychlejší měření. Nejmenší energie laserového pulzu odpovídá minimální hodnotě, kterou laboratorní sestava Lab-Trace 2 stabilně zvládne a energie 50 mJ odpovídá hodnotě, která se u analýz LIBS a LA-ICP-MS zpravidla nepřekračuje.

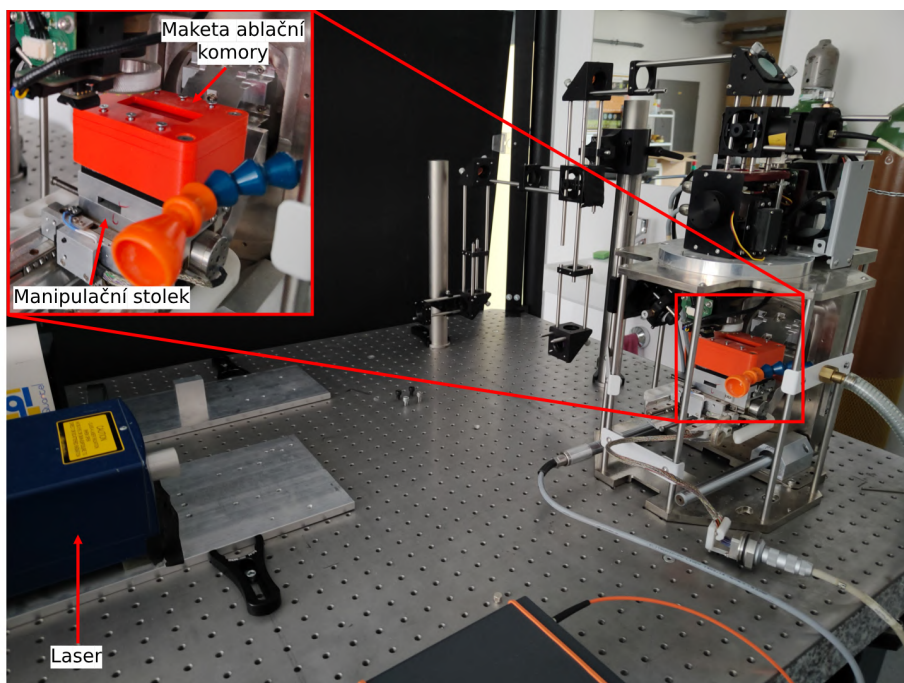
Tabulka 6.2: Hodnoty parametrů pro experimentální určení optimální vzdálenosti sklíčka od vzorku.

Experimentální určení optimální vzdálenosti sklíčka od vzorku				
Hodnoty parametrů	Parametry experimentu			
	Typ vzorku	Energie laseru	Počet výstřelů	Vzdálenost sklíčka
Hodnoty parametrů	Metalické	7 mJ	100	5 mm
	Biologické	10 mJ	500	7,5 mm
	Geologické	20 mJ	1000	10 mm
		30 mJ	5000	12,5 mm
		40 mJ	10000	15 mm
		50 mJ		

6.3. EXPERIMENTÁLNÍ URČENÍ OPTIMÁLNÍ VZDÁLENOSTI OKÉNKA OD VZORKU



Obrázek 6.3: Schéma experimentu pro určení optimální vzdálenosti okénka od vzorku.



Obrázek 6.4: Laboratorní LIBS sestava Lab-Trace 2, na které probíhalo experimentální určení optimální vzdálenosti okénka od vzorku.

Pro začátek experimentu bylo rozhodnuto jako první analyzovat metalické vzorky a to proto, že by měly způsobovat nejmenší kontaminaci. Vzorky s nejmenší mírou kontaminace byly zvoleny také proto, že na jejich analýze lze otestovat, zda experimentální sestava pracuje správně, což je snazší pokud není sklíčko vystavené příliš velké kontaminaci v průběhu měření. Testování na hliníkovém vzorku proběhlo pro hodnoty vzdálenosti sklíčka od vzorku 5 mm a 7,5 mm při energiích laseru 7 mJ - 50 mJ a počtu výstřelů 100 - 10000. Pro všechny hodnoty měření byla kontaminace sklíčka velmi malá, ve většině případů dokonce i zanedbatelná, proto bylo rozhodnuto pokročit k testům se vzorky jiného typu.

Druhým typem byly vzorky biologické. Jmenovitě se jednalo o vzorky myší kosti, myšího zubu a myší ledviny. Vzhledem k tomu, že biologické vzorky by měly způsobovat nejhorší míru kontaminace sklíčka, bylo rozhodnuto začít s měřením na nejvyšší energii s největším počtem výstřelů a nejmenší vzdálenosti vzorku od sklíčka a postupně tuto vzdálenost případně zvětšovat. V případě tvrdých tkání, tedy zubu a kosti, byla nejprve otestována vzdálenost 5 mm od vzorku při 10000 výstřelech o energii 50 mJ. V obou případech došlo po určitém čase k tak vysoké kontaminaci, že laserový svazek nebyl schopen sklíčkem projít a laserový pulz začal ablatovat materiál samotného sklíčka. Po tomto zjištění se pokročilo k měření se vzdáleností 7,5 mm sklíčka od vzorku, kdy došlo k velkému snížení míry kontaminace sklíčka. Pro tvrdé tkáně se vzdálenost 7,5 mm jeví optimální a bylo možné přistoupit k testu měkkých tkání. Při LIBS měření na myší ledvině byly výsledky kontaminace výrazně závažnější a u vzdáleností od 5 mm do 10 mm došlo k tak vysoké kontaminaci, že laserový pulz nebyl schopen sklíčkem projít. Až při vzdálenosti 15 mm bylo sklíčko natolik vzdáleno od vzorku, že kontaminace nezamezila průchodu svazku sklíčkem. Tato vzdálenost zvolena jako optimální pro měření měkkých tkání.

Posledním typem testovaného vzorku byl vzorek geologický, konkrétně se jednalo o betonový válec. Měření probíhalo se vzdáleností 15 mm a 10000 výstřelů s energií 50 mJ, tedy s parametry, které byly vhodné i pro měření měkkých tkání. Předpokládalo se, že test na betonovém vzorku nezpůsobí horší kontaminaci sklíčka než měkké tkáně a tento test bude pouze kontrolní, což se i potvrdilo. Kontaminovaná sklíčka z měření byla poté zobrazena pod fotoaparátem při šikmém nasvícení zeleným laserem, díky čemuž vzniklo improvizované zobrazení v temném poli.

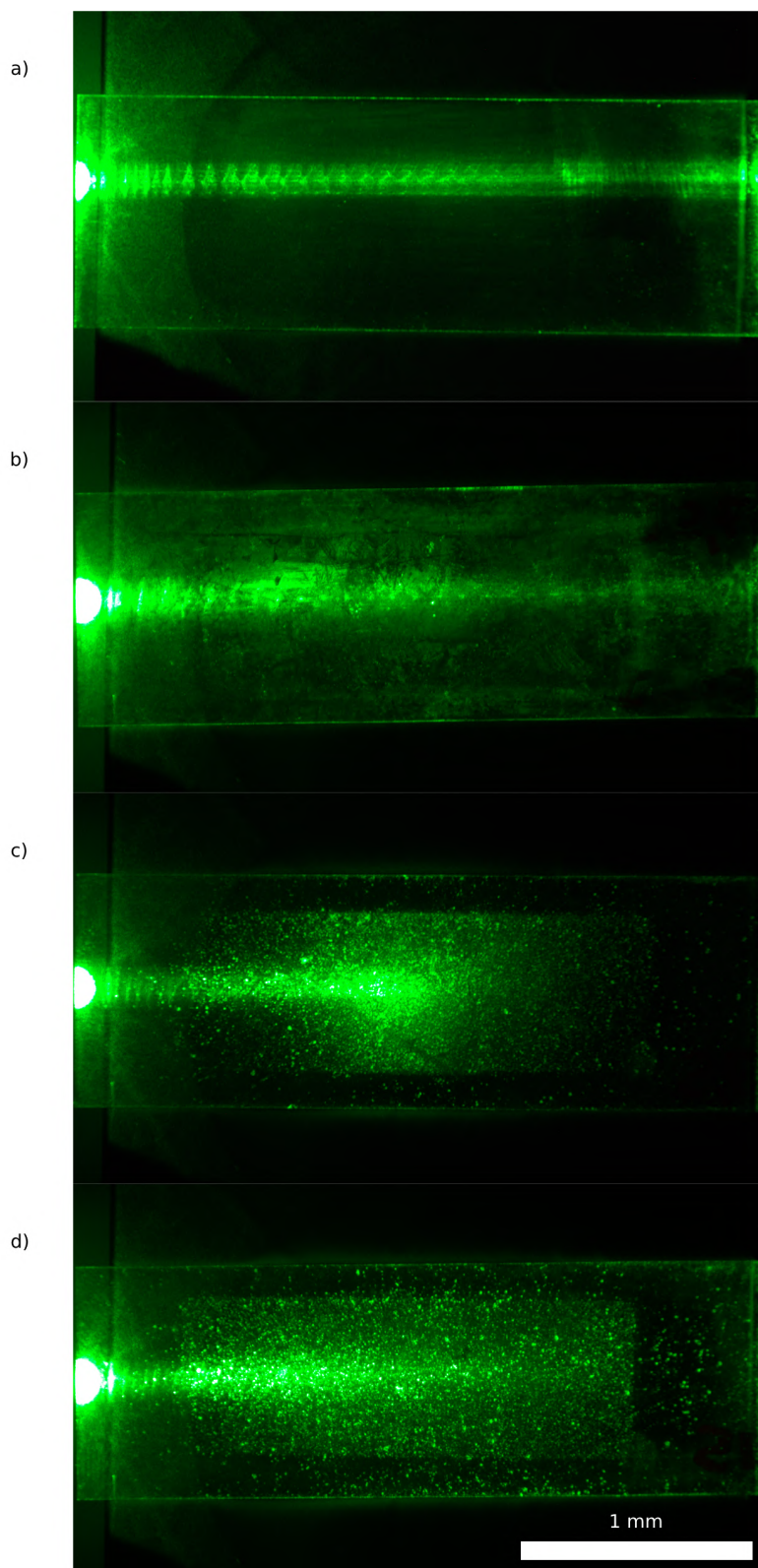
Použitý fotoaparát Cannon EOS 250D s objektivem Tamron 18-300 mm byl umístěn na stativu a analyzovaná sklíčka snímala kolmo shora.

Míra kontaminace byla fotoaparátem zobrazena pro jeden metalický vzorek a vzorek měkké tkáně. Na sklíčku po měření kovového vzorku je viditelný téměř souvislý povlak malých částic. Oproti tomu na sklíčkách z měření měkkých tkání je viditelná kontaminace diskrétními částicemi, které jsou rozeznatelné. Kontaminace na jednotlivých sklíčkách je srovnána se sklíčkem bez kontaminace, viz obrázek 6.5.

