

VĚDECKÉ SPISY VYSOKÉHO UČENÍ TECHNICKÉHO V BRNĚ

*Edice Habilitační a inaugurační spisy, sv. 414*

*ISSN 1213-418X*

**Jozef Kaiser**

**SPEKTROSKOPIE  
LASEREM BUZENÉHO PLAZMATU**

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
Fakulta strojního inženýrství

**Doc. Ing. Jozef Kaiser, Ph.D.**

**SPEKTROSKOPIE LASEREM BUZENÉHO PLAZMATU**

LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY

TEZE PŘEDNÁŠKY  
K PROFESORSKÉMU JMENOVACÍMU ŘÍZENÍ  
V OBORU „APLIKOVANÁ FYZIKA“



Brno 2012

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

spektroskopie laserem buzeného plazmatu - LIBS, dvoupulzní LIBS, LIBS s dálkovou detekcí

## **KEY WORDS**

Laser-Induced Breakdown Spectroscopy – LIBS, double-pulse LIBS, remote LIBS

© Jozef Kaiser, 2012

ISBN 978-80-214-4423-2

ISSN 1213-418X

## OBSAH

|  |    |
|--|----|
| OBSAH .....                                      | 3  |
| 1 ÚVOD .....                                     | 5  |
| 2 FYZIKÁLNÍ ZÁKLADY LIBS.....                    | 7  |
| 3 EXPERIMENTÁLNÍ ŘEŠENÍ .....                    | 10 |
| 3.1 STOLNÍ LIBS SESTAVA .....                    | 11 |
| 3.2 LIBS S DÁLKOVOU DETEKČÍ.....                 | 12 |
| 4 PŘÍKLADY VYBRANÝCH APLIKACÍ .....              | 14 |
| 4.1 VYUŽITÍ LIBS PRO STUDIUM ČÁSTÍ ROSTLIN ..... | 15 |
| 4.2 UPLATNĚNÍ LIBS V ARCHEOLOGII .....           | 16 |
| 5 ZÁVĚR .....                                    | 18 |
| LITERATURA .....                                 | 19 |
| ABSTRACT .....                                   | 24 |

*Jozef Kaiser* je docentem Ústavu fyzikálního inženýrství Fakulty strojního inženýrství VUT v Brně. Narodil se roku 1974 v Bratislavě. V roce 1997 získal titul inženýr (Ing.) na Fakultě strojní VUT v Brně, obor Fyzikální a materiálové inženýrství. Téhož roku byl přijat do interního doktorandského postgraduálního studia na Ústavu fyzikálního inženýrství, Fakultě strojní VUT v Brně. V roce 2000 nastoupil na Ústav fyzikálního inženýrství, Fakulty strojního inženýrství VUT v Brně, kde pracuje do současné doby. V roce 2001 obhájil disertační práci *Generation and study of high density metal and dielectric vapor plasmas produced by ablative capillary discharges* (Generace a studium plazmatu produkovaného ablativními výboji v kapilárách) a obdržel titul Ph.D. V roce 2005 se habilitoval na Fakultě strojního inženýrství VUT v Brně prací *Compact, plasma-based short-wavelength radiation sources* (Kompaktní plazmové zdroje krátkovlnného záření) a byl jmenován docentem pro obor Aplikovaná fyzika.

Absolvoval několik studijních a výzkumných stáží na zahraničních univerzitách, zejména v Maďarské republice, Itálii a ve Francii.

Jeho vědecká a odborná činnost je zaměřena na kapilární výboje, generaci a studium plazmatu, rentgenovou mikro- a nanotomografii a laserovou spektroskopii. Zabývá se především základním výzkumem a aplikací metod spektroskopie laserem buzeného plazmatu (LIBS), dvoupulzní LIBS (DP LIBS), LIBS s dálkovou detekcí (rLIBS) a kombinací LIBS se spektroskopií laserem indukované fluorescence (LIBS+ LIFS). Je spoluzakladatelem laboratoře LIBS na VUT v Brně, kde řídí vývoj stolní laboratorní LIBS sestavy pro mapování prvkového složení vzorků s vysokým prostorovým rozlišením, jeho aplikací a modifikaci metod LIBS (DP LIBS, LIBS + LIFS) za účelem snížení detekčních limitů a zvýšení plošného rozlišení. Dále řídí vývoj rLIBS aparatury a její aplikace, zejména na studium archeologických vzorků. Je zakladatelem laboratoře Rentgenové mikro a nanotomografie Středoevropského technologického institutu (CEITEC), kde experimentální výzkum zahrnuje vývoj i aplikace tomografických metod ve vybraných oblastech. Kromě využití těchto nedestruktivních zobrazovacích technik pro 3D analýzu a metrologii vzorků je výzkum zaměřen i na spojení  $\mu$  a nano CT s dalšími analytickými postupy, jako například LIBS. Dosažené výsledky byly publikovány v 46 původních vědeckých článcích otištěných v impaktovaných časopisech a v 19 příspěvcích ve sbornících světových nebo evropských kongresů, sympózií a konferencí. O jejich mezinárodním ohlasu svědčí 220 citací jiným autorem podle Science Citation Index (bez autocitací). Podle Web of Science má h-index 13. Systematicky spolupracuje s univerzitními pracovišti a výzkumnými ústavu v USA, Číně a Itálii.

Pedagogicky působí od roku 2001. Spolupracoval při zavedení oboru „Konstrukční inženýrství“ a „Metrologie a řízení jakosti“. Zavedl a vyučuje předmět „Základy optiky“, zavedl a vyučuje praktickou výuku v předmětech „Inženýrská optika“ a „Nastupující vědy a technologie“. Inovoval a vyučuje předmět „Geometrická optika“ pro obor Optometrie na Lékařské fakultě MU. Vedl sedm obhájených diplomových a tří obhájené bakalářské práce. Byl školitelem jednoho a školitelem specialistou jednoho studenta, který získali titul Ph.D. V současnosti je školitelem čtyř studentů doktorského studijního programu.

Od roku 2010 je členem hlavního výboru Spektroskopické společnosti Jana Marka Marci. Je členem redakční rady časopisu *International Journal of Spectroscopy*.

# 1 ÚVOD

*The most significant series of events occurring in the past four decades in the field of analytical atomic spectroscopy have been their invention of the laser and the development of array detectors. These events have led in the past 25 years to the emergence of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), also called laser-induced plasma spectroscopy (LIPS), laser spark spectroscopy (LSS), and laser optical emission spectroscopy (LOES).*

David A. Cremers a Leon J. Radziemski (2006)

Spektroskopie laserem buzeného plazmatu (LIBS) je analytická technika založená na spektroskopické analýze emise mikroplazmatu vytvořeného fokusovaným laserovým pulsem na povrchu vzorku. Při interakci vzorku s vysokoenergetickým laserovým pulsem dochází k souhrnu procesů, které se označují jako laserová ablace [1]. Prudký ohřev vzorku má za následek odpaření a uvolnění materiálu ve formě aerosolu a par. Dochází ke vzniku plazmatického útvaru, který po dobu svého života emituje elektromagnetické záření. Toto záření lze potom využít z analytického hlediska. Svoji poměrnou experimentální jednoduchostí je technika LIBS atraktivní pro celou řadu aplikací.

Výše uvedená citace, převzatá z první knihy věnované LIBS [2] poukazuje na dva významné objevy, které vedly k vytvoření této inovativní analytické techniky. Historie LIBS se začíná psát zanedlouho po zkonstruování prvního laseru v roce 1960. Již v roce 1962 byla publikována práce využívající této techniky atomové emisní spektrometrie s novým typem buzení [3]. Rozvoji ovšem bránila nedostupnost výkonných pulzních laserů a polovodičových detektorových polí s možností časování, a tak se až do začátku osmdesátých let dvacátého století lasery využívaly zejména ke vzorkování materiálu do jiného excitačního zdroje, například ke vznášení pevných vzorků do jiskrového výboje [4] nebo indukčně vázaného plazmatu (ICP). Použitím tohoto postupu, například na analýzu minerálů [4], bylo dosaženo vzorkování pomocí plochy v průměru pouze 50  $\mu\text{m}$  a s poloviční hloubkou. V zásadě je dosažitelné prostorové rozlišení diagnostických metod využívajících laserovou ablaci závislé [2, 5, 6] pouze na průměru a hloubce ablačního kráteru vytvořeného fokusovaným laserovým paprskem. Laserové vzorkování materiálů vedlo ke vzniku v současné době rutinně používaných analytických metod jako laserová ablace ve spojení s optickou emisní spektrometrií nebo hmotnostní spektrometrií indukčně vázaného plazmatu (LA-ICP-OES/MS) [2].

Vývoj instrumentace v diagnostice plazmatu v sedmdesátých letech dvacátého století dal vzniknout moderním detektorům, které umožňují elektronické časování a průměrování signálů z plazmatu [7]. S vývojem detektorů se upřednostňované metody pro obdržení časově rozlišených spekter přesunuly k použití časovaných intenzifikovaných CCD detektorů [1, 2]. Vývoj poměrně kompaktních, vysoce energetických laserových zdrojů na začátku osmdesátých let spolu s dalšími zlepšeními možností detektorů a zmenšením velikosti a snížením ceny LIBS komponentů odstartoval nárůst a modifikace LIBS aplikací. Termín LIBS byl poprvé použit v roce 1981 [8] pro časově integrovaná měření, dříve byla tato technika také označována jako LIPS, LSS nebo LOES [2]. Časově rozlišená měření LIBS byla dříve označována jako TRELIPS [9]. V současné době je termín LIBS užíván pro všechny tyto metody.

Srovnáme-li LIBS a LA-ICP-OES/MS, je patrné, že LIBS aparatura je v zásadě jednodušší a obecně je také její finanční nákladnost jak na pořízení, tak i na provoz nižší [1]. Uvážíme-li možnosti prostorové analýzy, LIBS poskytuje okamžitý signál přímo odkazující na oblast, ve které se realizovala ablace, přičemž mapování s použitím LA-ICP-OES/MS většinou přináší více experimentálních

problémů, protože tato technika zahrnuje transport vzorku, takže signál produkovaný v hmotnostním (nebo optickém) spektrometru bez značné pečlivosti při analýze není přímo vztažený ke specifické oblasti na vzorku.

