

MOŽNOSTI ANALÝZY PEVNÝCH VZORKŮ TECHNIKAMI PLAZMOVÉ SPEKTROMETRE

Viktor Kanický

Katedra analytické chemie

Laboratoř atomové spektrochemie

Přírodovědecká fakulta

Masarykova univerzita



LASER ASSISTED PLASMA SPECTROSCOPY

- Princip a instrumentace
- Analýza hloubkových profilů
- Stanovení průměrného složení
 - Práškových materiálů
 - Kompaktních vzorků

Laserová lokální prvková analýza („Laser assisted“ spectroscopy)

Uvolnění atomů ze vzorku laserovým paprskem - ablace

- Výhody
 - Eliminace rozkladu pevných vzorků pro ICP
 - Eliminace vody a kyselin (zdroj spektrálních interferencí v ICP-MS)
- Univerzální: interakce laserového záření s elektricky vodivými i nevodivými materiály
- Nedestruktivní: odpaření materiálu z plochy od $10 \mu\text{m}^2$ do 1mm^2 (podle zaostření) a do hloubky cca $0,1 \mu\text{m}$ /laserový puls
- Lokální analýza: zaostření na jediné místo
- Mapování: pohyb paprsku nebo vzorku (xy)
- Určení změny složení vzorku s hloubkou:
hloubkové profily (osa z)

Priority spektroskopie s laserovou ablací

- 1) Analýza povrchů a povlaků: lokální analýza, mikroanalýza, plošné mapování (analýza mineralogických výbrusů, nehomogenit v ocelích)
- 2) Stanovení průměrného složení (bulk analysis)
 - ✓ Materiály elektricky vodivé i nevodivé
 - ✓ Kompaktní materiály (ocel, slitiny, sklo, keramika)
 - ✓ Práškové materiály (lisované tablety nebo vytavená skla, např. s Li-boraxem)
- 3) Pořizování hloubkových koncentračních profilů, analýza inkluzí v minerálech

Spojení laserové ablace (LA) s technikami OES a MS

- Optická emisní spektrometrie v laserem indukovaném plazmatu LM-OES, LIPS, LIBS
- LA -ICP- OES, optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem a laserovou ablací
- LA-ICP-MS, hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem a laserovou ablací

Laserová ablace - Laser Ablation

ICP-OES
ICP-MS

Aerosol

Atomy, ionty,
shluky, aerosol

Vypařování
Atomizace
Excitace
Ionizace

Laserový paprsek

Mikroplasma

Absorpce záření
v plazmatu

Emise hv

LM-OES, LIBS

Deponovaný
materiál

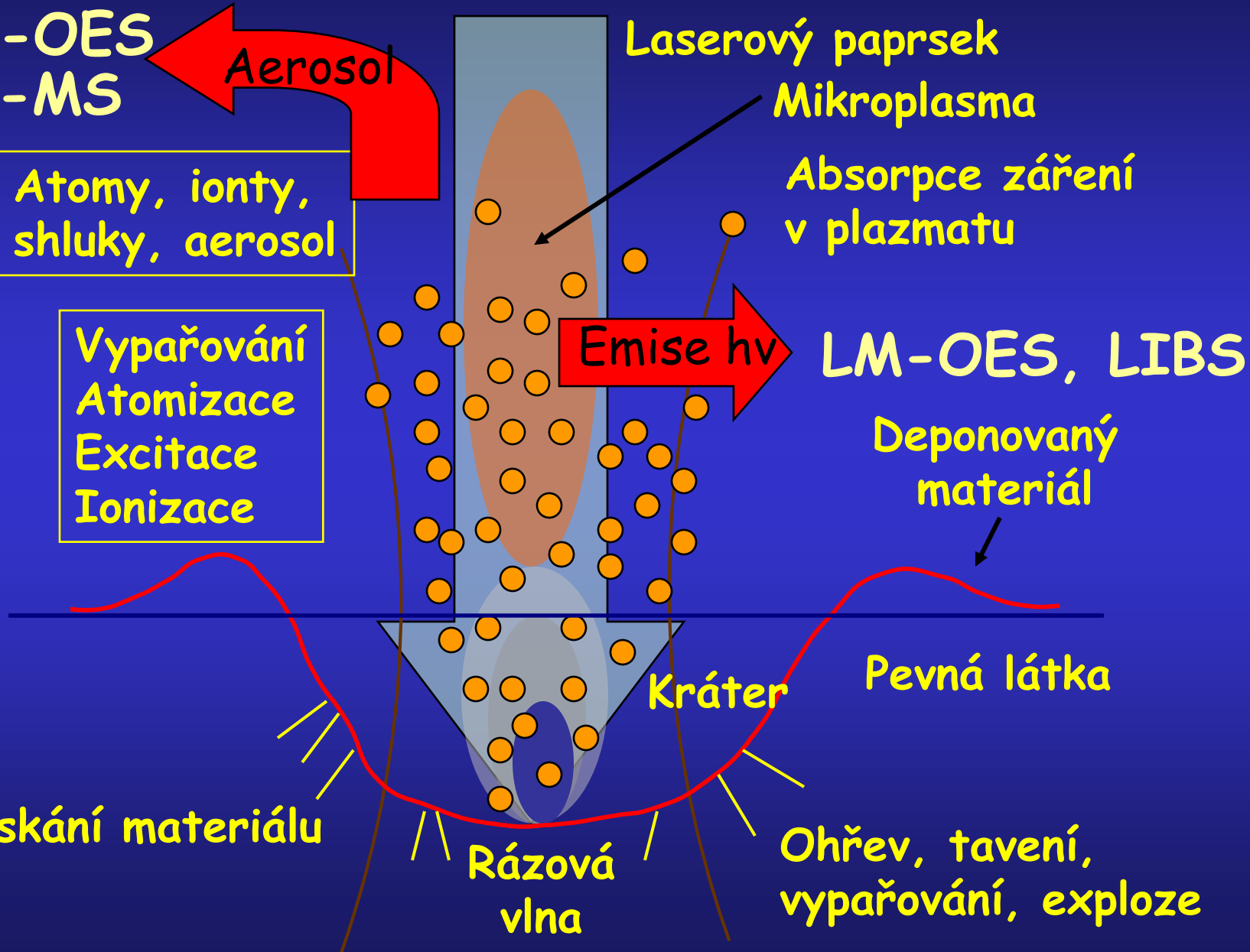
Pevná látka

Kráter

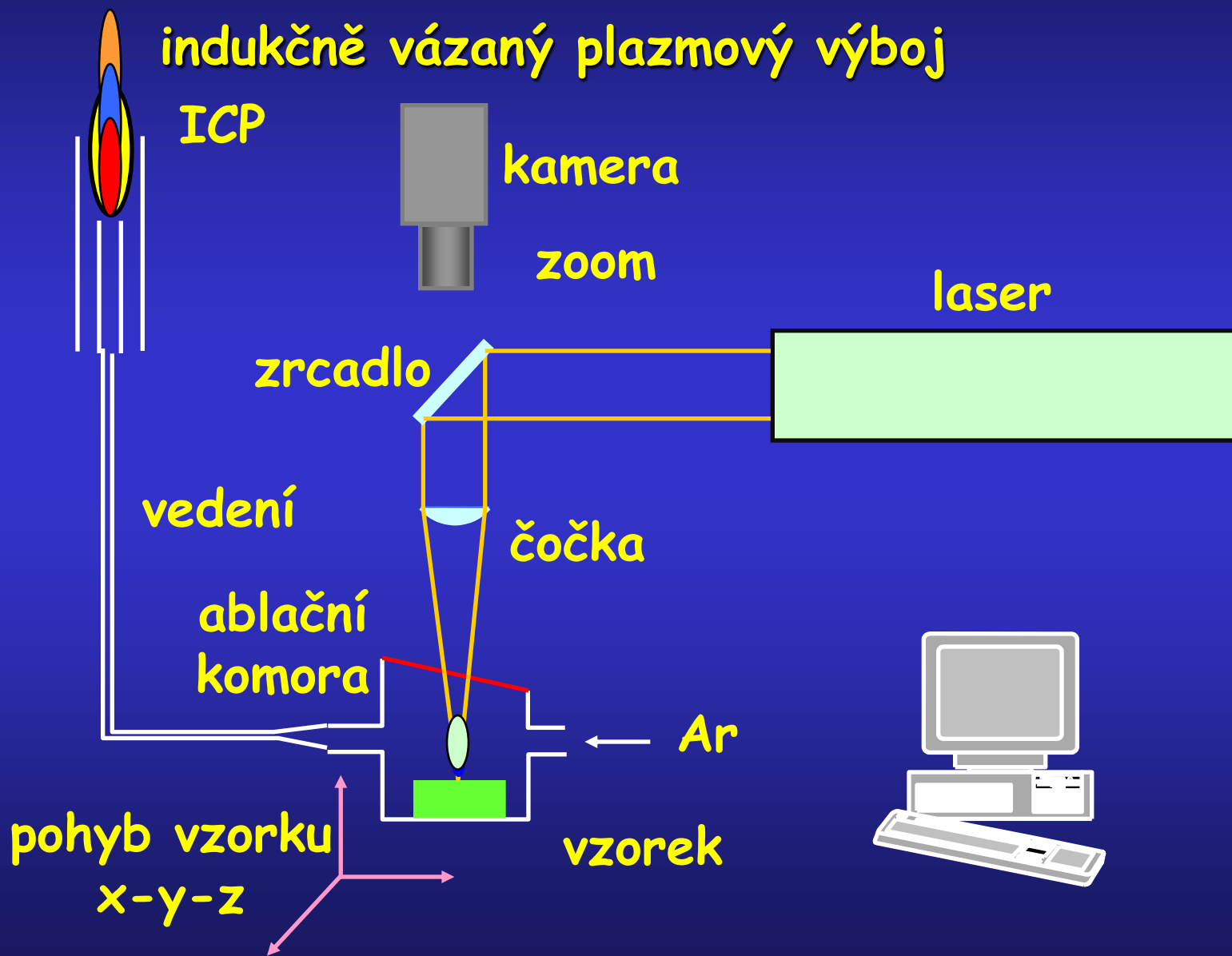
Praskání materiálu

Rázová
vlna

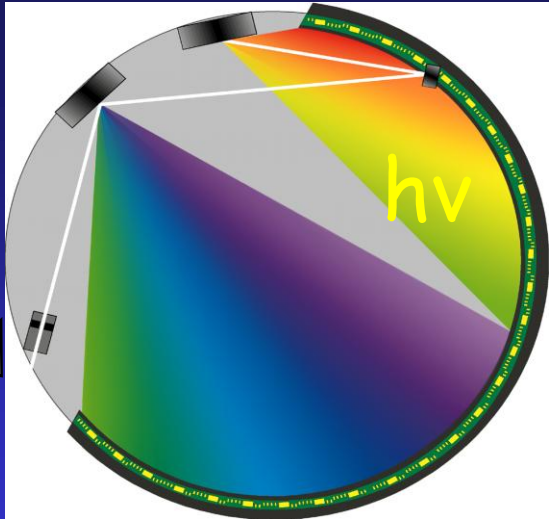
Ohřev, tavení,
vypařování, exploze



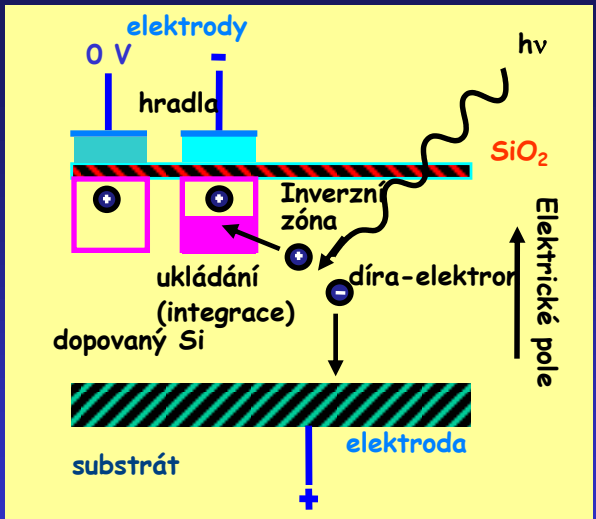
Instrumentace LA-ICP spektrometrie



ICP



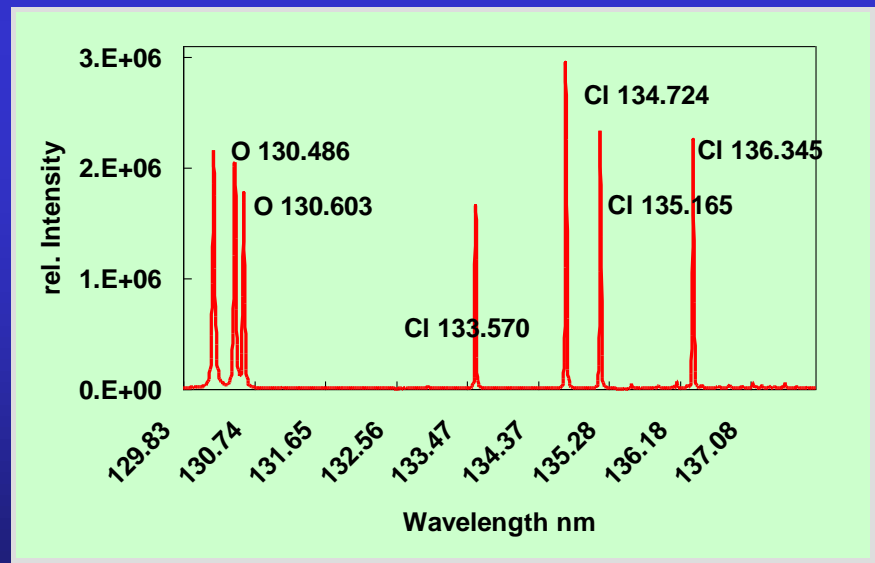
polychromátor



CCD ↓ detektor

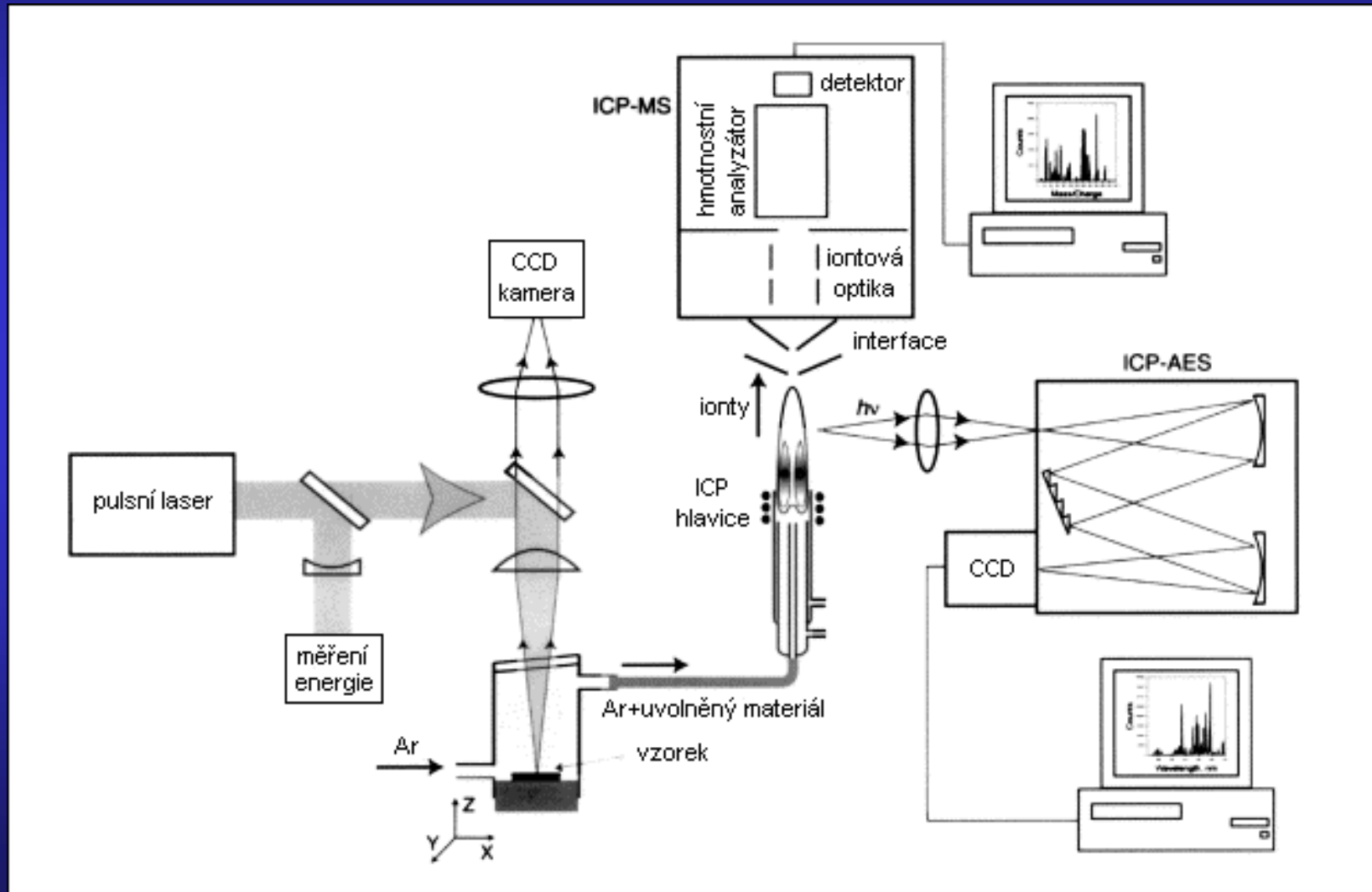
Laserová
ablace

nosný Ar

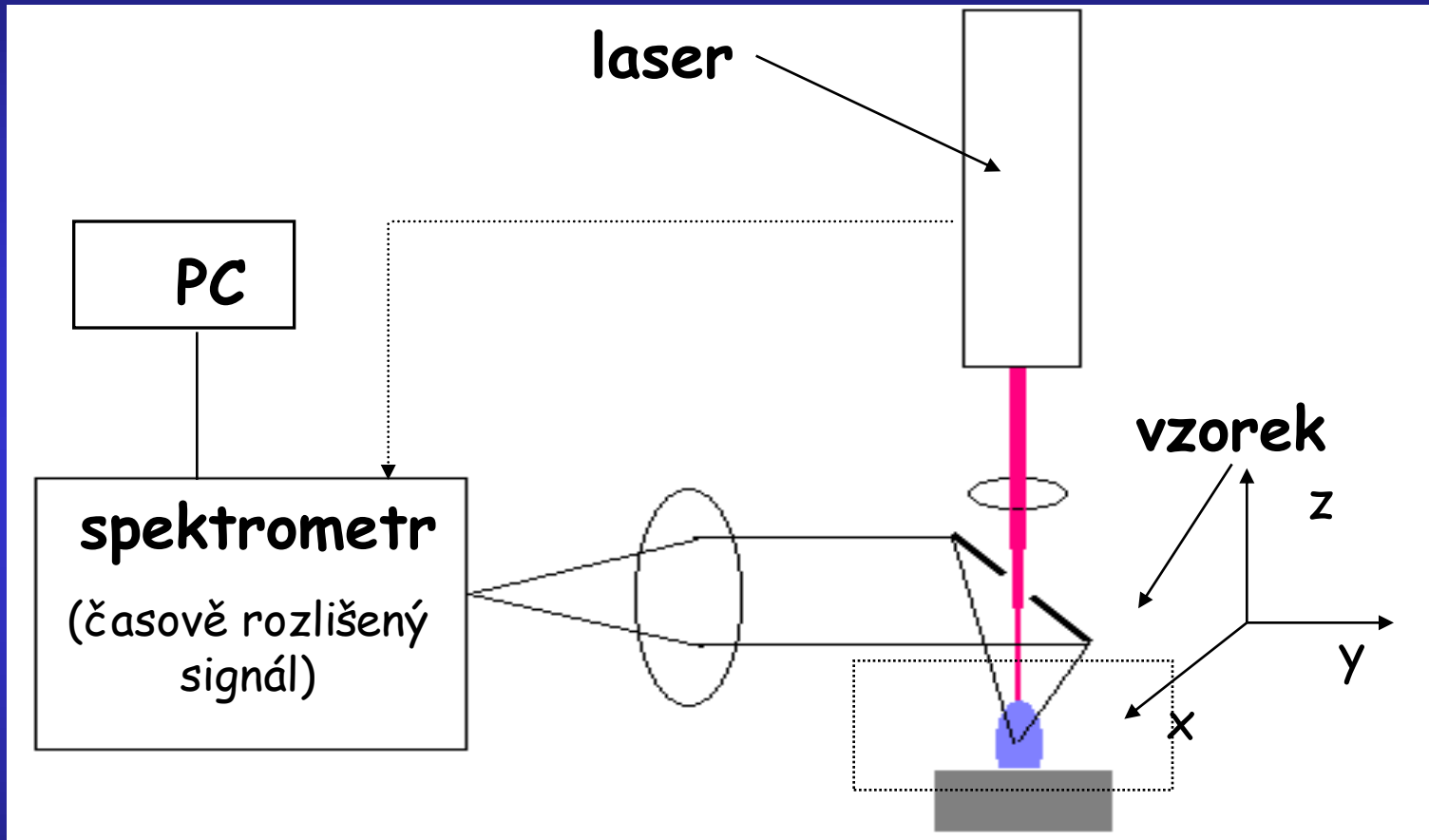


čárové atomové spektrum prvku

STUDIUM ABLACE POMOCÍ ICP-MS A ICP-OES



LIBS - spektroskopie laserem buzeného plazmatu



Uspořádání se zrcadlem s otvorem

Vlastnosti používaných laserů

- Režim laseru

- Pulsní (4-7 ns, ps, fs), 10 mJ-1 J, 10-100Hz, $d = 5\mu\text{m}$ až 1 mm, $10^9\text{W}/\text{cm}^2$

