

Studium laserem buzeného mikroplazmatu metodami LIBS a LA-ICP spektrometrie



Laboratoř atomové spektrochemie

Laboratoř fyziky plazmatu a plazmových zdrojů



*Přírodovědecká fakulta Masarykovy
University, BRNO*

Mgr. Karel Novotný PhD.

LIBS a LA-ICP spektrometrie

Rozdílné techniky:

LIBS – podmínky laserové ablace ovlivňují excitační podmínky sledovaných prvků v mikrop plazmatu

větší matrix efekt, větší vlivy samoabsorpce, vliv prostorového uspořádání, nižší meze detekce

rychlejší odezva, jednodušší instrumentace, snadnější automatizace

LA – ICP spektrometrie – podmínky ablace ovlivňují množství uvolněného materiálu

vliv distribuce částic, transportní efekty, vliv průtoku nosného plynu

odlišné excitační podmínky v ICP zdroji, problematika odlišného typu interferencí

možnost stanovení izotopového složení ve spojení s ICP – MS spektrometrií

LIBS a LA-ICP spektrometrie

Spojení technik: komplexnější studium vlivu různých podmínek

optimalizace podmínek pro analytické účely

základní výzkum oblasti interakce laserového paprsku s materiály

praktické využití – použití signálu LIBS jako referenčního, studium frakcionačních a transportních dějů

LIBS

Nd:YAG Brilliant

10 Hz 5 ns

sample

Jobin Yvon – Triax 320

OSCILLOSCOPE

Tektronix TDS 1012

PMT Hamamatsu R928

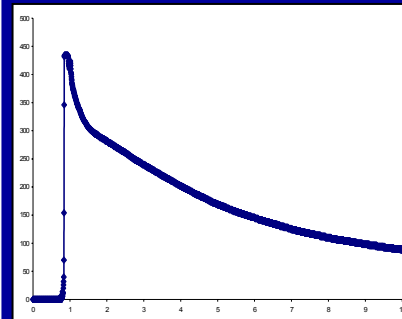
Gated Socket Assembly
Hamamatsu C1392

Control unit
(laboratory made)

Synchronization – Q switch

Synchronization

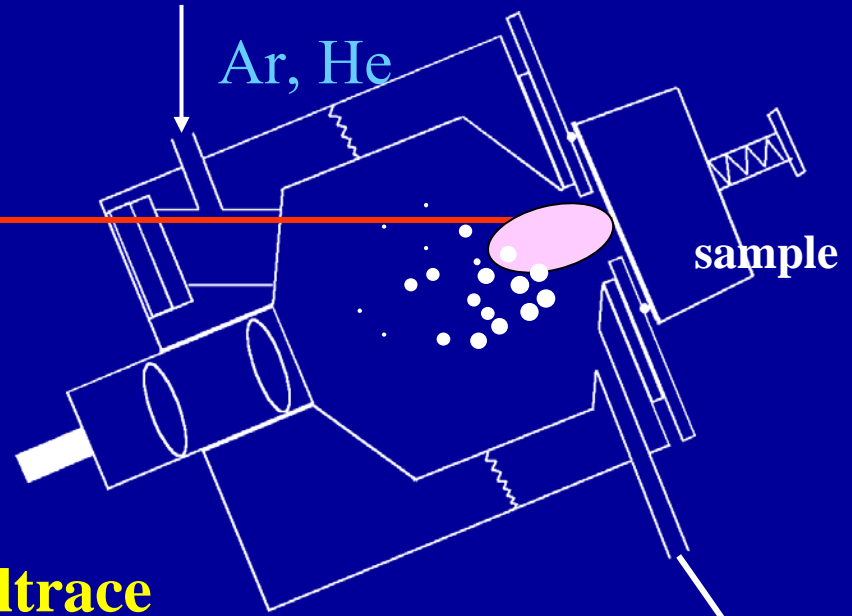
DELAY TIME



LA-ICP-OES

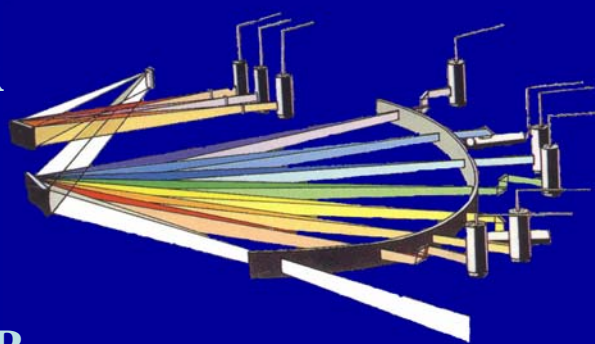
Nd:YAG Brilliant

10 Hz 5 ns

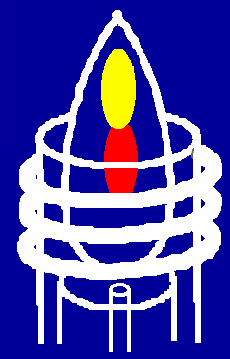
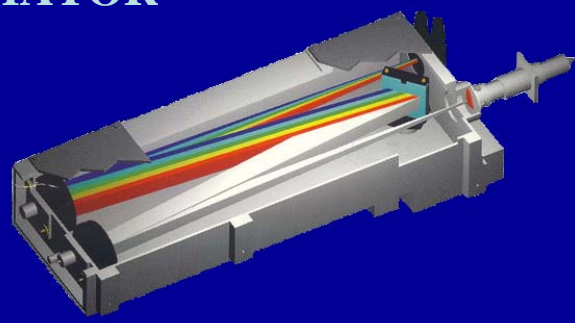