LIBS má jedinečnou schopnost detekovat lehké prvky, je vhodný pro materiálové určení, hloubkové profilování a povrchové prvkové mapování, a může tudíž fungovat jako technika k řešení mnohých průmyslových a vědeckých problémů, a to i v reálném čase [10]. Na druhou stranu limity detekce LIBS, které se v základní konfiguraci pohybují v řádu  $\text{mg kg}^{-1}$  až desítek  $\text{mg kg}^{-1}$  pro většinu prvků, jsou horší vzhledem k ostatním tradičním analytickým metodám (např. ICP-MS nebo ICP-OES) [11].

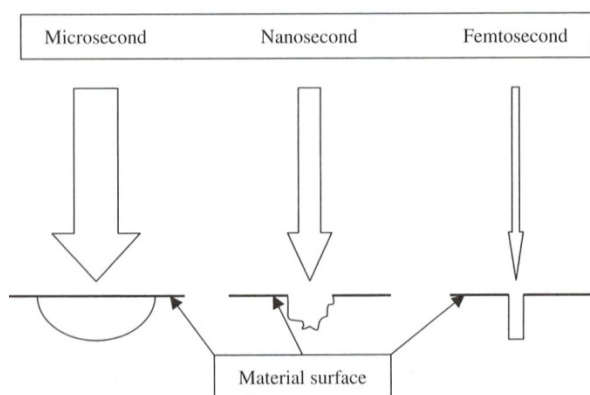
## 2 FYZIKÁLNÍ ZÁKLADY LIBS

Fyzikální základy LIBS jsou detailně diskutovány ve třech monografiích [2, 5, 6]. Zde přebírám z větší části popis z našeho nedávno publikovaného článku [1]. Podobně, jako v případě jiných analytických technik, k vytvoření a udržení plazmatu (Obr. 1) je nutno zajistit určitý přísun energie



Obr. 1 Fotografie konvenčního jiskrového výboje (*electrode spark*), indukčně vázaného plazmatu (ICP) a laserem buzeného plazmatu (*laser plasma*). Měřítka jednotlivých fotografií jsou různá. Převzato z [2].

na zahřátí a následně k vyrovnávání ztrát tepla vyzařováním a vedením. To je v případě plazmatu buzeného laserem zajištěno poměrně vysokou plošnou hustotou výkonu v podobě proudu fotonů. V praxi se užívá krátkých nano- až pikosekundových pulzů, nejkratších až v trvání desítek femtosekund. Tím je vytvořen krátkodobý, avšak vysoký příkon v řádu jednotek až desítek MW na plochu často menší než  $1 \text{ mm}^2$ . Délka pulsu má zásadní vliv i na tvar ablačního kráteru (Obr. 2). Velká



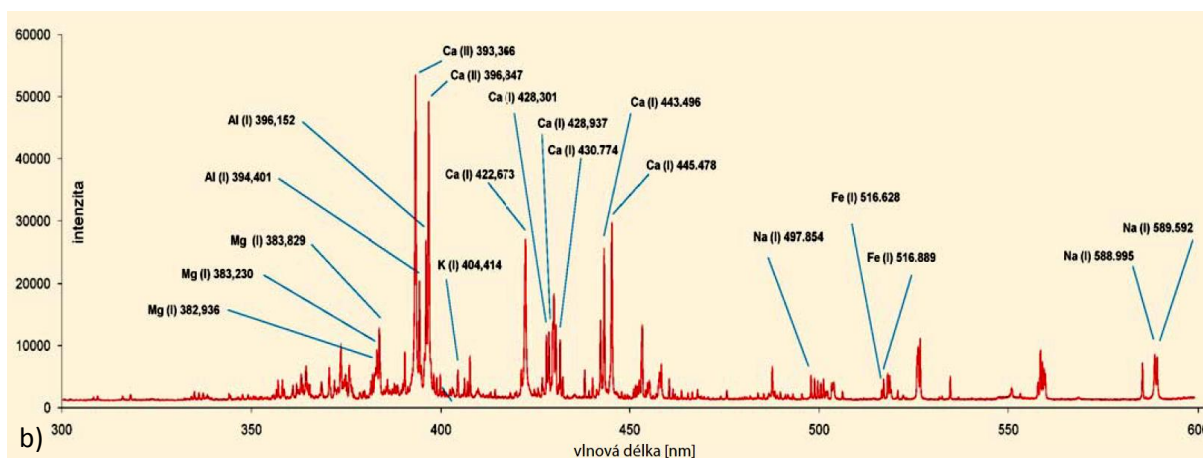
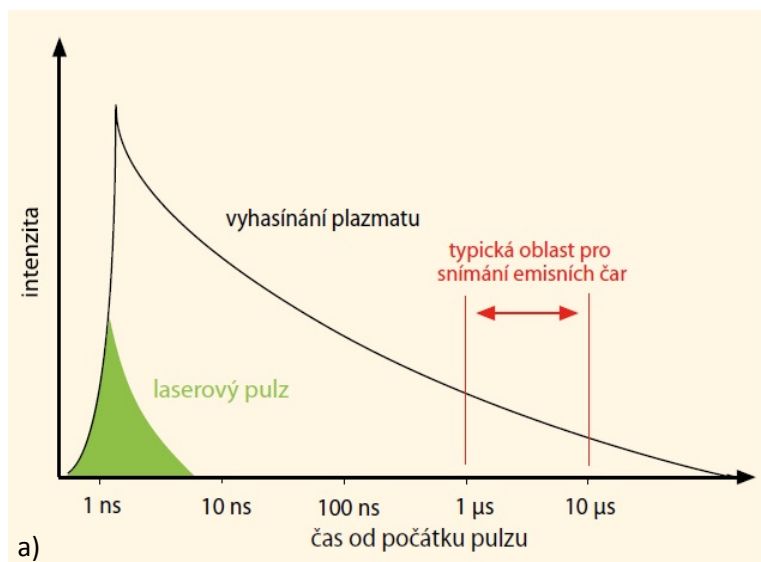
Obr. 2 Schémata působení laserových pulzů různých trvání na pevné vzorky. Mikro- a nanosekundové pulzy působí zahřátí, roztavení a odpaření vzorku. Pulzy kratší než iniciační čas plazmatu způsobí přímé odpařování a mohou být použity například k vytvoření kráterů s přesnými tvary. Převzato z [2].

plošná hustota výkonu (irradiance) je zřejmě zodpovědná za to, že je destruována jakákoliv pevná nebo kapalná látka, vazby mezi atomy jsou roztrhány a v plynu dochází k tzv. optickému průrazu (breakdown). Porovnáme-li energii vazeb molekul většiny látek s energiemi fotonů z laserů emitujících v rozsahu od blízké UV přes viditelnou oblast až do blízké IR oblasti, pak by za normálních podmínek nemohlo k průrazům a fotodestrukci plynů vůbec dojít.

Je tedy zřejmé, že se zde uplatňují multifotonové procesy a lavinová ionizace [2, 5]. V proudu fotonů laseru získávají elektrony energii trojnými srážkami s neutrály a fotony, urychlením elektrickým polem iontu a absorpcí fotonu, tj. inverzní brzdovou absorpcí (*inverse bremsstrahlung*) [12]. Dále dochází k jejich termalizaci vlivem mnohačetných srážek, jejich distribuce energie se posouvá k vyšším hodnotám a mohou tak ionizovat další specie. Nastává lavinová ionizace a její hlavní úlohu podporují i výsledky experimentů s měřením prahové irradiance, při které dojde k průrazu atmosféry. Její hodnota se zvyšuje se zkracující se dobou pulzu [2]. Kromě toho dochází



k multifotonovým excitacím a ionizacím. Ty se uplatňují u všech plynů, které jsou obsaženy ve vzduchu nebo u vzácných plynů, v nichž se běžně LIBS nebo vzorkování laserovou ablací provádí. Jejich ionizační energie jsou řádově desítky eV (cca 12-24,5 eV). Četnost těchto všech jevů narůstá, až dojde k průrazu atmosféry, který se zpravidla definuje jako okamžik, kdy začíná být plazma viditelné. K tomu může dojít ještě v době záření laseru během první nanosekundy. Projevem urychlování nabitých částic, zejména elektronů, je emise brzdného záření, která převažuje v raných stádiích časového vývoje. Stupeň ionizace se zde uvádí menší než 10 %. Přesto ještě v průběhu trvání pulzu

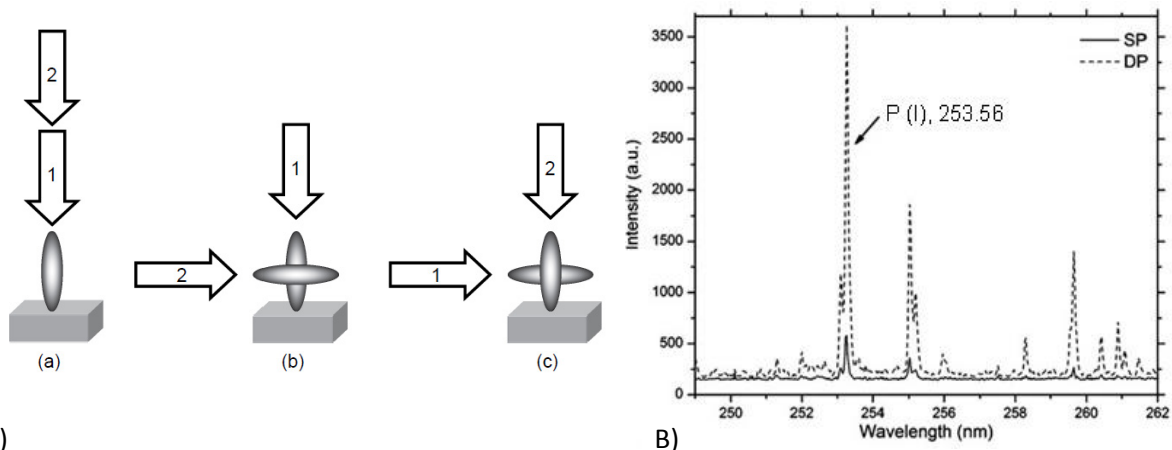


Obr. 3 a) Časový průběh emise laserem buzeného plazmatu. b) Ukázka typického LIBS spektra keramického materiálu (vzorek-cihla). Převzato z [1].

laseru vzroste hustota elektronů a odpovídající plazmová frekvence natolik, že převýší frekvenci záření laseru a plazma se pro něj stane neprůhledným. Laser předává energii jen vrchní vrstvě, která se rozšiřuje směrem k laseru, a vzorek se již ablatuje zprostředkovaně laserovým mikroplazmatem. Rozvoj mikroplazmatu pokračuje ještě několik ns po vyhasnutí laserového pulzu. Proces není ostře ohraničen díky tvaru časového průběhu vyzařování laseru [2]. Plazma se rozpíná proti okolní atmosféře a stlačuje hraniční vrstvu do rázové vlny. Její počáteční rychlost je několik  $\text{km s}^{-1}$  a projevuje se ostrým prasknutím, viditelná část plazmatu dosahuje do několika mm podle energie pulzu. Následuje čarová emise iontů, která je spektroskopicky využitelná řádově  $10^2$  ns po počátku pulzu, kdy již brzdné kontinuum není tak intenzivní (Obr. 3). V časech  $10^0$ - $10^1$   $\mu\text{s}$  se snímají atomové čáry, o několik desítek  $\mu\text{s}$  později se při nižší teplotě objevují i molekulové pásy. Je také ověřeno [2],

že dochází k četným samoabsorpcím při průchodu fotonů vnějšími chladnějšími vrstvami, a proto jsou rezonanční čáry pro analytické účely zpravidla nevhodné.