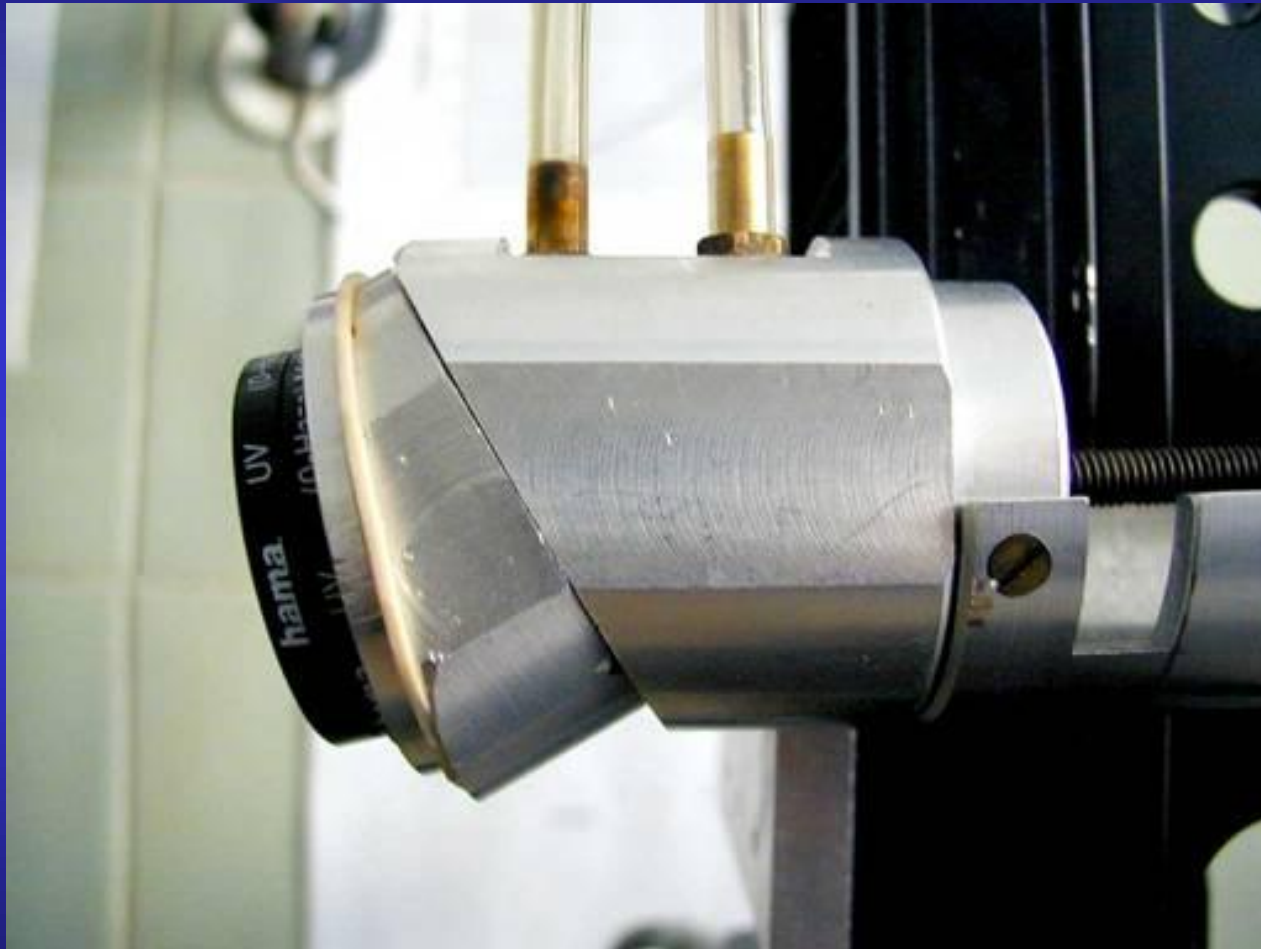
- Typy laserů

- Pevnolátkové (Nd:YAG, 1064 nm, 355 nm, 266 nm, 213 nm, 193 nm)
- Exciplexové (excimerové): XeF* 351 nm, KrF* 248 nm, ArF* 193 nm

Nd:YAG Brilliant (Quantel)



Ablační komora



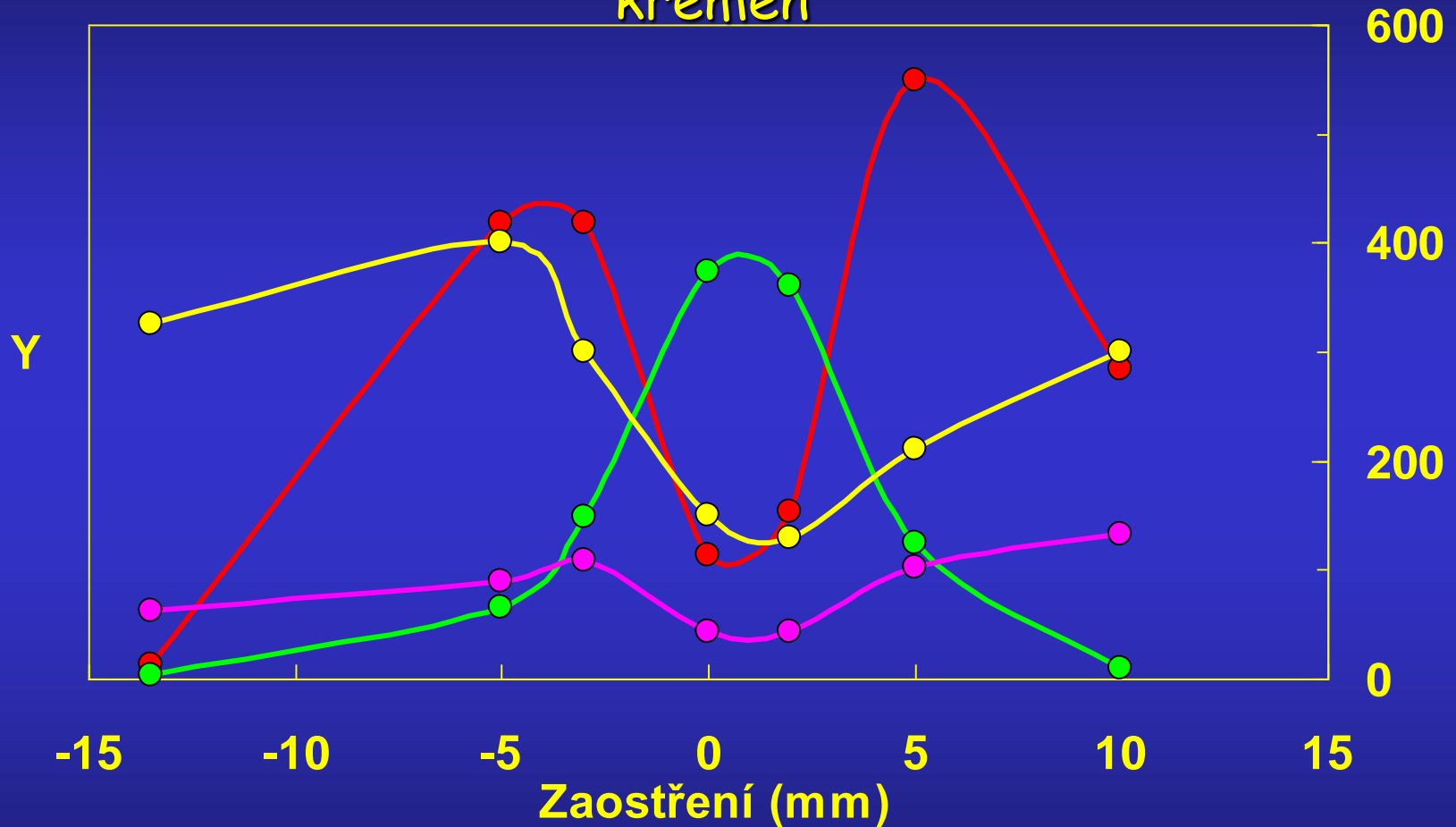
Studované parametry LA

- Vlnová délka laserového záření.
- Energie laserového pulsu.
- Zaostření paprsku.
- Frekvence pulsů laseru.
- Tvar dráhy a rychlost pohybu vzorku.
- Objem ablační komory.
- Složení nosného plynu

Závislosti vybraných
parametrů
v LA-ICP-OES

Zaostření paprsku s využitím akustické a optické emise

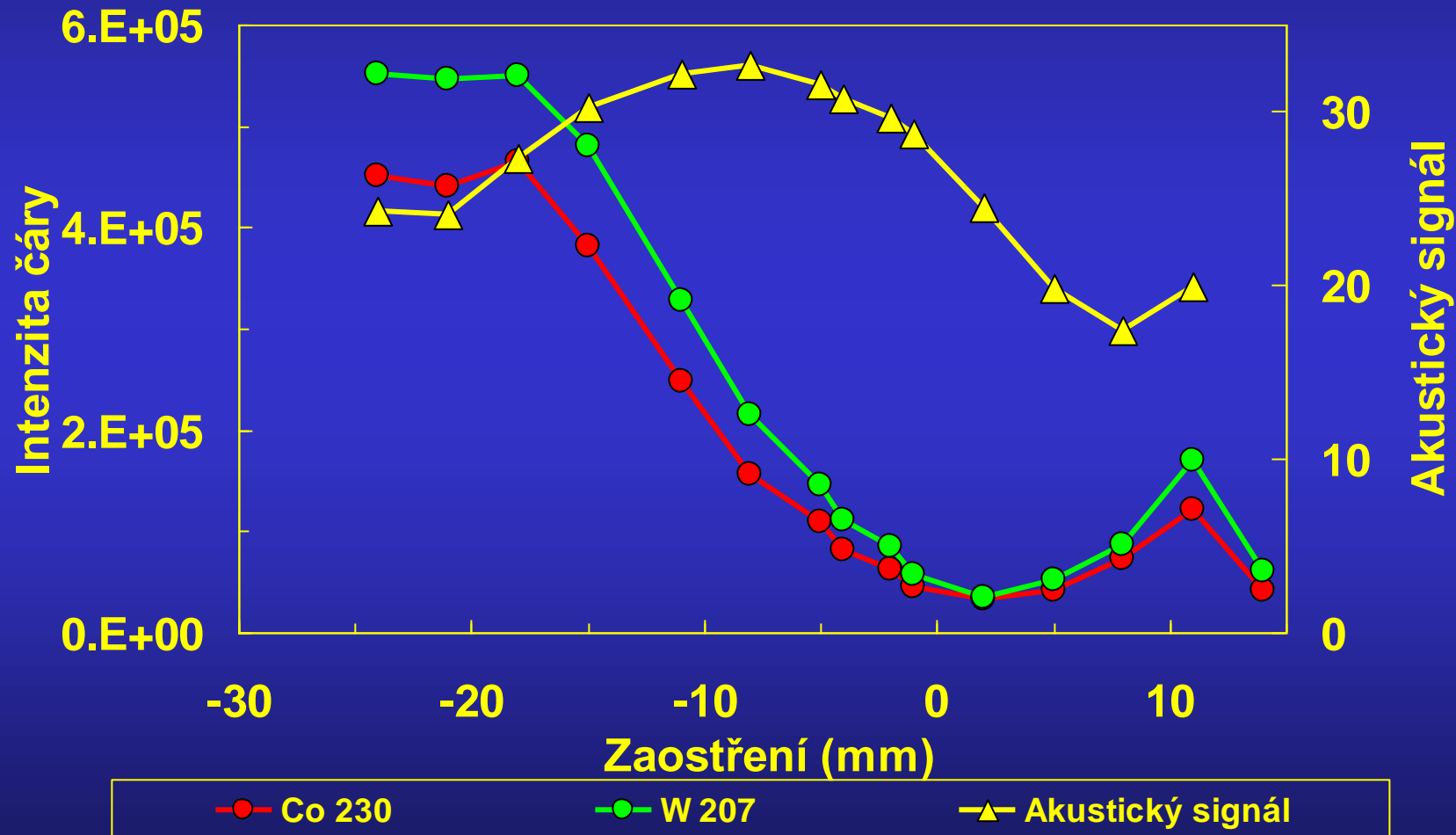
Nd:YAG 266 nm, 10 Hz, 6 mJ, ablace: pohyb (čtverec 1,5 mm),
křemen



- Si I 251,611 nm
- Akustický signál
- Hloubka kráteru (mikrometry)
- Šířka kráteru (mikrometry)

Zaostření paprsku s využitím akustické a optické emise

Nd:YAG 1064 nm, 10 Hz, 180 mJ, pohyb (kružnice 2 mm), WC/Co



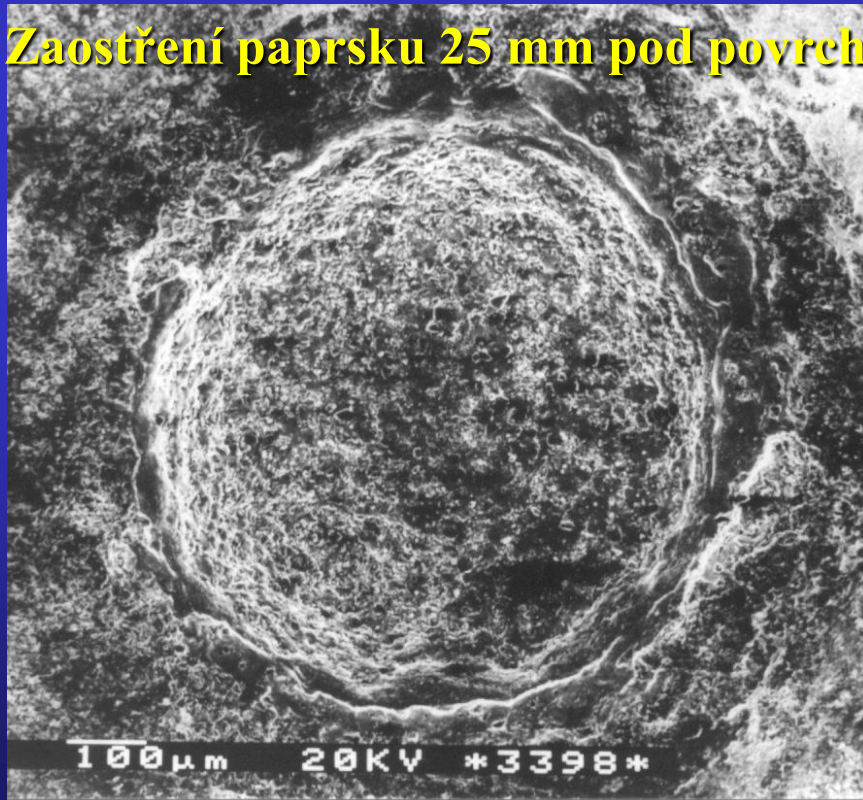
KRÁTER-VLIV ZAOSTŘENÍ PAPRSKU

Lisovaná tableta půdního vzorku s práškovým Ag jako pojivem;

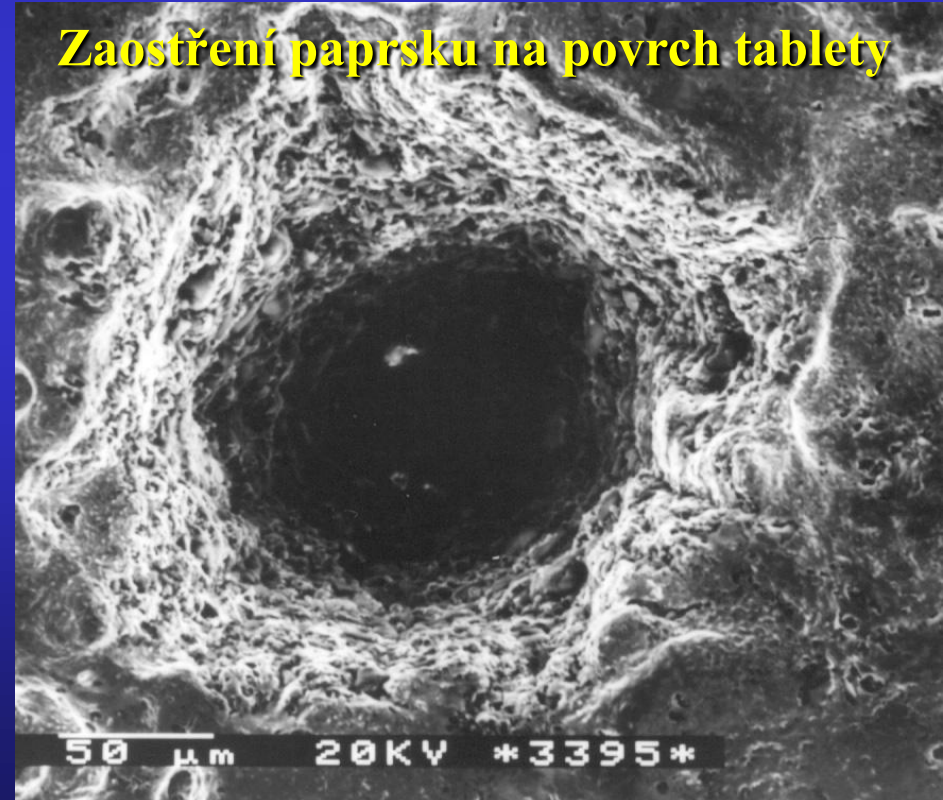
Ag:vz. =2:1, porovnávací prvek Ge jako GeO_2 20 mg/g, 12 mm \emptyset ,

ca 2 g, 7,5 mPa, 30 s. Laser Quantel Brilliant Nd:YAG, 1064 nm,
E=200 mJ, puls 4,4 ns, frekvence 10 Hz, ablace: bod, ICP JY-170.

Zaostření paprsku 25 mm pod povrch

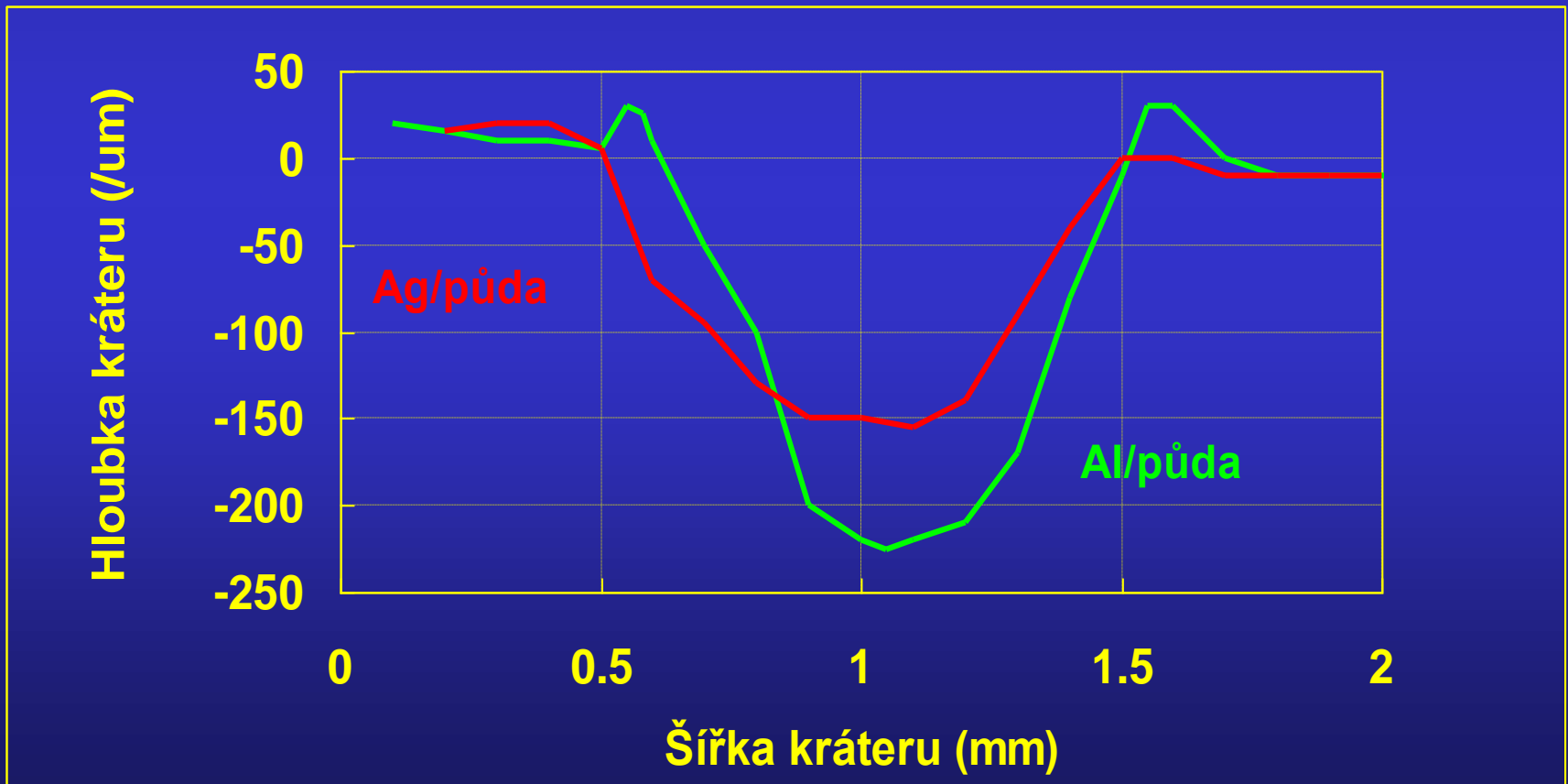


Zaostření paprsku na povrch tablety



TVAR A ROZMĚRY ABLAČNÍHO KRÁTERU

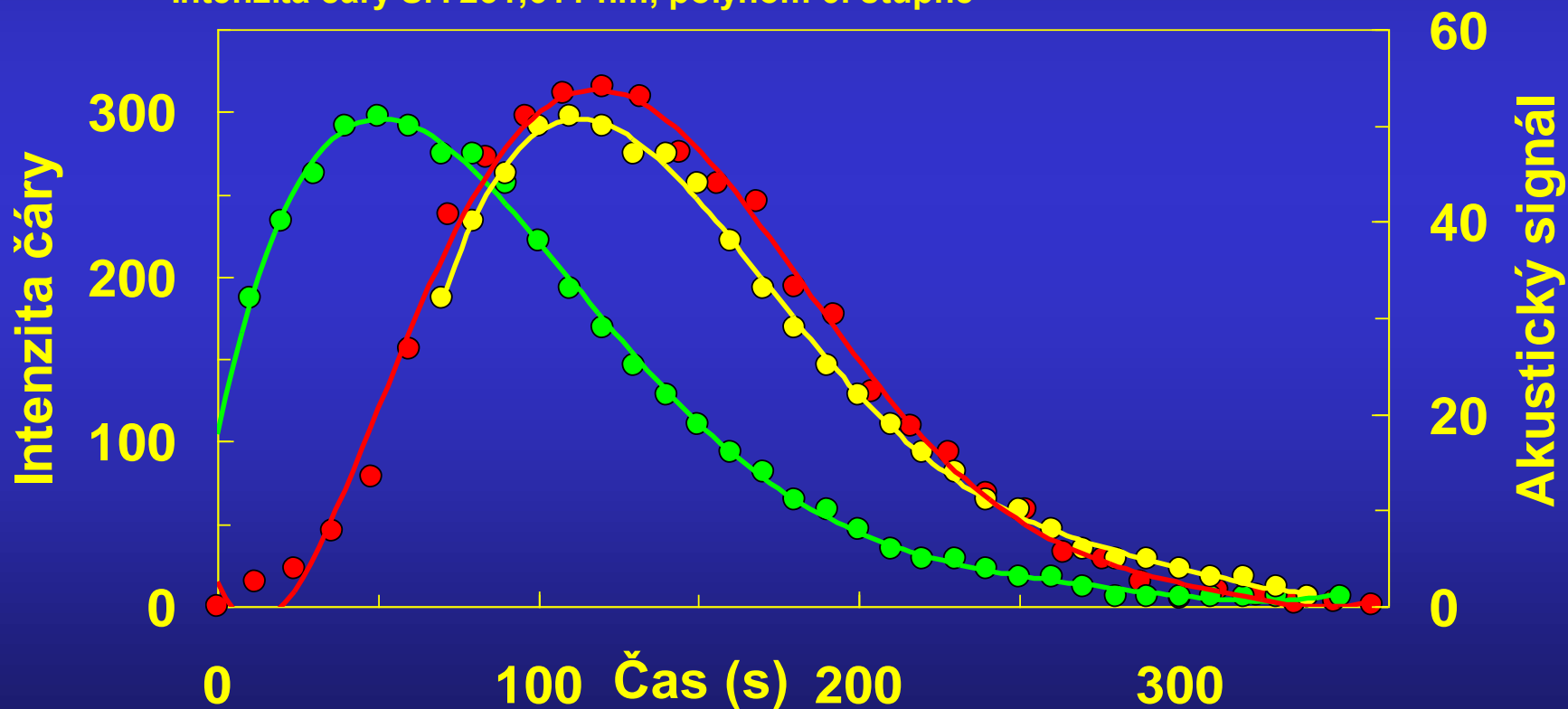
Nd:YAG Brilliant, 1064 nm, 10 Hz, 180 mJ/puls, 1800 pulsů,
zaostření 25 mm pod povrch, ablace do bodu, lisované tablety
vzorku půdy s práškovými kovy (poměry m/m) Ag:půda= 2:1,
Al:půda 1:1, ICP JY 170 lateral