ICP-OES Jobin Yvon – 170 Ultrace

POLYCHROMÁTOR



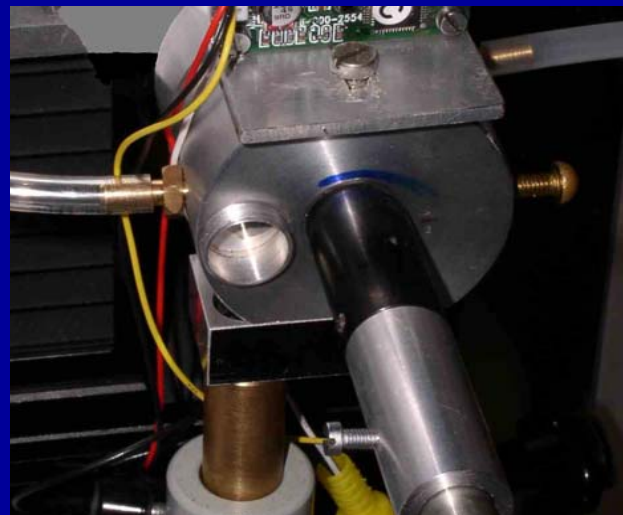
MONOCHROMÁTOR



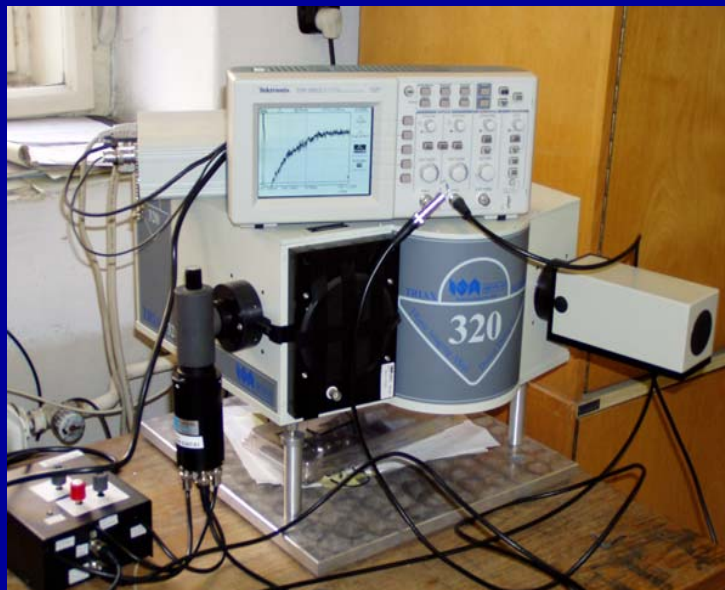
Nd:YAG Brilliant



Ablation Chamber



Jobin Yvon – Triax 320 Oscilloscope TDS 1012



ICP-OES Jobin Yvon – 170 Ultrace



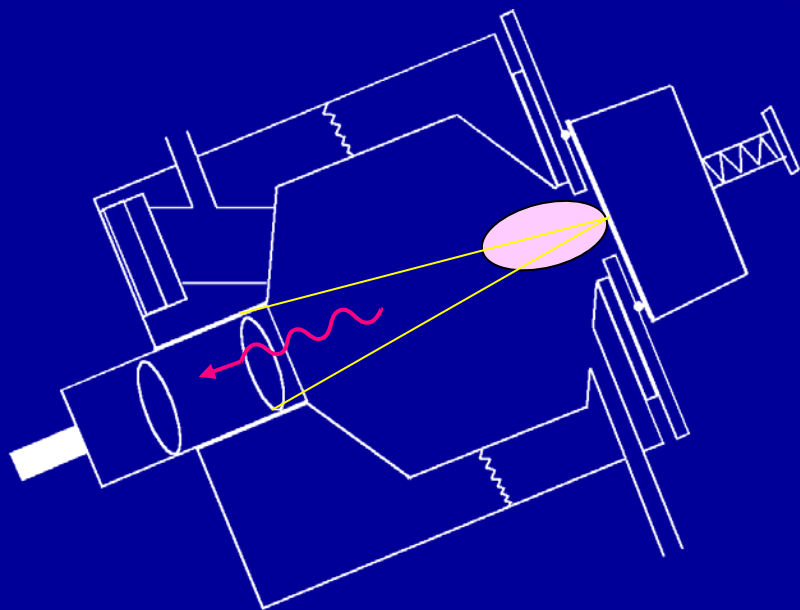
Solid samples

Kovy: čisté kovy Fe, Al, Cu - jako modelové vzorky
oceli, Al slitiny, Cu slitiny
vrstevnaté materiály (Zn – Fe, Ni – Cu, depth profiling)

Skla: nastavovací standardy XRF (fy. 2theta)

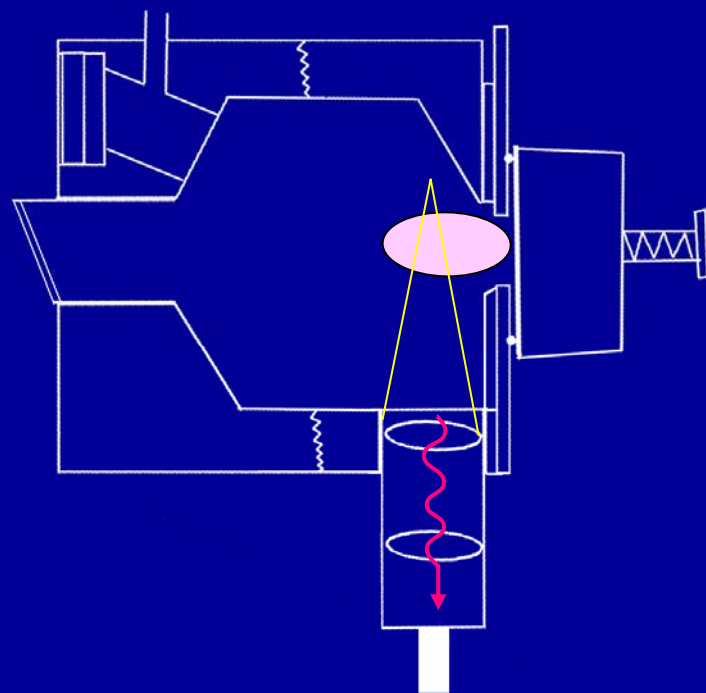
Práškové materiály: půdní tablety, karbidy wolframu