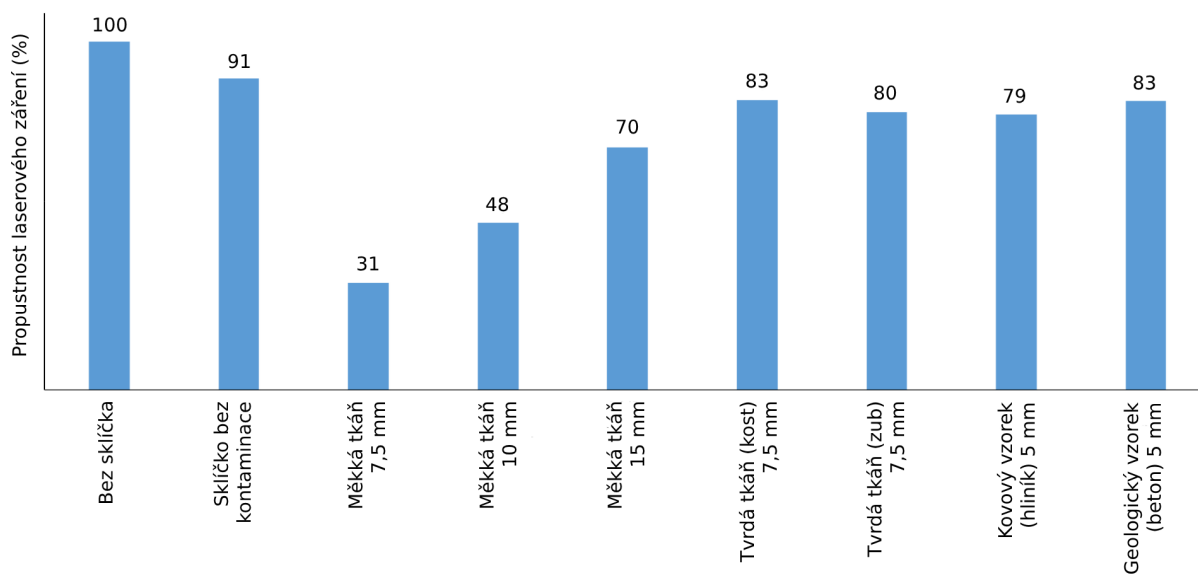
Dále byla změřena propustnost laserového paprsku (532 nm) skrz kontaminovaných sklíček. Pro tento účel byla zkonstruována měřicí sestava s držákem sklíček, zeleným laserem s výkonem 5 mW a fotodiodou ThorLABS S120VC. Výsledky z měření jsou zobrazeny na obrázku 6.6.

Z grafu je možné vidět, že propustnost sklíčka po měření měkké tkáně se vzdáleností 15 mm od vzorku je po 10000 výstřelech 70 %, což odpovídalo zvolené dolní hranici propustnosti. Toto měření pokrylo téměř celou oblast vzorku, kde se nacházela myší ledvina, cca 2 mm × 2 mm. Je tedy možné říci, že při energii 50 mJ je možné provést jedno měření měkké tkáně. Po dosažení hraniční hodnoty propustnosti sklíčka, je nutné sklíčko vyměnit a pro další měření použít nové sklíčko.

6.3. EXPERIMENTÁLNÍ URČENÍ OPTIMÁLNÍ VZDÁLENOSTI OKÉNKA OD VZORKU



Obrázek 6.5: Kontaminace sklíčka po měření vzorků při zobrazení pod fotoaparátem. Sklíčka jsou z boku nasvíceny zeleným laserem. Kontaminace sklíček podle vzdálenosti od vzorku a typu vzorku: a) bez kontaminace, b) kovový vzorek, 5 mm, 50 mJ, c) měkká tkáň, 7,5 mm, 50 mJ, d) měkká tkáň vzorek, 15 mm, 50 mJ.



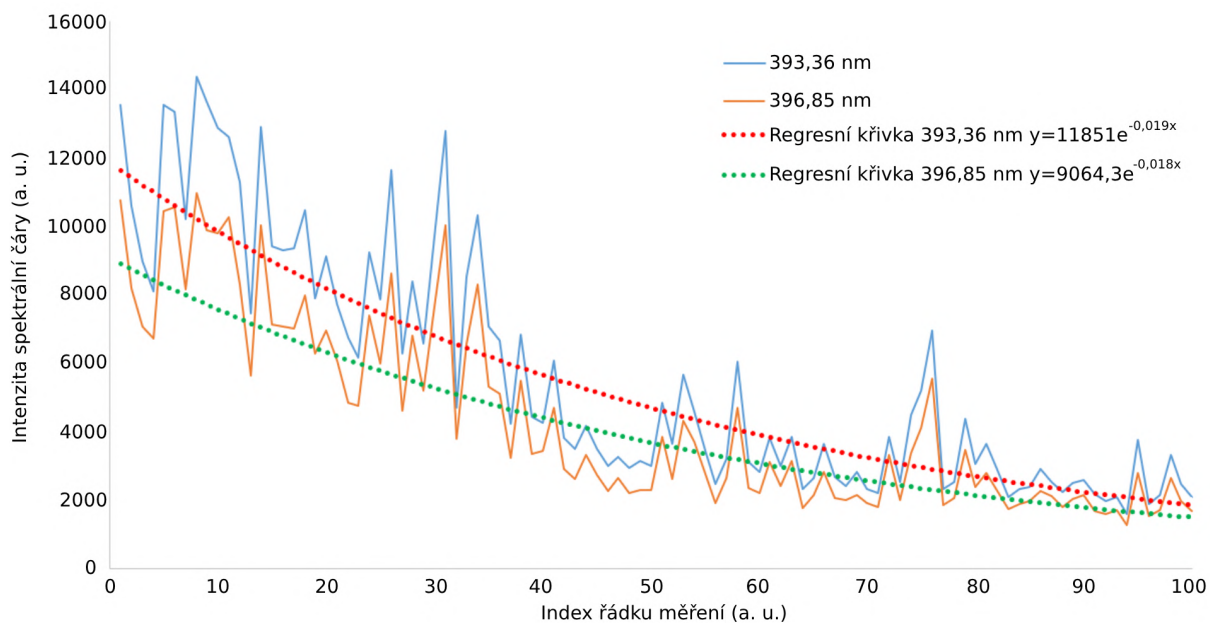
Typ vzorku, vzdálenost sklíčka od vzorku při měření

Obrázek 6.6: Graf propustnosti laserového záření přes kontaminovaná sklička. Všechny vzorky jsou měřeny s energií laserového pulzu 50 mJ a 10000 výstřely.

Jako poslední byla na laboratorní sestavě Lab-Trace 2 zjištěna míra poklesu intenzity záření z plazmatu, kterou je schopen zachytit sběr záření v průběhu LIBS měření. Pro tyto účely byl zvolen biologický vzorek měkkých tkání, jelikož způsobuje největší míru kontaminace, při vzdálenosti 7,5 mm, což je nejmenší vzdálenost okénka od vzorku, kdy nedošlo k poškození skla. I když byl biologický vzorek nehomogenní (dostatečně homogenní biologický vzorek bylo nemožné získat), způsoboval největší míru kontaminace, která se rovnoměrně rozprostírala přes celou plochu okénka na rozdíl od kontaminace způsobené ostatními vzorky. Proto, i přes možnou kolísavost intenzit spektrálních čar, byla měkká tkáň vybrána jako nejlepší vzorek pro demonstraci míry poklesu propustnosti sklička během měření. Pro vizualizaci míry poklesu intenzity byly vybrány spektrální čáry Ca II na 393,36 nm a 396,85 nm, jelikož tyto dvě čáry byly nejintenzivnější. Měření biologického vzorku se sestávalo z mapy 100×100 výstřelů s krokem 0,1 mm a energií 50 mJ. Z důvodu, že na vzorku není koncentrace vápníku na všech místech stejná, bylo pro lepší vizualizaci vybráno z každé řady 1 maximum intenzity pro každou spektrální čáru. Hodnoty intenzit byly dále vyneseny do grafu, viz obrázek 6.7, a proloženy exponenciální funkcí, která nejlépe odpovídá míře poklesu intenzity čar.

Po otestování všech typů vzorků a určení optimální vzdálenosti sklička od vzorku bylo možné přistoupit k dalšímu kroku návrhu a začít s designem prvního prototypu ablační komory a simulacemi proudění nosného plynu v její vnitřní dutině.

6.3. EXPERIMENTÁLNÍ URČENÍ OPTIMÁLNÍ VZDÁLENOSTI OKÉNKA OD VZORKU



Obrázek 6.7: Graf poklesu intenzity spektrálních čar Ca II. Parametry měření: Biologický vzorek měkké tkáně, energie 50 mJ, 10000 výstřelů na mřížce 100×100. Z každého řádku bylo pro každou spektrální čáru vybráno maximum intenzity.

6.4. Požadavky pro vývoj ablační komory

Konstrukční návrh ablační komory byl řešen takovým způsobem, aby byly splněny všechny počáteční požadavky nejen z hlediska vnitřního uspořádání přístroje FireFly a umístění do něj, ale také z hlediska uživatelské přívětivosti a snadné manipulace s komorou. Požadavky pro vývoj ablační komory jsou shrnuty níže:

- Co nejmenší objem vnitřní dutiny z důvodu rychlého vyplachování ablační komory.
- Možnost umístění různých vzorků – válcových vzorků $\emptyset 30$ mm a $\emptyset 50$ mm nebo mikroskopových krycích sklíček $3'' \times 1''$.
- Velikost ablační komory musí umožňovat umístění do přístroje Lightigo FireFly.
- Abláčnı komora musí podporovat laser s vlnovou délkou 266 nm.
- Výměna vzorků musí být uživatelsky přívětivá a rychlá.
- Možnost snadného vyjmutí a umístění do přístroje.
- Abláčnı komora musí být konstruována tak, aby ji bylo možné vyrobit konvenčními obráběcími metodami.

6.5. Konstrukční návrh ablační komory AK-ICP

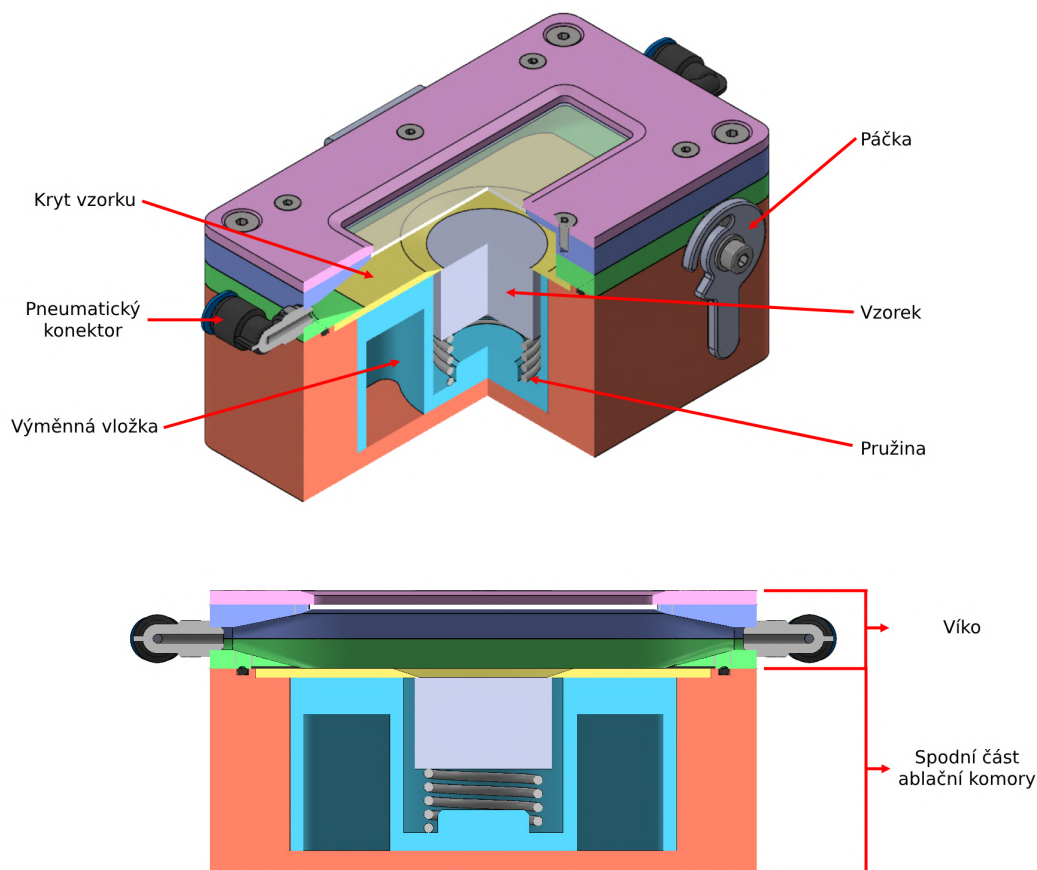
Při návrhu ablační komory bylo rozhodnuto nejprve zkonstruovat testovací komoru pro odladění funkčnosti a efektivity měření LA-ICP-MS (pro zjednodušení je tato komora označena jako AK-ICP). Tato verze ablační komory byla konstruována tak, aby byla kompaktní s malým objemem vnitřní dutiny, což umožní její rychlé vyplachování a měření na ICP tak bude probíhat rychleji než v komoře s velkou vnitřní dutinou.