Instrumentální meze detekce se pohybují na úrovni jednotek  $\text{mg kg}^{-1}$ , jde-li o analýzu na centimetrové vzdálenosti, u dálkové analýzy (metry až stovky metrů), pak podle uspořádání a typu vzorku  $10\text{-}1000 \text{ mg kg}^{-1}$ . Pro blízkou analýzu jsou výsledky plně srovnatelné, nebo i o řád lepší, než jaké poskytují rentgenové metody (el. mikrosonda, X-ray fluorescence) [13]. Použití laserové ablace s ICP pak detekční schopnosti srovnává zhruba na úroveň LIBS, i tak však může nastat případ opačný

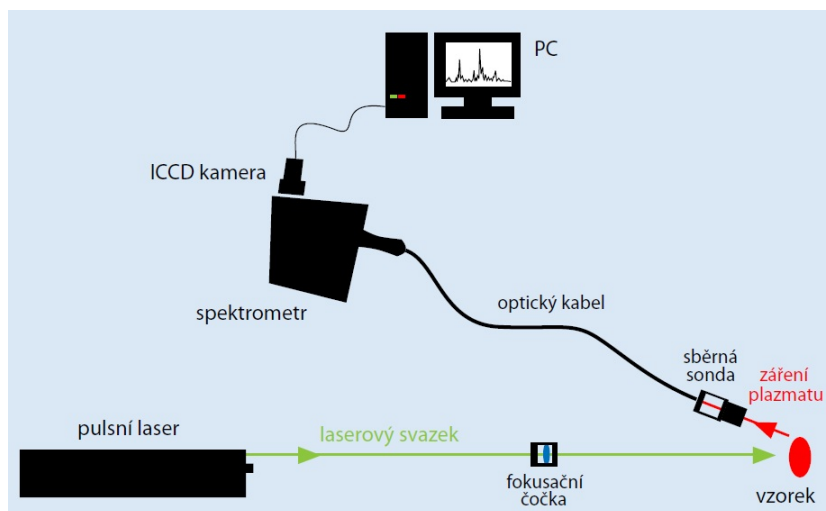


Obr. 4 A) Nejběžnější geometrické uspořádání laserových pulzů při konfiguraci DP LIBS a) kolineární, b) ortogonální re-excitační a c) ortogonální pre-ablační. Převzato z [6]. B) Srovnání LIBS spekter při konfiguraci (jednopulzní) LIBS a DP LIBS spekter získaných optimalizovanou ortogonální re-excitační DP-LIBS konfigurací. Jednopulzní LIBS spektrum bylo získáno bez re-excitačního pulzu. Převzato z [16].

s velmi nízkými limity detekce pro laserovou ablaci ve spojení s hmotnostní spektrometrií indukčně vázaného plazmatu (LA-ICP-MS) [14] a podobně na tom může být i hmotnostní spektrometrie doutnavého výboje (GD-MS) [15]. Obecné srovnání je proto extrémně obtížné a velmi záleží na osnově vzorku, avšak lze říci, že horní limity pro LA-ICP se přibližně prolínají s dolními limity pro LIBS v základní konfiguraci. Nicméně limity detekce pro LIBS mohou být zlepšeny použitím modifikovaných LIBS technik, jako např. dvoupulzní LIBS (DP LIBS) (Obr. 4), nebo zkombinováním – např. se spektroskopií laserem indukované fluorescence (LIBS+LIFS) [5, 11].

### 3 EXPERIMENTÁLNÍ ŘEŠENÍ

Základní instrumentace LIBS (Obr. 5) může být relativně jednoduchá a skládá se z čtyř základních součástí: pulzní laser, fokusační optika, snímací optika (sběrná sonda) a spektrometr vybavený detektorem synchronizovaným s laserovým pulzem [1, 2, 5, 6].



Obr. 5 LIBS instrumentace v uspořádání s optickým vláknem. Převzato z [2].

Jako pulzní lasery se v praxi nejčastěji používají nanosekundové Nd:YAG lasery v různém uspořádání [2, 5], které ve svém základním uspořádání emitují záření o vlnové délce 1064 nm. Využívají se také generátory vyšších harmonických frekvencí pro generování záření o kratší vlnové délce (532 nm, 355 nm, 266 nm a 213 nm). V pulzním uspořádání při řízení Q-switch je délka pulzu 5 – 10 ns a průměr emitovaného paprsku okolo 5 mm (v závislosti na průměru krystalu) [1, 2].

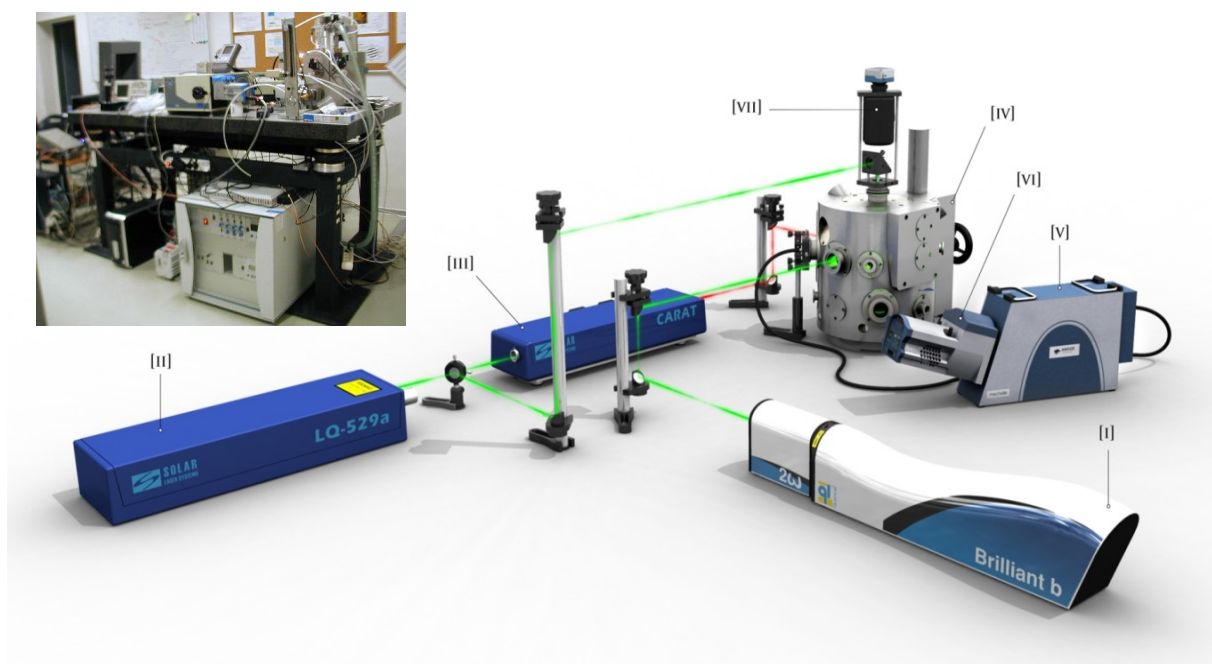
Zaostření laserového paprsku může být v nejjednodušším případě zajištěno pouze jednoduchou čočkou. U sofistikovanějších systémů se používají různé typy objektivů, které umožňují například homogenizaci laserového paprsku či možnost volby průměru ozařované plochy. Dalším speciálním případem je využití optického vlákna pro vedení laserového pulzu ke vzorku. Taková uspořádání bývají používána především v přenosných zařízeních [1].

Úkolem sběrné optiky je co nejefektivněji transport emitovaného záření mikroplazmatu na štěrbinu spektrometru. V nejjednodušším případě může být tento transport zajištěn opět jednoduchou čočkou. Oblíbeným a velice jednoduchým způsobem je použití kombinace zrcadla s otvorem a jednoduché čočky [1]. Dalším velice rozšířeným způsobem je využití vláknové optiky (Obr. 5). Vývoj vláknové optiky v posledních letech umožňuje transport záření s vysokou účinností, a to až do UV oblasti. V některých případech může být stejné vlákno použito jak pro přivedení laserového paprsku na vzorek, tak pro transport emitovaného záření [1, 2, 5, 6].

Pro metody LIBS se používají v zásadě dva typy spektrometrů. Jednak se jedná o monochromátory v uspořádání Czerny Turner a dále pak spektrometry typu Echelle. V minulosti se sice objevilo několik prací využívajících polychromátorů Paschen-Runge osazených fotonásobiči, tato uspořádání se však nyní již prakticky nepoužívají. Dnes se různé typy spektrometrů používají výhradně v kombinaci s polovodičovými detektory, především typu intenzifikovaných CCD detektorů. Důležitým požadavkem na detektor při spektrometrii laserem buzeného plazmatu je možnost rychlého zapnutí/vypnutí, možnost synchronizace s pulzy laseru a dostatečná citlivost [1, 2, 5, 6].