Vlivu úhlu dopadu paprsku



úhel dopadu paprsku 72°

pozorování shora



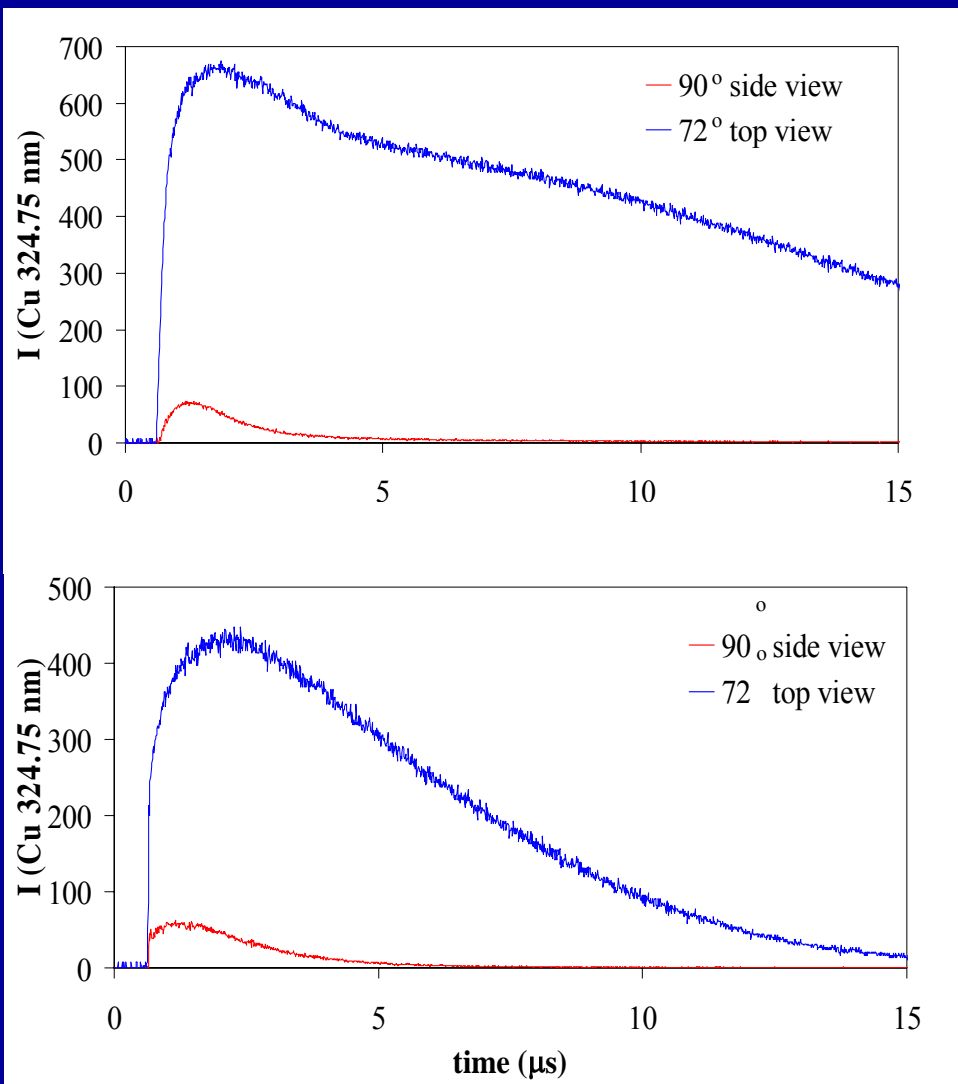
úhel dopadu paprsku 90°

pozorování z boku

Vlivu úhlu dopadu paprsku

LIBS signál (LA-ICP – pro oba úhly prakticky totožný)

(rozdílný úhel pozorování)

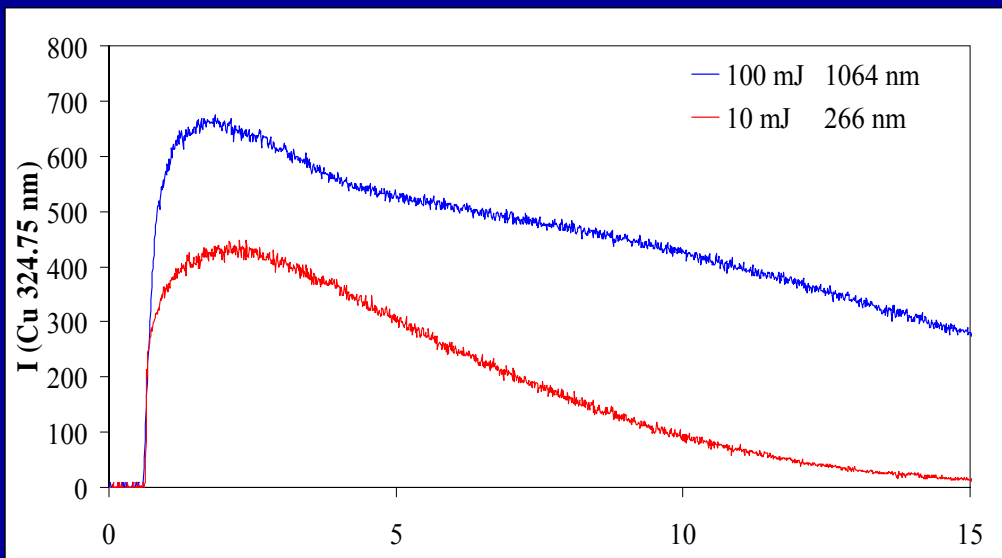


1064 nm 100 mJ

vzorek Cu
nosný plyn - Ar

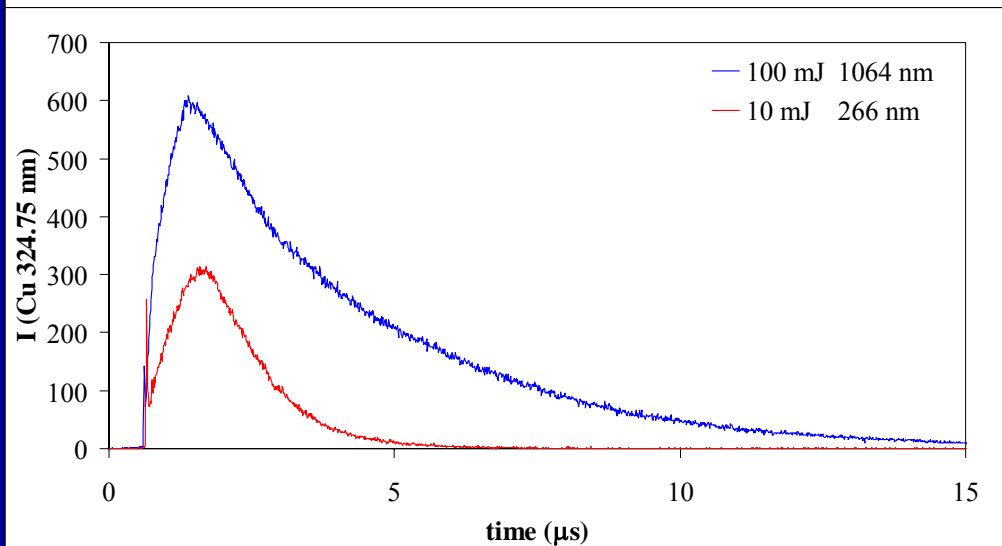
266 nm 10 mJ

Vliv vlnové délky laseru (LIBS signál)