6.5.1. Abláčnı komora AK-ICP

Konstrukční návrh ablační komory AK-ICP byl realizován za pomoci programu SolidWorks 2023 (Dassault Systèmes SOLIDWORKS Copr., USA). Celý návrh je koncipován tak, aby bylo možné AK-ICP vytisknout na 3D tiskárně. Tento typ výroby je relativně rychlý a tím ideální pro kusovou výrobu, tedy i pro výrobu prototypů. Rozměrové tolerance pro jednotlivé díly nejsou tedy definovány dle strojnických norem ČSN, ale místo toho je v již samotném návrhu mezi díly mezer 0,2 mm, která zaručuje to, že do sebe díly hladce zapadnou. Celá ablační komora je složena ze dvou částí - spodního těla a víka. Obě části jsou spojeny pantem, aby bylo možné komoru snadno otevřít a zajištěny dvěma páčkami. Části komory AK-ICP jsou popsány na obrázku 6.8.

Spodní část ablační komory slouží jako základna pro umístění na manipulační stolek LIBS přístroje a také jako tělo pro vsunutí výměnných vložek, které slouží pro vložení různých vzorků. Na výměnné vložce je dále umístěn kryt vzorku, který zajišťuje hladké proudění nosného plynu nad povrchem vzorku. Dvojice výměnných vložek krytů vzorků jsou navrženy tak, aby je bylo možné snadno vyjmout a vložit jiný pár odpovídající jinému typu vzorku.

6.5. KONSTRUKČNÍ NÁVRH ABLAČNÍ KOMORY AK-ICP



Obrázek 6.8: Model ablační komory AK-ICP. Izometrické zobrazení se čtvrtinovým řezem (nahore), řez vnitřní dutinou ablační komory (dole).

Víko ablační komory AK-ICP tvoří hlavní část celé sestavy, jelikož vnitřní tvar víka je specificky navržen pro zajištění laminárního proudění nosného plynu. Tvar vnitřní dutiny byl vytvořen tak, aby neobsahoval žádné ostré hrany nebo náhlé změny rozměrů, které by mohly způsobovat tvorbu vírů v proudění nosného plynu. Samotné víko se skládá ze 3 částí, kdy spodní a horní část víka tvoří vnitřní dutinu ablační komory. Na vstupu a výstupu vnitřní dutiny jsou umístěny závitové díry M5, které slouží k našroubování pneumatických spojek Festo QSLM-M5-6 pro přívod nosného plynu a odvod aerosolu do ICP-MS. Poslední částí víka je horní kryt, který zajišťuje okénko pro průchod laserového svazku a je připevněn 6 šrouby M3. Všechny 3 díly jsou nakonec spojeny do jednoho celku pomocí 4 šroubů M4. Seznam dílů pro komoru AK-ICP je uveden v tabulce 6.3.

Tabulka 6.3: Seznam dílů pro ablační komoru AK-ICP.

AK-ICP kusovník	
Název dílu	Počet kusů
Základna	1
Výměnná vložka	1
Kryt vzorku	1
Víko spodní část	1
Víko horní část	1
Kryt sklíčka	1
Pant levý	1
Pant pravý	1
Pant střed	1
Páčka	2
Kolík 3x8	2
Kolík 4x55	1
Šroub M3x8	12
Šroub M4x10	2
Šroub M4x16	4
Podložka M4	4
Gumové těsnění	1
Pneumatický konektor	2
Mikroskopové sklíčko	1

6.5.2. Simulace proudění nosného plynu v komoře AK-ICP

Simulace proudění nosného plynu v komoře AK-ICP byly prováděny v programu COMSOL Multiphysics 5.5 s použitím modulu „Fluid Flow“. Z nabídky modulu „Fluid Flow“ bylo pro simulaci vybráno prostředí „Single-Phase Flow“ a dále typ proudění „Laminar Flow“. Celá simulace byla prováděna ve 3D na počítači MSI GS73 Stealth 8RE s parametry uvedenými v tabulce 6.4.

Tabulka 6.4: Parametry počítače MSI GS73 Stealth 8RE.

Parametry počítače MSI GS73 Stealth 8RE	
Komponenta	Parametry
Procesor	Intel Core i7-8750H 2,2 GHz
Grafická karta	NVIDIA GeForce GTX 1060 6 GB
Operační paměť	16 GB DDR4 2,4 GHz

Z modelu mechanického návrhu v programu SolidWorks byl objekt vyexportován jako soubor .step, který je kompatibilní s programem COMSOL Multiphysics. Následně byl vložený model proložen kvádrem se shodnými rozměry a pomocí funkce „Difference“ byl rozdílem modelu a kvádrů vytvořen tvar vnitřní dutiny ablační komory AK-ICP. Vniklému tvaru byl dále přiřazen materiál z knihovny programu COMSOL Multiphysics, jmenovitě

6.5. KONSTRUKČNÍ NÁVRH ABLAČNÍ KOMORY AK-ICP

se jednalo o argon, protože právě tento plyn bylo plánováno využít v ablační komoře jako nosný.

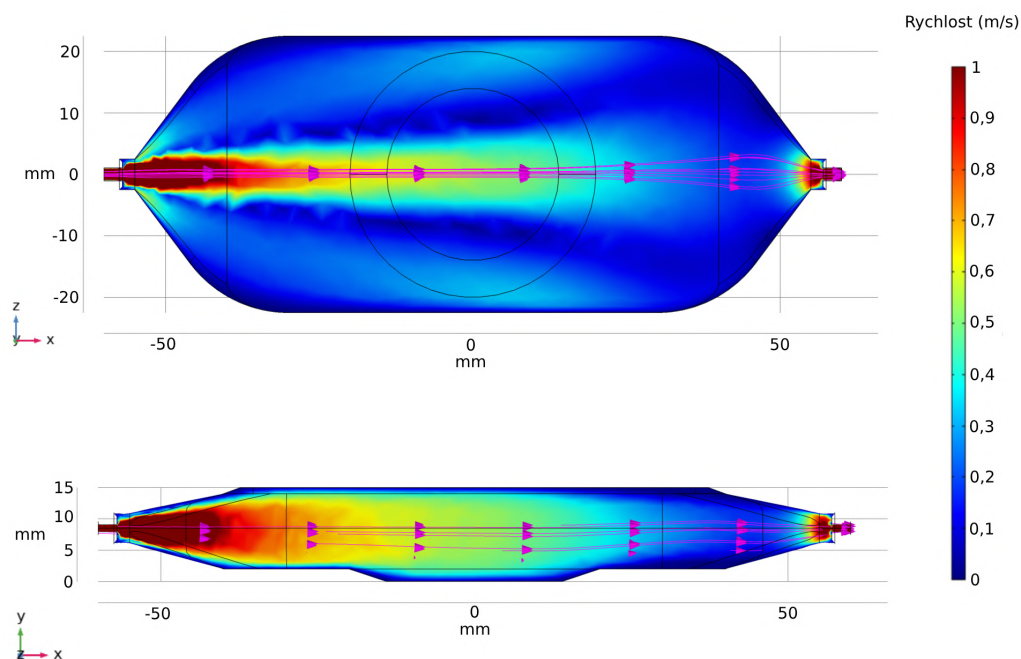
Pro simulace laminárního proudění pomocí „Laminar Flow“ bylo nutné nejprve zadat počáteční a okrajové podmínky. Výčet počátečních a okrajových podmínek a jejich hodnoty jsou uvedeny v tabulce 6.5 a odpovídají standardním laboratorním podmínkám a typickým průměrným hodnotám pro LA-ICP-MS měření.

Tabulka 6.5: Počáteční a okrajové podmínky pro simulaci proudění v komoře AK-ICP.

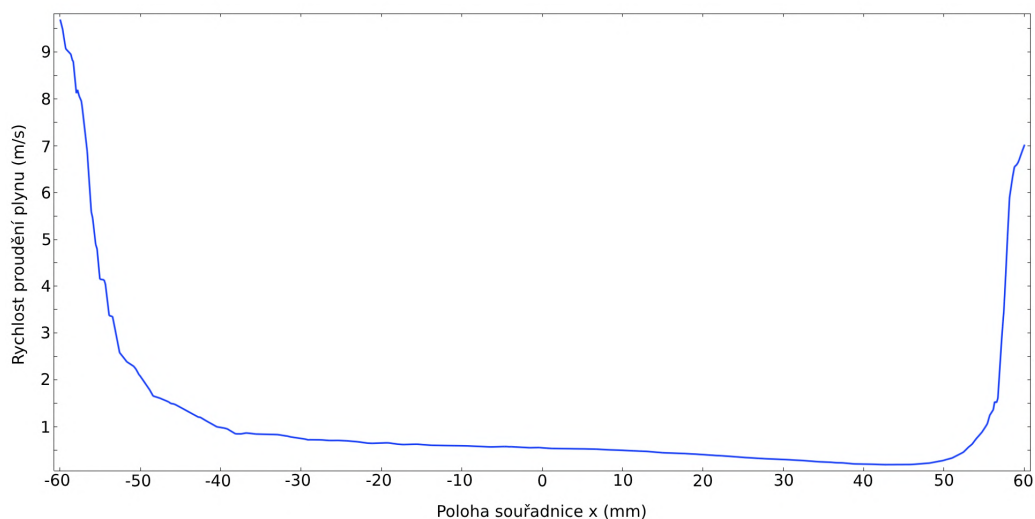
Počáteční a okrajové podmínky pro simulace proudění v komoře AK-ICP.	
Podmínka	Hodnota podmínky
Počáteční podmínky	
Počáteční tlak	101325 Pa
Počáteční teplota	293,15 K
Počáteční rychlost plynu	0 m/s
Okrajová podmínka na vstupu plynu	
Průtok plynu	1 l/min
Okrajová podmínka na výstupu plynu	
Tlak na výstupu	101325 Pa

Po zadání počátečních a okrajových podmínek následovalo určení hustoty sítě simulace. Jelikož jsou rozměry vnitřní dutiny ablační komory poměrně velké, byl vybrán jako kritický prvek pro hustotu sítě vnitřní průměr pneumatické přípojky Festo. Při použití typu sítě „Physics-controlled“ a hustotě sítě „Coarser“ odpovídal vnitřní průměr pneumatické přípojky Festo 10 dílům vytvořené sítě, což lze považovat za dostatečně hustou síť. Simulace se sítí s touto hustotou byly také na hranici výpočetních možností použité počítačové sestavy. Simulace zahrnovala stacionární simulace proudění (simulace bez časového vývoje) v komoře, které sloužily jako ujištění, že je geometrie ablační komory správně navržena a že proudění v komoře odpovídá počátečnímu předpokladu. Po vypočtení stacionárního laminárního proudění, byly získány hodnoty pole rychlosti proudění plynu, které dobře odpovídají tvaru výsledného proudění, viz obrázek 6.9.

Ze stacionární simulace lze vidět, že plyn prochází komorou zejména v jejím středu ve směru horizontálním a rozpíná se skrze celou geometrii vnitřní dutiny ve směru vertikálním. Z proudnic, které jsou vyznačeny fialovou barvou je také možné vidět, že zde nedochází k turbulencím a výsledný tok plynu splňuje podmínku laminárního proudění. Dále byl v programu COMSOL Multiphysics vytvořen graf průběhu rychlosti plynu v ablační komoře, viz obrázek 6.10. Z grafu průběhu rychlosti plynu v ablační komoře je zřejmé, že rychlost plynu v ablační komoře prudce klesá a na většině délky nepřesahuje 1 m/s, což je ideální pro zachování laminárního proudění. Jako poslední úkol bylo nutné ze simulací zjistit, jak velká část ablační komory je využitelná pro laserovou ablaci, tedy jak velkou oblast komory laminární proudění pokrývá. Z toho důvodu byl sledován průběh rychlosti proudění v příčném průřezu ablační komorou, viz obrázek 6.11. Z grafu je patrné, že rychlost proudění neklesá pod nulovou hodnotu mezi souřadnicemi $z = -9$ mm a $z = 9$ mm. Oblast mezi těmito souřadnicemi je dobře proplachována nosným plynem a je tedy využitelná pro laserovou ablaci vzorku.