### 3.1 STOLNÍ LIBS SESTAVA

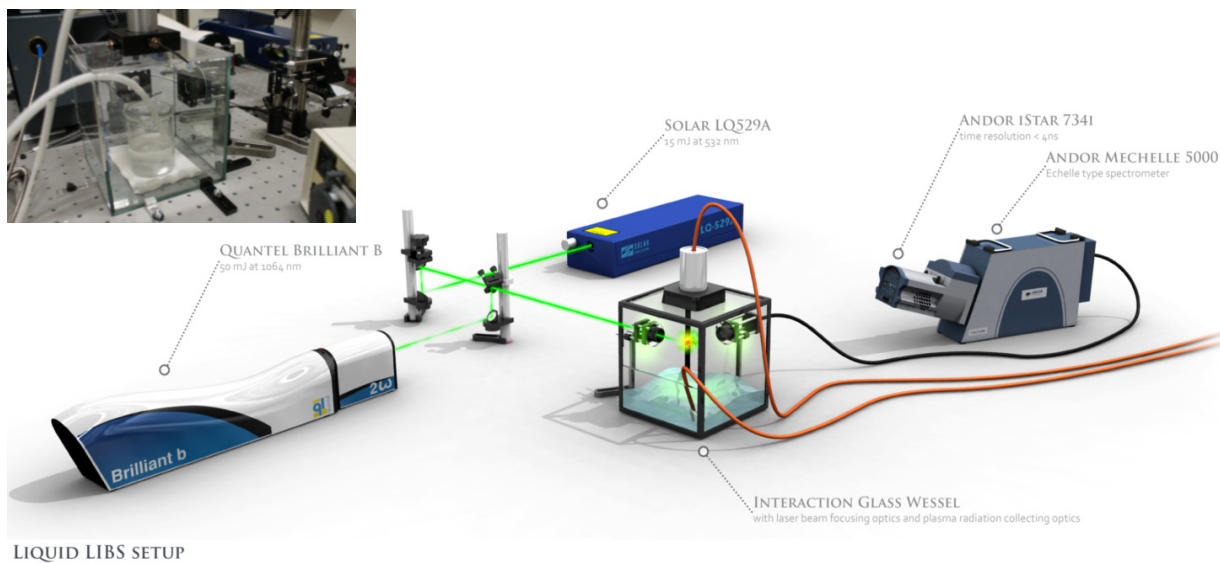
Laboratoř laserové spektroskopie na Ústavu fyzikálního inženýrství (ÚFI) FSI VUT v Brně se aktivně zabývá studiem a experimentálním vývojem metod LIBS od roku 1995. Vzhledem k primárnímu zaměření laboratoře LIBS na základní výzkum jsou aplikace našich výsledků zaměřeny zejména na rozvoj a posílení metodiky měření. Jedná se hlavně o implementaci autofokusačního algoritmu do stolní LIBS sestavy [17], optimalizace fokusační a sběrné optiky a vytváření ovládacího softwaru pro



Obr. 6 Vizualizace a fotografie stolní LIBS sestavy na ÚFI FSI VUT v Brně. [I] LIBS ablační laser (Qauntel, Brilliant B), [II] DP LIBS ablační (nebo excitační) laser (Solar LS, LQ 529A) anebo čerpací laser pro [III] Ti:Sa laser (Solar LS, Carat), [IV] interakční komora vybavená motorizovaným trojosým manipulátorem s krokem 2  $\mu\text{m}$  a s možností rotace (Tescan, a.s.), [V] echelle spektrometr (Andor, Mechelle 5000) vybaven [VI] ICCD kamerou (Andor, IStar 734i), [VII] objektiv s variabilní ohniskovou vzdáleností (zoom objektiv) vybaven CCD kamerou, která s laserovým svazkem sdílí fokusační optiku. Míra zaostření obrazu z kamery tak vypovídá o míře zaostření samotného laserového svazku a umožňuje aplikaci vyvinutého autofokusačního algoritmu. Pulzní generátor (Stanford Research Systém, DG535) sloužící k časovému sladění laserů a kamery (zejména pro případ dvoupulzních technik), a řídicí počítač nejsou na schématu zobrazeny. Převzato z [18].

různé modifikace sestavy LIBS (mapování, vzorek s reliéfním povrchem, různé typy spektrometrů, DP LIBS a LIBS + LIFS, LIBS kapalin atd.). Ve spolupráci s firmou TESCAN, a.s. zde byla vyvinuta pro stolní LIBS sestavu (Obr. 6) první verze LIBS interakční komory inspirovaná komorami elektronových mikroskopů.

Stolní LIBS sestava je vyvíjena jako modulární, může být modifikována a doplněna o modul pro aplikaci DP LIBS techniky (v kolineární konfiguraci) pro studium chemického složení kapalin (Obr. 7).



Obr. 7 Schéma DP LIBS sestavy pro zkoumání chemického složení kapalin a fotografie interakční komory sestavy. Převzato z [19].

Oba systémy se dají ovládat jednotně z vytvořeného aplikačního rozhraní, umožňujícího nastavení energie laserů, časovou synchronizaci a v případě měření pevných vzorků navíc živý náhled a posun vzorku, konfiguraci autofokus algoritmu a definici způsobu měření (počet měření na jednom bodu, celkový počet bodů, jejich rozteč a další ...) [18].

### 3.2 LIBS S DÁLKOVOU DETEKČÍ

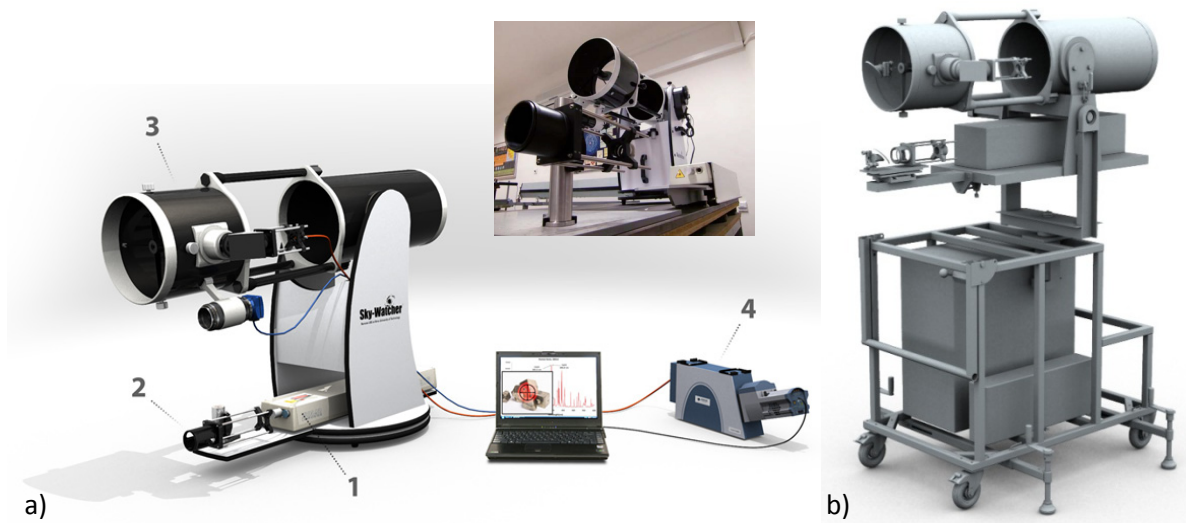
Dálková laserová spektroskopie (remote LIBS) [1, 20] vznikla jako odpověď na potřeby některých současných oborů analyzovat vzorky na nepřístupných nebo nebezpečných místech či detekce nebezpečných látek v terénu (např. výbušniny). Možnost realizace je dána relativně jednoduchým principem laserové spektroskopie a také faktem, že analyzovaný vzorek není potřeba nijak upravovat [1, 2, 5, 6, 12]. Podle způsobu, kterým je vzdálenost mezi vzorkem a aparaturou překonána, lze remote LIBS rozdělit do dvou variant:

- remote LIBS otevřenou optickou cestou (*open path remote LIBS, stand-off LIBS*),
- remote LIBS optickými kabely (*fiber optic remote LIBS*).

Na ÚFI FSI VUT v Brně je vyvíjena remote LIBS sestava (Obr. 7) s otevřenou optickou cestou [21, 22]. Prvotním předpokladem při aplikaci této konfigurace je přímá viditelnost od aparatury ke vzorku. Systém nepoužívá optických kabelů, ale je vybaven fokusační optikou pro zaostření laseru na potřebnou vzdálenost a sběrnou optikou pro sběr záření emitovaného plazmatem [23].

Optickou soustavu pro sběr záření plazmatu tvoří teleskop zpravidla Newtonova typu (případně Maksutovova-Cassegrainova, Schmidtova-Cassegrainova, aj.). Fokusační optika musí být schopna zaostřit laser do dostatečně malé stopy na danou vzdálenost, aby došlo k vybuzení plazmatu, a současně nesmí docházet k ionizacím atmosféry ve vzduchu před vzorkem. Obvykle je použit dalekohled Galileova typu, tedy s rozptylnou a spojnou částí tvořícími dohromady soustavu s variabilní ohniskovou vzdáleností [1, 21].

Pro rozklad světla v aparatuře na Obr. 7 je použit spektrometr Andor Mechelle 5000 (příslušející jinak stolní aparatuře LIBS). Výhodou spektrometru typu echelle je možnost zaznamenat jedním měřením prakticky celé spektrum v rozsahu 200-975 nm. Vstupní štěrbina má pro optimální signál



Obr. 7 a) Vizualizace a fotografie současné podoby experimentálního zařízení remote LIBS, 1) laser (Solar, LQ-916), 2) fokusační optika, 3) sběrná optika v podobě teleskopu Newtonova typu (Sky-Watcher, Synta), 4) spektrometr (Andor, Mechelle 5000) osazený detektorem (Andor, iStar 734i). Převzato z [21]. b) Vizualizace možné podoby remote LIBS sestavy pro mimolaboratorní experimenty.

rozměr  $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$  a z teleskopu je k ní záření přenášeno pomocí optického kabelu o průměru jádra  $500\ \mu\text{m}$  [21].

Záření plazmatu, rozložené spektrometrem, zaznamenává ICCD kamera (Andor, iStar 734i). Kamera je schopná časování s přesností v jednotkách ns, což je pro LIBS analýzu klíčové. Je vybavena vlastním pulzním generátorem s možností externího triggerování. CCD čip je pro minimalizaci šumu chlazen na  $-30\ ^\circ\text{C}$ . Citlivost lze zvýšit aktivací zesilovacího prvku (*image intensifier tube*) [21].