ICP signál – cca 10x menší
pro 266nm,
zvýšení signálu u He asi o 30%
(vliv na podmínky ICP zdroje)

nosný plyn Ar

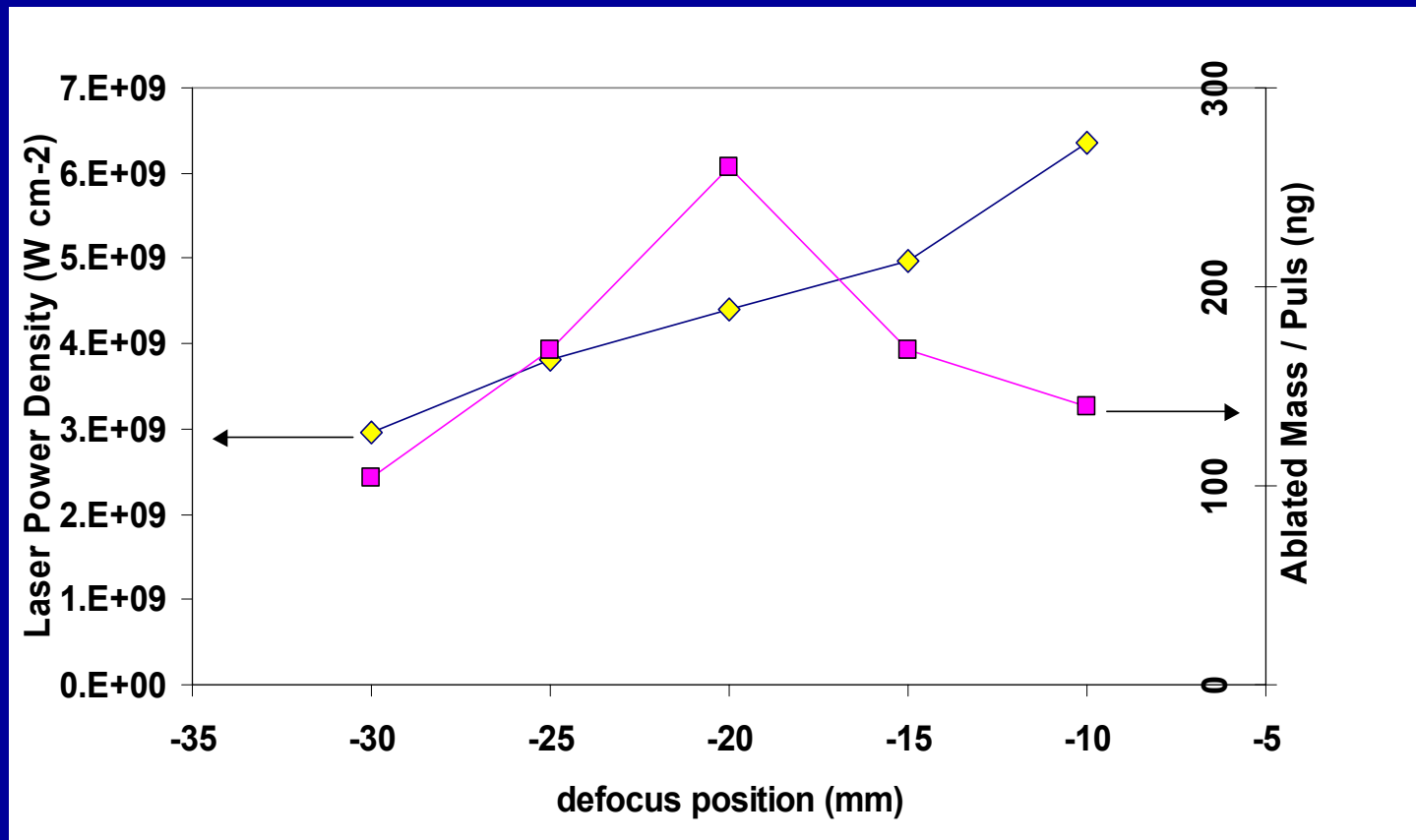


vzorek Cu
72° top view

nosný plyn He

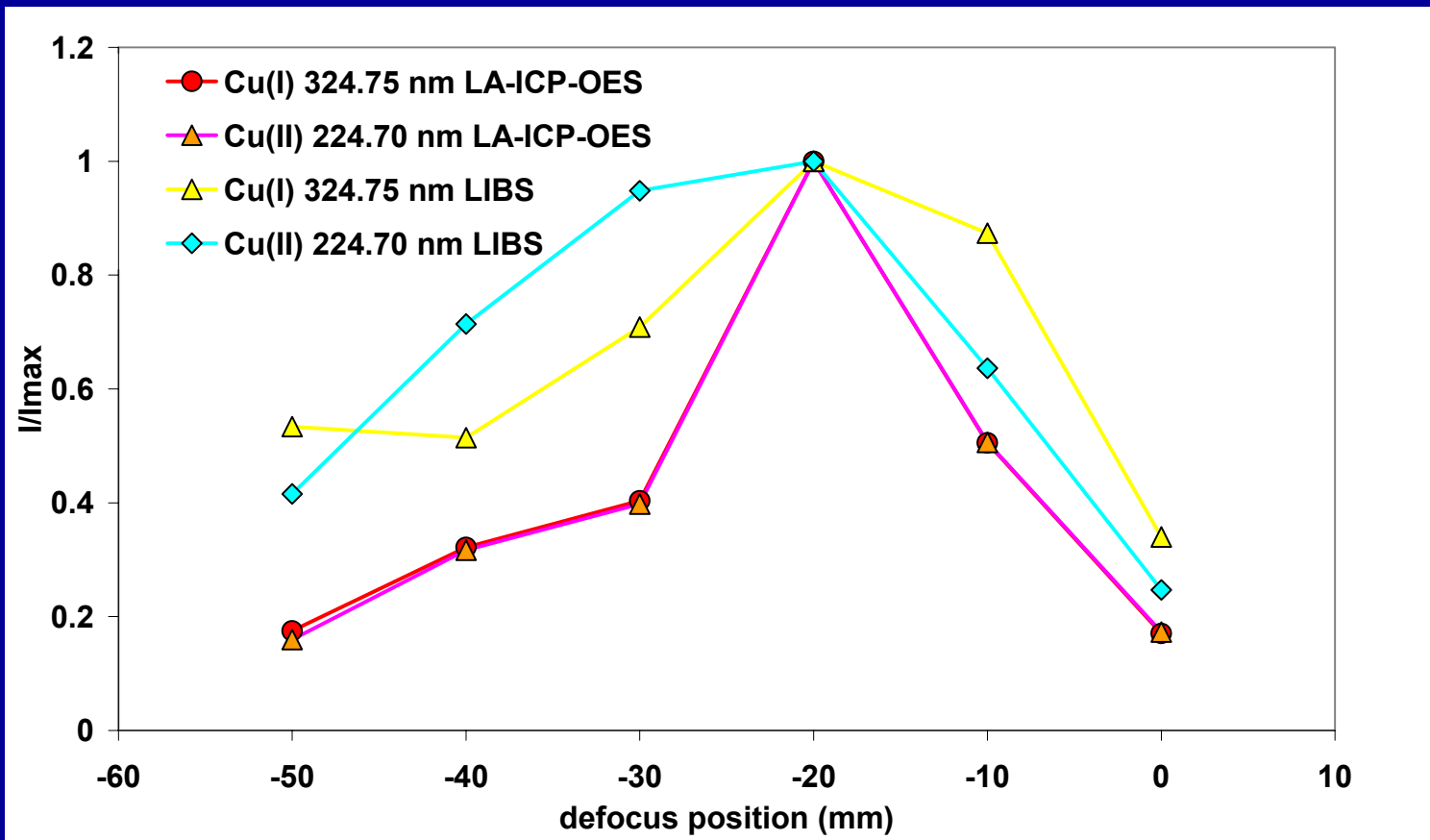
Vliv zaostření

hustota zářivého výkonu – vypočtená z průměru kráterů



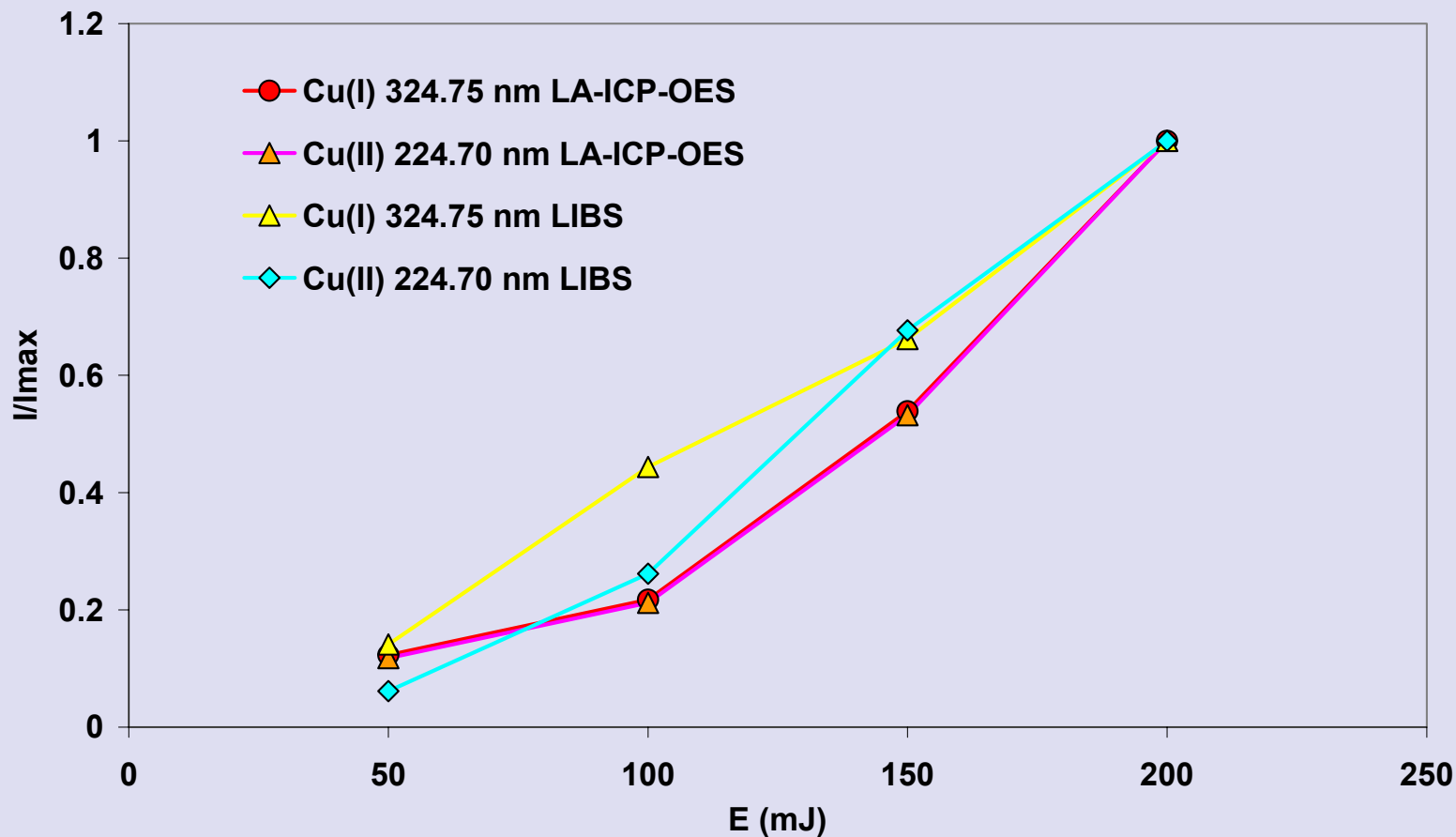
Vliv zaostření pod povrch vzorku (-) na hustotu zářivého výkonu a množství ablatovaného materiálu (Ar atmosféra)
(vlnová délka 1064 nm, energie pulzu 100 mJ, Al slitina).

Vliv zaostření



Vliv zaostření pod povrch vzorku(-) na signál LA-ICP-OES a LIBS signál, Ar atmosféra (energie pulzu 100 mJ, Al slitina – 18.68 % Cu, zpoždění pro LIBS: Cu(I) 2 μ s, Cu(II) 0.7 μ s).