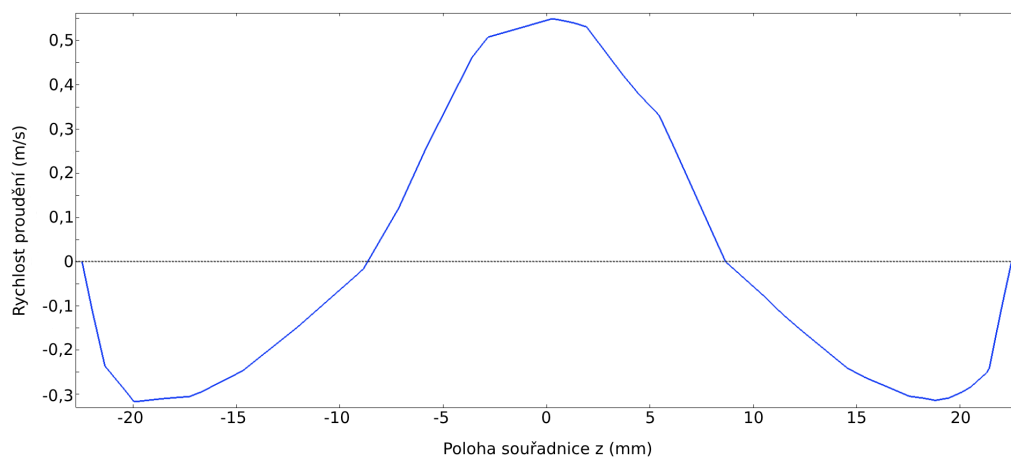


Obrázek 6.9: Simulace laminárního proudění v komoře AK-ICP, pohled shora (nahore), pohled zбоку (dole), fialové čáry se šipkami zobrazují proudnice. Maximální rychlost proudění je 10 m/s na vstupu plynu a rychle klesá, vypočtené hodnoty jsou prahovány hodnotou 1 m/s, aby bylo proudění zřetelné.



Obrázek 6.10: Rychlost proudění argonového plynu v ablační komoře AK-ICP. Křivka v grafu odpovídá rychlosti plynu na přímce se souřadnicemi $y = 8,5$ mm a $z = 0$ mm, což odpovídá středu díry pneumatické vložky Festo.

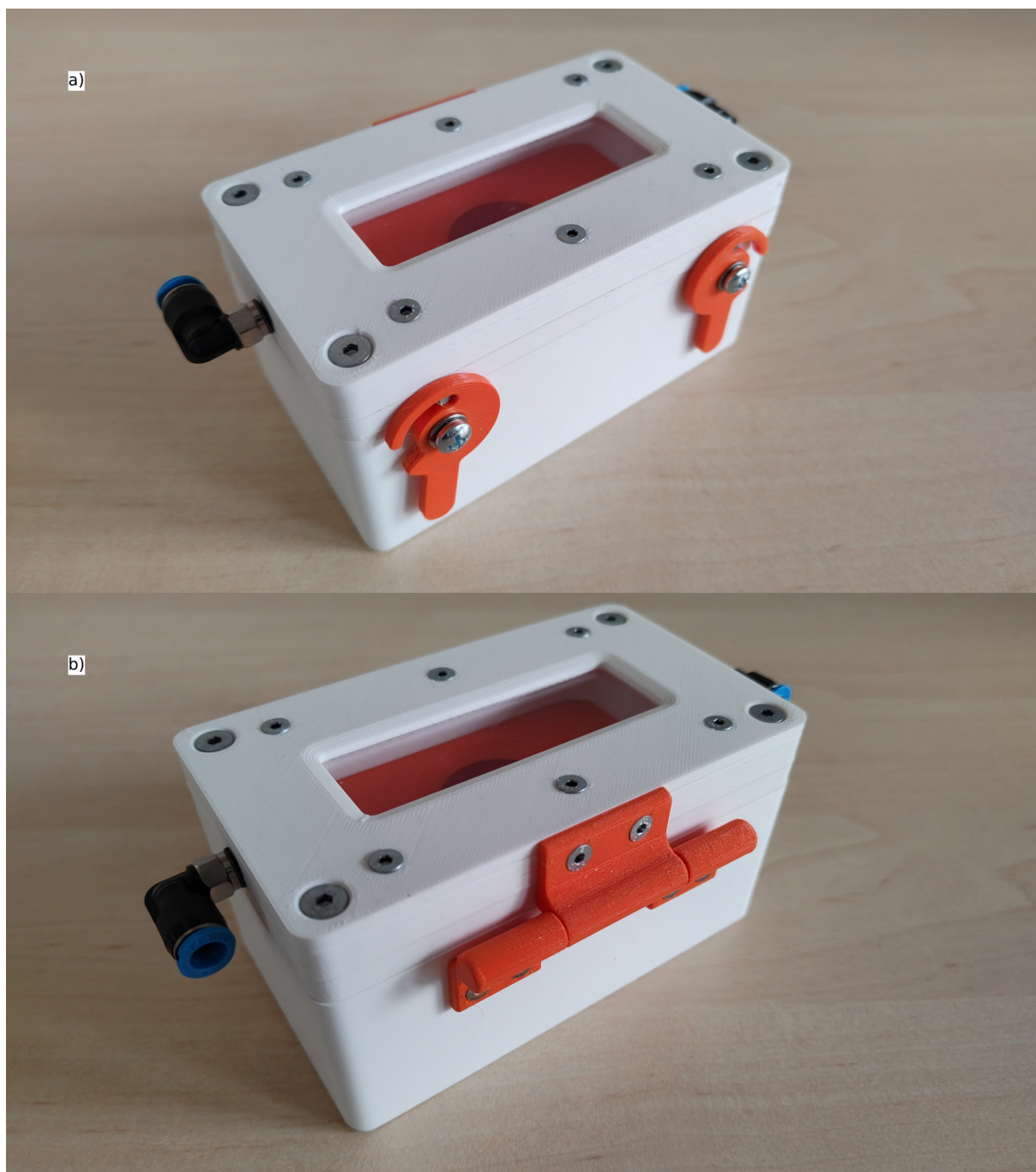
6.5. KONSTRUKČNÍ NÁVRH ABLAČNÍ KOMORY AK-ICP



Obrázek 6.11: Rychlost proudění argonového plynu v ablační komoře AK-ICP. Křivka v grafu odpovídá rychlosti plynu na přímce se souřadnicemi $y = 8,5$ mm a $x = 0$ mm, což odpovídá středovému příčnému průřezu ablační komorou.

6.5.3. Výroba ablační komory AK-ICP

Všechny navrhované díly byly vyrobeny pomocí 3D tisku na FDM tiskárně Průša MK4 z materiálu PLA a PETG, mezi jejichž dobré vlastnosti patří nízká teplotní roztažnost, což celou výrobu značně usnadňuje, protože nedochází během chladnutí plastu k deformacím. Celková doba tisku se pohybovala okolo 15 hodin, kdy výška jedné vrstvy 3D tisku byla 100 μm . Vytiskřená ablační komora AK-ICP je vyobrazena na obrázku 6.12.



Obrázek 6.12: Abláční komora AK-ICP vytiskřená na 3D tiskárně, a) izometrický pohled zepředu, b) izometrický pohled zezadu.

6.5.4. Test ablační komory AK-ICP

Testování ablační komory AK-ICP probíhalo v laboratoři laserové spektroskopie na Přírodovědecké fakultě Masarykovy univerzity na Ústavu chemie za asistence doc. Mgr. Karla Novotného, Ph.D. a Mgr. Iva Kremla.

Pro účely testování byla sestavena laboratorní sestava pro laserovou ablaci s manuálně ovládaným pulzním laserem Brilliant od firmy Quantel, která je součástí společnosti Lumibird (FR). Tento laser je schopen dodávat laserové pulzy na vlnové délce 1064 nm s opakovací frekvencí 10 Hz. Ablací komora AK-ICP byla dále umístěna na manipulační stolek, kterým ji bylo možné manuálně posouvat v osách x , y a z . Na vstup ablační komory byla připojena hadička pro přívod argonu a na výstup ablační komory byla připojena hadička, která přiváděla aerosol do ICP systému. Jako ICP systém pro testování analytického výkonu ablační komory byl zvolen přístroj iCAP PRO od výrobce ThermoFisher Scientific (USA). Přístroj iCAP PRO pracuje na principu optické emisní spektroskopie indukčně vázaného plazmatu (ICP-OES). Kombinací laboratorní laserové sestavy a přístroje iCAP PRO vznikl systém pro optickou emisní spektroskopii indukčně vázaného plazmatu s laserovou ablací (LA-ICP-OES), která se od LA-ICP-MS liší pouze typem detektoru. LA-ICP-OES přístroj byl zvolen také proto, jelikož přístroj pro LA-ICP-MS je velmi těžko dostupný z důvodu své vytíženosti. Skutečnost, že byla funkčnost komory testována technikou LA-ICP-OES místo LA-ICP-MS, by neměl být pro interpretaci výsledků problém, protože hlavním účelem testu bylo ukázat, zda je ablační komora schopna umožnit transport ablatovaných částic do ICP. Testovací měření probíhalo s parametry zapsanými v tabulce 6.6.

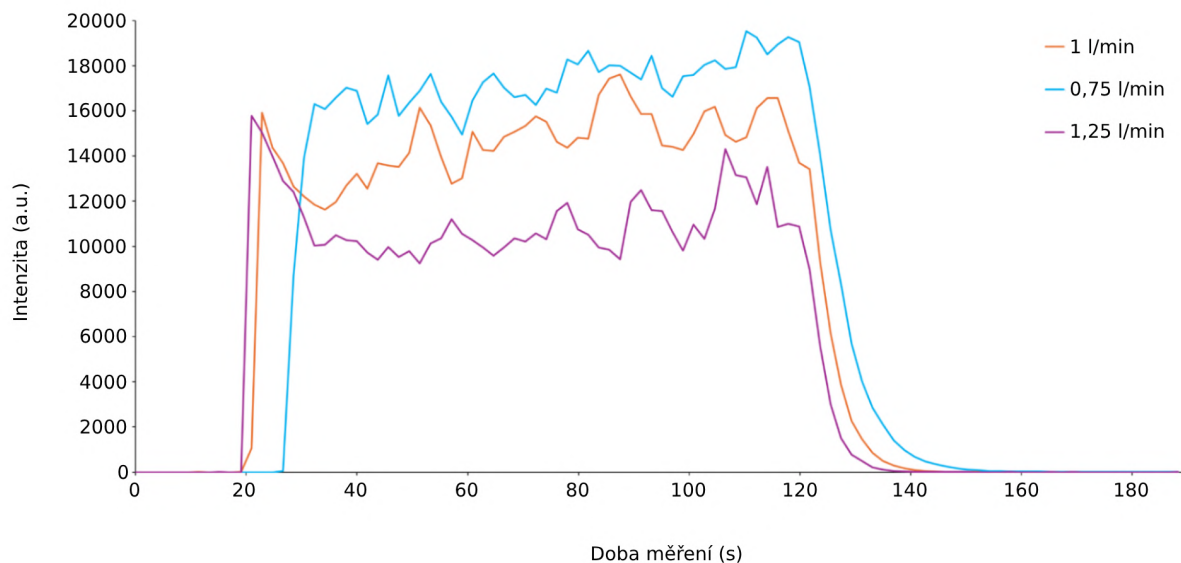
Tabulka 6.6: Parametry testovacího měření v komoře AK-ICP.