## 4 PŘÍKLADY VYBRANÝCH APLIKACÍ

Díky svým přednostem, mezi které patří zejména relativní nedestruktivnost, minimální nebo žádné nároky na přípravu vzorku, schopnost analyzovat vzorky v jakémkoliv skupenství, schopnost analýzy vodivých i nevodivých vzorků, a to s vysokým plošným rozlišením, možnost hloubkového profilování (s rozlišením až desítek nm), možnost nasazení v mimolaboratorních podmínkách, a to i v prostředích nedostupných a nebezpečných a nebo extraterestiálních [24] se LIBS úspěšně využívá v řadě průmyslových a vědeckých aplikacích [1, 2, 5, 6]. V poslední době bylo publikováno několik přehledových článků s detailním výčtem jednotlivých aplikací [25-27], proto se zde zaměřím, podobně jako v našem nedávno publikovaném článku [1], jenom na stručný přehled vybraných oblastí použití LIBS s odkazy na příslušnou literaturu. Obsáhleji budou diskutovány jenom publikace týkající se aplikací, které mají přímou návaznost na výsledky dosažené v LIBS laboratoři na ÚFI VUT v Brně.

Analýza kovových slitin je jedna z oblastí, kde se dá výhodně využít toho, že LIBS umožňuje rychlou přímou analýzu bez úpravy vzorku [1]. Kvalitativně i kvantitativně byly zkoumány oceli, bronzy, slitiny Al, slitiny Ti atd. Asi nejrozšířenější aplikací z této oblasti je analýza ocelí, přičemž LIBS se dá využít např. na monitorování výrobního procesu při tavně či okamžitou kontrolu finálního složení [28, 29].

Metoda umožňuje i hloubkové profilování vrstevnatých materiálů [30]. V práci [30] jsou shrnuty výsledky LIBS experimentů věnovaných analýze hloubkových profilů pozinkovaných plechů. S využitím Nd:YAG laseru při základní vlnové délce 1064 nm byla sledována závislost emise zinku a železa ve třech různých atmosférách (vzduch, argon, helium). Největšího hloubkového rozlišení bylo dosaženo po optimalizaci experimentálních parametrů - zpoždění, zaostření a energie pulzu v atmosféře helia.

LIBS se dá úspěšně nasadit i na klasifikaci a následné roztřídění kovových slitin nebo analýzu materiálových nehomogenit při kontrole kvality kovových výrobků [31]. Analýza pevných vzorků pomocí LIBS se využívá i v dalších průmyslových odvětvích, např. pro klasifikaci a identifikaci plastů v odpadovém hospodářství [32], analýzu tenkých vrstev v elektrotechnickém průmyslu [33], studium platinových kovů v katalyzátorech v automobilovém průmyslu nebo analýzu silikátů v keramickém průmyslu [34].

V článku [35] byl použit akustický signál jako vnitřní standard při LIBS glazovaných dlaždic. Experiment byl proveden s 1064 a 532 nm zářením Nd:YAG laseru ablací do bodu přes glazuru do střepe pro emisní čáry vybraných matričních prvků: Si(I) 252,418 nm, Si(I) 252,851 nm, Al(I) 257,509 nm, Cr(I) 295,368 nm, Al(I) 309,271 nm a Ti(II) 334,904 nm. Pokles optické emise během ablace byl úspěšně kompenzován normováním na druhou mocninu akustického signálu v intervalu vlnových délek 290-340 nm. Výsledky byly stejné pro obě vlnové délky laseru. Takto naměřené hloubkové profily byly v souladu s referenčním měřením pomocí rentgenové fluorescence.

Možnost analyzovat vzorek přímo na místě jeho výskytu buď použitím mobilní verze LIBS aparatury ve formě malé přenosné jednotky, nebo aparatury LIBS s dálkovou detekcí byla i předpokladem vývoje řady vojenských aplikací, a to zejména v oblasti stopové detekce výbušnin a biologických a chemických zbraní [36]. Příkladem využití LIBS v terénu je monitoring kontaminace pobřežních skalisek následkem ropné havárie [37]. V kriminologii lze pomocí LIBS detekovat chemické stopy nebo klasifikovat úlomky skel [38].

V oblasti detekce plynů a aerosolů bylo demonstrováno použití např. při detekci bioaerosolů (pylů) [39] a kvantitativní měření složení nanoaerosolů [40].

V případě kapalných vzorků se metoda využívá kromě studia složení vodných roztoků např. i pro analýzu vzorků řas [19], studium chemického složení nanočástic v pitné vodě [41] nebo detekci stopových kovů v ropných produktech [42]. Tato technika je vyvíjena i pro farmaceutický průmysl na přímou a rychlou analýzu roztoků léčiv [43]. Z medicínských a biologických aplikací LIBS stojí za zmínku aplikace pro stanovení přítomnosti matričních a stopových prvků v zubech [44], v rohovce a v kůži [45], v močových kamenech [46] a ve vlasech [47].

## 4.1 VYUŽITÍ LIBS PRO STUDIUM ČÁSTÍ ROSTLIN

Rozložení nutričních a toxických prvků v částech rostlin se studuje s ohledem na ochranu životního prostředí, nebo v souvislosti se zemědělstvím a následně potravinářským průmyslem. Samek a kol. [48] využili femtosekundový LIBS, jako alternativní metodu pro zkoumání prostorové distribuce prvků ve vzorcích listů (desikovaná *Zea mays* a nativní *Cornus stolonifera*) a vyzdvihli tím LIBS jako metodu vhodnou k určování způsobů distribuce a skladování Fe iontů v různých rostlinných částech.

Článek [49] pojednává o využití dvou experimentálních technik, rentgenové mikroradiografie a LIBS, pro studium akumulace kovů v různých částech vzorků listů vybraných rostlin. Potenciál LIBS analýzy pro identifikaci rostlin vhodných k fytoremediaci je porovnán s výsledky mikroradiografických měření na plazmovém zdroji HERCULES (ENEA, Řím, Itálie) a Synchrotronu ELETTRA (Terst, Itálie).

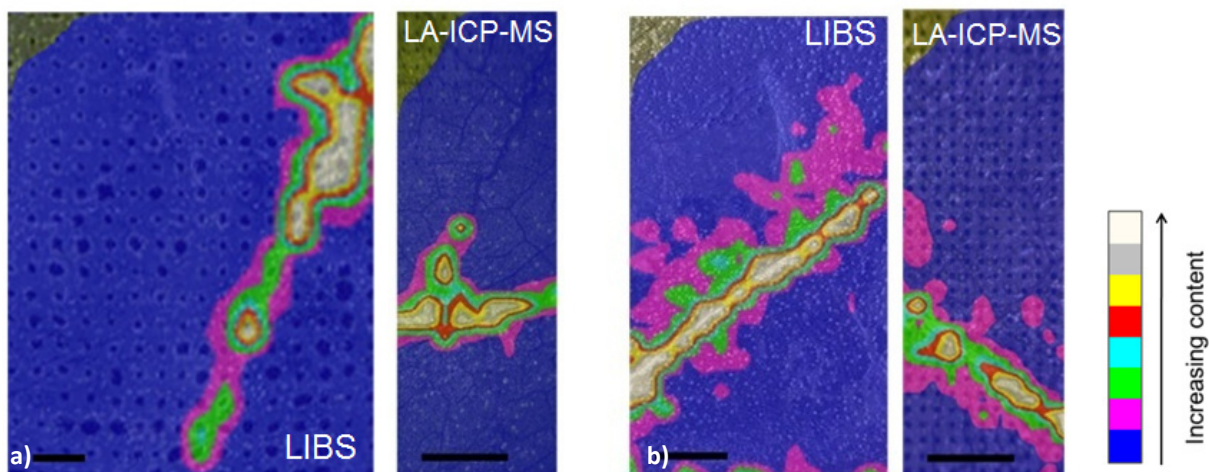
V práci [50] je na analýze listů dopovaných olovem demonstrován vlastní proces LIBS mapování v reálném čase, a to v porovnání s jinými analytickými technikami, které prostorové mapování neumožňují.

V článku [51] je studována reakce rostlin slunečnice na stres způsobený stříbrnými ionty. Rostliny slunečnice byly vystaveny působení stříbrných iontů (o koncentraci 0; 0,1; 0,5 a 1 mM) po dobu 96 hodin. V první řadě byla věnována pozornost základním fyziologickým parametrům. Byl zjištěn snížený růst dopovaných rostlin, změna barvy a zmenšení kořenového systému. S použitím autofluorescence anatomických struktur byly možno určit změny na výhoncích a kořenech. LIBS byl použit pro určení prostorové distribuce stříbrných iontů v tkáních. Bylo zjištěno, že se stříbro akumuluje v tkáních blízko kořenů.

LIBS a LA-ICP-MS byly použity [52] pro mapování distribuce stříbra a mědi v listech slunečnice (*Helianthus Annuus L.*), která byla pěstována za řízených podmínek v prostředí obsahujícím výše uvedené kontaminanty. Pro detekci Ag byla použita emisní atomová čára 328,07 nm, pro měď pak atomová čára 324,75 nm. Experimentální podmínky pro LIBS (energie laseru, zpoždění a doba detekce) byly optimalizovány tak, aby byla minimalizována možnost samoabsorpce. V případě LA-ICP-MS byly detekovány isotopy  $^{107}\text{Ag}$  a  $^{63}\text{Cu}$ . Byly srovnány možnosti těchto dvou analytických technik pro mapování vybraných stopových prvků s vysokým prostorovým rozlišením.

V práci [53] jsme použili metody LIBS a LA-ICP-MS pro mapování akumulace olova, hořčíku a mědi s plošným rozlišením 200  $\mu\text{m}$  na ploše 10 x 1  $\text{cm}^2$  v listech slunečnice. Výsledky obdržené těmito metodami byly dále porovnávány s výsledky obdrženými AAS a TLC. Je názorně ukázáno, že analytické techniky s využitím laseru mohou nahradit nebo doplnit tyto techniky hlavně v případech rychlého multiprvkového mapování na velkých plochách listů.