Závislost intenzity čáry a akustického signálu na zahlubování kráteru

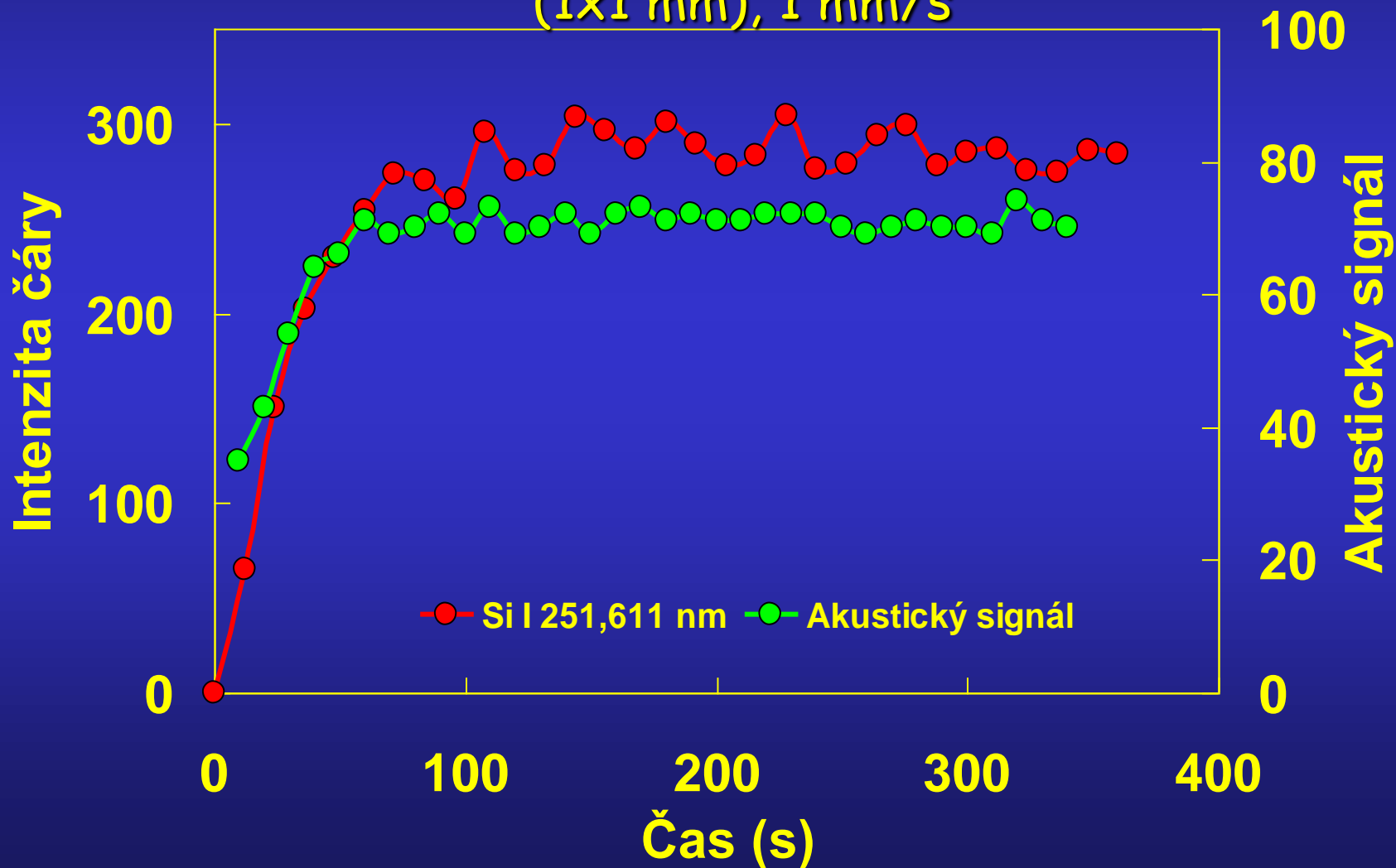
Ablace do bodu

- Si I 251,611 nm
- Akustický signál
- Závislost akustického signálu na čase korigovaná na dopravní zpoždění aerosolu
- Akustický signál, polynom 6. stupně
- Akustický signál korigovaný na dopravní zpoždění aerosolu, polynom 6. stupně
- Intenzita čáry Si I 251,611 nm, polynom 6. stupně



Závislost intenzity čáry a akustického signálu na zahlubování kráteru

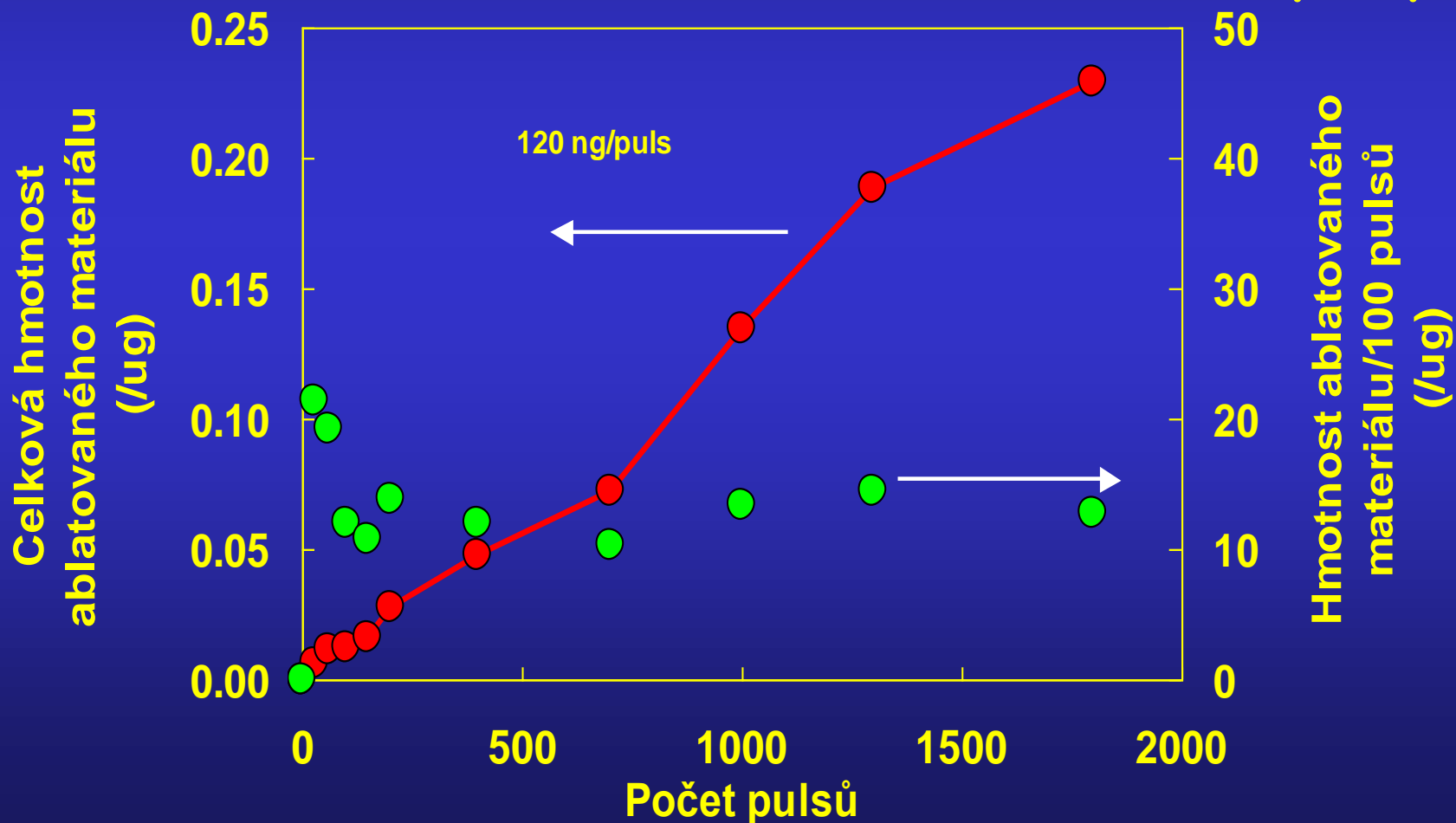
Ablace při pohybu vzorku po čtvercové dráze
(1x1 mm), 1 mm/s



VLIV POČTU PULSŮ NA MNOŽSTVÍ VZORKU UVOLNĚNÉHO ABLACÍ A NA RYCHLOST ABLACE (hmotnost/puls),

Brilliant Quantel Nd:YAG 1064 nm,

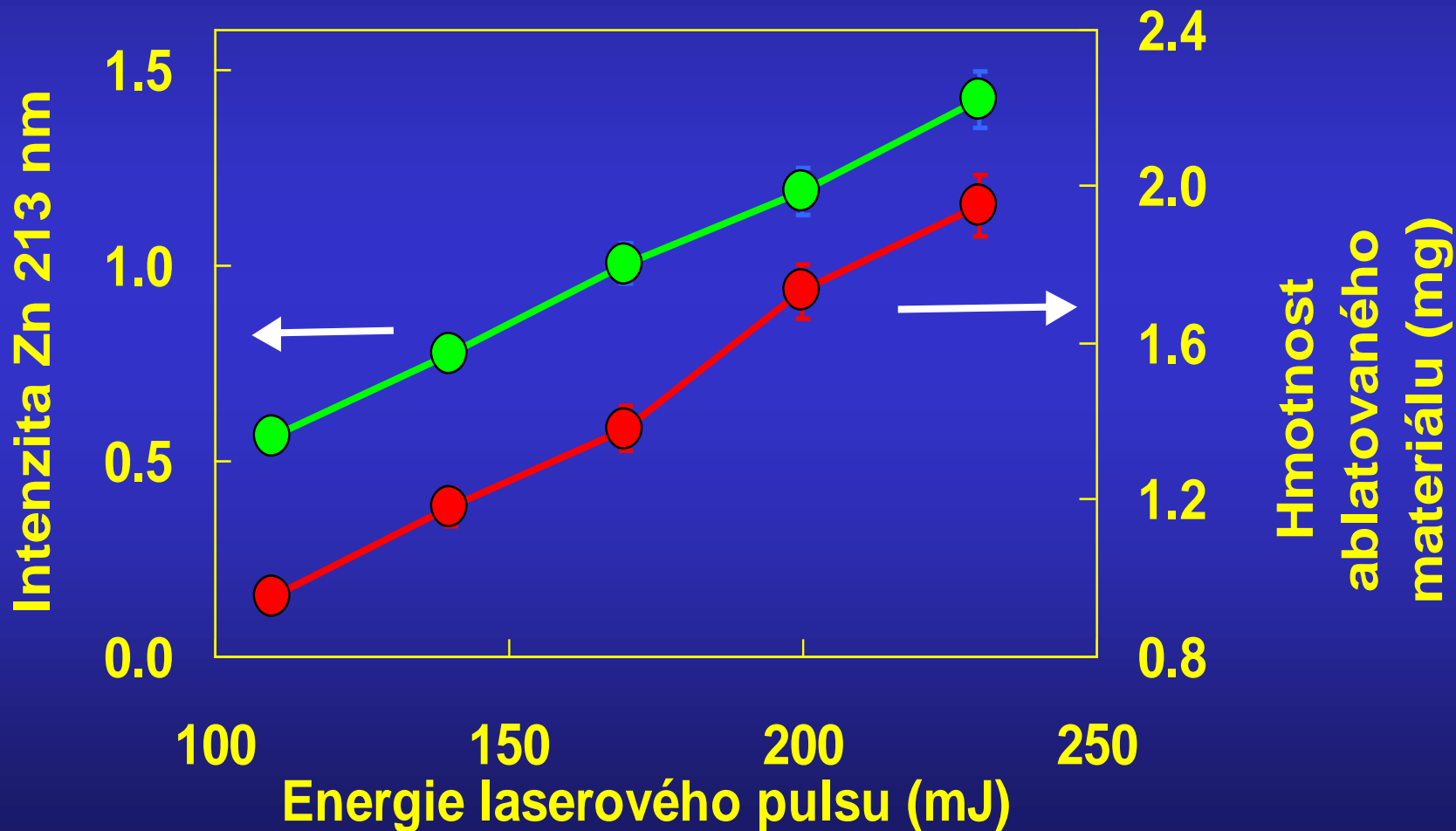
10 Hz, ablace-bod, 180 mJ, zaostření 25 mm pod povrch



VLIV ENERGIE IR LASERU NA SIGNÁL A MNOŽSTVÍ ABLATOVANÉHO MATERIÁLU

Brilliant (Quantel) 1064 nm, ICP JY 170

Tablety; půda:práš. Ag (pojivo) = 1:2 (m/m), 7000 pulsů

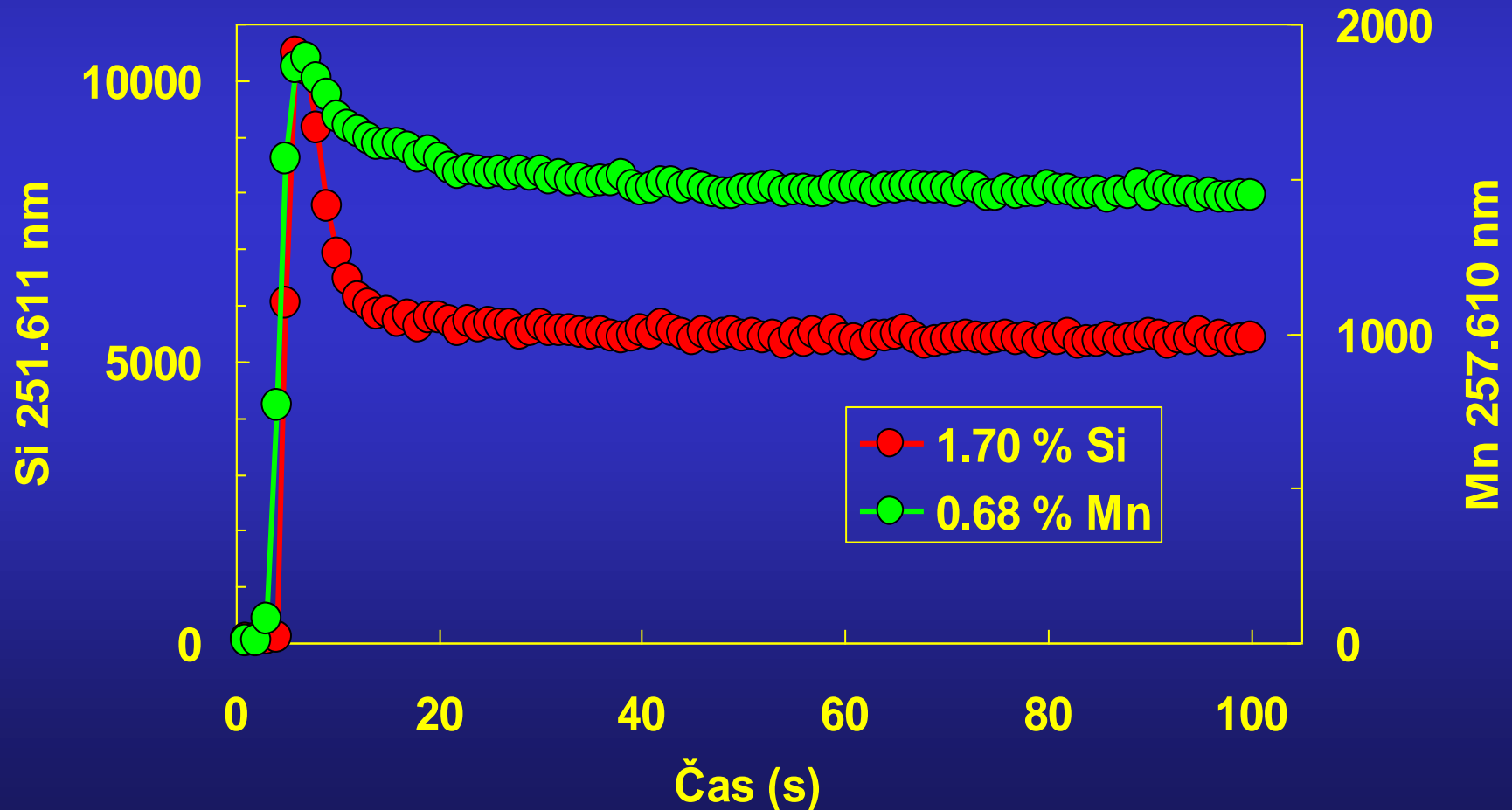


ČASOVÁ ZÁVISLOST SIGNÁLU LA-ICP-AES

Brilliant Nd:YAG laser, 1064 nm, ICP Jobin Yvon 170

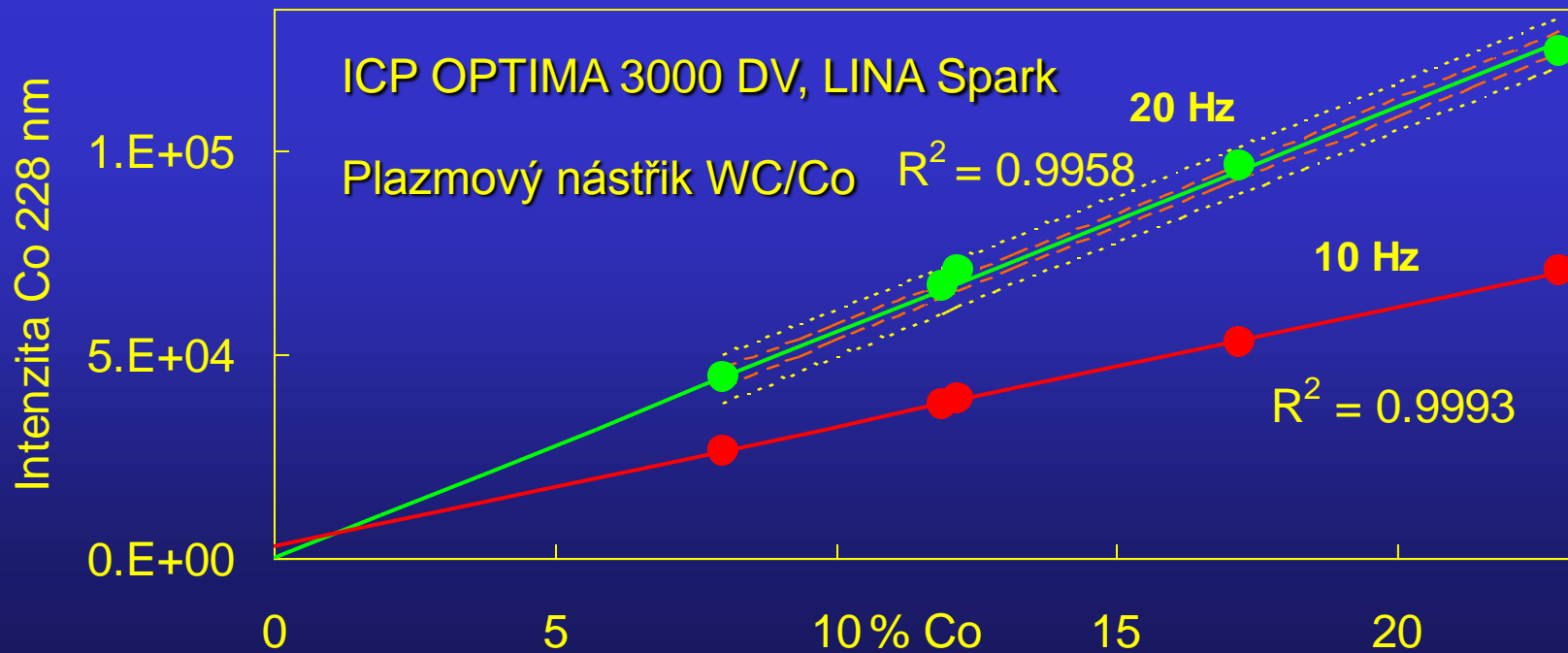
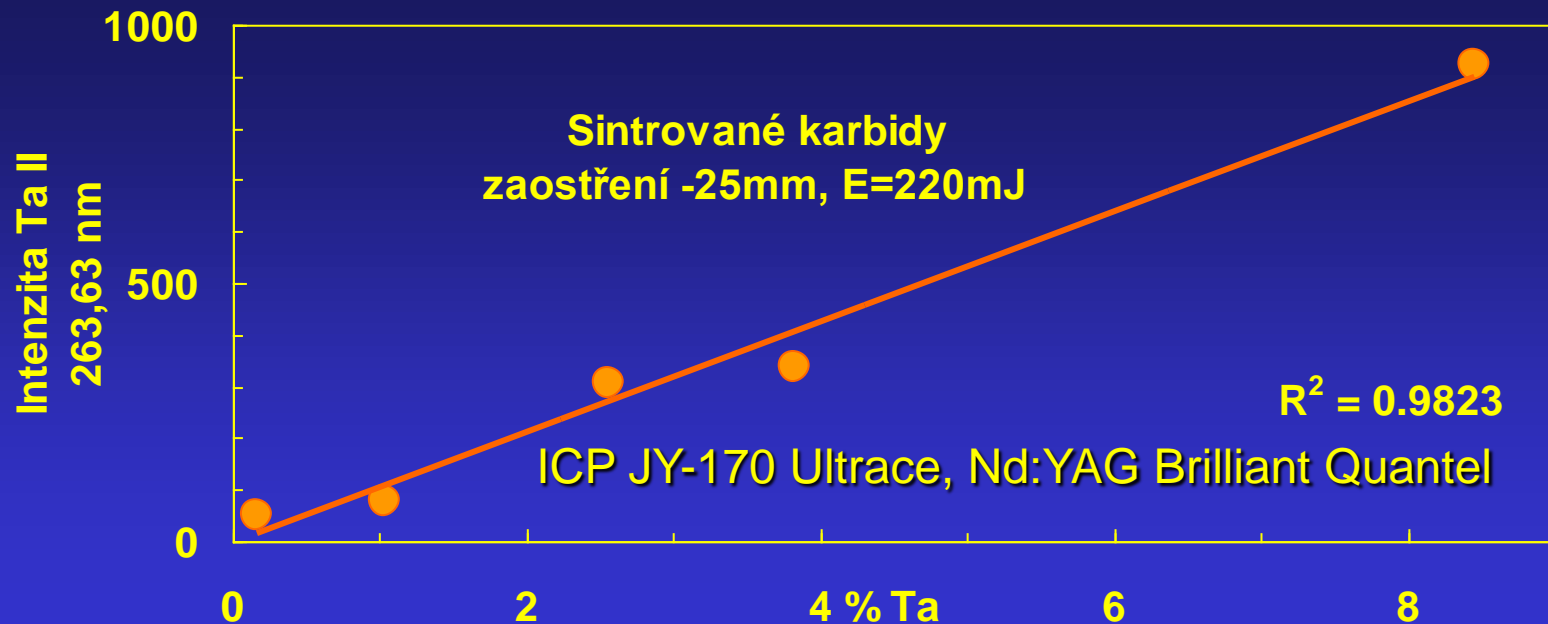
Ultrace Lateral, vzorek: ocel

Kružnice, $d = 3$ mm, 1 mm/s, 200 mJ/puls, 10 Hz, zaostřeno
16 mm pod povrch vzorku