Parametry testovacího měření v komoře AK-ICP	
Parametr	Hodnota parametru
Parametry laserového pulzu	
Energie pulzu	20 mJ
Vlnová délka	1064 nm
Opakovací frekvence	10 Hz
Parametry indukčně vázaného plazmatu	
Výkon RF cívky	1150 W
Průtok plynu v rozprašovači	0,65 l/min
Průtok pomocného plynu	0,6 l/min
Průtok chlazení detektoru	12 l/min
Parametry v ablační komoře	
Průtok nosného plynu	(0,75 – 1,25) l/min
Typ vzorku	Hliník

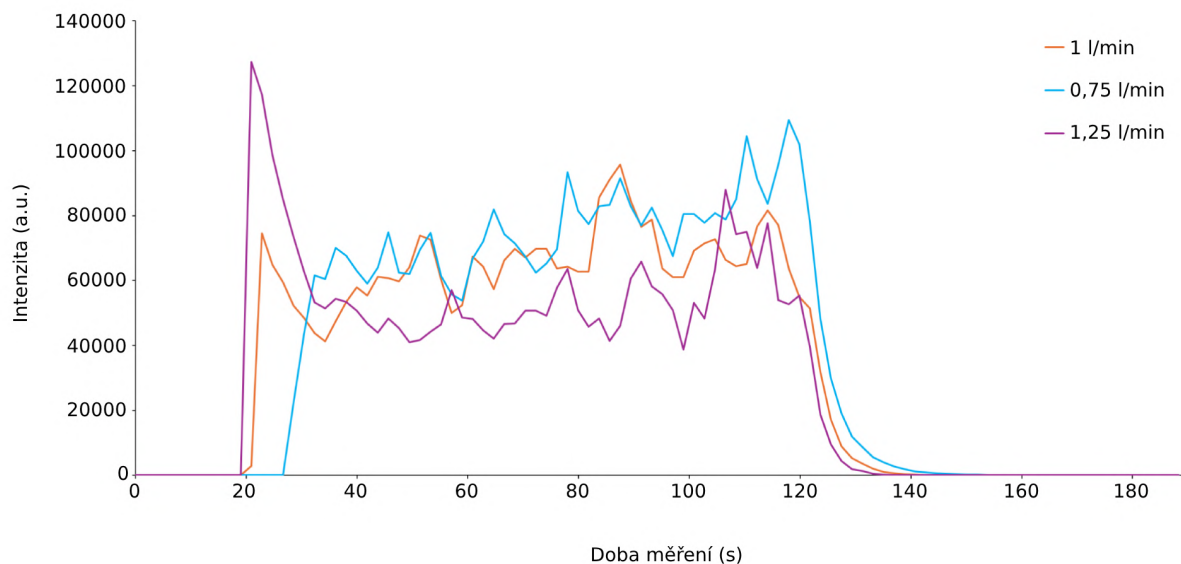
LA-ICP-OES měření bylo realizováno pro 3 hodnoty průtoku nosného plynu a byly sledovány 2 spektrální čáry hliníku, konkrétně Al II na 167,08 nm a Al I na 396,15 nm. V průběhu měření bylo provedeno vždy 100 záznamů intenzit spektrálních čar. Průběhy hodnot intenzit během analýzy jsou zobrazeny v grafech 6.13 a 6.14. Při měření byly také

6. NÁVRH ABLAČNÍ KOMORY

sledovány rychlosti náběhu signálu po prvním laserovém pulzu a rychlost vypláchnutí komory po posledním laserovém pulzu.



Obrázek 6.13: LA-ICP-OES měření v ablační komoře AK-ICP. Zobrazen je průběh intenzity spektrální čáry Al II na 167,08 nm.



Obrázek 6.14: LA-ICP-OES měření v ablační komoře AK-ICP. Zobrazen je průběh intenzity spektrální čáry Al I na 396,15 nm.

6.5. KONSTRUKČNÍ NÁVRH ABLAČNÍ KOMORY AK-ICP

Z grafů měření LA-ICP-OES je patrné, že ablační komora AK-ICP umožňuje provedení LA-ICP měření. Nejlepší hodnotou průtoku nosného plynu pro komoru AK-ICP je 0,75 l/min, jelikož tento průtok poskytuje nejstabilnější signál s nejvyšší intenzitou. V závislosti na rychlosti průtoku nosného plynu se doba náběhu signálu pohybuje v rozmezí od 2 s do 6 s a doba výplachu komory od 17 s do 37 s. Tyto hodnoty se při porovnání s parametry komerčně dostupných ablačních komor velmi liší, jelikož komory zmíněné v tabulce 6.1 jsou schopny dosáhnout nejrychlejších výplachů v čase 1 ms – 1 s. Při srovnání je nutné zohlednit typy konstrukcí komor a také fakt, že tyto hodnoty byly nejspíše získány za extrémních podmínek kdežto v případě AK-ICP nikoliv. Vzhledem k tomu, že ablační komora AK-ICP umožnila transport ablatovaných částic do ICP, lze test jejich analytických schopností považovat za úspěšný.

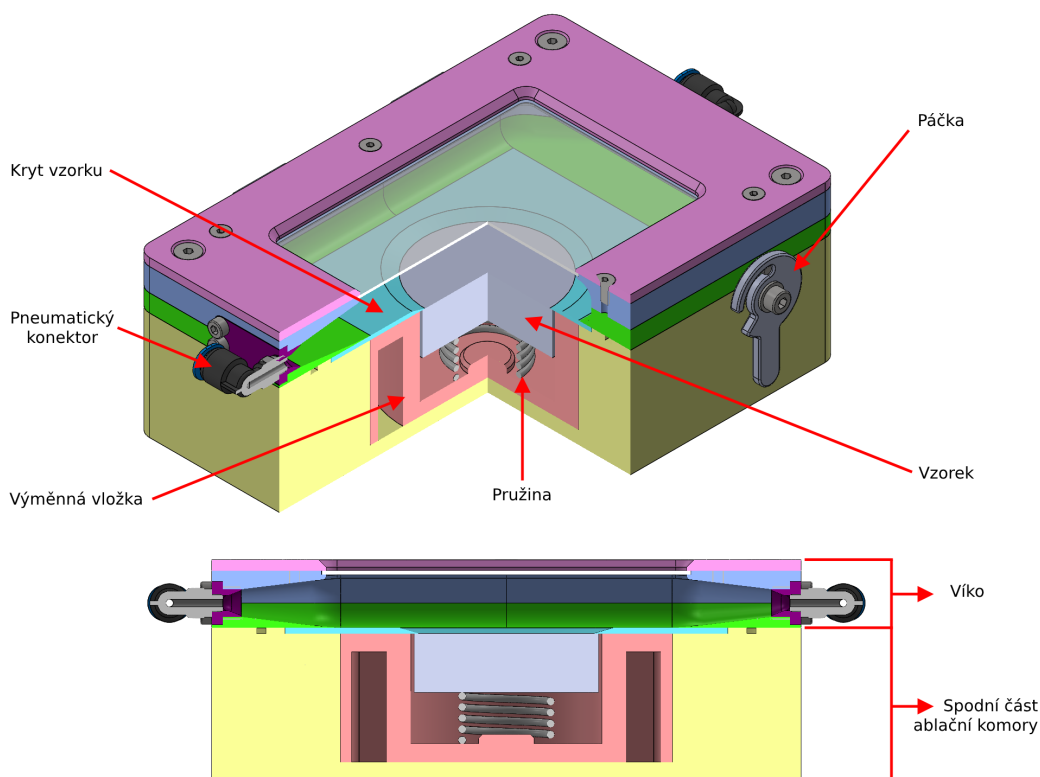
Díky skutečnosti, že v ablační komoře AK-ICP je možné provádět LA-ICP měření, bylo možné získané poznatky využít při konstrukci ablační komory pro kombinaci technik LIBS a LA-ICP-MS, která bude splňovat všechny zadané požadavky.

6.6. Konstrukční návrh ablační komory AK-LIBS-ICP

Po návrhu, simulacích a testování na ablační komoře AK-ICP se postoupilo k návrhu ablační komory, která měla podporovat nejen měření LA-ICP-MS, ale také LIBS. Záměrem řešení této komory tedy je její využití jako spojovacího elementu pro kombinaci technik LIBS a LA-ICP-MS. Pro zjednodušení a odlišení tohoto typu od jejího předchůdce je komora označena AK-LIBS-ICP. Vzhledem k tomu, že komora AK-LIBS-ICP byla plánována využít zejména na LIBS systému FireFly, který používá mimoosový sběr záření, bylo nutné při návrhu zohlednit možnost sbírat záření z plazmatu z co největší plochy zkoumaného vzorku.

6.6.1. Abluční komora AK-LIBS-ICP

Konstrukční návrh ablační komory AK-LIBS-ICP byl vytvořen v programu SolidWorks 2023, stejně jako v případě komory AK-ICP. Jednotlivé díly pro ablační komoru byly navrhovány tak, aby je bylo možné vytisknout na 3D tiskárně pro otestování prototypu a také, aby je bylo možné vyrobit konvenčními obráběcími metodami. Pro výrobu pomocí 3D tisku byly díly konstruovány tak, aby mezi stěnami jednotlivých dílů byla mezera 0,2 mm, která zajistí hladké zasunutí dílů do sebe. Pro návrh dílů pro obrábění byly použity rozměrové a geometrické tolerance podle příslušných ČSN norem. Abluční komora AK-LIBS-ICP je stejně jako komora AK-ICP složena ze dvou částí, víka a základny, které jsou spojeny panty a zajištěny dvěma páčkami. Části ablační komory AK-LIBS-ICP jsou popsány na obrázku 6.15.



Obrázek 6.15: Model ablační komory AK-LIBS-ICP. Izometrické zobrazení se čtvrtinovým řezem (nahore), řez vnitřní dutinou ablační komory (dole).

6.6. KONSTRUKČNÍ NÁVRH ABLAČNÍ KOMORY AK-LIBS-ICP

Spodní část ablační komory AK-LIBS-ICP slouží jako základna pro umístění komory na manipulační stolek LIBS přístroje a také pro vsunutí výměnných vložek, které slouží pro vložení různých typů vzorků, např. válce $\emptyset 50$ mm, 4 válců $\emptyset 30$ mm nebo 2 mikroskopových sklíček. Na výměnné vložce je dále umístěn kryt vzorku zajišťující hladké proudění nosného plynu nad povrchem vzorku. Výměnné vložky jsou konstruovány tak, aby je bylo možné snadno a rychle vyjmout a vyměnit v případě, kdy je třeba změnit typ analyzovaného vzorku.

Víko ablační komory AK-LIBS-ICP tvoří nejdůležitější část celé sestavy, protože tvar vnitřní dutiny víka je speciálně navržen pro zajištění laminárního proudění nosného plynu. Samotné víko ablační komory je složeno z 5 částí, kdy spodní a horní část víka a dvě postranní vložky tvoří vnitřní dutinu ablační komory AK-LIBS-ICP. V postranních vložkách je umístěna závitová díra M5, která slouží pro našroubování pneumatických konektorů Festo QSLM-M5-6. Tyto konektory zajišťují přívod a odvod nosného plynu z ablační komory. Poslední částí víka je horní kryt, který zajišťuje okénko pro průchod laserového svazku proti pohybu pomocí 6 šroubů M3. Spodní a horní část víka a horní kryt jsou dále spojeny 4 šrouby M4. Nakonec jsou z obou bočních stran víka přišroubovány postranní vložky pomocí 8 šroubů M3. Seznam dílů pro ablační komoru AK-LIBS-ICP je uveden v tabulce 6.7.

Tabulka 6.7: Seznam dílů pro ablační komoru AK-LIBS-ICP.

AK-LIBS-ICP kusovník	
Název dílu	Počet kusů
Základna	1
Výměnná vložka	1
Kryt vzorku	1
Víko spodní část	1
Víko horní část	1
Kryt sklíčka	1
Pant levý	2
Pant pravý	2
Páčka	2
Kolík 3x8	2
Kolík 4x30	2
Šroub s vnitřním šestihranem M3x8	8
Šroub s kuželovou hlavou M3x8	14
Šroub M4x10	2
Šroub M4x16	4
Podložka M4	4
Gumové těsnění	1
Pneumatický konektor	2
Sklíčko 100 mm x 70 mm	1

6.6.2. Simulace proudění nosného plynu v komoře AK-LIBS-ICP

Simulace proudění nosného plynu v komoře AK-LIBS-ICP byly provedeny v programu COMSOL Multiphysics 5.5 za použití modulu „Fluid Flow“. Z modulu „Fluid Flow“ bylo použito prostředí „Single-Phase Flow“ a dále byl vybrán typ proudění „Laminar Flow“. Simulace proudění byla prováděna ve 3D na počítači MSI GS73 Stealth 8RE, jehož parametry jsou uvedeny v tabulce 6.4.