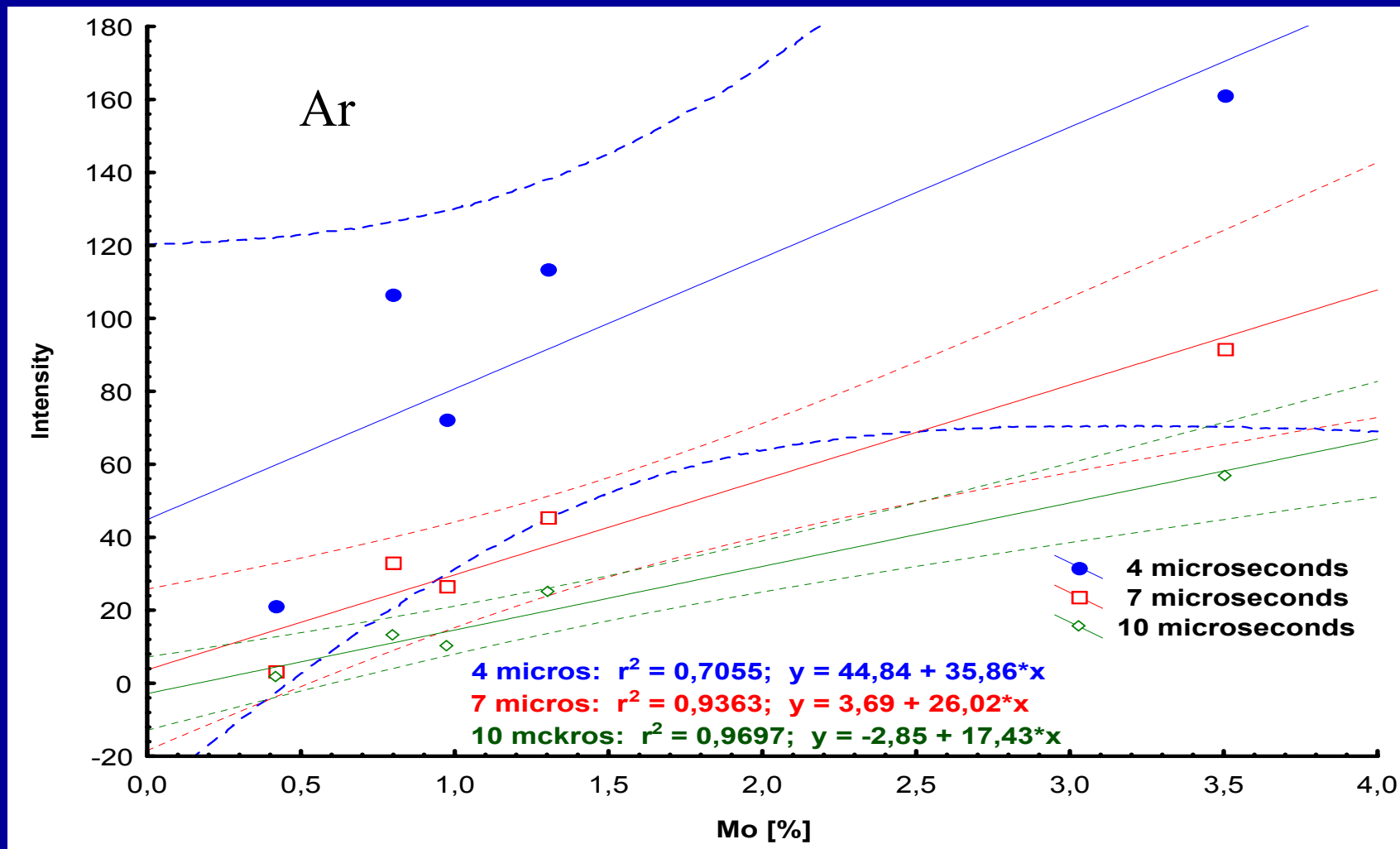
Influence of laser intensity



Vliv energie pulzu na LA-ICP-AES a LIBS signál. Porovnání čar mědi Cu(I) 324.75 nm a Cu(II) 224.70 nm, v Ar (zaostření –20 mm, Al slitina, zpoždění pro LIBS: Cu(I) 2 μ s, Cu(II) 0.7 μ s).

Kalibrační grafy

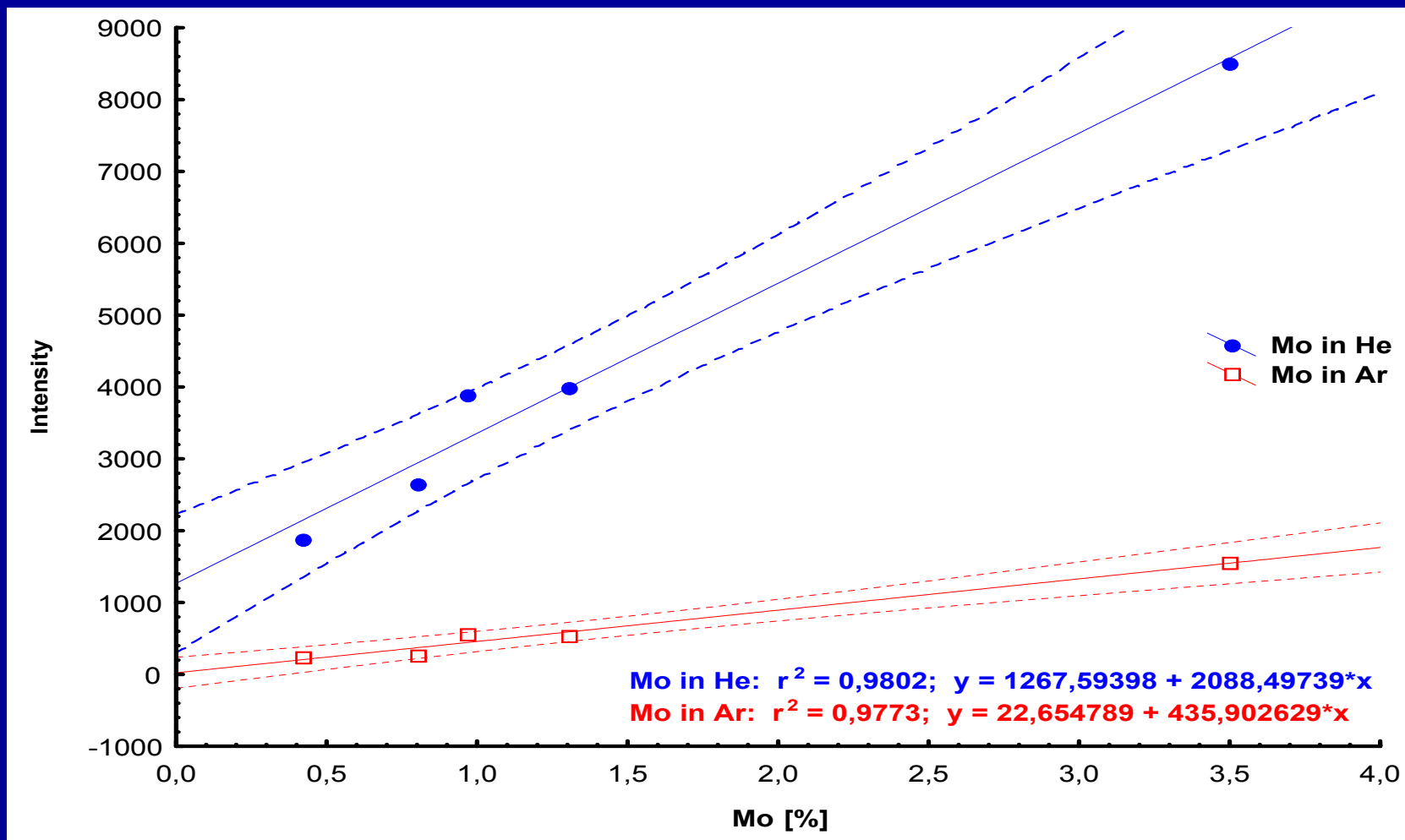
LIBS



LIBS signál Mo(I) 553.303 nm, ablace ocelových standardů
(pulz laseru – 1064 nm, 125 mJ)