Obr. 8 Srovnání map rozložení olova z analyzovaných oblastí a) nativního a b) desikovaného vzorku listu *Capsicum annuum* L. vystaveného dvoudennímu působení 10 mM roztoku  $Pb(NO_3)_2$  metodami LIBS a LA-ICP-MS. Abláčnické krátery technik LIBS a LA-ICP-MS jsou rozmístěny ve vzdálenostech 500  $\mu m$  a 200  $\mu m$ , resp. Průměr ablačnických kráterů se pohybuje kolem 200  $\mu m$  pro LIBS; v případě LA-ICP-MS okolo 100  $\mu m$ . Velikost měřítka je 1mm. Převzato z [54].

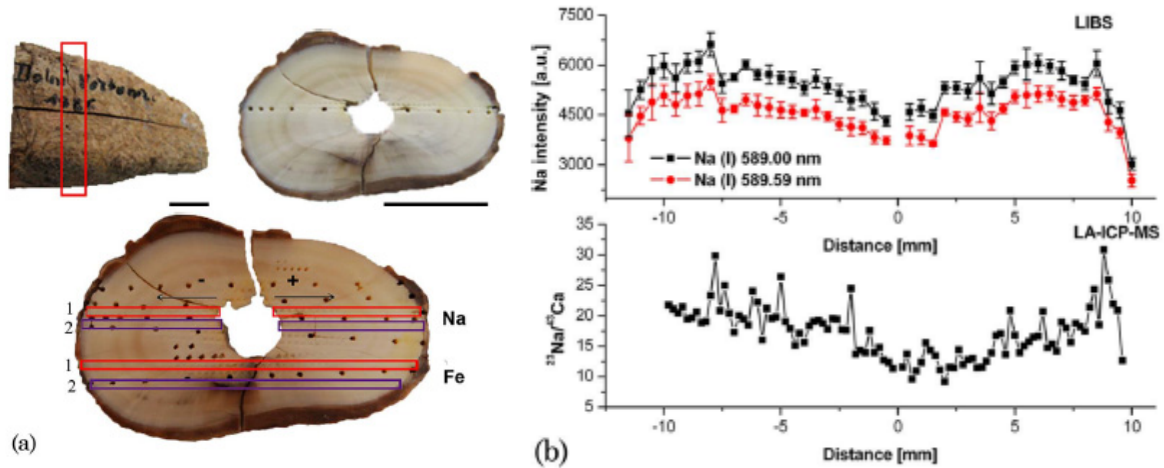
V článku [54] bylo provedeno LIBS mapování rozložení prvků s použitím spektrálních čar draslíku (404,41 nm a 404,72 nm), manganu (403,07 nm a 403,31 nm) a olova (405,78 nm), které byly měřeny na nativních a desikovaných vzorcích. Bylo ukázáno, že pro zkoumání příjmu nutrientů a rozložení toxických prvků v rostlinných pletivech mohou být použity jak nativní, tak desikované vzorky - při desikaci nedochází k ovlivnění procesu distribuce prvků v rostlině. Výsledky LIBS analýzy byly srovnány s výsledky LA-ICP-MS (Obr. 8).

## 4.2 UPLATNĚNÍ LIBS V ARCHEOLOGII

Poměrně širokou oblastí použití LIBS představuje analýza archeologických materiálů a historických předmětů, kde se využívá i možnost mobilní analýzy. Zajímavou aplikací je např. studium archeologických předmětů pod mořskou hladinou [55] nebo charakteristika barviv textů v historických dokumentech [56]. LIBS lze použít i pro monitoring při restaurování a čištění uměleckých předmětů, jako jsou sochy nebo skleněné předměty [57].

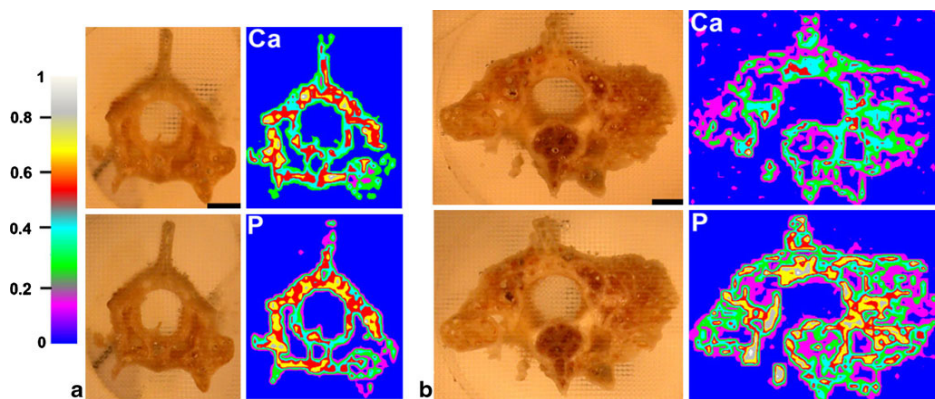
Práce [58] popisuje vývoj aparatury pro LIBS s dálkovou detekcí, s mimoosovou Newtonovskou sběrnou, Galileovskou fokusační optikou a laserovým paprskem vlnové délky 532 nm. Aparatura byla testována na řezu kosti na vzdálenost 6 m, jako simulace použití v terénu, např. při archeologických vykopávkách. Ukázalo se, že zařízení je dostatečně citlivé na matriční (P, Mg) i stopové prvky (Na, Zn, Sr). Naměřená množství Mg, Zn a Sr odpovídají hodnotám zjištěným srovnávacím měřením LA-ICP-MS v rámci asi 20% nejistoty při jednobodové kalibraci na kostní standard. LA-ICP-MS vykazuje spíše rovnoměrné radiální rozložení prvků, zatímco výsledky LIBS silně závisejí na porozitě vzorku. Výsledně lze říci, že uvedené zařízení LIBS s poměrně velkým (průměr 350 mm) sběrným zrcadlem je vhodné pro semikvantitativní analýzu na úrovni jednotek  $mg\ kg^{-1}$ .

V článku [59] byly pro analýzu distribuce prvků obsažených ve fosilním vzorku medvědího zubního dentinu (*Ursus arctos*) použity metody LIBS a LA-ICP-MS. Prvkové mapování na 3 mm tenkém řezu medvědího špičáku bylo provedeno na ploše 26 x 15 mm<sup>2</sup>. Kromě distribuce matričních prvků (Ca, P) bylo sledováno rozložení Na, Mg a Fe (Obr. 9). Hloubka vzniklých ablačních kráterů byla



Obr. 9 a) Fotografie a umístění 1 LIBS a 2 LA-ICP-MS liniových skenů přes řez fosilního medvědího špičáku. b) Distribuce Na a poměru Na/Ca přes řez fosilního medvědího špičáku. Velikost měřítka je 1 cm. Převzato z [59].

měřena pomocí optického profilometru. Bylo ukázáno, že obě metody LIBS a LA-ICP-MS jsou vhodné pro rychlou a prostorově rozlišenou analýzu vzorku prehistorického zubu. Navíc byla vypočtena tvrdost vzorku z LIBS spekter pomocí poměru intenzit iontové a atomové čáry hořčíku. Pro ověření byla tvrdost měřena pomocí testu podle Vickerse.



Obr. 10 Rozdělení matričních prvků Ca a P ve studovaných řezech a) zdravého a b) patologického hadího obratle. Velikost měřítka je 1 mm. Převzato z [16].

Metoda DP LIBS byla optimalizována i pro prvkové mapování (Obr. 10) fosilních a recentních vzorků hadích obratlů [16]. Pro zjištění celkového obsahu vybraných prvků byla provedena roztoková analýza pomocí ICP-MS. Mikrostruktura vzorku byla zkoumána pomocí rentgenové mikrotomografie. Prvkové mapování patologické kostní tkáně provedené metodou DP LIBS bylo použito pro sledování fází onemocnění podobného *osteitis deformans*.

## 5 ZÁVĚR

Spektroskopie laserem buzeného plazmatu (LIBS) bude i v blízké budoucnosti s největší pravděpodobností dynamicky se vyvíjející analytickou technikou, která se uplatní v širokém spektru vědeckých a průmyslových aplikací. Tento fakt je determinován jednak jeho relativní experimentální jednoduchostí i možností adaptace a vývoje zcela unikátních experimentálních uspořádání.

Neustálý vývoj laserové techniky, předpokládaný pokles ceny a zvýšení výkonu diodových nebo diodami čerpaných pevnolátkových laserů a zrychlení a zlevnění ICCD detektorů, tj. základních stavebních prvků LIBS aparatury tvoří dobrý předpoklad na rozšíření této metody. Navzdory tomu hlavními překážkami zůstávají omezená nabídka komerčních LIBS zařízení, rozmanitost v uspořádání experimentálních aparatur, která ztěžuje uskutečnění srovnávacích měření, a někdy i přehnaná očekávání vědeckých nebo průmyslových partnerů. LIBS navzdory svým neoddiskutovatelným přednostem není a z principu nemůže být univerzální analytickou technikou. Podobně, jako většina metod využívajících laserovou ablací ke vzorkování, i LIBS trpí problémem matričního efektu. Pro řadu vzorků jsou kvantitativní LIBS měření prakticky nerealizovatelné anebo experimentálně tak obtížné, že metoda ztratí jednu ze svých největších předností pro rutinní měření - jednoduchost. Na druhou stranu pro vybrané vzorky a pro vývoj samotné metodologie se spojení LIBS s ostatními analytickými technikami (např. ICP-OES) ukazuje jako velmi perspektivní.

Vývoj metody LIBS a jejích aplikací tak zcela jednoznačně nelze považovat za uzavřený. Vědecko-výzkumné aktivity LIBS laboratoře na Ústavu fyzikálního inženýrství FSI VUT v Brně jsou převážně orientovány na oblast experimentálního vývoje jak stolní, tak i remote LIBS aparatury, spojení LIBS s ostatními analytickými technikami a řešení vědeckých a průmyslových problémů definovaných našimi partnery. Perspektivu dalšího úspěšného řešení této problematiky vytváří jak dlouhodobá spolupráce s Ústavem chemie PŘF, MU a Ústavem chemie a biochemie, MENDELU; zapojení se do projektu CEITEC a mezinárodní spolupráce s univerzitními a vědeckými týmy (Synchrotron Elettra, Itálie; Oak Ridge National Laboratory, USA; Shenyang Institute of Automation, Čína) i partnery z průmyslových podniků (TESCAN, a.s.; I.K.V. s.r.o.). Dalším nezbytním předpokladem je i silný, dlouhodobě a systematicky budovaný vlastní vědecký tým, do kterého jsou zapojováni studenti doktorského, magisterského i bakalářského studia. Nejedná se přitom jenom o studenty ÚFI FSI VUT v Brně, ale i studenty partnerských univerzit. Tohoto skloubení vědecko-výzkumné a pedagogické činnosti bylo dosaženo umožněním studentům řešit aktuální problémy LIBS a souvisejících experimentálních technik v rámci jejich bakalářských a diplomových prací, případně prostřednictvím navazujícího doktorského studia.