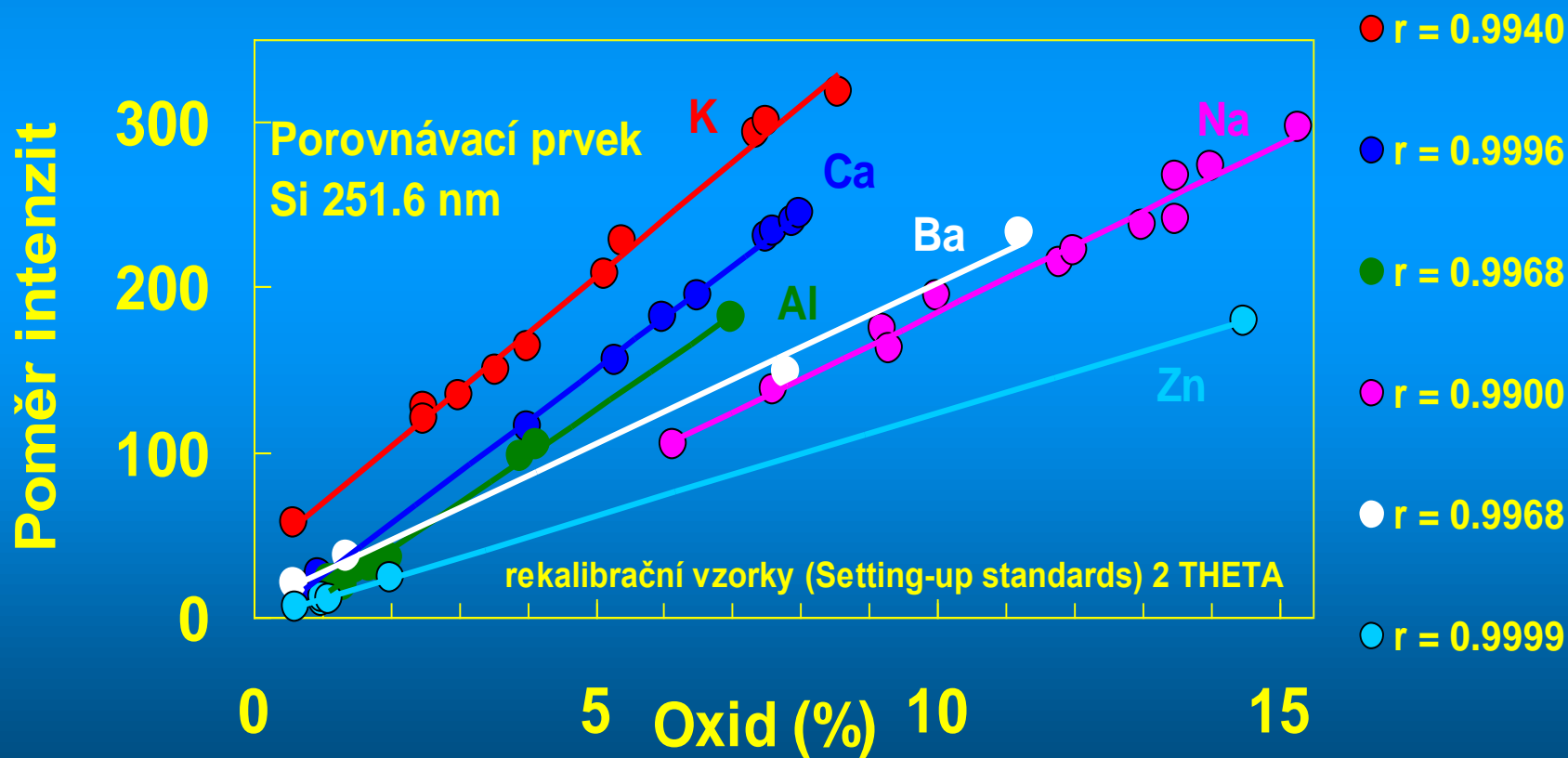
Příklady „bulk“ analýz LA-ICP-AES

Kompaktní vzorky



POUŽITÍ POROVNÁVACÍHO PRVKU - KOMPAKTNÍ VZORKY - ANALÝZA SKEL

Laser: Surelite Continuum , pulsní Nd:YAG, 355 nm,
frekvence pulsů 10 Hz, energie pulsu 5 mJ, translace
vzorku 1 mm/s, ICP: PE OPTIMA 3000 Lateral



Příklady „bulk“ analýz LA-ICP-AES

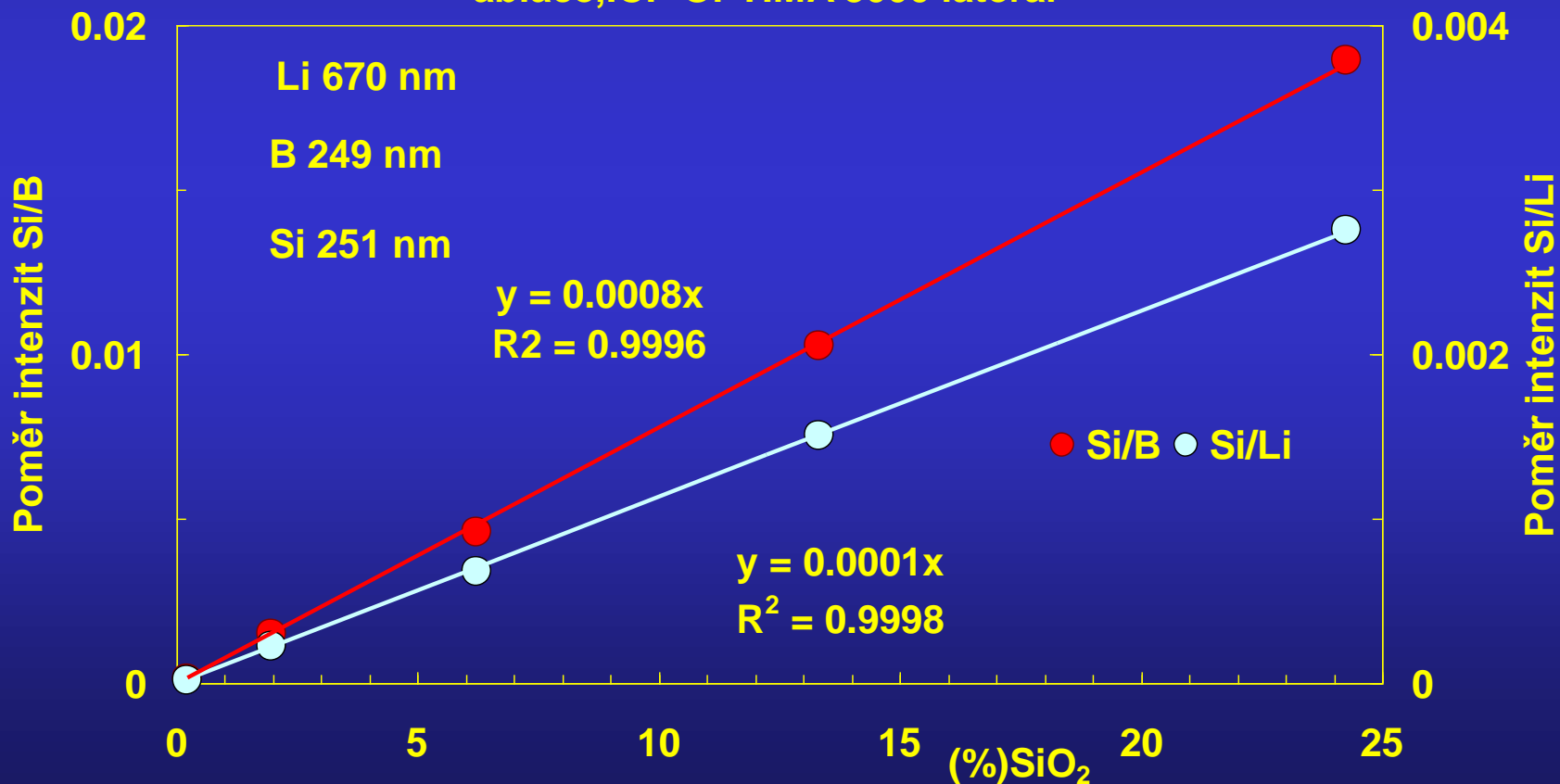
Práškové vzorky

- Tavené perly
- Lisované tablety

POUŽITÍ POROVNÁVACÍHO PRVKU - PRÁŠKOVÉ VZORKY VYTAVENÉ S Li-BORAXEM

1.5 g vyžíhaného vápence, silikátu + 5 g $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$
Li, B porovnávací prvky

Nd:YAG laser, 355 nm, 10Hz, 10 mJ/puls, zaostření 3 mm pod
povrch translace vzorku 1 mm/s, trajektorie čtverec 1mm, 30 s
ablace, ICP OPTIMA 3000 lateral



BULK ANALYSIS OF POWDERED MATERIALS

- Soil samples (UKZUZ)
- Dry infant formula (NESTLÉ)

Sample preparation



ball mill (Fritsch Planetary Micro Mill)



manual hydraulic press (Mobiko)

- grinding and homogenisation
- pressing of pellets with different kinds of binder (metal powders, cellulose)
- casting with polyurethane resin, epoxy resin...

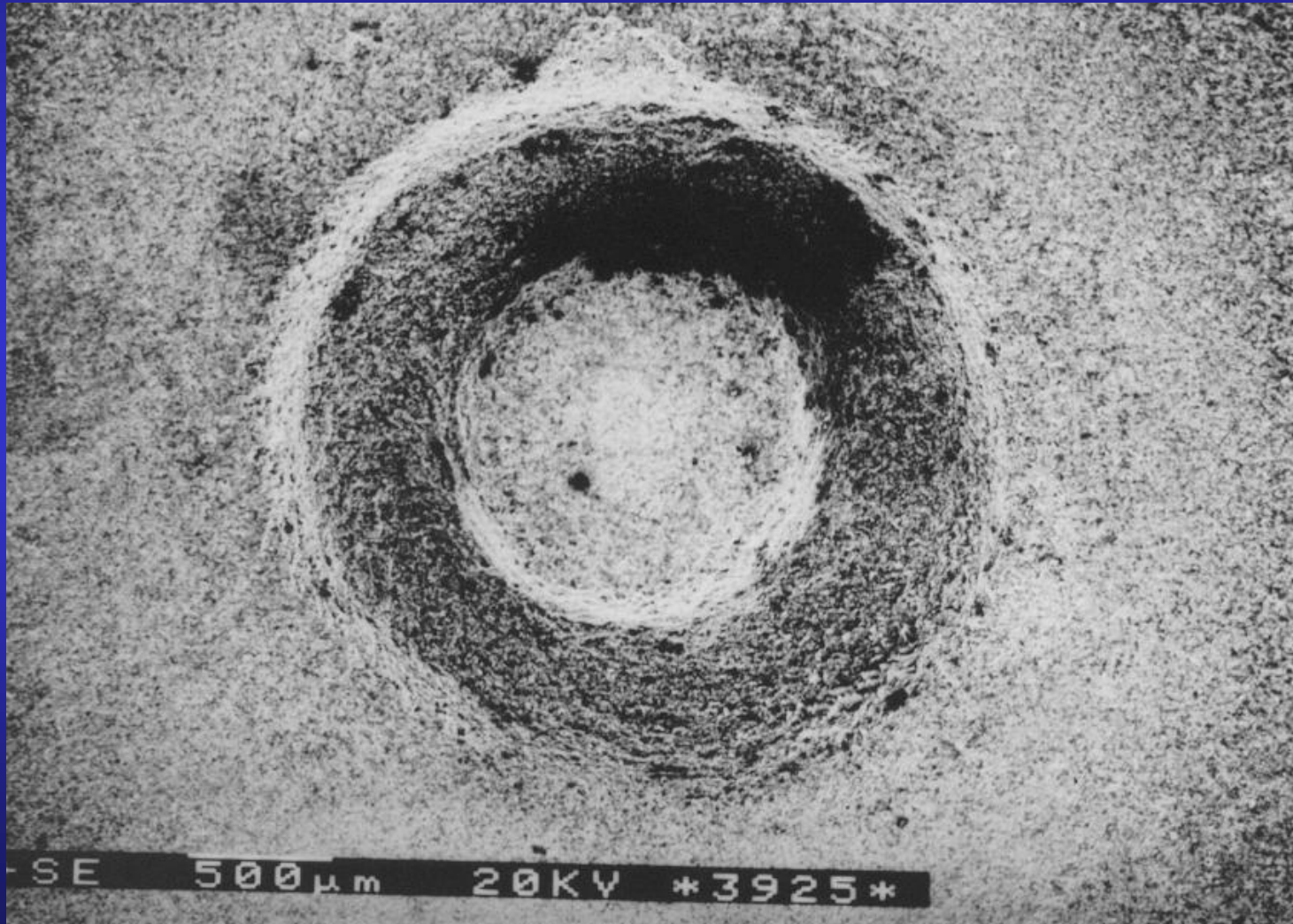
PŘÍPRAVA LISOVANÝCH PRÁŠKOVÝCH TABLET



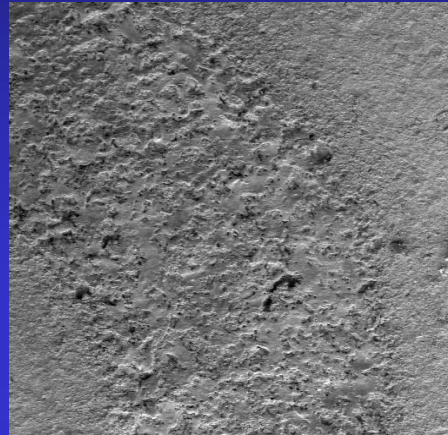
PŘÍPRAVA LISOVANÝCH PRÁŠKOVÝCH TABLET



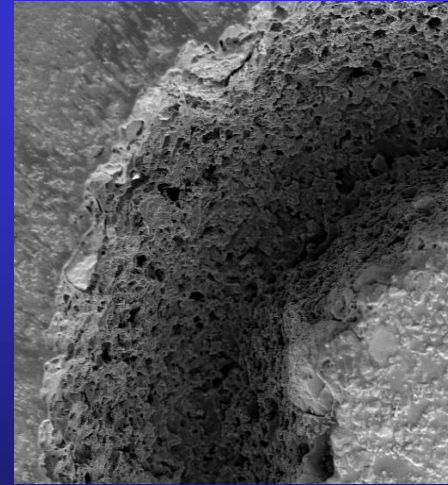
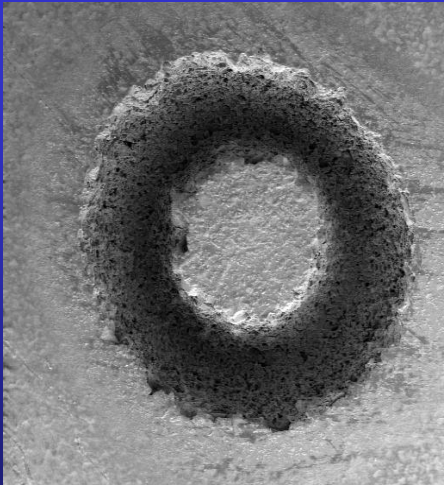
Lisovaná tableta, s. mléko+aktivní uhlí, kruhový pohyb, \varnothing 1mm,
laser Quantel Brilliant Nd:YAG 1064 nm, ICP JY 170 Ultrace



IR ablation craters - circle of 2 mm diameter



Soil+Ag 1:2

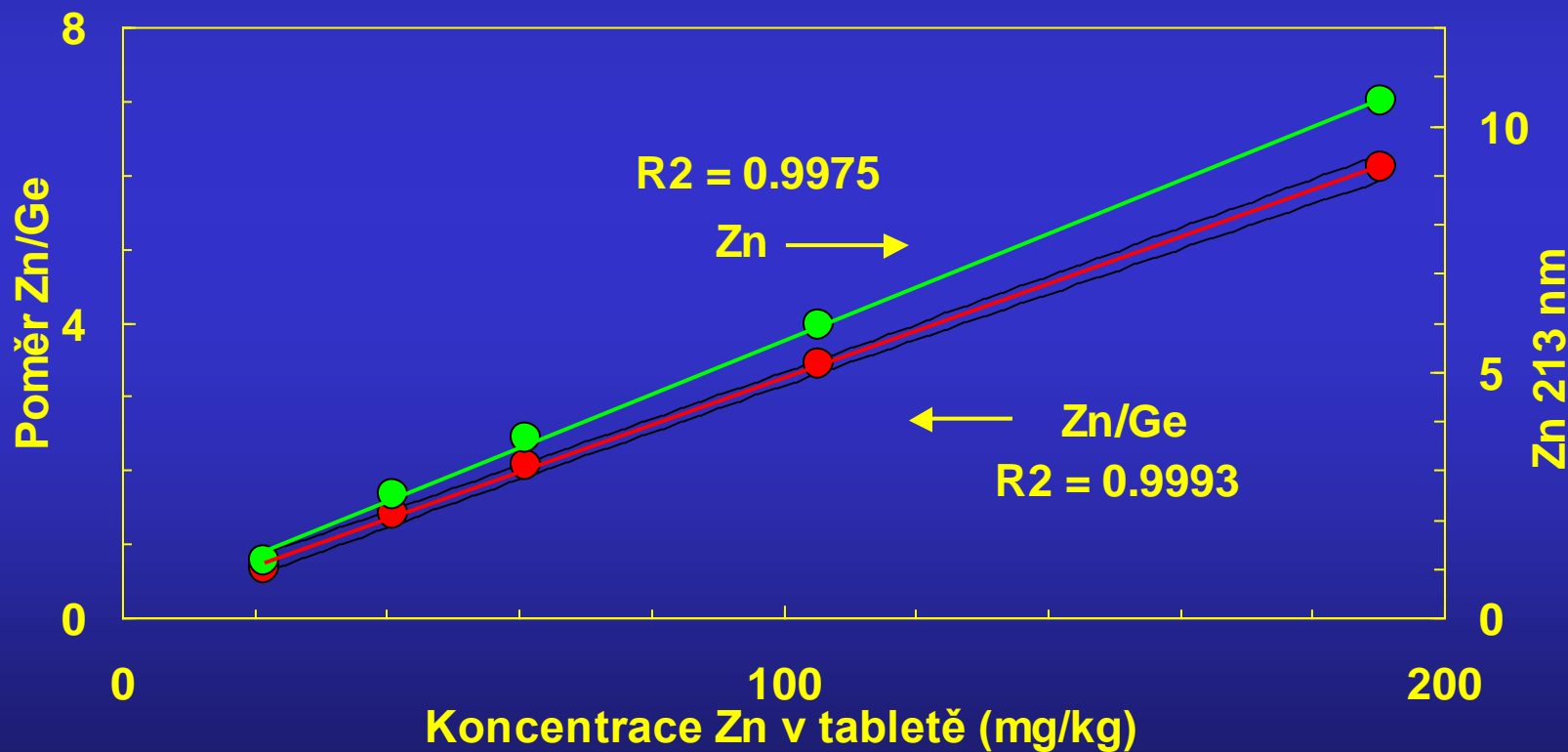


Soil+PU resin 1:2

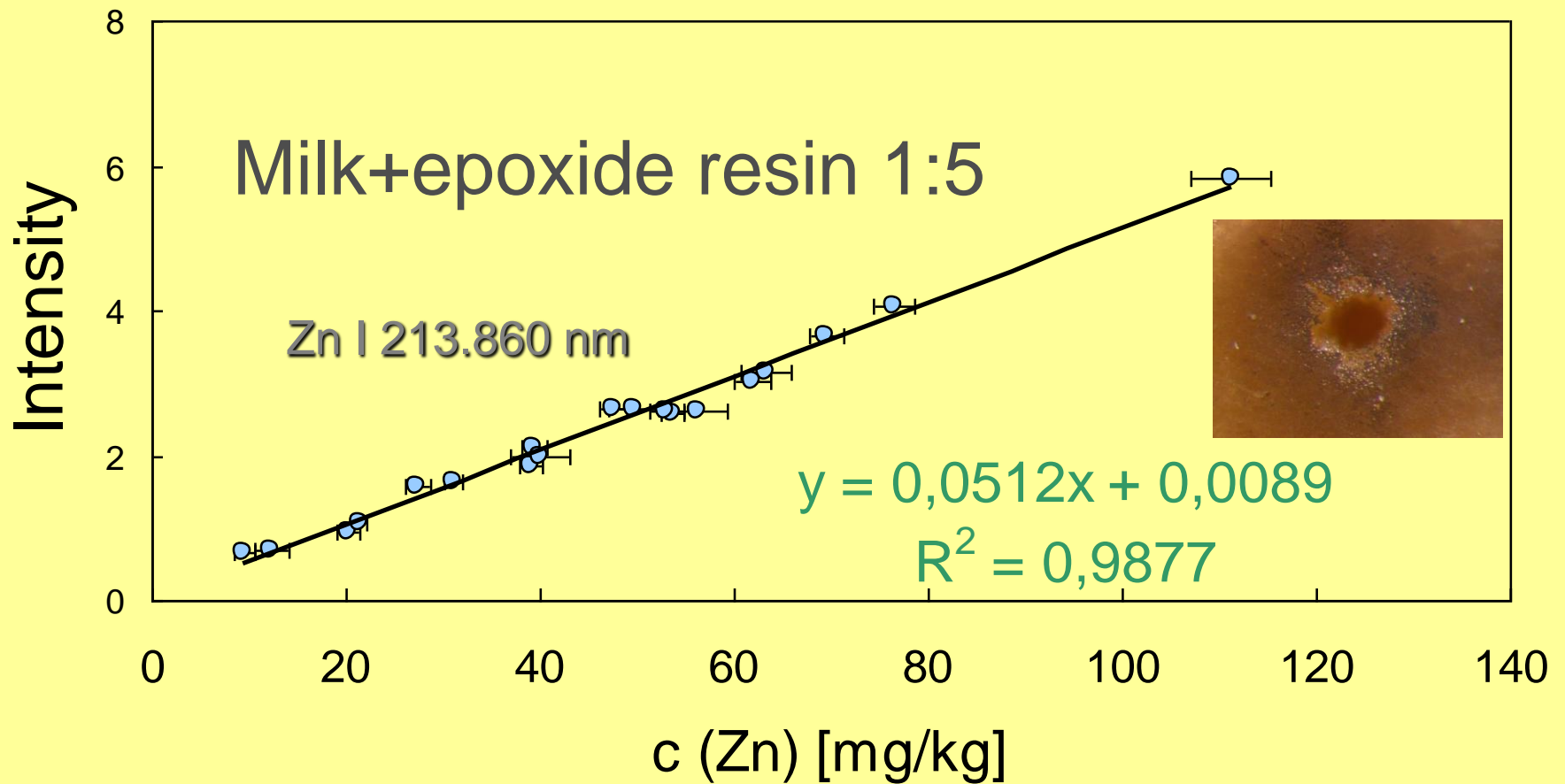
POUŽITÍ POROVNÁVACÍHO PRVKU - PRÁŠKOVÉ VZORKY,

Laser Brilliant 1064 nm,

ICP JY 170 Lisované tablety půdních vzorků s práškovým Ag, 1:2 (m/m), porovnávací prvek Ge, 1% GeO₂, kružnice, d = 2 mm, 2,5 mm/s, 170 mJ/puls, 10 Hz, zaostření 25 mm pod povrch vzorku



Odlévané tablety: práškové mléko s epoxidem, UV ablace do bodu

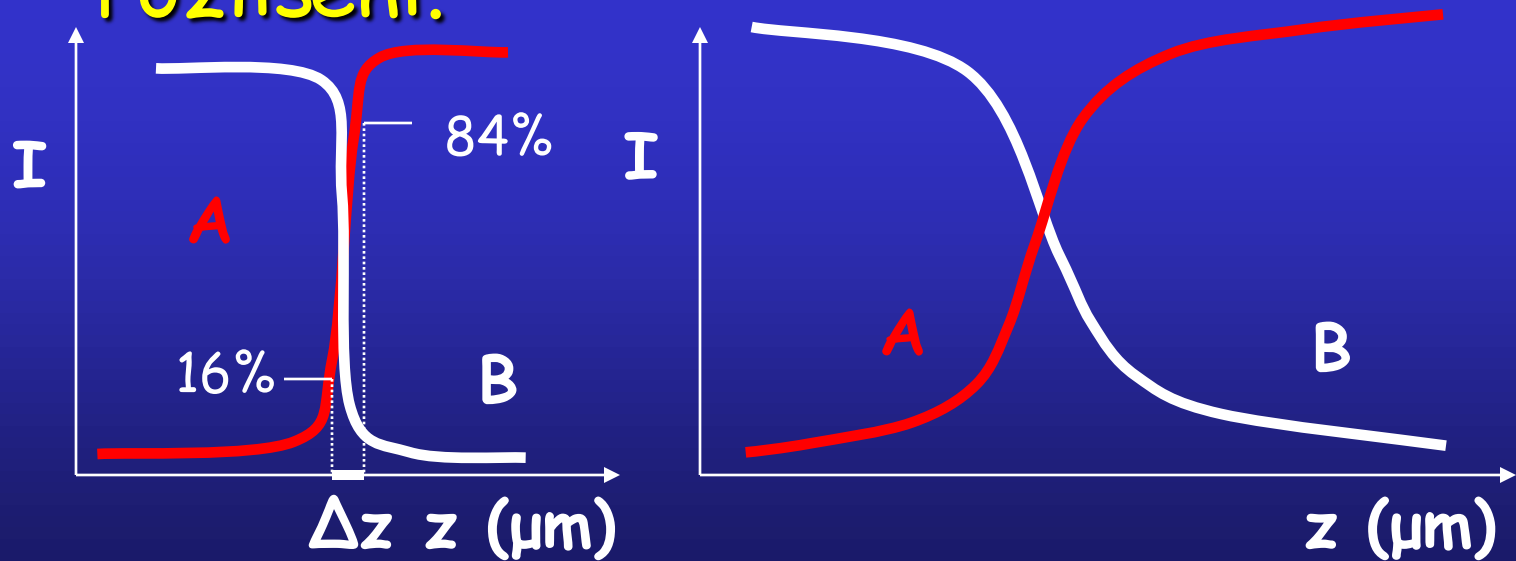


Hloubkové profily

Depth profiles

Měření hloubkových profilů

Vrstvy $z = XX \text{ nm}$ až $XX \text{ }\mu\text{m}$ (např. elektro-depozice, žárové nástřiky, napařování...). Rozhraní: ostré nebo difusní, požadováno hloubkové rozlišení.