Z konstrukčního mechanického návrhu byl nejprve v programu SolidWorks vytvořen model tvaru vnitřní pomoci funkce „Cavity“. Díky tomu není nutné vytvářet tvar dutiny v programu COMSOL pomocí funkce „Difference“, což může být v některých případech problematické. Následně byl model vyexportován jako soubor .step a pomocí funkce Import byl vložen do programu COMSOL Multiphysics. Nahranému modelu byl dále přiřazen materiál prostředí, tedy argon.

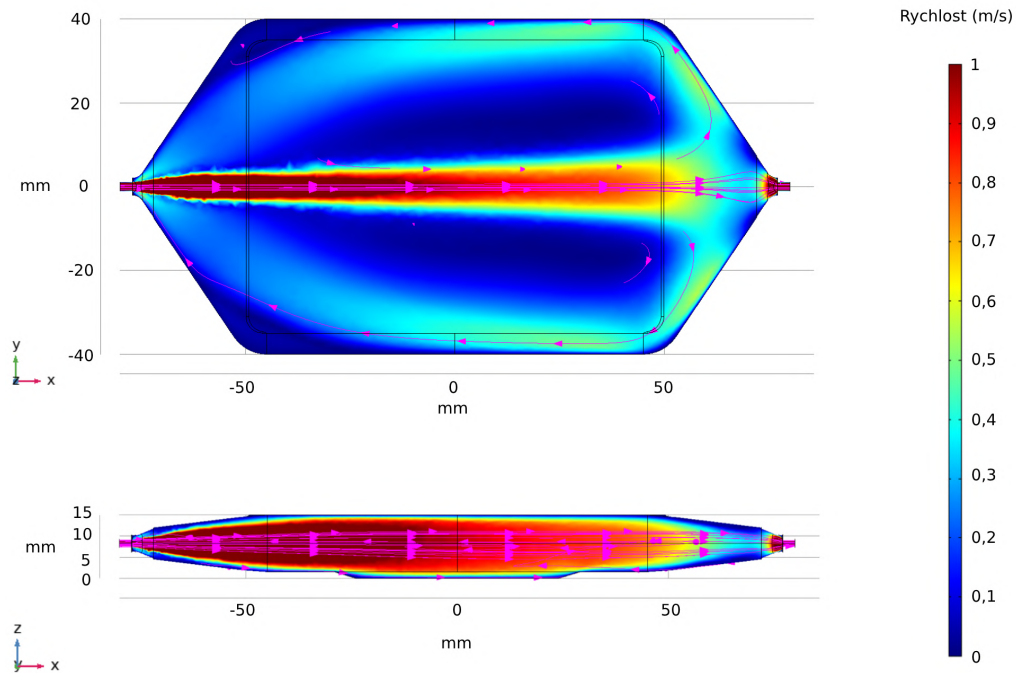
Po importování modelu a nastavení jeho vlastností bylo možné přistoupit k nastavení prostředí simulace. Nejprve bylo nutné zadat do prostředí Laminar Flow počáteční a okrajové podmínky. Seznam počátečních a okrajových podmínek s jejich hodnotami je uveden v tabulce 6.8. Tyto podmínky odpovídají standardním laboratorním podmínkám a běžným hodnotám pro LIBS a LA-ICP-MS měření.

Tabulka 6.8: Počáteční a okrajové podmínky pro simulaci proudění v komoře AK-LIBS-ICP.

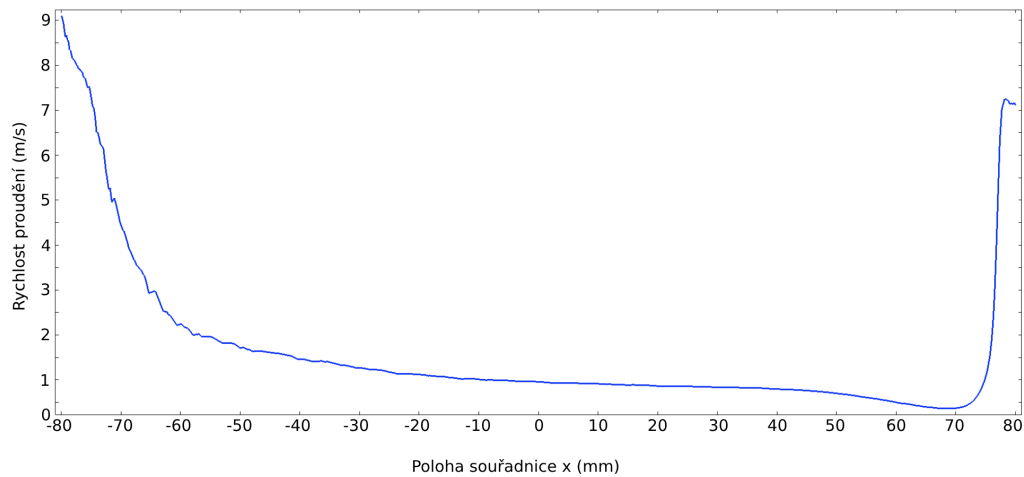
Počáteční a okrajové podmínky pro simulace proudění v komoře AK-LIBS-ICP.	
Podmínka	Hodnota podmínky
Počáteční podmínky	
Počáteční tlak	101325 Pa
Počáteční teplota	293,15 K
Počáteční rychlost plynu	0 m/s
Okrajová podmínka na vstupu plynu	
Průtok plynu	1 l/min
Okrajová podmínka na výstupu plynu	
Tlak na výstupu	101325 Pa

Po nastavení počátečních a okrajových podmínek bylo možné pokračovat v nastavování simulace a zadat hustotu sítě pro numerický výpočet. Při nastavování sítě se vycházelo z numerických simulací komory AK-ICP a nejprve byla použita hustota sítě Coarser při typu sítě Physics-controlled. Jelikož je ale tvar dutiny komory AK-LIBS-ICP lépe optimalizován pro laminární proudění než v případě AK-ICP, bylo možné hustotu sítě zvětšit až na hodnotu Normal, tedy o 3 stupně. Díky tomu se také zvětšila přesnost samotné simulace. Po nastavení počátečních a okrajových podmínek a nastavení sítě se přikročilo ke stacionární numerické simulaci laminárního proudění v komoře AK-LIBS-ICP. Po dokončení výpočtu byly získány hodnoty pole rychlosti proudění plynu v komoře, viz obrázek 6.16.

6.6. KONSTRUKČNÍ NÁVRH ABLAČNÍ KOMORY AK-LIBS-ICP



Obrázek 6.16: Simulace laminárního proudění v komoře AK-LIBS-ICP, pohled shora (nahore), pohled z boku (dole), fialové čáry se šipkami zobrazují proudnice. Maximální rychlost proudění je 10 m/s na vstupu plynu a rychle klesá, vypočtené hodnoty jsou prahovány hodnotou 1 m/s pro lepší vizualizaci proudění.

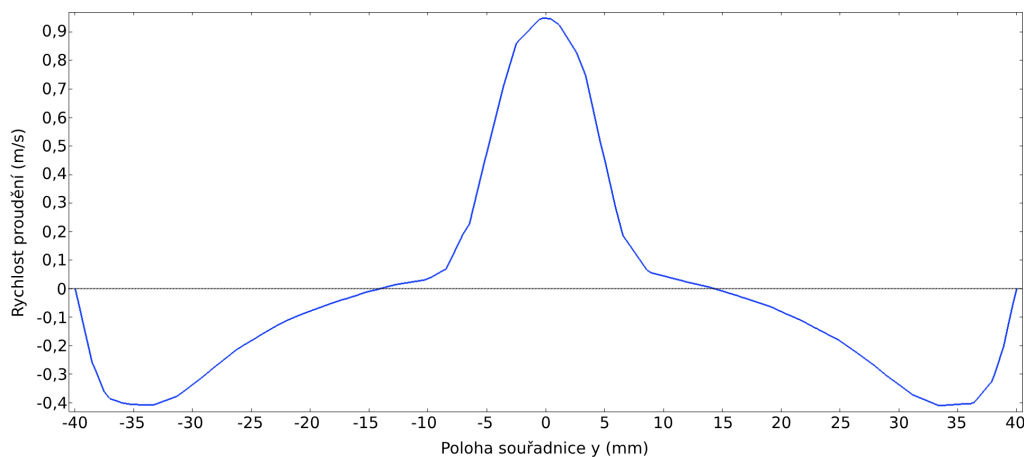


Obrázek 6.17: Rychlost proudění argonového plynu v ablační komoře AK-LIBS-ICP. Křivka v grafu odpovídá rychlosti plynu na přímce se souřadnicemi $y = 0$ mm a $z = 8,5$ mm, což odpovídá středu díry pneumatické vložky Festo.

Ze stacionární simulace laminárního proudění je patrné, že největší část plynu prochází středovou částí komory v horizontální rovině a rozpíná se skrz celou komoru ve vertikální rovině. Pomocí proudnic je možné vidět, že na výstupu komory dochází k mírnému zpětnému toku plynu podél okrajů komory. Tato skutečnost by ale neměla způsobovat komplikace, protože nosný plyn se vrací zpět do středového proudu. Dále byl v programu COMSOL Multiphysics vytvořen graf průběhu rychlosti argonového plynu v ablační komoře v závislosti na souřadnici x , viz obrázek 6.17.

Při porovnání průběhu rychlosti proudění v komoře AK-LIBS-ICP a AK-ICP je možné vidět, že rychlost proudění v komoře AK-LIBS-ICP klesá pomaleji než v komoře AK-ICP. Tato skutečnost je způsobena tím, že díky poznatkům získaným při návrhu AK-ICP, bylo možné tvar vnitřní dutiny pro AK-LIBS-ICP lépe optimalizovat pro zajištění co nejlepšího laminárního proudění. To také dokládá fakt, že simulace proudění v komoře AK-LIBS-ICP vyžadovaly pro stejné parametry mnohem menší výpočetní výkon než v případě komory AK-ICP.

Posledním grafem získaným ze simulací proudění v ablační komoře je závislost rychlosti proudění v příčném průřezu ablační komorou, viz obrázek 6.18. Z grafu závislosti vyplývá, že rychlost proudění plynu neklesá pod nulovou hodnotu mezi souřadnicemi $y = -16$ mm a $y = 16$ mm. Oblast mezi těmito souřadnicemi je tedy využitelná pro laserovou ablací, jelikož zde dochází k transportu aerosolu z komory.

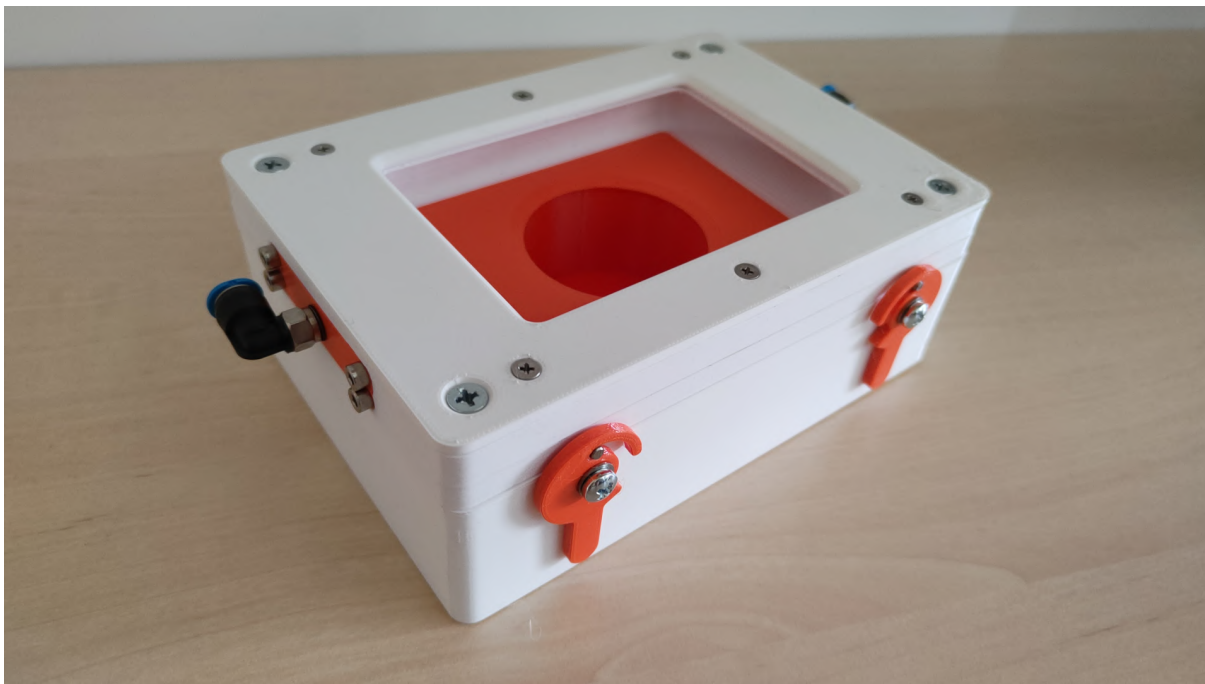


Obrázek 6.18: Rychlost proudění argonového plynu v ablační komoře AK-LIBS-ICP. Křivka v grafu odpovídá rychlosti plynu na přímce se souřadnicemi $x = 0$ mm a $z = 8,5$ mm, což odpovídá středovému příčnému průřezu ablační komorou.