Kalibrační grafy

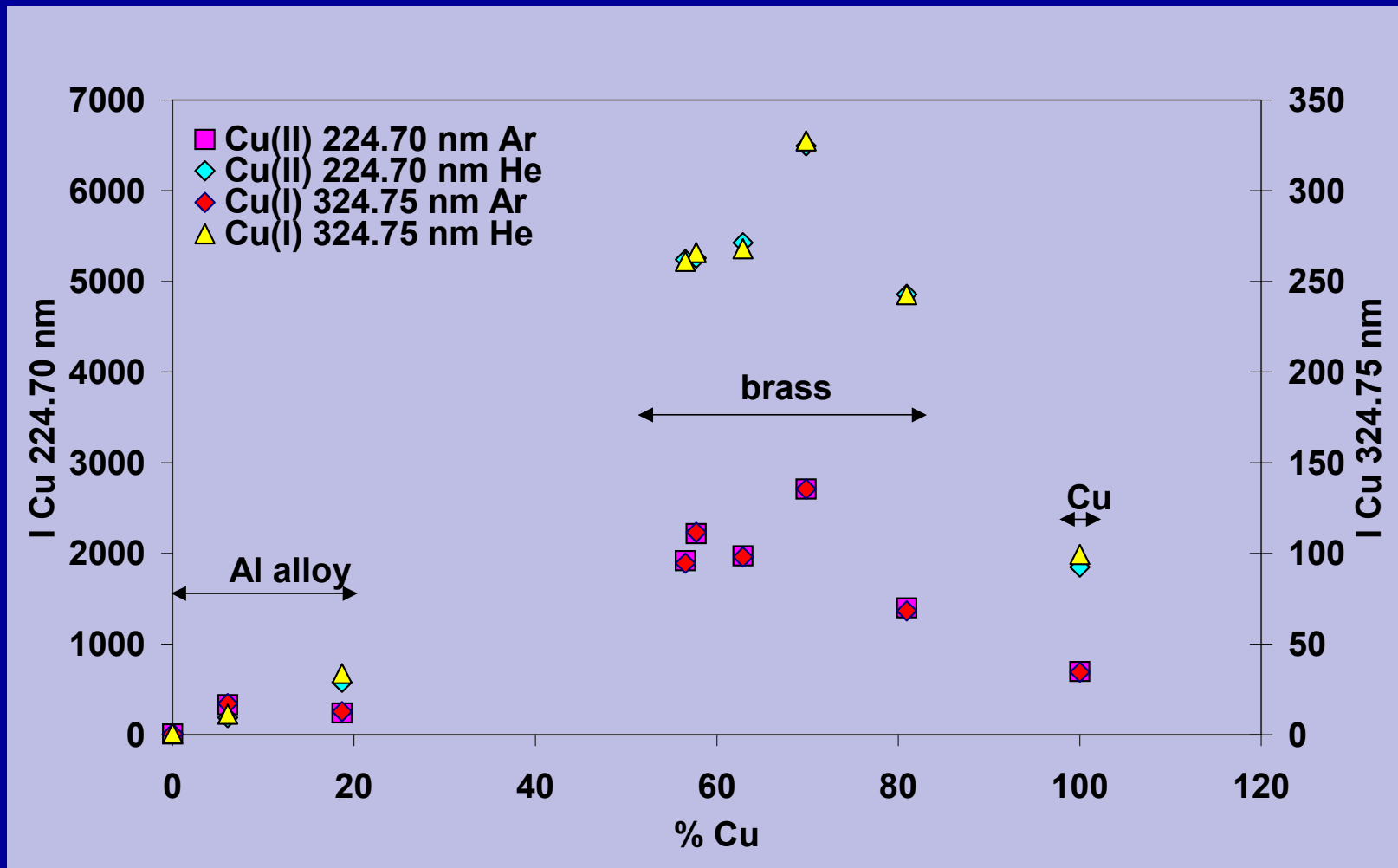
LA-ICP-OES



LA ICP OES signál Mo(I) 553.303 nm, ablace ocelových standardů
(pulz laseru – 1064 nm, 125 mJ)