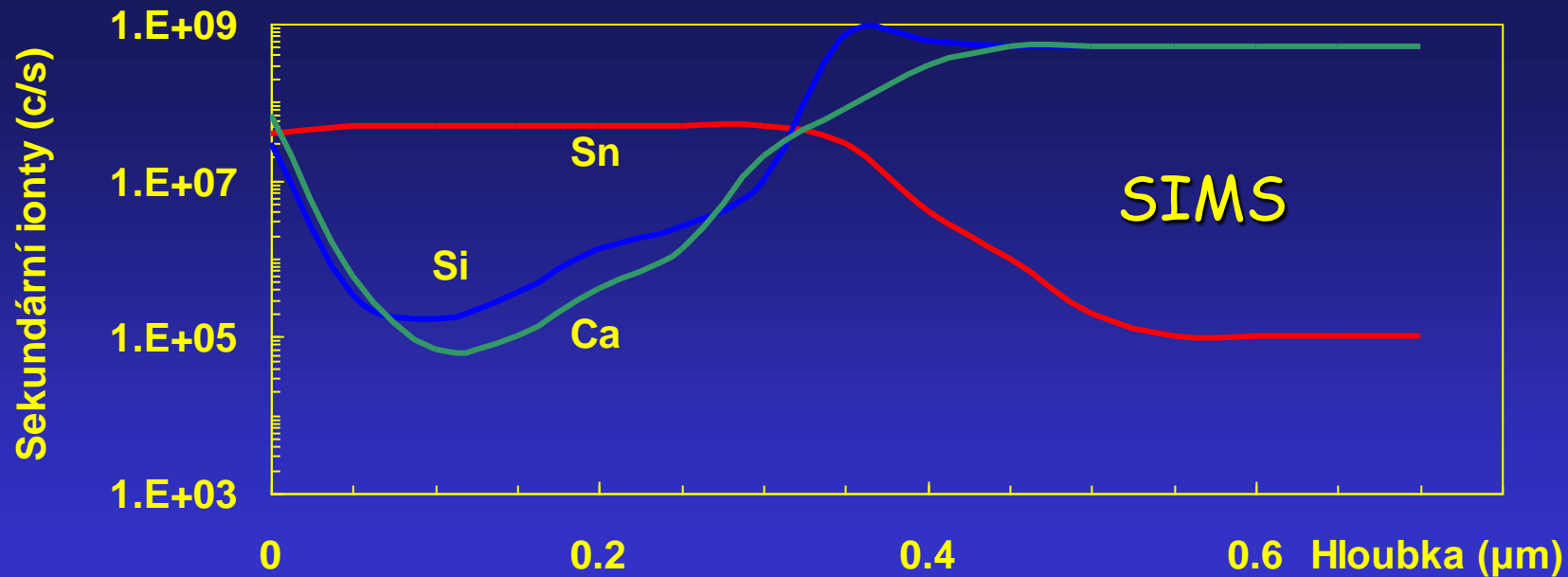


Hloubkový profil

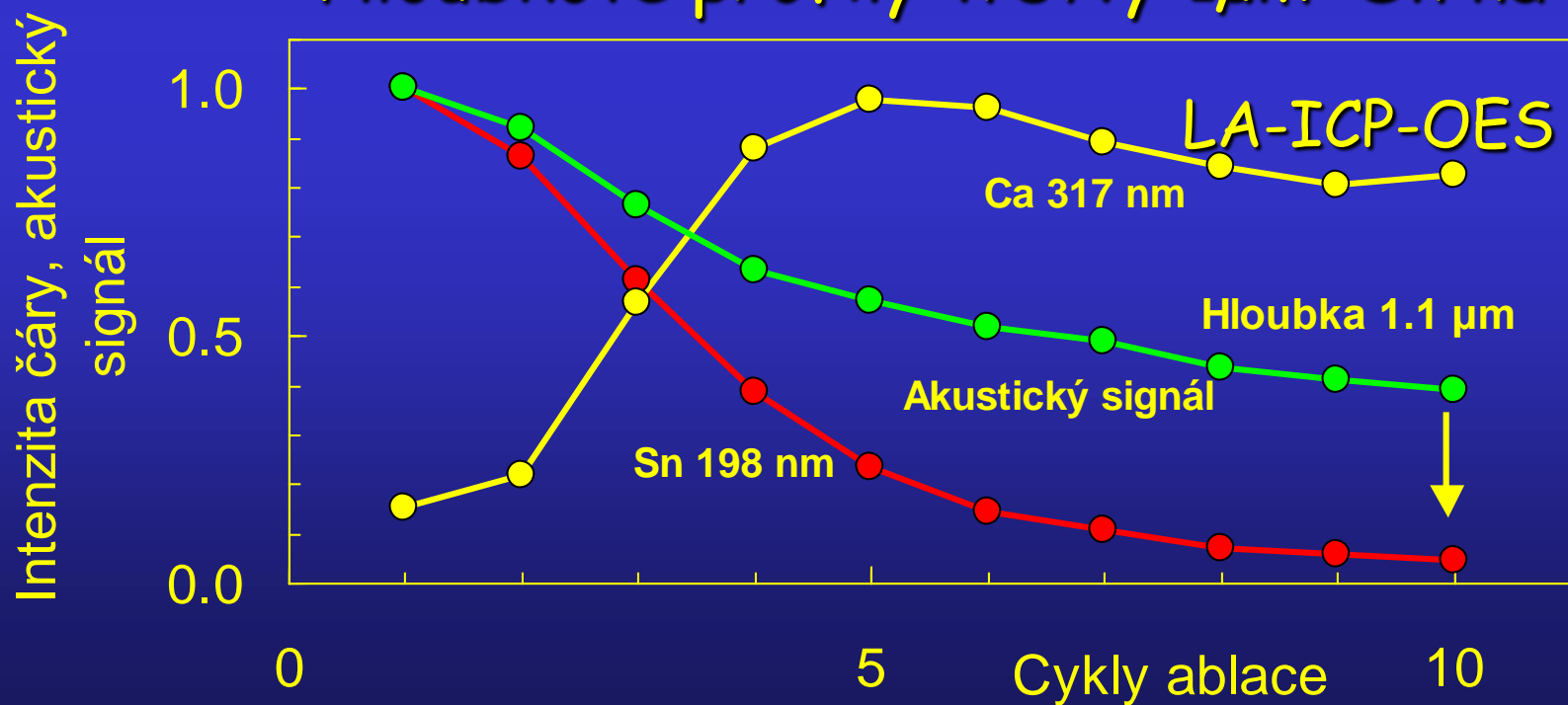
1 μm vrstva Sn na plochem skle

SIMS

LA-ICP-AES



Hĺoubkové profily vrstvy $1\mu\text{m}$: Sn na skle



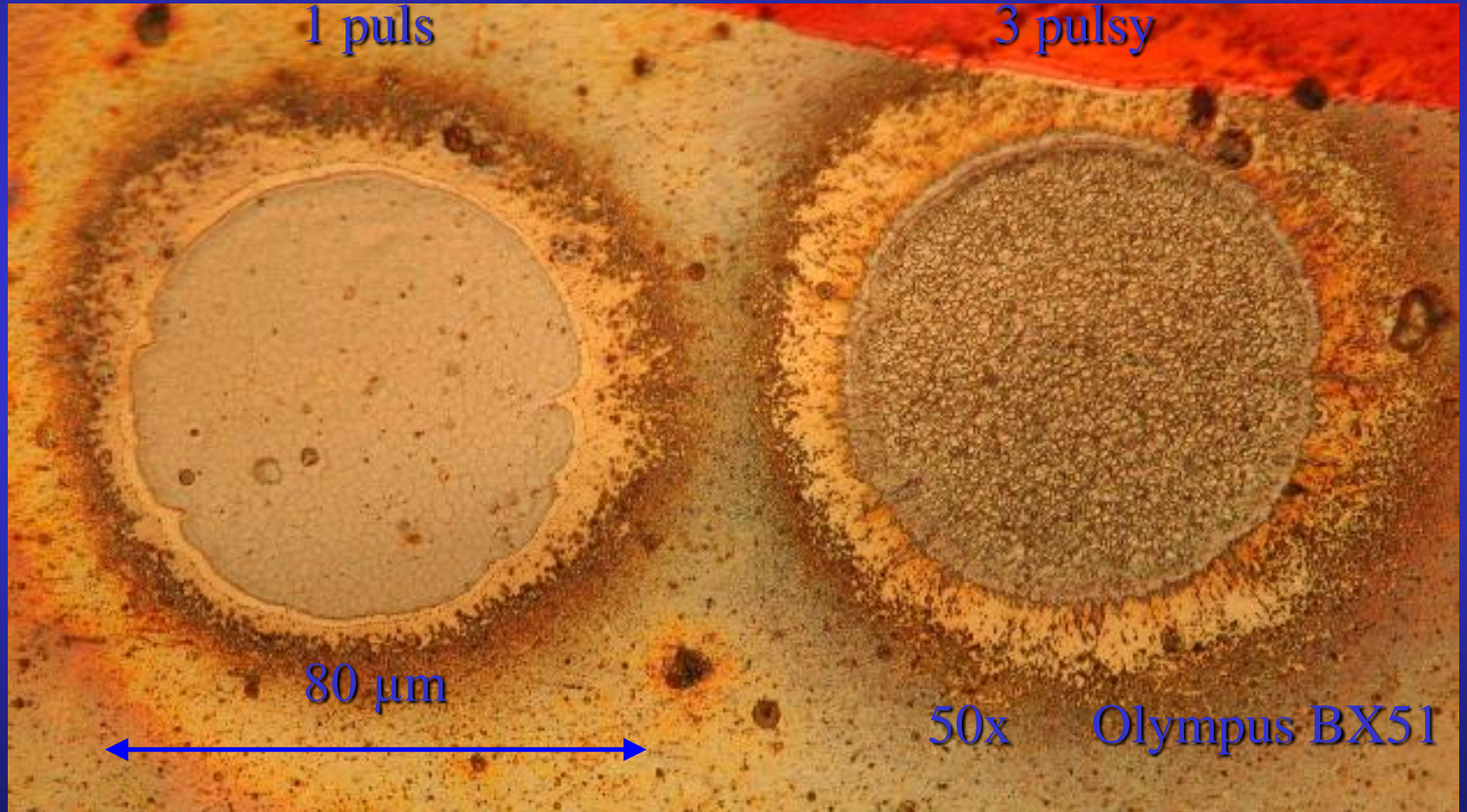
Hlubkový profil

3 μm vrstva Sn na rychlořezné oceli

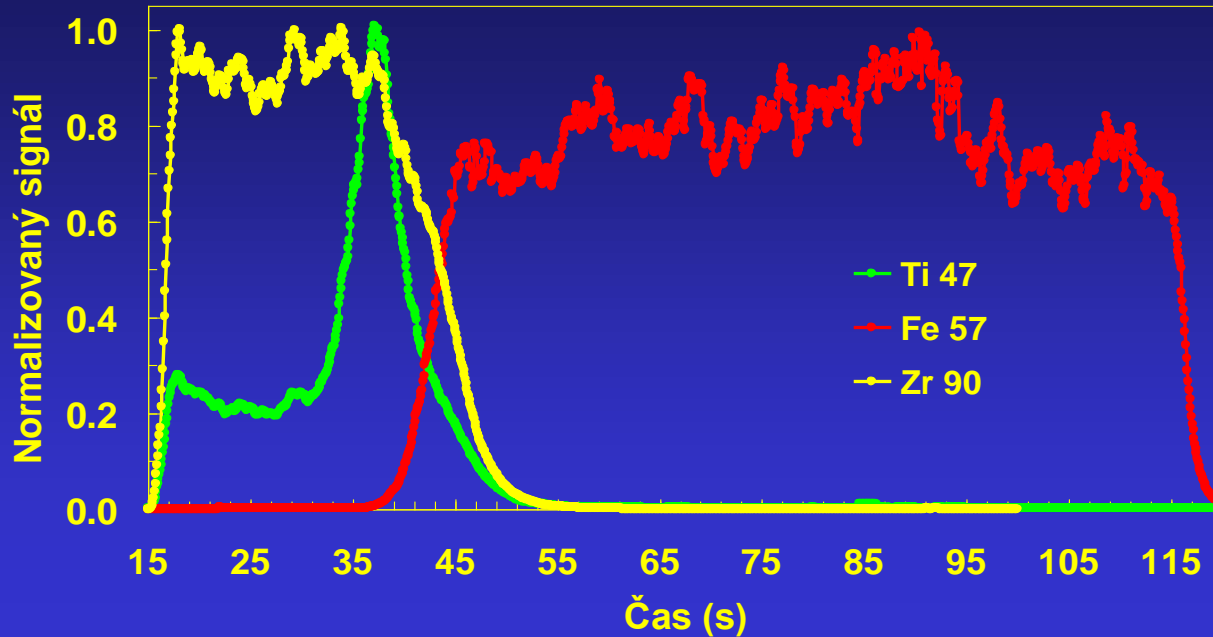
LA-ICP-AES

LA-ICP-MS

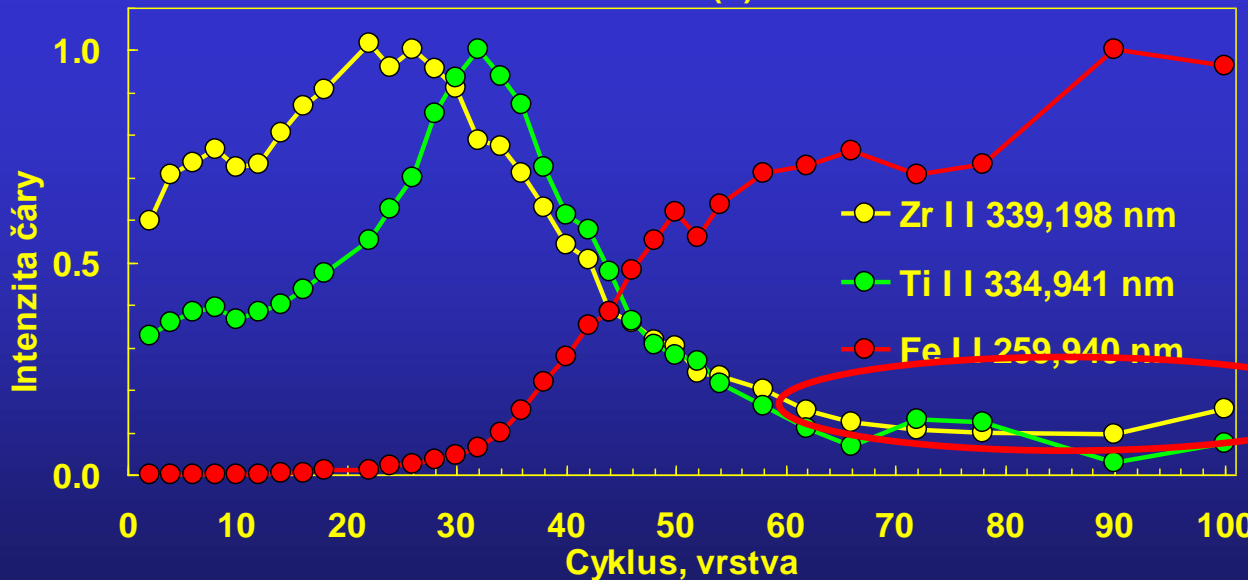
Zr/Ti nitrid, 74% Zr, 1 % Ti, povlak 3 μm , laser ArF* 193 nm,
1 Hz, 132 mJ, beam homogenizer, ICPMS Agilent 7500, He+Ar



PVD Zr/Ti nitrid, 76% Zr, 1 % Ti, tloušťka povlaku 3 μm

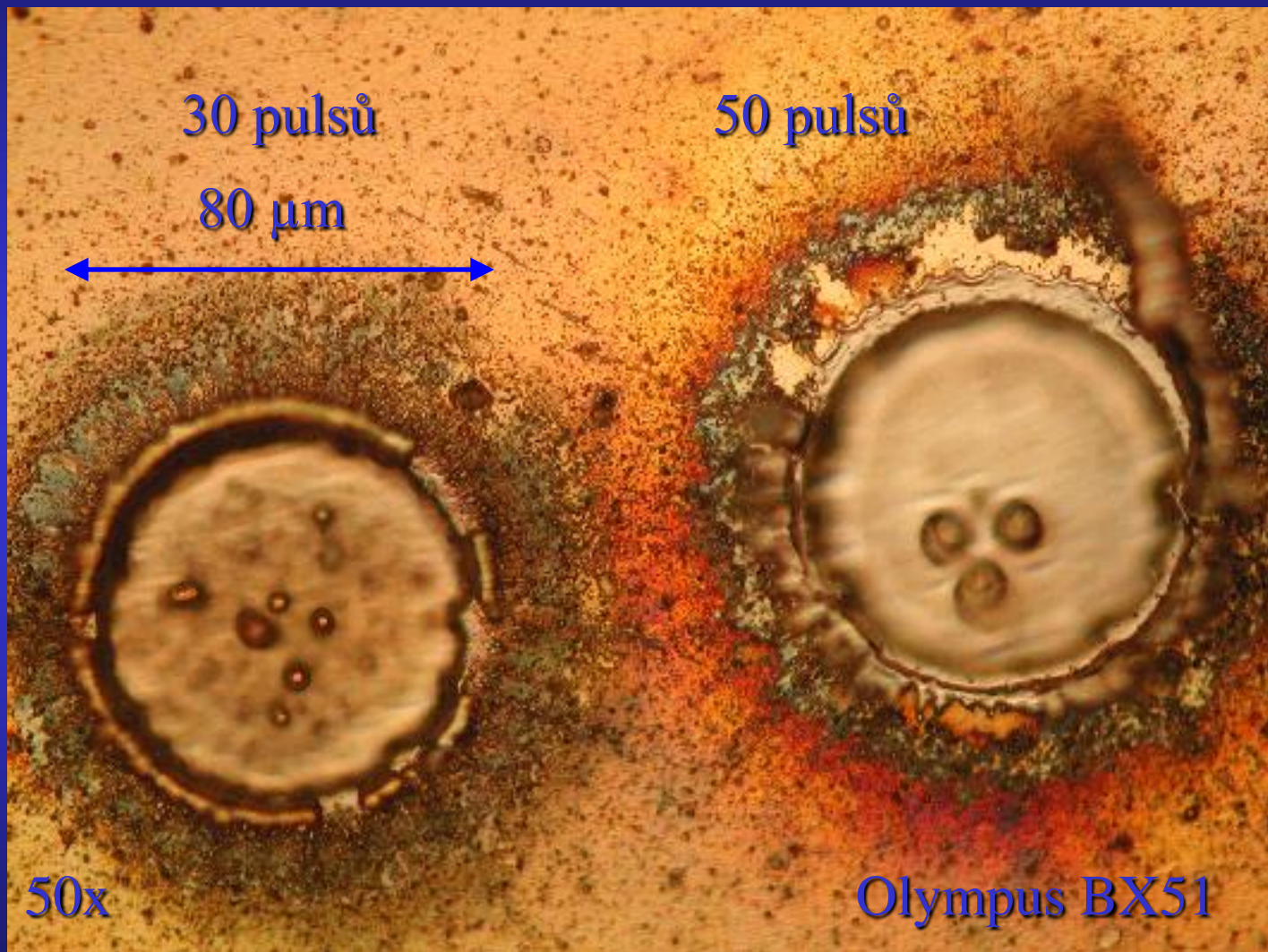


ArF* 1 Hz
193 nm, 134 mJ,
Ablace do bodu spojitě
40 μm Ø kráteru
„beam homogenizer“
9x9 čoček, celá 10 cm²
ICP-MS Agilent 7500,
nosný, plyn 0,8 Ar
+ 1,5 He (l/min),