## LITERATURA

- [1] NOVOTNÝ, K. -KAISER, J. -HRDLIČKA, A. -MALINA, R. -VÉMOLA, T. -PROCHAZKA, D. -NOVOTNÝ, J. -KANICKÝ, V. Spektroskopie laserem buzeného plazmatu (LIBS). *Československý časopis pro fyziku*, 60, 2010, s. 280-285.
- [2] CREMERS, D.A. -RADZIEMSKI, L.J. *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, Chichester, Wiley & Sons, 2006.
- [3] BRECH, F. -CROSS L. Optical Microemission Stimulated by a Ruby MASER. *Applied Spectroscopy*, 16, 1972, s. 59.
- [4] SNETSING, K.G. -KEIL, K. Microspectrochemical analysis of minerals with the laser microprobe. *American Mineralogy*, 52, 1967, s. 1842-1854.
- [5] MIZIOLEK, A. -PALLESCHI, V. -SCHECHTER, I. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Fundamentals and Applications*. Cambridge University Press, Cambridge 2006.
- [6] SINGH, J.P. -THAKUR, S.N. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, Elsevier Science, Amsterdam, 2007.
- [7] SCHROEDER, W.W. -Van NIEKERK, J.J. -DICKS, L. -STRASHEIM, A. -PIEPEN H. A new electronic time resolution system for direct reading spectrometers and some applications in the diagnosis of spark and laser radiations. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 26, 1971, s. 331-336.
- [8] LOREE, T.R. -RADZIEMSKI, L.J. Laser-induced breakdown spectroscopy: Time-integrated applications. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 1, 1981, s. 271-279.
- [9] RADZIEMSKI, L.J. -LOREE, T.R. Laser-induced breakdown spectroscopy: Time-resolved spectrochemical applications. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 1, 1981, s. 281-293.
- [10] BUCKLEY, S.G. -LITHGOW, G.A. -STIPE, C.B. *LIBS in Industry: Sparks Fly*, Tucson, AZ, USA, Optical Society of America: OSA Technical Digest (CD), 2010, paper AMC1.
- [11] De GIACOMO, A. -DELL'AGLIO, M. -BRUNO, D. -GAUDIUSO, R. -De PASCALE, O. Experimental and theoretical comparison of single-pulse and double-pulse laser induced breakdown spectroscopy on metallic samples. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 63, 2008, s. 805-816.
- [12] KAWATA, S. -MARUYAMA, T. -WATANABE, H. -TAKAHASHI, I. Inverse-bremsstrahlung electron acceleration. *Physical Review Letter*, 66, 1991, 2072-2075.
- [13] GHOLAP, D.S. -IZMER, A. -De SAMBER, B. -Van ELTEREN, J.T. -ŠELIH, V.S. -EVENS, R. -De SCHAMPHELAERE, K. -JANSSEN, C. -BALCAEN, L. -LINDEMANN, I. -VINCZE, L. -VANHAECKE, F. Comparison of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry and micro-X-ray fluorescence spectrometry for elemental imaging in *Daphnia magna*. *Analytica Chimica Acta*, 664, 2010, s. 19-26.
- [14] GIUSSANI, B. -MONTICELLI, D. -RAMPAZZI, L. Role of laser ablation–inductively coupled plasma–mass spectrometry in cultural heritage research: A review. *Analytica Chimica Acta*, 635, 2009, s. 6-21.
- [15] PISONERO, J. -COSTA, J.M. -PERIERO, R. -BORDEL, N. -SANZ-MEDEL, A. Radiofrequency glow-discharge devices for direct solid analysis. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 379, 2004, s. 17-29.
- [16] GALIOVÁ, M. -KAISER, J. -NOVOTNÝ, K. -IVANOV, M. -FIŠÁKOVÁ-NÝVLTOVÁ, M. -MANCINI, L. -TROMBA, G. -VACULOVIČ, T. -LIŠKA, M. -KANICKÝ, V. Investigation of the osteitisdeformans

phases in snake vertebrae by double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 398, 2010, s. 1095-1107.

- [17] NOVOTNÝ, J. -MALINA, R. -KAISER, J. -LIŠKA, M. -GALIOVÁ, M. -NOVOTNÝ, K. Implementation of an autofocus algorithm based on searching the best in-focus image into a table-top laser-induced breakdown spectroscopy setup. *Optical Engineering*, 48, 2009, 103604.
- [18] MALINA, R. -KAISER, J. -NOVOTNÝ, J. -PROCHAZKA, D. -LIŠKA, M. -NOVOTNÝ, K. -GALIOVÁ, M. -HRDLIČKA, A. *Vývoj laboratorní aparatury pro 2D mapování chemického složení s vysokým plošným rozlišením pomocí laserové spektroskopie - LIBS*. Sborník 14. Česko-Slovenské Spektroskopické Konference. 2010, s. Po27 (1 s.), ISBN 978-80-7395-282-2.
- [19] POŘÍZKA, P. PROCHAZKA, D. MALINA, R. NOVOTNÝ, J. PETRILAK, M. SAMEK, O. KRAJCAROVÁ, L. NOVOTNÝ, K. KAISER, J. Measurements of Metals in Algae Solutions Using Single Pulse and Double Pulse Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. in 6th Euro-Mediterranean Symposium of Laser Induced Breakdown Spectroscopy (EMSLIBS 2011), 11-15 September 2011, Izmir, Turkey.
- [20] LASERNA, J.J. LÓPEZ-MORENO, C. PALANCO, S. Design, construction and assessment of a field-deployable laser-induced breakdown spectrometer for remote elemental sensing. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 61, 2006, s 88-95.
- [21] NOVOTNÝ, J. *Dálkově řízená laserová spektroskopie (rLIBS)*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2011, 33 s., vedoucí práce doc. Ing. Jozef Kaiser, Ph.D., pojednání k státní doktorské zkoušce v oboru Fyzikální inženýrství.
- [22] NOVOTNÝ, J. -KAISER, J. -MALINA, R. -LIŠKA, M. -GALIOVÁ, M. Vývoj mobilní aparatury pro dálkovou laserovou spektroskopii: laboratorní sestava. *Jemná mechanika a optika*, 2009, 54, s. 200-203.
- [23] SALLÉ, B. -MAUCHIEN, P. -MAURICE, S. Laser-induced breakdown spectroscopy in open-path configuration for the analysis of distant objects. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 62, 2007, s. 739-768.
- [24] ESCUDERO-SANZ, I. -AHLERS, B. -COURRÉGES-LACOSTE G.B. Optical design of a combined Raman-laser-induced-breakdown-spectroscopy instrument for the European Space Agency ExoMars Mission. *Optical Engineering*, 47, 2008, 033001.
- [25] PASQUINI, C. -CORTEZ, J. -SILVA, L.M.C., -GONZAGA, F.B. Laser Induced Breakdown Spectroscopy. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 18, 2007, s. 463-512.
- [26] CREMERS, D.A. -CHINNI, R.C. Laser-induced spectroscopy – capabilities and limitations. *Applied Spectroscopy Reviews*, 44, 2009, s. 457-506.
- [27] FORTES, F.J. -LASERNA, J.J. The development of fieldable laser-induced breakdown spectrometer: No limits on the horizon. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 65, 2010, 975-990.
- [28] LOPEZ-MORENO, C. -AMPONSAH-MANAGER, K. -SMITH, B.W. -GORNUSHKIN, N. -OMENETTO, N. -PALANCO, S. -LASERNA, J.J. -WINEFORDNER, J.D. Quantitative analysis of low-alloy steel by microchip laser induced breakdown spectroscopy. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 20, 2005, 552-556.
- [29] NOLL, R. -MÖNCH, I. -KLEIN, O. -LAMOTT, A. Concept and operating performance of inspection machines for industrial use based on laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 60, 2005, 1070-1075.
- [30] NOVOTNÝ, K. -VACULOVIČ, T. -GALIOVÁ, M. -OTRUBA, V. -KANICKÝ, V. -KAISER, J. -LIŠKA, M. -SAMEK, O. -MALINA, R. -PÁLENÍKOVÁ, K. The use of zinc and iron emission lines in the depth profile analysis of zinc-coated steel. *Applied Surface Science*, 253, 2007, s. 3834-3842.