6.6. KONSTRUKČNÍ NÁVRH ABLAČNÍ KOMORY AK-LIBS-ICP

6.6.3. Výroba ablační komory AK-LIBS-ICP

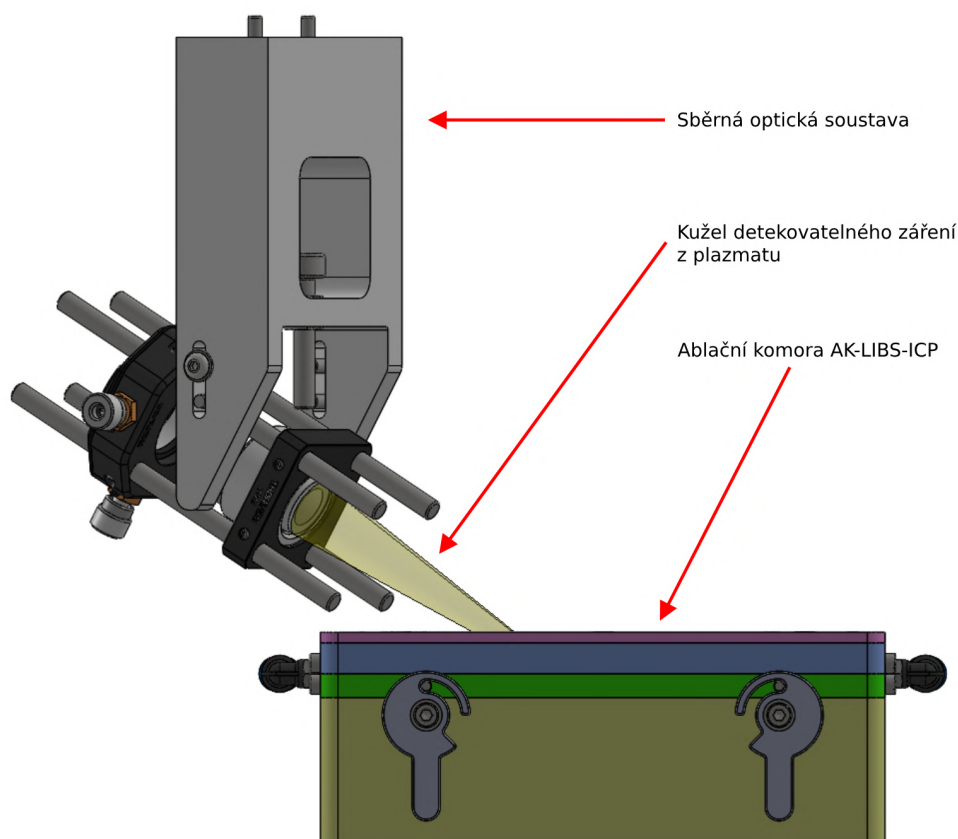
Všechny navrhované díly byly vyrobeny pomocí 3D tisku na FDM tiskárně Průša MK4 z materiálů PLA a PETG, jelikož mezi jejich dobré vlastnosti patří nízká teplotní roztažnost. Díky tomu během chladnutí plastu nedochází k deformování tištěných dílů, což značně usnadňuje celý proces tisku. Celková doba tisku na Průša MK4 se pohybovala okolo 20 hodin, kdy výška jedné tištěné vrstvy byla 100 μm . Vytiskřená ablační komora je zobrazena na obrázku 6.19.



Obrázek 6.19: Abláční komora AK-ICP vytiskřená na 3D tiskárně, izometrický pohled zepředu.

6.6.4. Umístění ablační komory AK-LIBS-ICP do LIBS přístroje FireFly

Po dokončení konstrukčního návrhu a simulací proudění v rámci ablační komory AK-LIBS-ICP, bylo nutné prověřit umístění komory do LIBS přístroje FireFly. Již na začátku mechanického návrhu bylo počítáno s manipulačním prostorem uvnitř přístroje a s rozsahy posuvů manipulačního stolku. Jediný faktor, kolem kterého nebylo možné konstrukční návrh postavit, je geometrie sběrné optické soustavy, jelikož díky pohybu manipulačního stolku ve 3 osách existuje nespočet pozic, ve kterých se může sběrná optika vzhledem k ablační komoře nacházet. Z toho důvodu bylo rozhodnuto nejprve samotnou komoru navrhnout, použít co největší sklíčko pro průchod laserového svazku a poté zjistit, jak velkou část vzorku bude schopen mimoosový sběr ve FireFly pokrýt. Oblast pokrytí sběrnou optikou byla zjištěna pomocí programu SolidWorks 2023, kdy byl k modelu ablační komory AK-LIBS-ICP přidán model sběrné optiky z FireFly (viz obrázek 6.20).



Obrázek 6.20: Ablační komora AK-LIBS-ICP s mimoosovým sběrem z přístroje Fire-Fly. Orientace sběru vůči ablační komoře odpovídá skutečnému umístění ablační komory v LIBS přístroji.

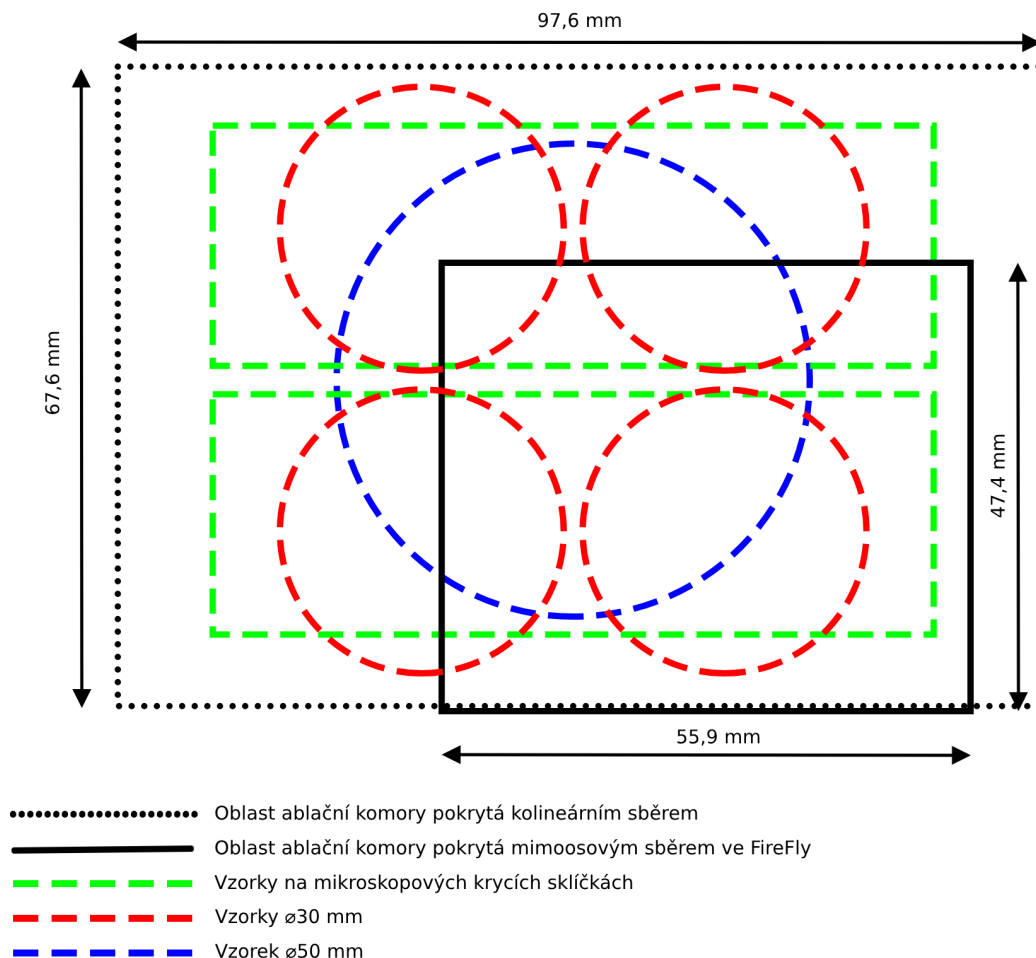
Následně byl model sběrné optiky umístěn tak, aby se svazek paprsků, který je sběrná optika schopna zachytit, tečně dotýkal okraje výřezu pro sklíčko v ablační komoře. Z těchto 4 bodů byl dále vytvořen obdélník, který odpovídá oblasti na vzorku, ze které je sběrná optika schopna zachytit záření z plazmatu. Tento obdélník byl následně proložen obrysem geometrického rozložení vzorků a byla spočtena míra jejich překrytí. Oblast v komoře pro umístění vzorků, ze které je možné pomocí mimoosového sběru zachytit záření z plazmatu, je zobrazena na obrázku 6.21.

Ze schématu na obrázku 6.21 je možné vidět, že mimoosový sběr LIBS přístroje Fire-Fly kvůli svému úhlu náklonu není schopen zachytit záření z plazmatu z celé oblasti pro umístění vzorků, ale pouze z jejich částí. V případě velkého válcového vzorku je sběrná soustava schopna zachytit záření ze 73 % povrchu vzorku $\varnothing 50$ mm, v případě mikroskopových sklíček z 50 % a v případě 4 válcových vzorků $\varnothing 30$ mm je sběr schopen zachytit záření ze 47 % povrchu vzorků.

Velikost této části povrchu vzhledem k celkové velikosti vzorků ale není ideální. Vzhledem k tomu, že z konstrukčních důvodů není možné zvětšit velikost sklíčka pro průchod laseru u ablační komory AK-LIBS-ICP, nabízí se jako lepší řešení vybavit LIBS přístroj FireFly kolineární sběrnou optickou soustavou. Kolineární uspořádání s sebou sice přináší

6.6. KONSTRUKČNÍ NÁVRH ABLAČNÍ KOMORY AK-LIBS-ICP

více konstrukčních výzev než mimoosové uspořádání, bylo by ovšem možné dosáhnout sběru záření z celého povrchu všech vzorků.



Obrázek 6.21: Schéma oblasti, ze které je schopna mimoosová sběrná soustava LIBS přístroje FireFly zachytit záření z plazmatu. Černý obdélník = oblast sběru FireFly, modrý čárkovaný kruh = vzorek $\varnothing 50$ mm, zelené čárkované obdélníky = vzorek na mikroskopových sklíčkách, červené čárkované kruhy = vzorky $\varnothing 30$ mm, černý tečkovaný obdélník = oblast sběru FireFly, pokud by byl sběr v kolineární konfiguraci.