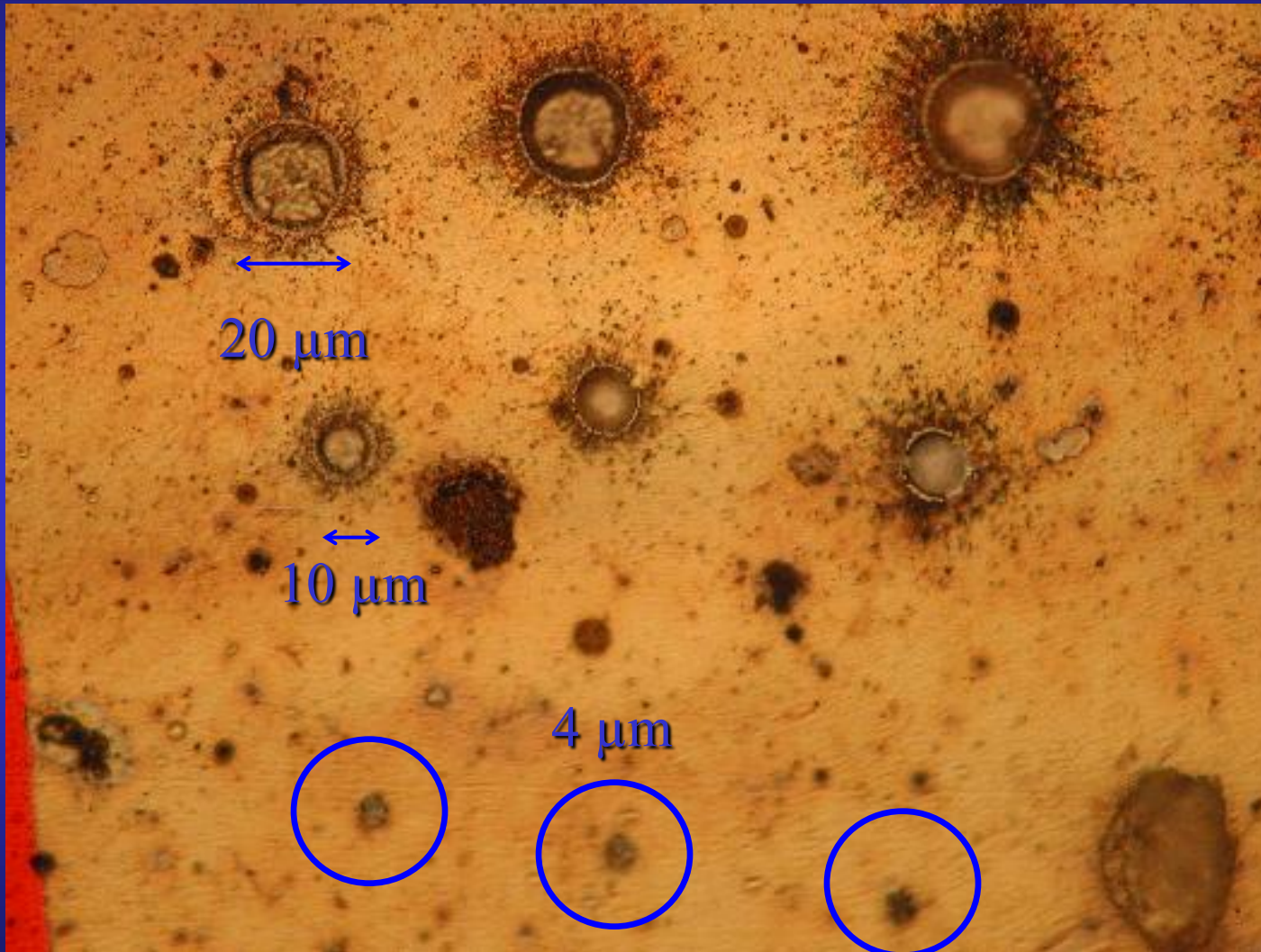


Nd:YAG 10 Hz
355 nm, 5 mJ
Pohyb vzorku: rastr,
1 mm/s, 1 vrstva =
2 cykly, ICP-OES
Spectroflame D:
2 monochromátory

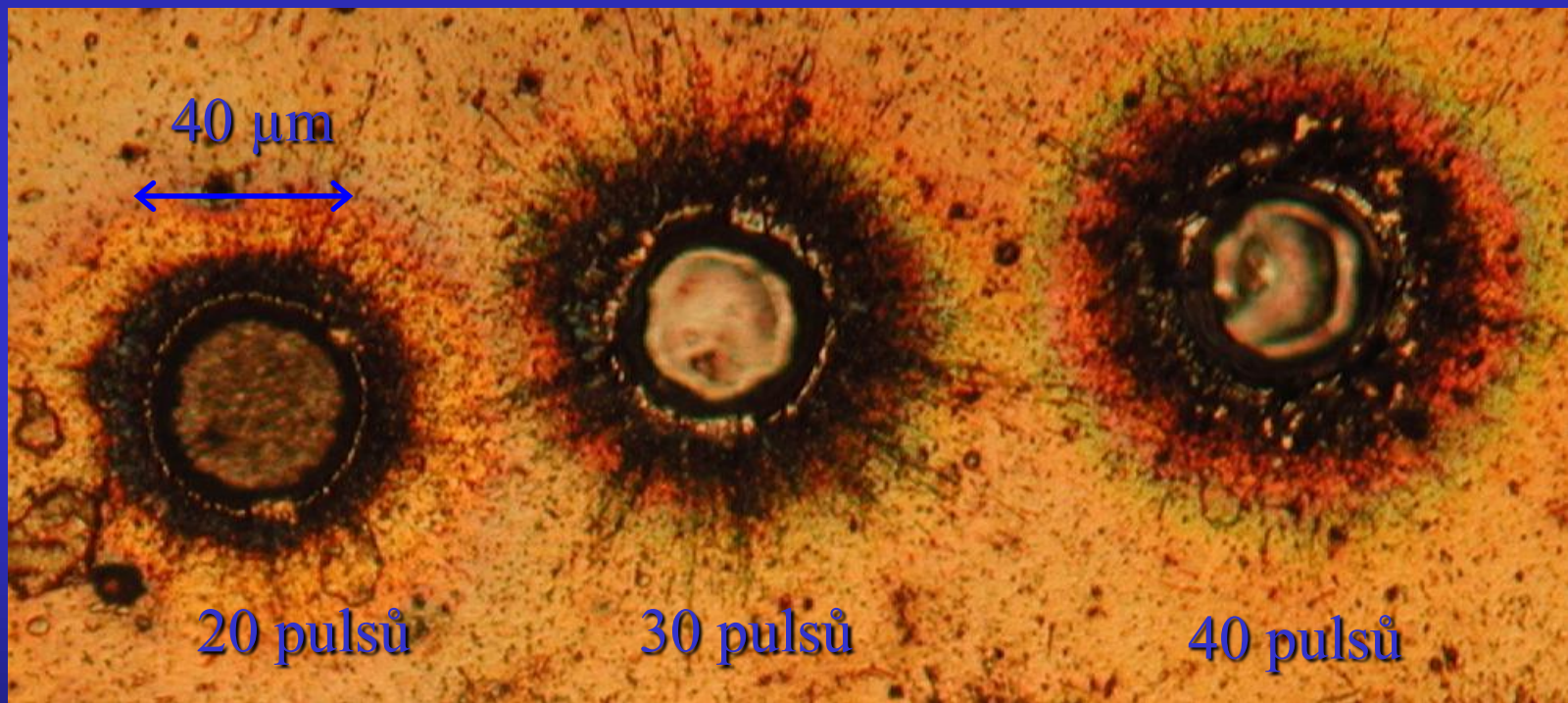
Zr/Ti nitrid, 74% Zr, 1 % Ti, povlak 3 μm , laser ArF* 193 nm,
1 Hz, 132 mJ, beam homogenizer, ICP-MS Agilent 7500, He+Ar



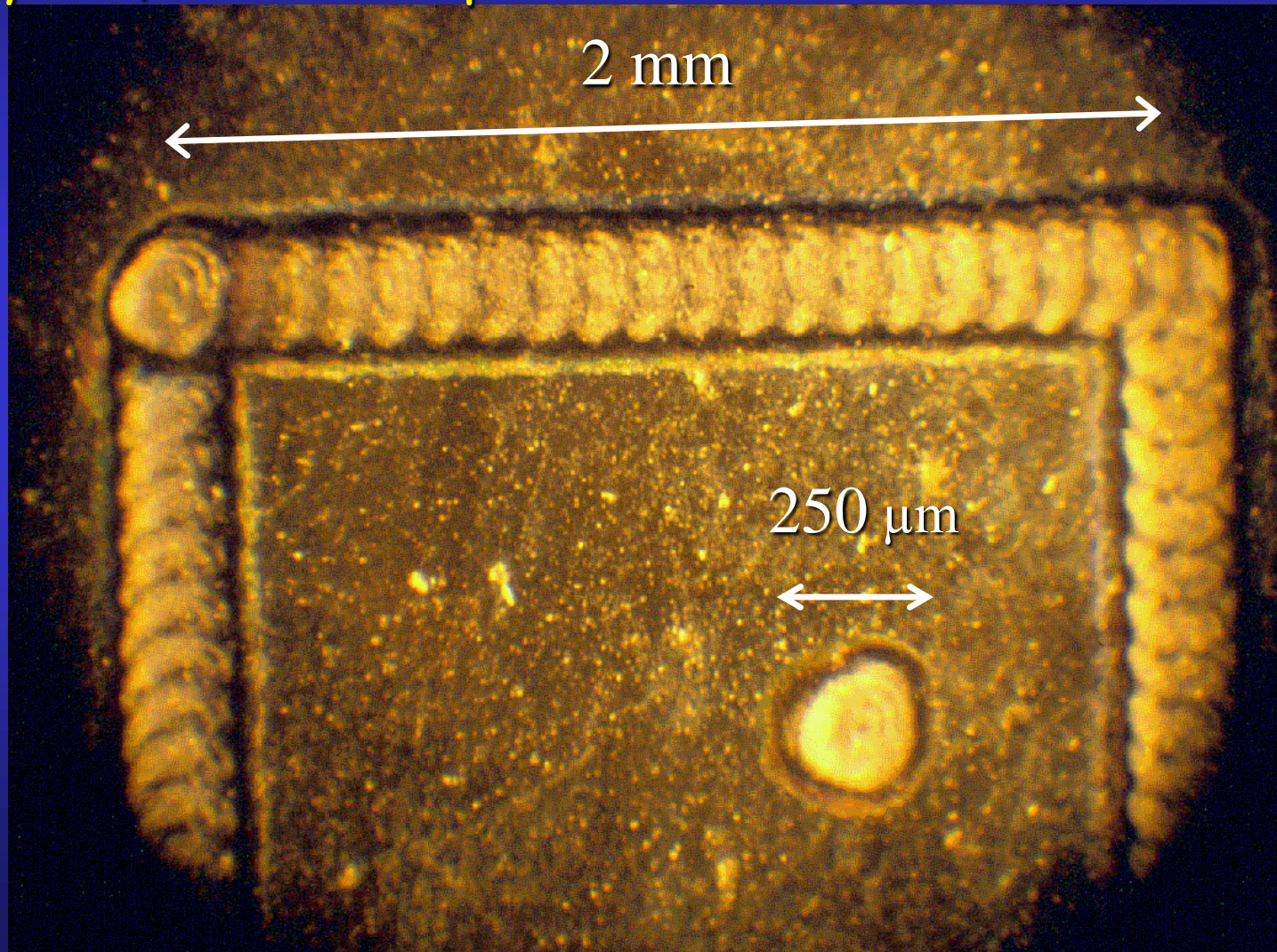
Zr/Ti nitrid, 74% Zr, 1 % Ti, povlak 3 μm , laser ArF* 193 nm,
1 Hz, 132 mJ, beam homogenizer, ICP-MS Agilent 7500, He+Ar



Zr/Ti nitrid, 74% Zr, 1 % Ti, povlak 3 μm , laser ArF* 193 nm,
1 Hz, 132 mJ, $F = 4 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$, beam homogenizer, ICP-MS
Agilent 7500, He+Ar



Zr/Ti nitrid, 69 % Zr, 6 % Ti, povlak 3 μm , laser Nd:YAG
355 nm, 10 Hz, 5 mJ, $F=5 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$, trajektorie 2x2 mm,
rychlost posunu 1mm/s, 5 cyklů, rychlost ablace 0,1
 μm /cyklus, ICP-OES Spectro D



Keramické obkladačky - studium možností hloubkové analýzy archeologických nálezů keramiky

- 250 μm glazura, 150 μm engoba, stěp
- substrát
- Nd:YAG 1064 nm, ICP-AES
- ArF*193 nm, ICP-QMS
- EPMA

Homogénéité d'échantillon

Un exemple - dalle de revêtement

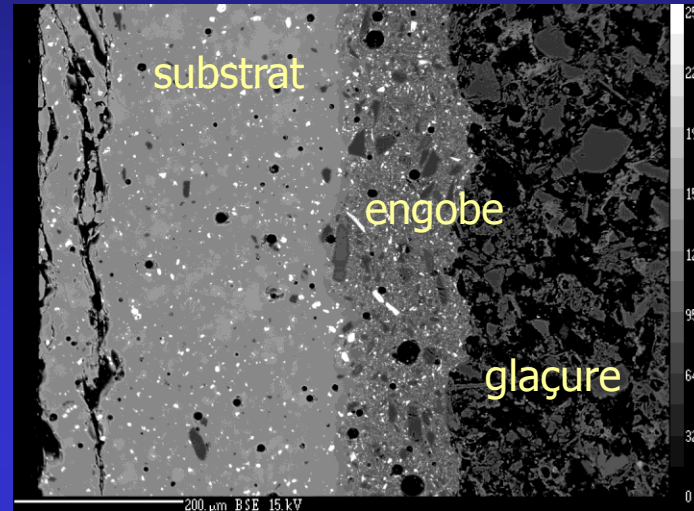


Image de coup en transvers
- backscattered electrons

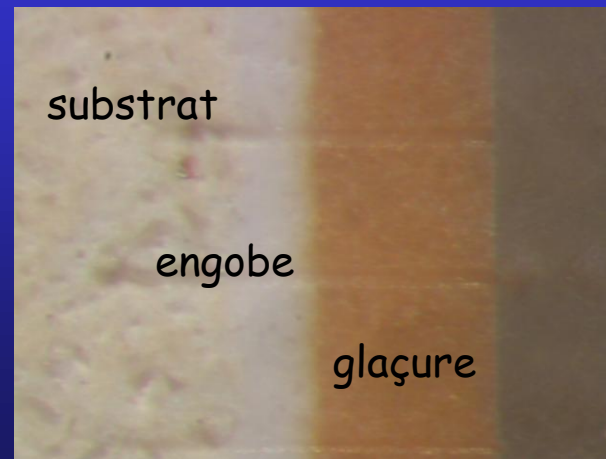


Photo
microscope

Hloubkový profil keramiky

- Struktura a textura dlaždice na řezu = získání hloubkového profilu mapováním povrchu řezu:
 - Laserovou ablací LA-ICP-MS se stopou laserového paprsku 16 a 30 μm
 - EPXMA se stopou elektronového paprsku 1 μm a 30 μm

GEOLAS Q CETAC

Agilent 7500 ICP-QMS

Laser ArF* avec homogénéisateur du faisceau

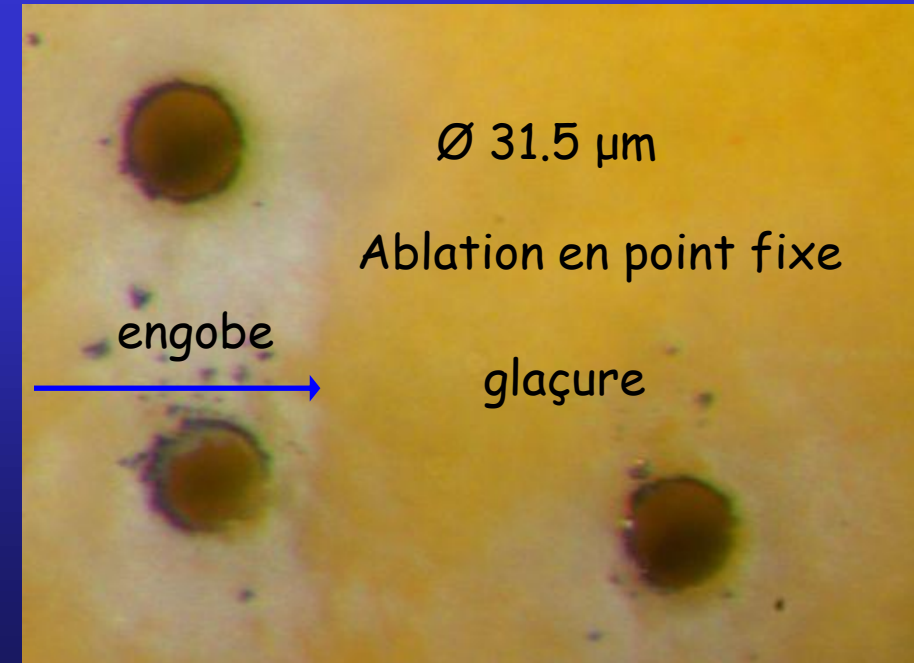
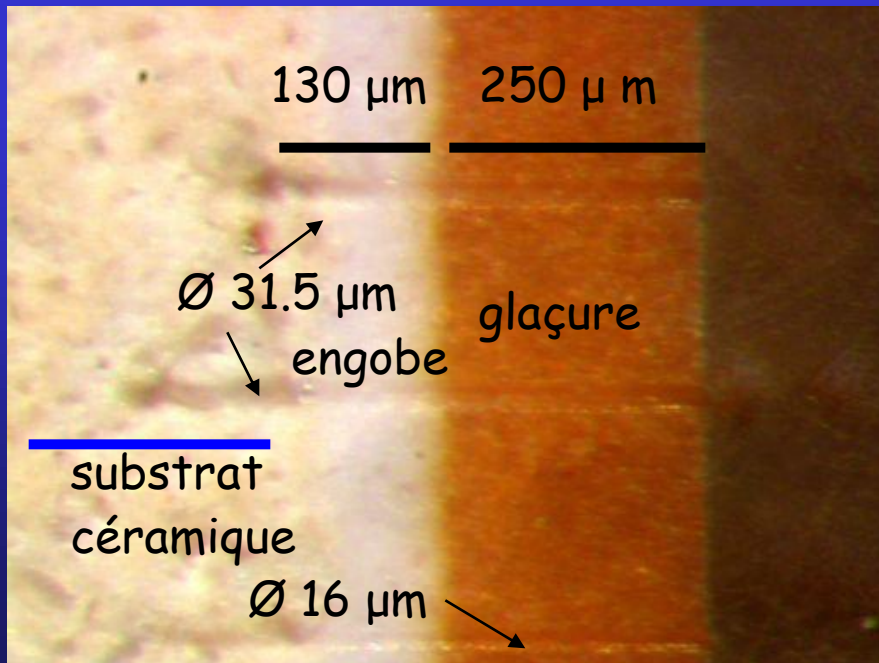
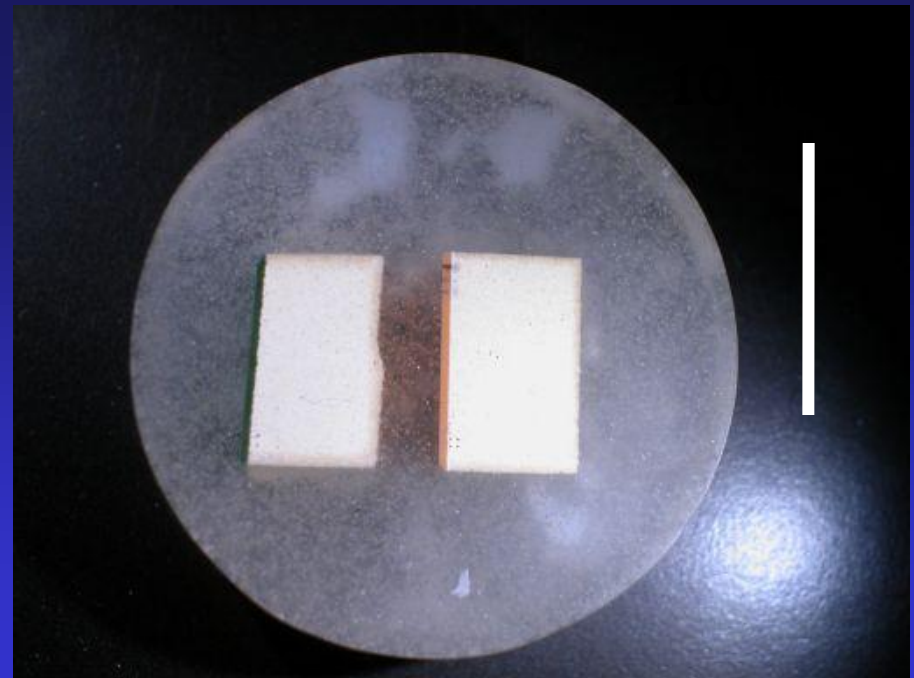
Ablation en déplacement linéaire, vitesse $10 \mu\text{m/s}$