- [31] LOEBE, K. -UHL, A. -LUCHT, H. Microanalysis of Tool Steel and Glass with Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Applied Optics*, 42, 2003, s. 6166-6173.
- [32] SIDDIQUI, M.N. -GONDAL, M.A. -REDHWI, H.H. Identification of different type of polymers in plastics waste. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 43, 2008, s. 1303-1310.
- [33] NISHI, T. -SAKKA, T. -OGUCHI, H. -FUKAMI, K. -OGATA, Y.H. In Situ Electrode Surface Analysis by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Journal of the Electrochemical Society*, 155, 2008, F237.
- [34] ČTVRTNÍČKOVÁ, T. -CABALÍN, L.M. -LASERNA, J.J. -KANICKÝ, V. Comparison of double-pulse and single-pulse laser-induced breakdown spectroscopy techniques in the analysis of powdered samples of silicate raw materials for the brick-and-tile industry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 63, 2008, 42-50.
- [35] HRDLIČKA, A. -ZAORÁLKOVÁ, L. -GALIOVÁ, M. -ČTVRTNÍČKOVÁ, T. -KANICKÝ, V. -OTRUBA, V. -NOVOTNÝ, K. -KRÁSENSKÝ, P. -KAISER, J. -MALINA, R. -PÁLENÍKOVÁ, K. Correlation of acoustic and optical emission signals produced at 1064 and 532 nm laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) of glazed wall tiles. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 64, 2009, s. 74-78.
- [36] GOTTFRIED, J.L. -De LUCIA, F.C. -MUNSON, C.A. -MIZIOLEK, A.W. Strategies for residue explosives detection using laser-induced breakdown spectroscopy. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 23, 2008, s. 205-216.
- [37] MATEO, M.P. -NICOLAS, G. -PIÑON, V. -ALVAREZ, J.C. -RAMIL, A. -YAÑEZ, A. Laser cleaning of Prestige tanker oil spill on coastal rocks controlled by spectrochemical analysis. *Analytica Chimica Acta*, 524, 2004, s. 27-32.
- [38] BARNETT, C. -CAHOON, E. -ALMIRALL, J.E. Wavelength dependence on the elemental analysis of glass by Laser Induced Breakdown Spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 63, 2008, s. 1016-1023.
- [39] BOYAIN-GOITIA, A.R. -BEDDOWS, D.C.S. -GRIFFITHS, B.C. -TELLE, H.H. Single-Pollen Analysis by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy and Raman Microscopy. *Applied Optics*, 42, 2003, s. 6119-6132.
- [40] MUKHERJEE, D. -RAI, A. -ZACHARIAH, M.R. Quantitative laser-induced breakdown spectroscopy for aerosols via internal calibration: Application to the oxidative coating of aluminum nanoparticles. *Journal of Aerosol Science*, 37, 2006, 677-695.
- [41] KAEGI, R. -ULRICH, A. -SINNET, B. -VONBANK, R. -WICHSER, A. -ZULEEG, S. -SIMMIER, H. -BRUNNER, H. -VONMONT, M. -BOLLER, B.M. Synthetic TiO<sub>2</sub> nanoparticle emission from exterior facades into the aquatic environment. *Environmental Pollution*, 156, 2008, 233-239.
- [42] GONDAL, M.A. -HUSSAIN, T. -YAMANI, Z.H. Optimization of the LIBS Parameters for Detection of Trace Metals in Petroleum Products. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 30, 2008, 441-451.
- [43] St-ONGE, L. -KWONG, E. -SABSABI, M. -VADAS, E.B. Rapid analysis of liquid formulations containing sodium chloride using laser-induced breakdown spectroscopy. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 36, 2004, s. 277-284.
- [44] SAMEK, O. -BEDDOWS, D.C.S. -TELLE, H.H. -MORRIS, G.W. -LIŠKA, M. -KAISER, J. Quantitative analysis of trace metal accumulation in teeth using laser-induced breakdown spectroscopy. *Applied Physics A-Materials Science & Processing*, 69, 1999, s. S179-S182.
- [45] SUN, Q. -TRAN, M. -SMITH, B.W. -WINEFORDNER, J.D. Zinc analysis in human skin by laser induced-breakdown spectroscopy. *Talanta*, 52, 2000, s. 293-300.

- [46] FANG, X. -AHMAD, S.R. -MAYO, M. -IQBAL, S. Elemental analysis of urinary calculi by laser induced plasma spectroscopy. *Lasers in Medical Science*, 20, 2005, s. 132-137.
- [47] CORSI, M. -CRISTOFORRETTI, G. -HIDALGO, M. -LEGNAIOLI, S. -PALLESCHI, V. -SALVETTI, A. -TOGNONI, E. -VALLEBONA, Ch. Application of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Technique to Hair Tissue Mineral Analysis. *Applied Optics*, 42, 2003, s. 6133-6137.
- [48] SAMEK, O. -LAMBERT, J. -HERGENRÖDER, R. -LIŠKA, M. -KAISER, J. -NOVOTNÝ, K. -KUKHLEVSKY, S. Femtosecond laser spectrochemical analysis of plant samples. *Laser Physics Letters*, 3, 2006, s. 21-25.
- [49] KAISER, J. -SAMEK, O. -REALE, L. -LIŠKA, M. -MALINA, R. -RITUCCI, A. -POMA, A. -TUCCI, A. -FLORA, F. -LAI, A. -MANCINI, L. -TROMBA, G. -ZANINI, F. -FAENOV, A. -PIKUZ, T. -CINQUE, G. Monitoring of the heavy-metal hyperaccumulation in vegetal tissues by X-ray radiography and by femto-second laser induced breakdown spectroscopy. *Microscopy Research and Technique*, 70, 2007, s. 147-153.
- [50] GALIOVÁ, M. -KAISER, J. -NOVOTNÝ, K. -SAMEK, O. -REALE, L. -MALINA, R. -PÁLENÍKOVÁ, K. -LIŠKA, M. -ČUDEK, V. -KANICKÝ, V. -OTRUBA, V. -POMA, A. -TUCCI, A. Utilization of laser induced breakdown spectroscopy for investigation of the metal accumulation in vegetal tissues. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 62, 2007, s. 1597-1605.
- [51] KŘIŽKOVÁ, S. -RYANT, P. -KRYŠTOFOVÁ, O. -ADAM, V. -GALIOVÁ, M. -BEKLOVÁ, M. -BABULA, P. -KAISER, J. -NOVOTNÝ, K. -NOVOTNÝ, J. -LIŠKA, M. -MALINA, R. -ZEHNÁLEK, J. -HUBÁLEK, J. -HAVEL, L. -KIZEK, R. Multi-instrumental analysis of tissues of sunflower plants treated with silver(I) ions - Plants as bioindicators of environmental pollution. *Sensors*, 8, 2008, s. 445-463.
- [52] GALIOVÁ, M. -KAISER, J. -NOVOTNÝ, K. -NOVOTNÝ, J. -VACULOVÍČ, T. -LIŠKA, M. -MALINA, R. -STEJSKAL, K. -ADAM, V. -KIZEK, R. Investigation of heavy-metal accumulation in selected plant samples using laser induced breakdown spectroscopy and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Applied Physics A-Materials Science & Processing*, 93, 2008, s. 917-922.
- [53] KAISER, J. -GALIOVÁ, M. -NOVOTNÝ, K. -ČERVENKA, R. -REALE, L. -NOVOTNÝ, J. -LIŠKA, M. -SAMEK, O. -KANICKÝ, V. -HRDLIČKA, A. -STEJSKAL, K. -ADAM, V. -KIZEK, R. Mapping of lead, magnesium and copper accumulation in plant tissues by laser-induced breakdown spectroscopy and laser-ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 64, 2009, s. 67-73.
- [54] GALIOVÁ, M. -KAISER, J. -NOVOTNÝ, K. -HARTL, M. -KIZEK, R. -BABULA, P. Utilization of laser-assisted analytical methods for monitoring of lead and nutrition elements distribution in fresh and dried *Capsicum annum l.* leaves. *Microscopy Research and Technique*, 74, 2011, s. 845-852.
- [55] LAZIC, V. -COLAO, F. -FANTONI, R. -SPIZZICCHINO, V. Recognition of archeological materials underwater by laser induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 60, 2005, s. 1014-1024.
- [56] BICCHIERI, M. -NARDONE, M. -RUSSO, P.A. -SODO, A. -CORSI, M. -CRISTOFORRETTI, G. -PALLESCHI, V. -SALVETTI, A. -TOGNONI, E. Characterization of azurite and lazurite based pigments by laser induced breakdown spectroscopy and micro-Raman spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 56, 2001, s. 915-922.
- [57] KLEIN, S. -STRADOUDAKI, T. -ZAFIROPULOS, V. -HILDENHAGEN, J. -DICKMANN, K. -LEHMKUHL, Th. Laser-induced breakdown spectroscopy for on-line control of laser cleaning of sandstone and stained glass. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 69, 1999, 441-444.

- [58]HRDLIČKA, A. -PROKEŠ, L. -STANKOVÁ, A. -NOVOTNÝ, K. -VÍTEŠNÍKOVÁ, A. -KANICKÝ, V. -OTRUBA, V. -KAISER, J. -NOVOTNÝ, J. -MALINA, R. -PÁLENÍKOVÁ, K. Development of a remote laser-induced breakdown spectroscopy system for investigation of calcified tissue samples. Applied Optics 49, 2010, C16-C20.
- [59]GALIOVÁ, M. -KAISER, J. -FORTES, F.J. -NOVOTNÝ, K. -MALINA, R. -PROKEŠ, L. -HRDLIČKA, A. -VACULOVIČ, T. -FIŠÁKOVÁ, M.N. -SVOBODA, J. -KANICKÝ, V. -LASERNA, J.J. Multielemental analysis of prehistoric animal teeth by laser-induced breakdown spectroscopy and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. Applied Optics 49, 2010, s. C191-C199.



## ABSTRACT

Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) is a spectrochemical method capable to determine elemental composition of the sample using radiation of laser-created plasma. LIBS advantageous properties such as relative nondestructiveness, minimal or even no requirements for the sample preparation, ability to analyze samples found in any state of matter, capability of analysis of both conductive and non-conductive samples with high spatial resolution, possibility of depth profiling (with resolution of up to tens of nanometers), availability of LIBS detection in non-laboratory conditions, thus in dangerous, inaccessible or even extraterrestrial sites make this technique successfully used in a wide range of industrial and scientific applications.

The key preconditions for the spread of LIBS are the ongoing development of the laser technology, expected reduction of price and increasing the power of the diode lasers and diode pumped solid state lasers, speed-up and down pricing the ICCD detectors that altogether create the basic building blocks of the LIBS setup. Despite that, the main setbacks still remain - limited offer and variability of commercial LIBS setups that complicate realization of the reference measurements. Furthermore, excessive expectations from the scientific or industrial partners may be present. However advantageous LIBS is, it cannot be utilized as a universal analytical technique due to the very basic principle of this method. Similarly, as most of the techniques using laser ablation for sampling, LIBS also experiences problems in the form of matrix effect. The method, especially when used for quantitative analysis, may become as experimentally difficult for certain type of samples that it actually loses one of its biggest advantages - the simplicity. On the other hand, for selected samples measurements, for the LIBS development and its combination with another analytical technique (e.g. ICP-OES) it seems to be very promising.

This lecture summarizes the results obtained during the development of methodology and applications of LIBS in LIBS laboratory at Faculty of Mechanical Engineering, Institute of Physical Engineering, Brno University of Technology. In the first part the LIBS principles (Chapter 2) and experimental arrangements (Chapter 3) are introduced. The second part (Chapter 4) gives an overview on the LIBS application with a special emphasis put on the application studied by our group. Utilization of LIBS for the study of elemental distribution in plant compartments (Chapter 4.1) and the use of LIBS in the analysis of archaeological objects (Chapter 4.2) are detailed.