Kalibrační grafy

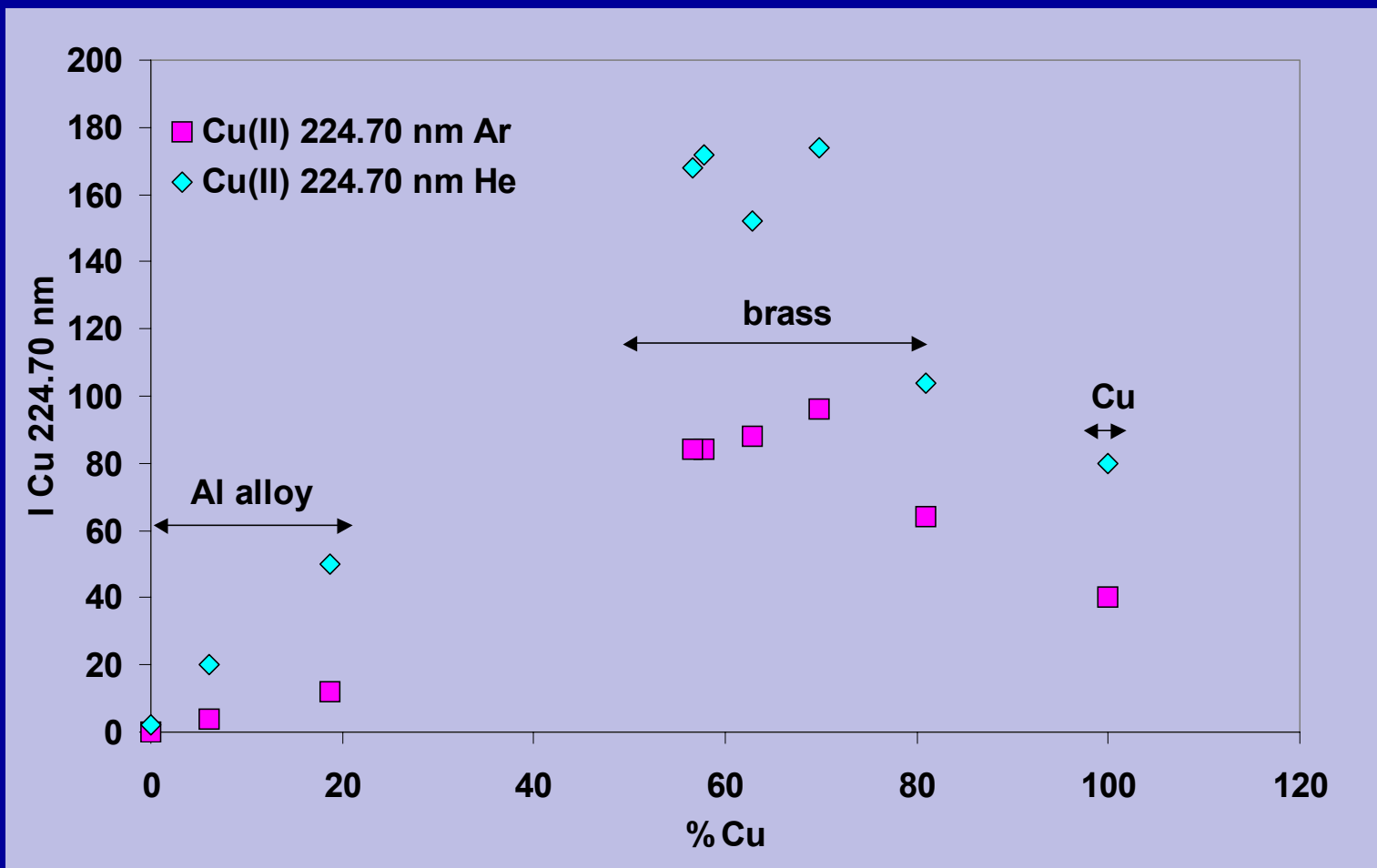
LA-ICP-OES



Pulz laseru 100 mJ @ 1064 nm, zaostření 20 mm pod povrch vzorku

Kalibrační grafy

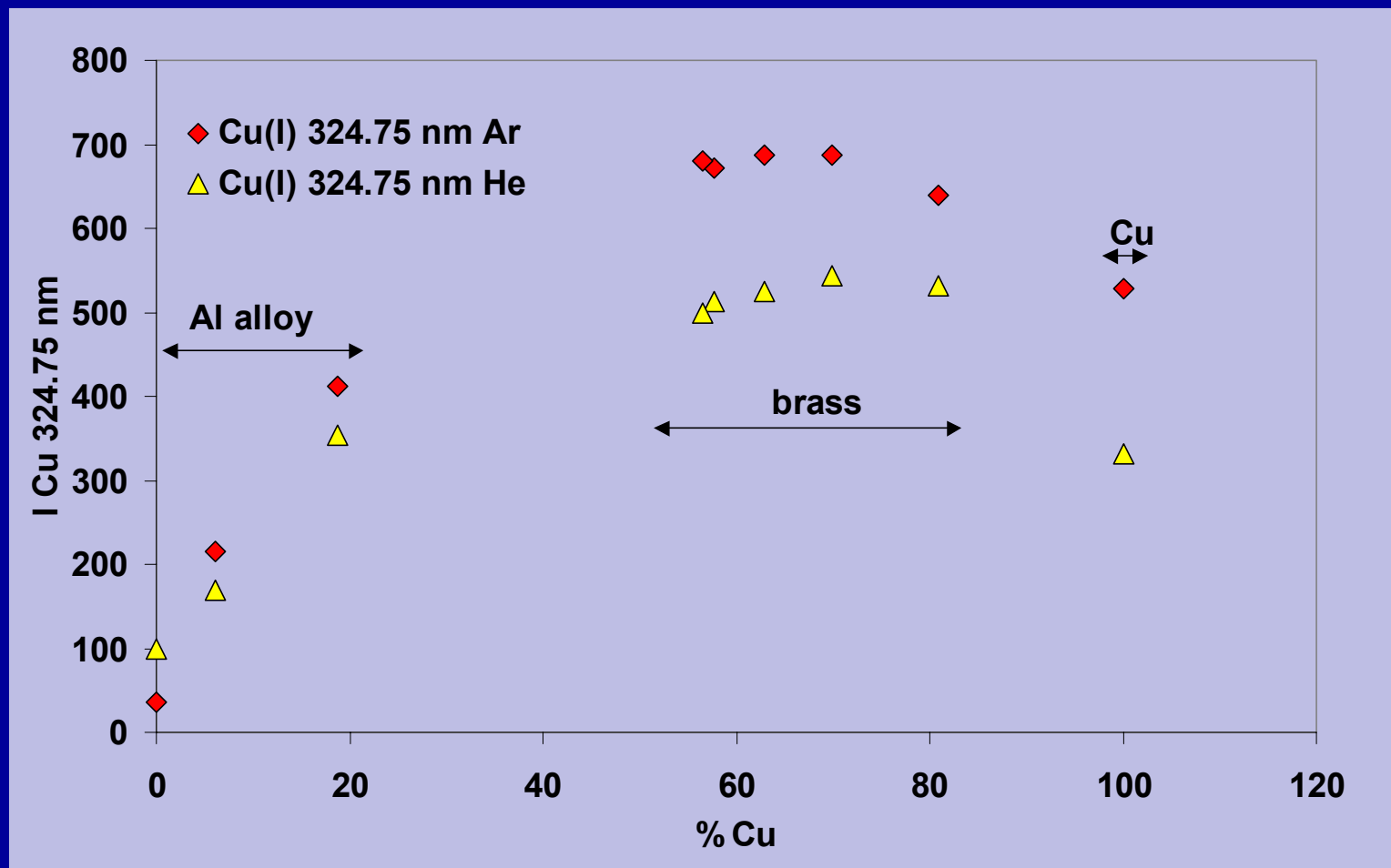
LIBS



Pulz laseru 100 mJ @ 1064 nm, zaostření 20 mm pod povrch vzorku
zpoždění 700 ns

Kalibrační grafy

LIBS



Pulz laseru 100 mJ @ 1064 nm, zaostření 20 mm pod povrch vzorku
zpoždění 2 μ s

Závěr

Simultánní uspořádání LIBS a LA-ICP-OES umožňuje přímé porovnání obou metod:

Vliv energie laseru a zaostření nad prahovými hodnotami ve sledovaném rozmezí je podobný: LIBS signálu je možno použít pro rychlou adjustaci ablačního systému na optimální parametry

V atmosféře helia vyhasíná mikroplazma rychleji což vede k nižšímu LIBS signálu ale intenzity LA-ICP-OES jsou výrazně vyšší než v atmosféře argonu

Při použití IČ laseru (1064 nm) je dosaženo mohutnějšího mikroplazmatu než při 266 nm. Zároveň se uvolňuje větší množství materiálu ze vzorku.

Závěr

Kalibrační křivky LA-ICP-OES jsou lineární v širších koncentračních rozsazích (oceli, hliníkové slitiny, měděné slitiny)

Detekční limity pro LA-ICP-OES jsou nižší
(v závislosti na podmínkách a prvku – použité čáře: 10 krát až 100 krát)

Ustáleného signálu je dosaženo u obou metod při stejném počtu pulzů – u ocelí asi po deseti pulzech (LA ICP signál navíc ovlivněn objemem komory a přívodních hadic)

Nepodařilo se zlepšit parametry LA-ICP-OES s použitím LIBS jako referenčního signálu (kovy, skla, půdní tablety) – matrix efekt, obtížné zvolení nejvhodnějších časových parametrů LIBS

LA-ICP-OES poskytuje přesnější a správnější výsledky
jednodušší instrumentace pro LIBS