Taille du spot $\varnothing 31.5 \mu\text{m}$, $16 \mu\text{m}$

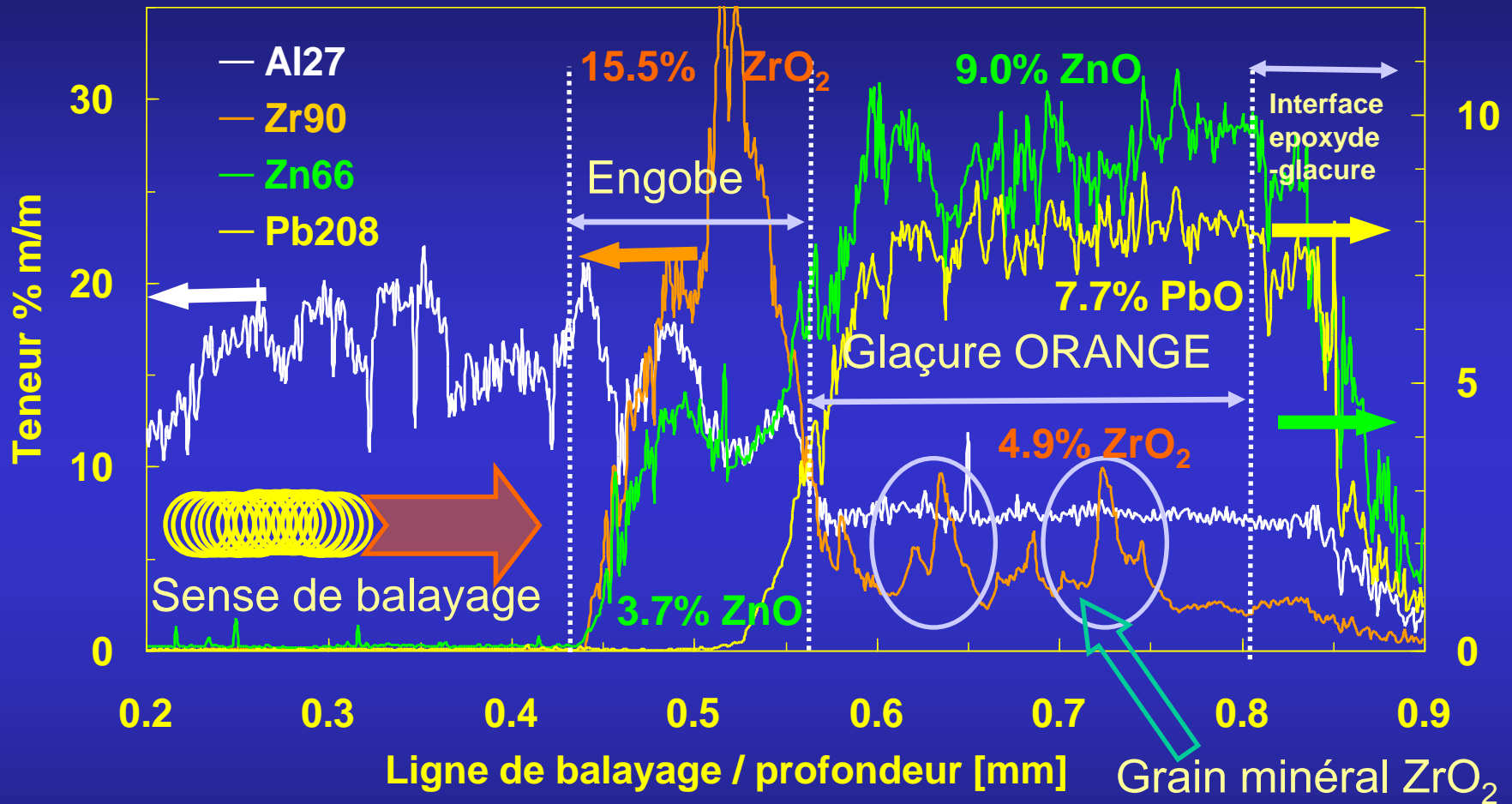
Fréquence de tir 10Hz

Energie de l'impulsion $2.5 \mu\text{J/imp}$

Gaz porteur (1.0 He + 0.80 Ar) L/min

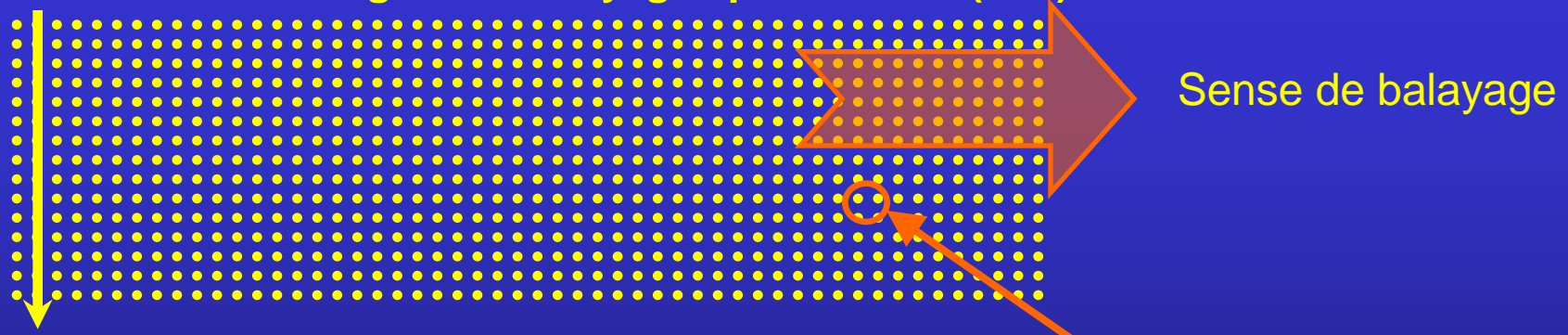
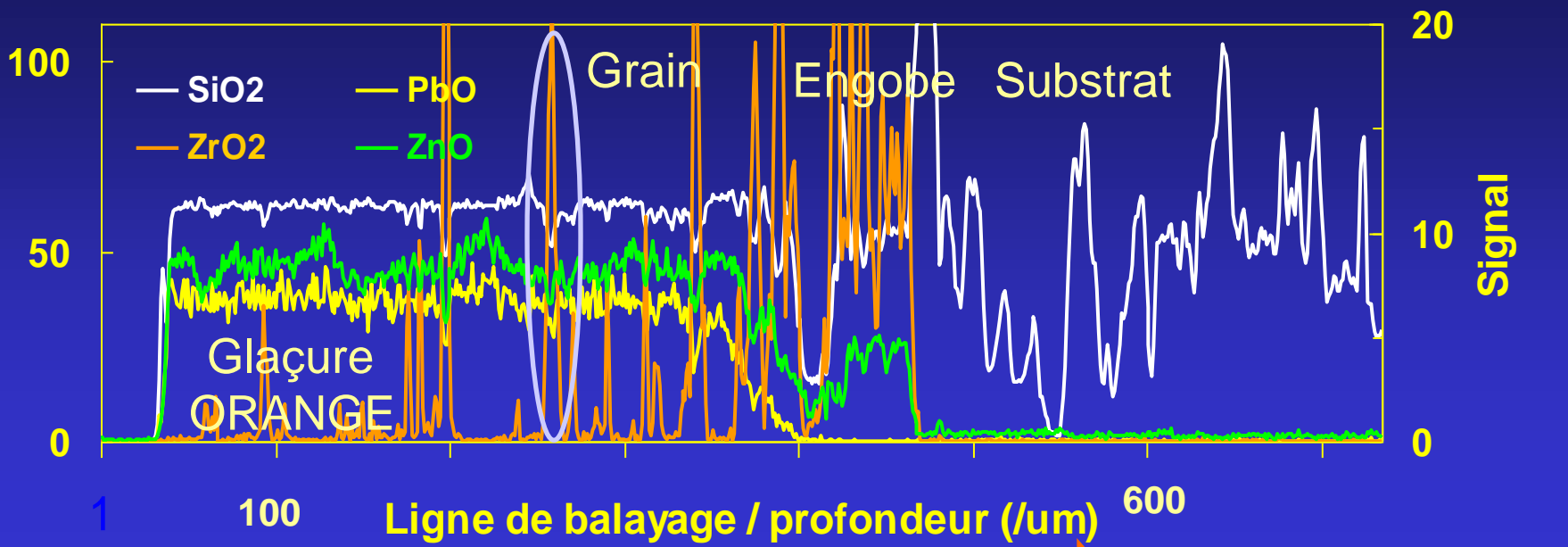


GEOLAS Q CETAC Agilent 7500 ICP-QMS



Ablation en déplacement linéaire, vitesse 5 $\mu\text{m/s}$; taille du spot \varnothing 31.5 μm ; fréquence de tir 10Hz; spots superposé, énergie de l'impulsion 2.5 $\mu\text{J/imp}$; gaz porteur (1.0 He + 0.80 Ar) L/min, étalon interne – Si 29

Balayage par faisceau électronique - EPMA: micro-spot

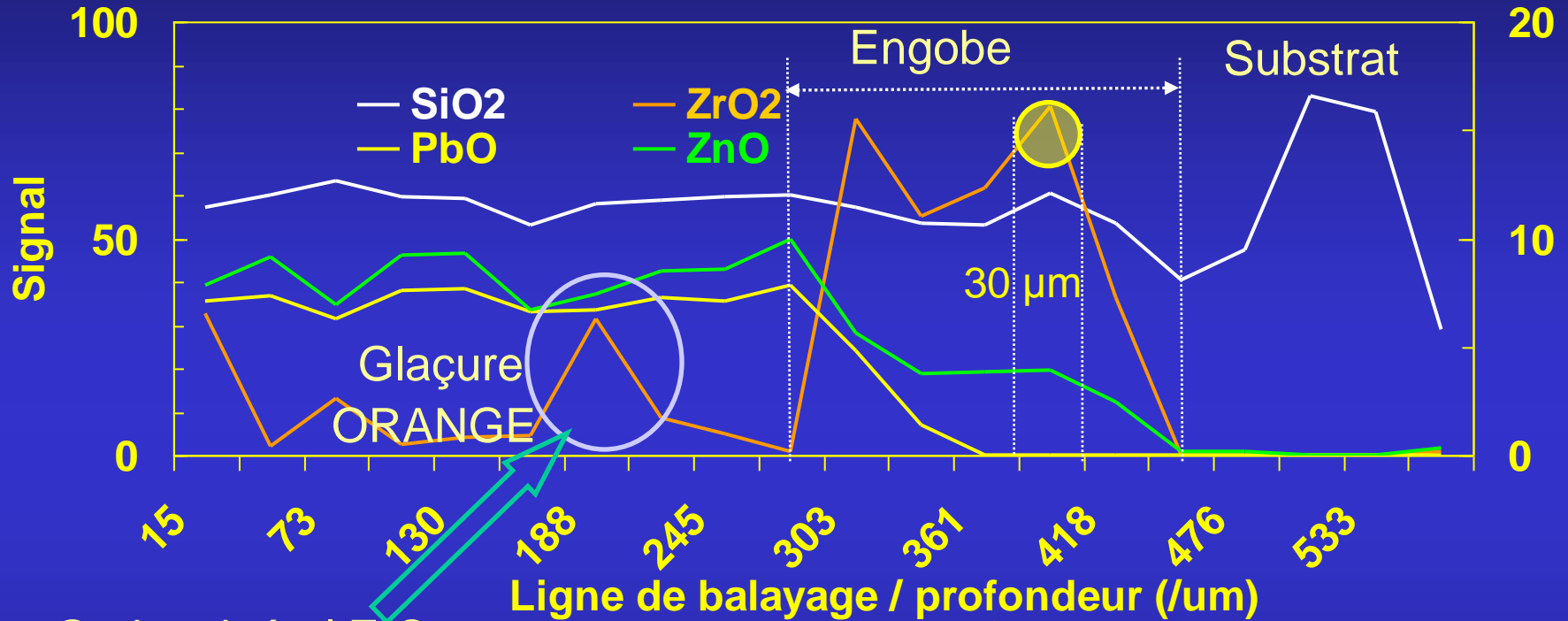


Une moyenne de 15 points d'échantillonnage au travers des 15 lignes du balayage fait un point de profile en profondeur

15 lignes de balayage a travers d'une section laterale d'échantillon multicouche

Un volume excité par le faisceau électronique de diameter environ 1µm

Balayage par faisceau électronique - EPXMA: Faisceau défocalisé - spot 30 micromètres



Grain minéral ZrO₂

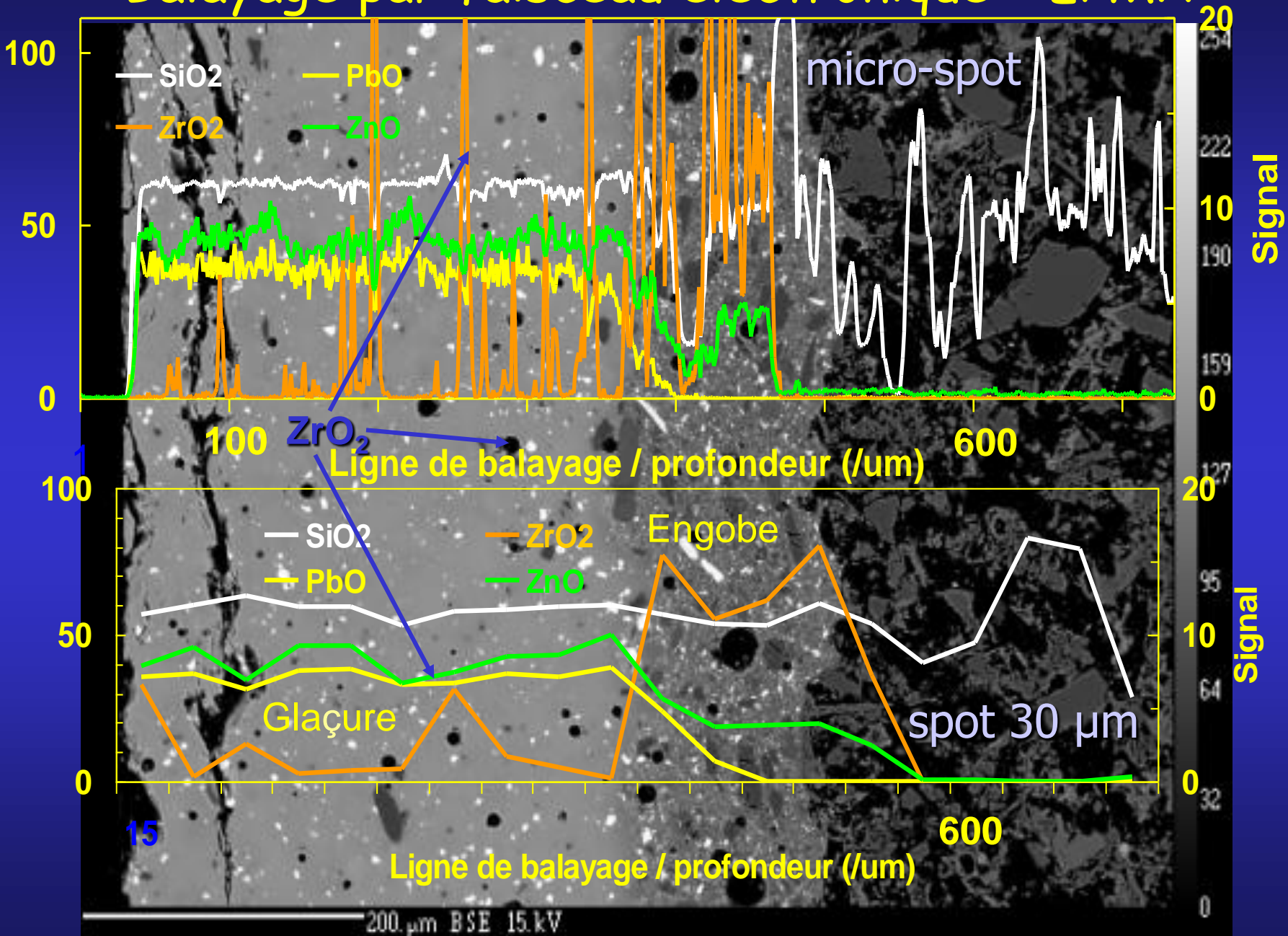


Sense de balayage

Une file des adjacents circles à travers d'une coupe transversale d'une dalle de revêtement:

30 µm diamètre du spot du faisceau électronique defocalisé, l'analyse du spot représente un point du graphique du profil en profondeur

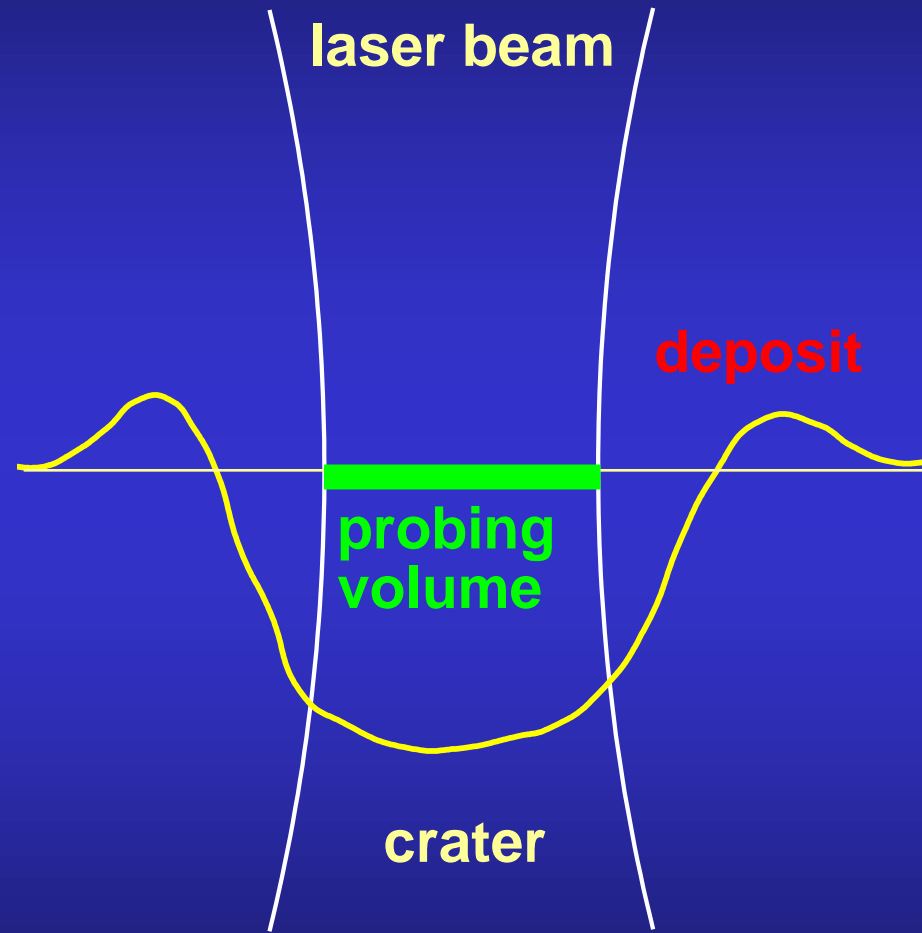
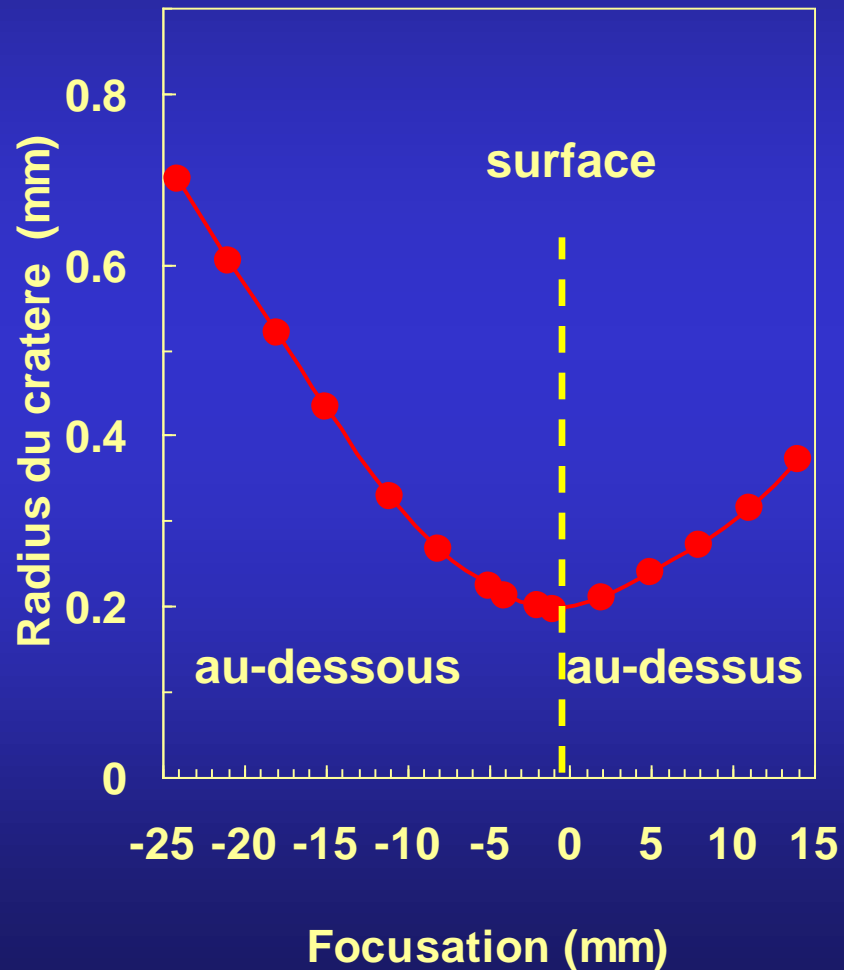
Balayage par faisceau électronique - EPMA



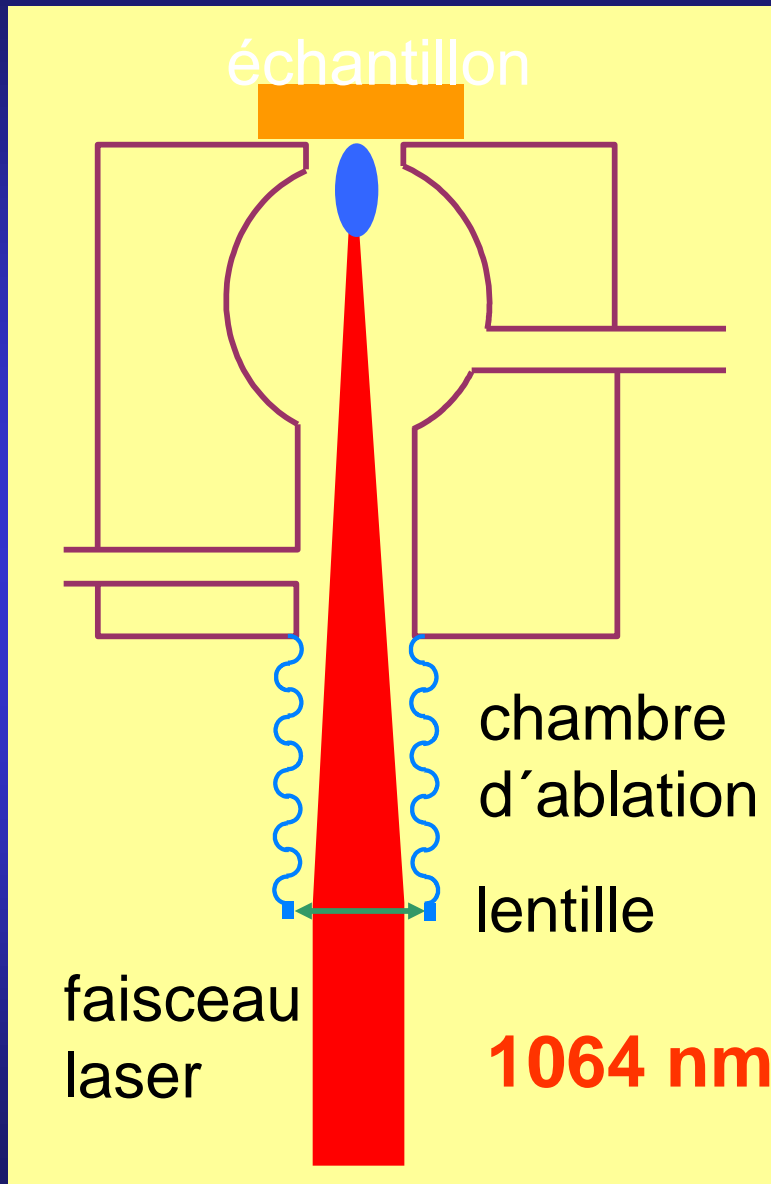
Hloubkový profil keramiky

- Kvalitativní hloubkový profil LA-ICP-OES rozostřeným laserovým paprskem s průměrem stopy 0,9 mm
- Ablace kolmo k povrchu dlaždice
- Průměrné složení - „depth profile bulk analysis“

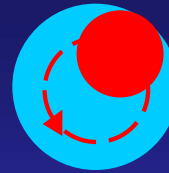
LINA Spark focustation



LINA Spark Atomizer

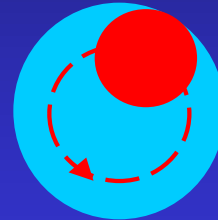


A



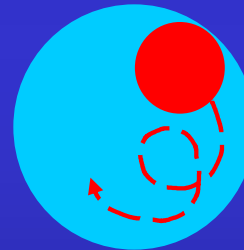
A – mouvement circulaire - petit radius \varnothing 1 mm

B



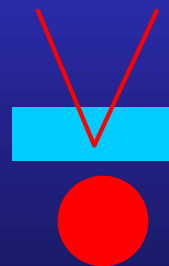
B – mouvement circulaire large radius \varnothing 2.5 mm