7. Závěr

V předkládané diplomové práci byla nejprve představena fyzikální podstata, princip a využití spektroskopie laserem buzeného plazmatu a hmotnostní spektroskopie indukčně vázaného plazmatu s laserovou ablací. Dále bylo provedeno srovnání těchto technik mezi sebou a také s některými ostatními spektroskopickými metodami. Byly shrnuty přednosti a nedostatky LIBS a LA-ICP-MS a následně byly představeny výhody využití kombinace těchto technik. Aby bylo možné kombinaci provést, bylo nutné navrhnout ablační komoru, jejíž mechanický návrh je popsán v praktické části této práce. Samotný mechanický návrh se skládá z konstrukčního návrhu ve 3D modelovacím programu, simulací proudění plynu uvnitř komory a popisu výroby a sestavení.

Diskuze návrhu ablační komory pro kombinaci technik LIBS a LA-ICP-MS se pak skládá ze dvou částí. První část se zabývá návrhem ablační komory AK-ICP, která sloužila pro odladění rozměrů vnitřní dutiny ablační komory se snahou je optimalizovat tak, aby co nejlépe podporovala měření LA-ICP-MS. Testy ablační komory AK-ICP byly vyhodnoceny jako úspěšné. Poznatky z návrhu a testovacího měření s komorou AK-ICP byly použity při návrhu komory AK-LIBS-ICP, která je navržena pro kombinaci technik LIBS a LA-ICP-MS. Výhodou této komory je také fakt, že ji lze použít nejen pro kombinaci spektroskopických technik, ale také pro LIBS měření ve vakuu, v inertní atmosféře nebo také pro transport vzorků citlivých na kontakt se vzduchem.

V návaznosti na výsledky této diplomové práce proběhne integrace ablační komory AK-LIBS-ICP do přístroje FireFly, který po doplnění o ICP-MS modul bude schopen provádět jak LIBS, tak LA-ICP-MS analýzu. Dále je plánován vývoj dalších prototypů ablační komory AK-LIBS-ICP se snahou přiblížit se analytickým schopnostem komerčně vyráběných ablačních komor.

Literatura

- [1] NOLL, Reinhard. Evaporation. In: *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. 1. Springer, 2012, s. 75-78. ISBN 978-3-642-20667-2.
- [2] CREMERS, David A. a RADZIEMSKI, Leon J. Laser ablation. In: *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. 1. John Wiley, 2013, s. 43-47. ISBN 9781119971122.
- [3] NOLL, Reinhard. Temporal Characteristics of the Laser Pulse. In: *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. 1. Springer, 2012, s. 22-25. ISBN 978-3-642-20667-2.
- [4] CREMERS, David A. a RADZIEMSKI, Leon J. LIBS plasma fundamentals. In: *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. 1. John Wiley, 2013, s. 23-25. ISBN 9781119971122.
- [5] NOLL, Reinhard. Absorption of Laser Radiation in the Plasma. In: *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. 1. Springer, 2012, s. 79-81. ISBN 978-3-642-20667-2.
- [6] MIZIOLEK, Andrzej W.; PALLESECHI, Vincenzo a SCHECHTER, Israel. The characteristics of laser-induced plasma and their influence on quantitative LIBS analysis. In: *LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY (LIBS)*. 1. Cambridge University Press, 2006, s. 123-148. ISBN 978-0-521-85274-6.
- [7] NOLL, Reinhard. Line Emission. In: *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. 1. Springer, 2012, s. 169-171. ISBN 978-3-642-20667-2.
- [8] NOLL, Reinhard. Line Broadening. In: *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. 1. Springer, 2012, s. 173-182. ISBN 978-3-642-20667-2.
- [9] CREMERS, David A. a RADZIEMSKI, Leon J. Spectral lines and line profiles. In: *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. 1. John Wiley, 2013, s. 25-27. ISBN 9781119971122.
- [10] The Voigt profile. Online. In: *Learning Scientific Programming with Python*. Dostupné z: <https://scipython.com/book/chapter-8-scipy/examples/the-voigt-profile/>. [cit. 2024-03-12].
- [11] NOLL, Reinhard. Laser. In: *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. 1. Springer, 2012, s. 47-50. ISBN 978-3-642-20667-2.
- [12] IFFLÄNDER, Reinhard. Fundamentals of Solid-State Lasers. In: *Solid-State Lasers for Materials Processing*. 1. Springer, 2001, s. 3-44. ISBN 978-3-642-08630-4.
- [13] SALEH, Bahaa E. A. a TEICH, Malvin Carl. Lasers. In: *Fundamentals of Photonics*. 1. John Wiley, 1991, s. 494-541. ISBN 9780471839651.
- [14] NOLL, Reinhard. Beam Guiding Optics. In: *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. 1. Springer, 2012, s. 56-61. ISBN 978-3-642-20667-2.
- [15] NOLL, Reinhard. Spectrometer. In: *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. 1. Springer, 2012, s. 51-56. ISBN 978-3-642-20667-2.

- [16] NOLL, Reinhard. Sample Stand and Measuring Chamber. In: *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. 1. Springer, 2012, s. 66-70. ISBN 978-3-642-20667-2.
- [17] CREMERS, David A. a RADZIEMSKI, Leon J. Apparatus Fundamentals. In: *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. 1. John Wiley, 2013, s. 53-98. ISBN 9781119971122.
- [18] EFFENBERGER, Andrew J. a SCOTT, Jill R. Effect of Atmospheric Conditions on LIBS Spectra. *Sensors*. 2010, roč. 10, č. 1, s. 4907-4925. ISSN 1424-8220.
- [19] SLÁDKOVÁ, Lucia; PROCHÁZKA, David; POŘÍZKA, Pavel; ŠKARKOVÁ, Pavlína; REMEŠOVÁ, Michaela et al. Improvement of the Laser-Induced Breakdown Spectroscopy method sensitivity by the usage of combination of Ag-nanoparticles and vacuum conditions. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2017, č. 127, s. 48-55. ISSN 0584-8547.
- [20] LINDON, John C.; TRANTER, George E. a KOPPENAAL, David. W. Laser Ablation ICP-MS. In: *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*. 3. Academic Press, 2017, s. 1262-1269. ISBN 978-0-12-803224-4.
- [21] WILSCHEFSKI, Scott C. a BAXTER, Matthew R. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Introduction to Analytical Aspects. *Clin. Biochem. Rev.* 2019, roč. 40, č. 3, s. 115-133.
- [22] ZAJÍČKOVÁ, Lenka. *Úvod do fyziky plazmatu*. Brno: Masarykova univerzita, 2013.
- [23] GRULICHOVÁ, Eva. *2D mapování otolitů metodou LA-ICP-MS*. Diplomová práce. Brno: Masarykova univerzita, 2011.
- [24] DUSSUBIEUX, Laure; GOLITKO, Mark a GRATUZE, Bernard. *Recent Advances in Laser Ablation ICP-MS for Archaeology*. 1. Springer, 2016. ISBN 978-3-662-49892-7.
- [25] ISMAIL, Marwa A.; IMAM, Hisham; ELHASSAN, Asmaa; YOUNISS, Walid T. a HARITH, Mohamed A. LIBS limit of detection and plasma parameters of some elements in two different metallic matrices. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2004, roč. 19, č. 4, s. 489-494.
- [26] SINGH, Vivek K.; KAWAI, Jun a TRIPATHI, Durgesh K. X-Ray Fluorescence and Comparison with Other Analytical Methods (AAS, ICP- AES, LA- ICP- MS, IC, LIBS, SEM- EDS, and XRD). In: *X-Ray Fluorescence in Biological Sciences: Principles, Instrumentation, and Applications*. 1. John Wiley, 2022, s. 3-20. ISBN 978-1-119-64554-2.
- [27] RUSS, John C. *Fundamentals of Energy Dispersive X-Ray Analysis*. 1. Elsevier, 1984. ISBN 9781483164007.
- [28] POTTS, Philip J.; BOWLES, John F. W.; REED, Stephen J. B. a CAVE, Mark R. Electron probe microanalysis. In: *Microprobe Techniques in the Earth Sciences*. 1. Springer, 1995, s. 49-89. ISBN 978-0-412-55100-0.

LITERATURA

- [29] LINDON, John C.; TRANTER, George E. a KOPPENAAL, David W. X-Ray Fluorescence Spectrometers. In: *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*. 3. Academic Press, 2017, s. 2989-2999. ISBN 978-0-12-803224-4.
- [30] CHEW, David; DROST, Kerstin; MARSH, Jeffrey H. a PETRUS, Joseph A. LA-ICP-MS imaging in the geosciences and its applications to geochronology. *Chemical Geology*. 2021, roč. 55, č. 1, s. 1-23. ISSN 00092541.
- [31] TwoVol 3. Online. In: *Elemental Scientific Lasers*. 2024. Dostupné z: <https://www.icpmslasers.com/products/twovol3-ablation-cell/>. [cit. 2024-03-21].
- [32] HelEx II. Online. In: *Teledyne Photon Machines*. 2024. Dostupné z: <https://www.teledynephotonmachines.com/what-we-do/laser-ablation/helexii>. [cit. 2024-03-21].

8. Seznam použitých zkratek a symbolů

LIBS	spektroskopie laserem buzeného plazmatu
LA-ICP-MS	hmotnostní spektroskopie indukčně vázaného plazmatu s laserovou ablací
FWHM	šířka spektrální čáry v polovině jejího maxima
Nd:YAG	yttrito-hlinitý krystal granátu dopovaný ionty neodymu
DDG	digitální generátor zpoždění
SNR	poměr signálu a šumu
SBR	poměr signálu a pozadí
ICP	indukčně vázané plazma
RF	rádiové frekvence
ICP-MS	hmotnostní spektroskopie indukčně vázaného plazmatu
AC	střídavý proud
DC	stejnoseměrný proud
ppm	počet částic na milion
ppb	počet částic na miliardu
SEM-EDS	spektroskopie energiového rozptylu rentgenového záření ve skenovacím elektronovém mikroskopu
μ XRF	spektroskopie rentgenové mikro-fluorescence
X-ray	rentgenové záření
AK-ICP	ablační komora pro LA-ICP-MS
FDM	technologie 3D tisku z plastové struny
PLA	polylaktidový polymer kyseliny mléčné
PETG	glykolem modifikovaný polyetyléntereftalát
ICP-OES	optická emisní spektroskopie indukčně vázaného plazmatu
LA-ICP-OES	optická emisní spektroskopie indukčně vázaného plazmatu s laserovou ablací
AK-LIBS-ICP	ablační komora pro LIBS a LA-ICP-MS

α	koeficient absorpce plazmatu
ω	frekvence laserového záření
ω_p	plazmová frekvence
c	rychlost světla ve vakuu
ν	frekvence srážek elektronů, frekvence záření spektrální čáry
n_e	elektronová hustota
e	elementární náboj
m_e	hmotnost elektronu
ϵ_0	permitivita vakua
E	energie
T	teplota
ϵ_{ji}	emisní koeficient plazmatu
Γ	funkce tvaru čáry
A_{ji}	Einsteinův koeficient přechodu mezi energiovými hladinami
h	Planckova konstanta
ν_{ji}	frekvence fotonu vyzářeného přechodem elektronu mezi energiovými hladinami
N_a^z	koncentrace prvku a s nábojem z
g_j	statistická váha přechodu mezi energiovými hladinami
u_a^z	rozdělovací funkce
k	Boltzmannova konstanta
Γ_L	Lorentzova funkce
Δv_H	šířka čáry v FWHM
Δv_V	posun maxima spektrální čáry vzhledem k ν_0
ν_0	pozice maxima spektrální čáry bez rozšíření
$\Delta \lambda_D$	Dopplerovské rozšíření spektrální čáry
M	hmotnost zářícího atomu
λ	vlnová délka
$\Delta \lambda_S$	Starkovo rozšíření spektrální čáry

8. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

N_D	počet částic v Debyeově kouli
W_{FWHM}	parametr Starkova rozšíření pro FWHM
Γ_V	Voigtův profil spektrální čáry
$K(u, a)$	konvoluce
$\Delta\lambda_N$	přirozené rozšíření spektrální čáry
x	pozice na detektoru
d_g	perioda difrakční mřížky
β	difrakční úhel
n	difrakční řád
f	ohnisková vzdálenost
n_i	hustota iontů
n_n	hustota neutrálních atomů
U	ionizační energie
m	hmotnost částice
z	náboj částice