C



C – combinaison de tous les deux mouvements - \varnothing 3.5 mm

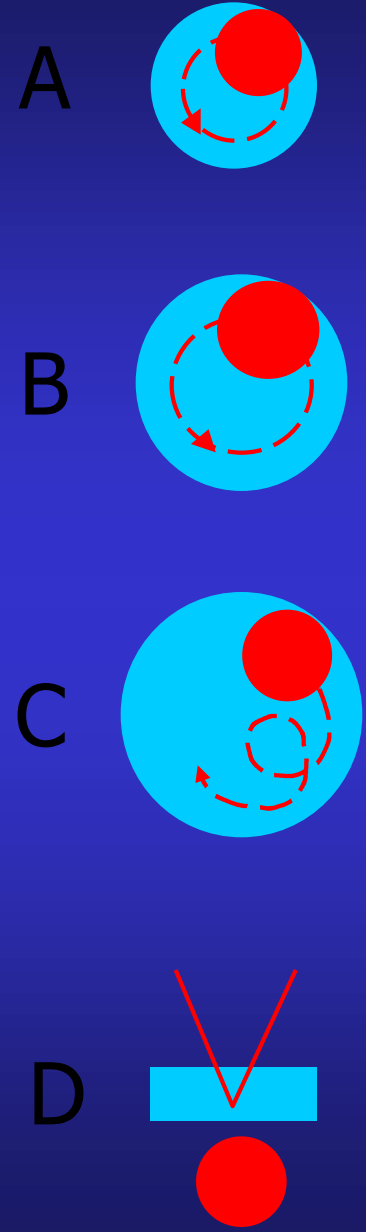
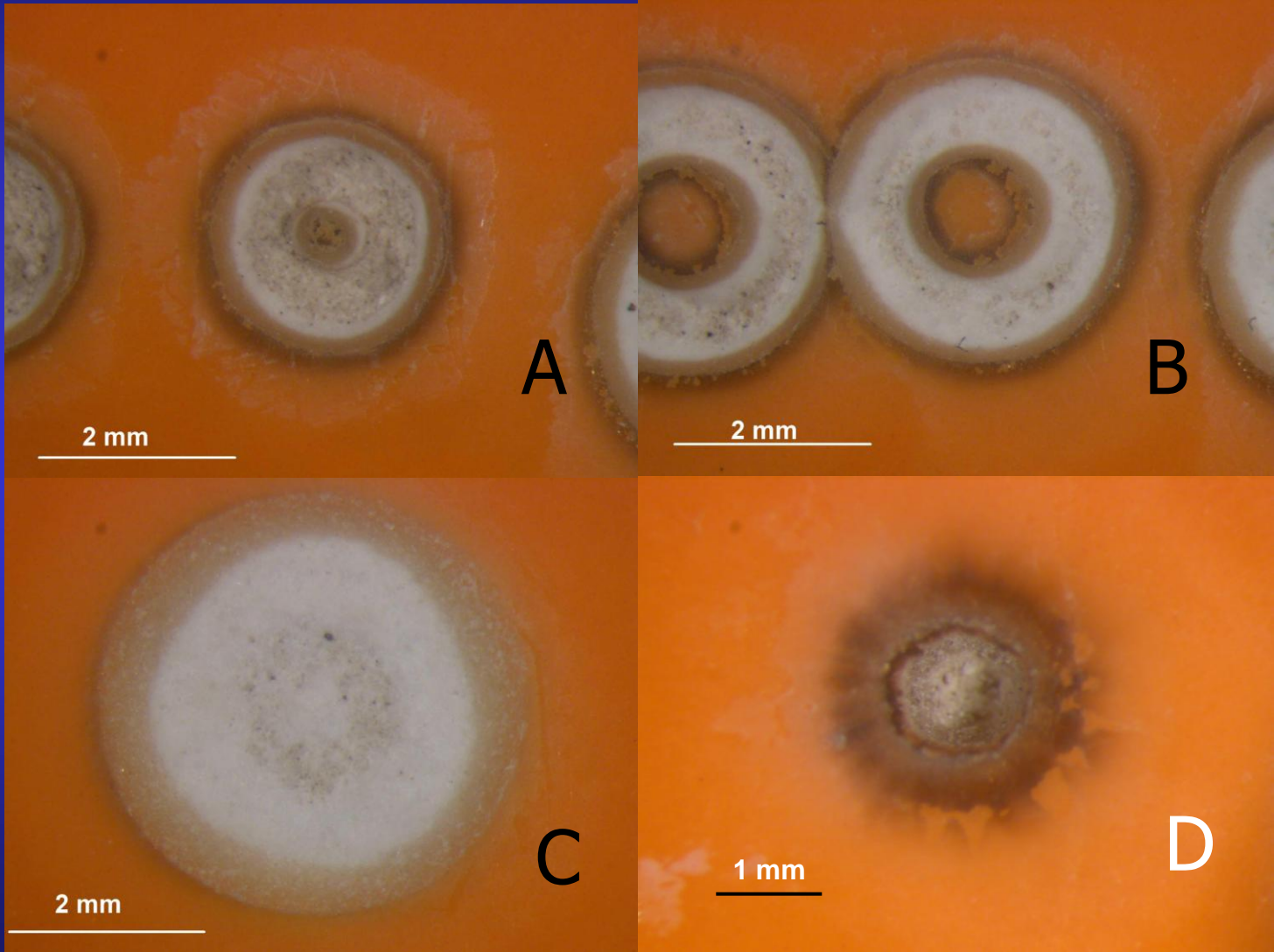
D



D – point fixe \varnothing 1 mm,

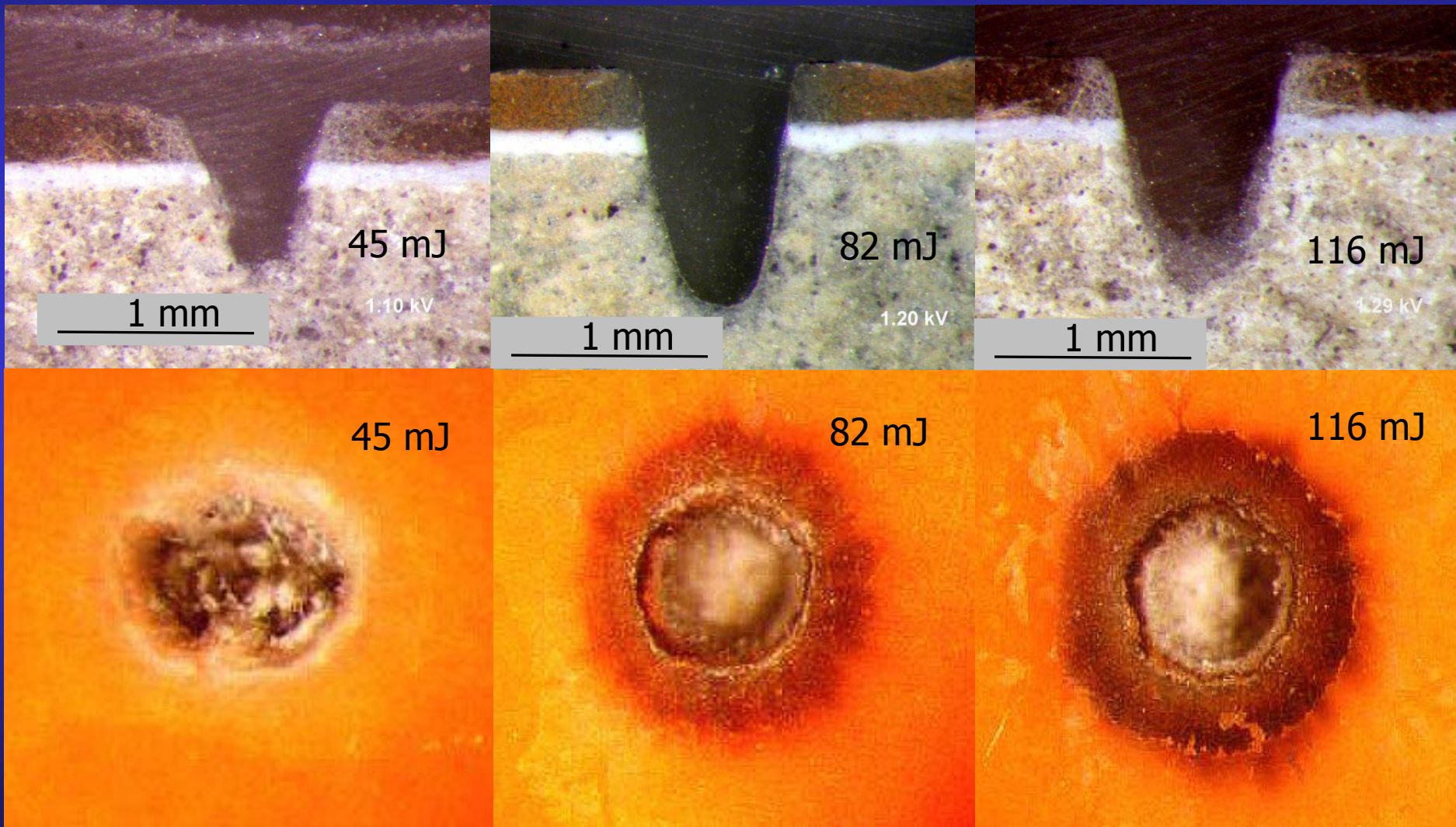
LINA Spark - VISTA energie 100mJ/imp

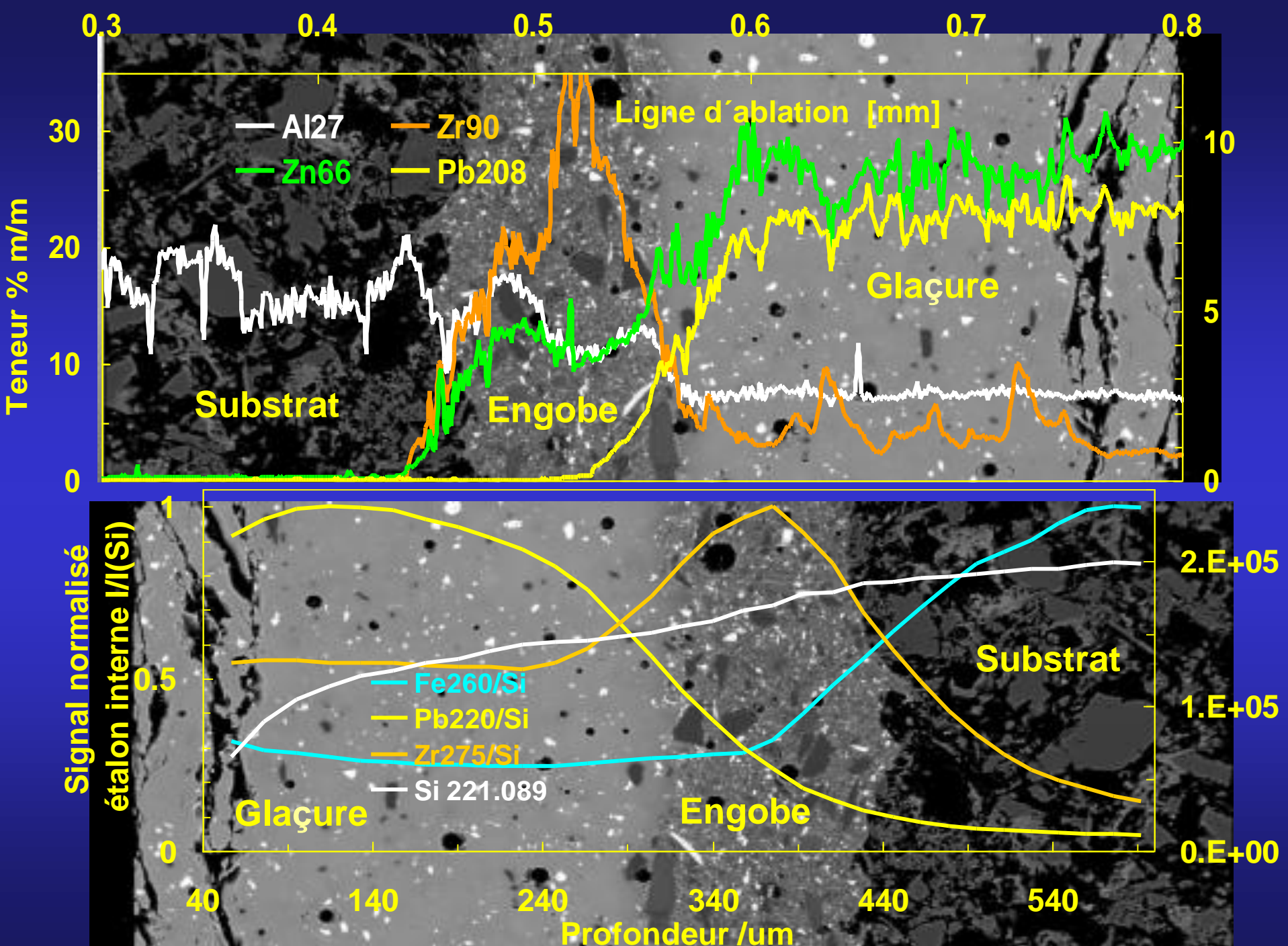
Irradiation en mouvement ou en point fixe



LINA Spark - VISTA

Irradiation en point fixe, l'influence d'énergie d'impulsion, coupe du cratère





Závěr

- Laserová ablace pro kompaktní a práškové materiály (kalibrace, normalizace signálu)
- Hloubkové profily ? (profil paprsku, tvar kráteru)

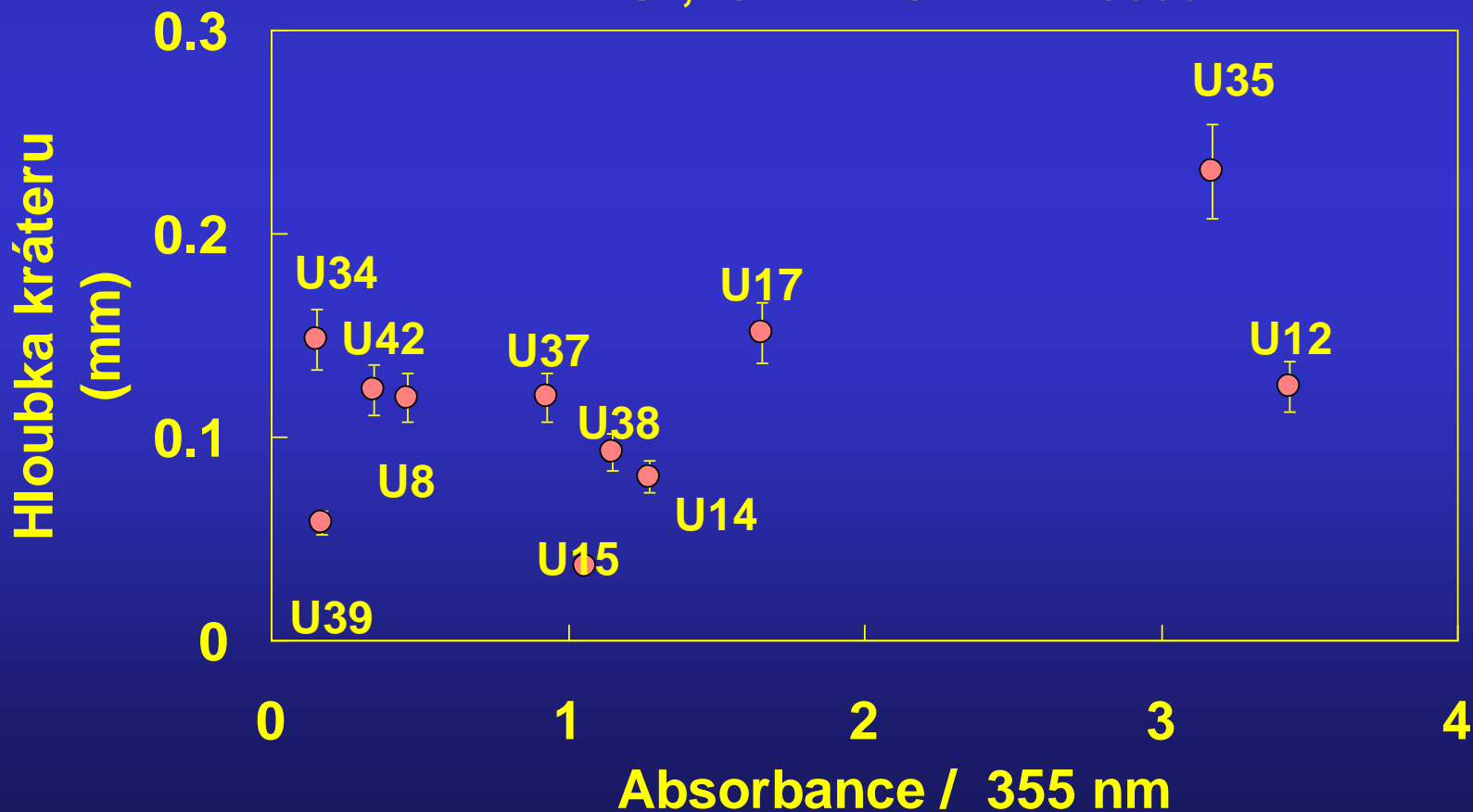
Poděkování

- Spolupracovníci LAS:
- Karel Novotný, Markéta Holá, Tomáš Vaculovič, Aleš Hrdlička, Lubomír Prokeš, Miloš Halúzka, Vítězslav Otruba
- Dr. Jean-Michel Mermet (UCB Lyon)
- Prof. Dr. Detlef Guenther (ETH Zurich)

VLIV OPTICKÝCH VLASTNOSTÍ VZORKU

Rychlost ablace (hloubka krátera) a absorbance (barevných) skel při 355 nm

Laser: Surelite Continuum , pulsní Nd:YAG, 355 nm,
frekvence pulsů 10 Hz, energie pulsu 5 mJ, translace
vzorku 1 mm/s, ICP: PE OPTIMA 3000 Lateral

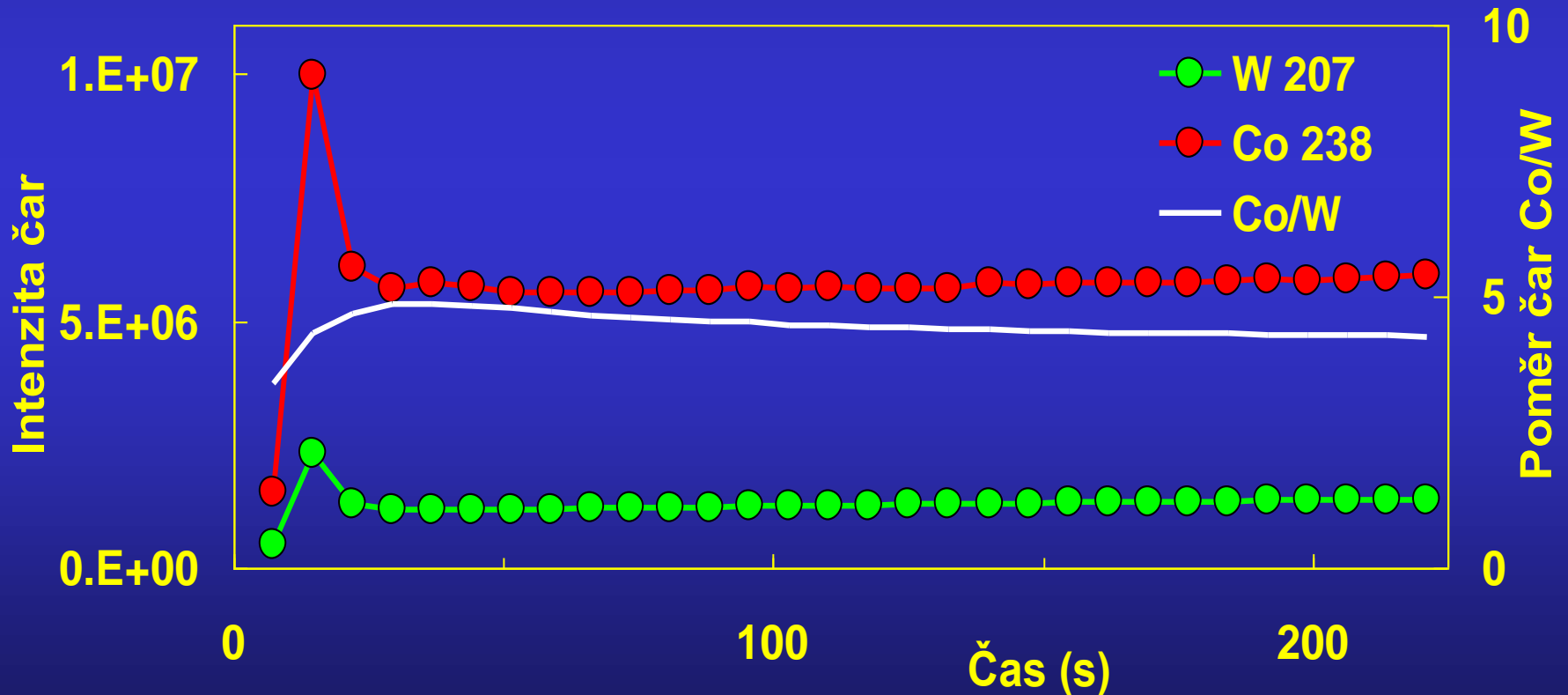


ČASOVÁ ZÁVISLOST SIGNÁLU LA-ICP-AES

Lina-Spark, 1064 nm, ICP OPTIMA 3000, lateral

Vzorek: plasmově stříkaný WC-17%Co povlak

Ablace bez pohybu, zaostření 16 mm pod povrch, 100 mJ/puls,
20 Hz

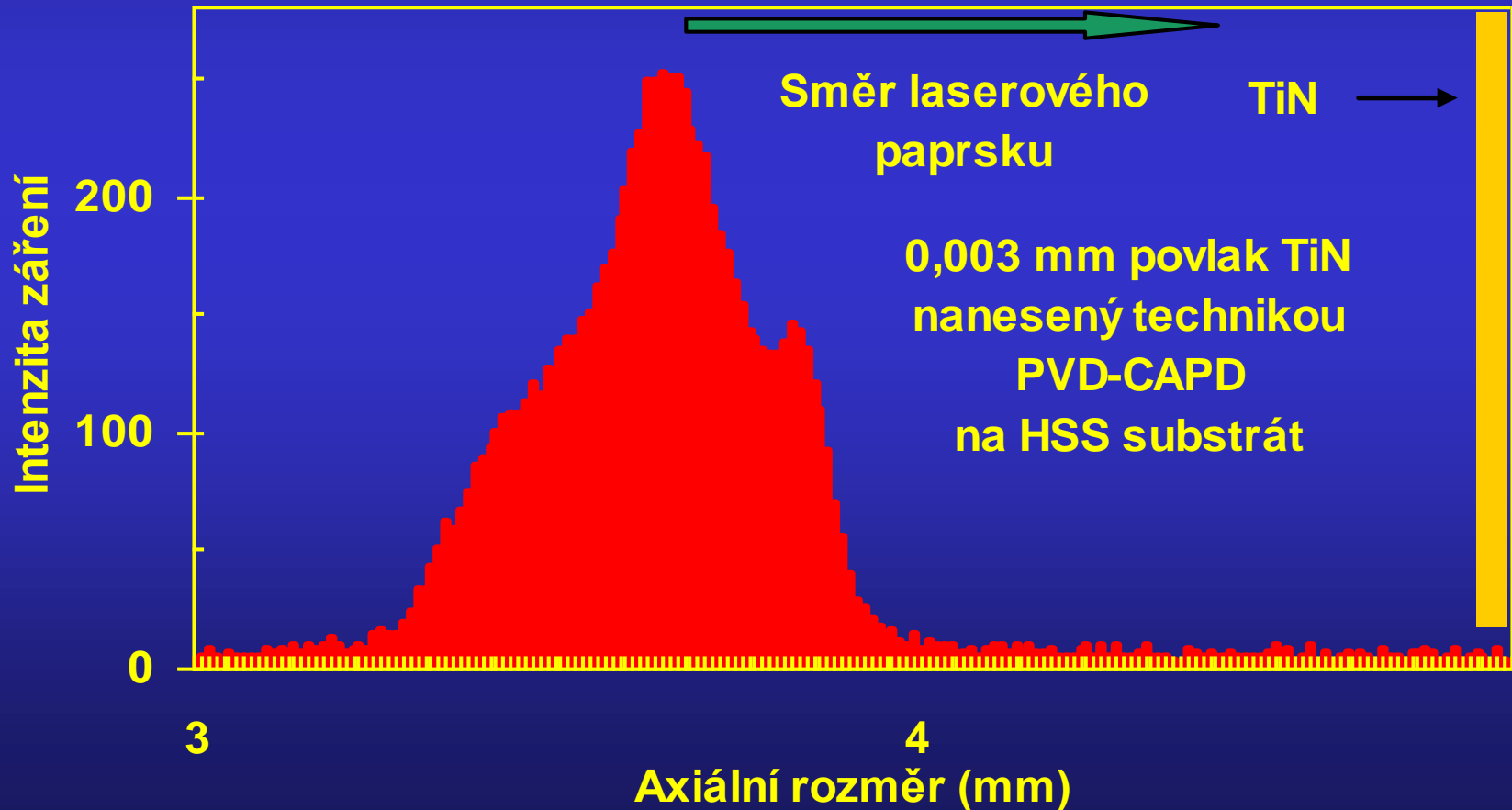


Srovnání LA-ICP-AES signálu v argonu a v heliu jako nosných plynech

	C	S	P	Mo	Zn	Ni	Si
λ (nm)	193.091	180.676	177.440	204.602	213.856	231.604	251.611
$I_{\text{He}}/I_{\text{Ar}}$	1.02	2.22	2.03	2.63	2.11	3.07	1.23
	Mn	Fe	Cr	V	Al	Cu	
λ (nm)	257.610	259.950	267.716	292.406	308.215	324.754	
$I_{\text{He}}/I_{\text{Ar}}$	2.25	2.32	2.80	2.20	1.01	1.28	

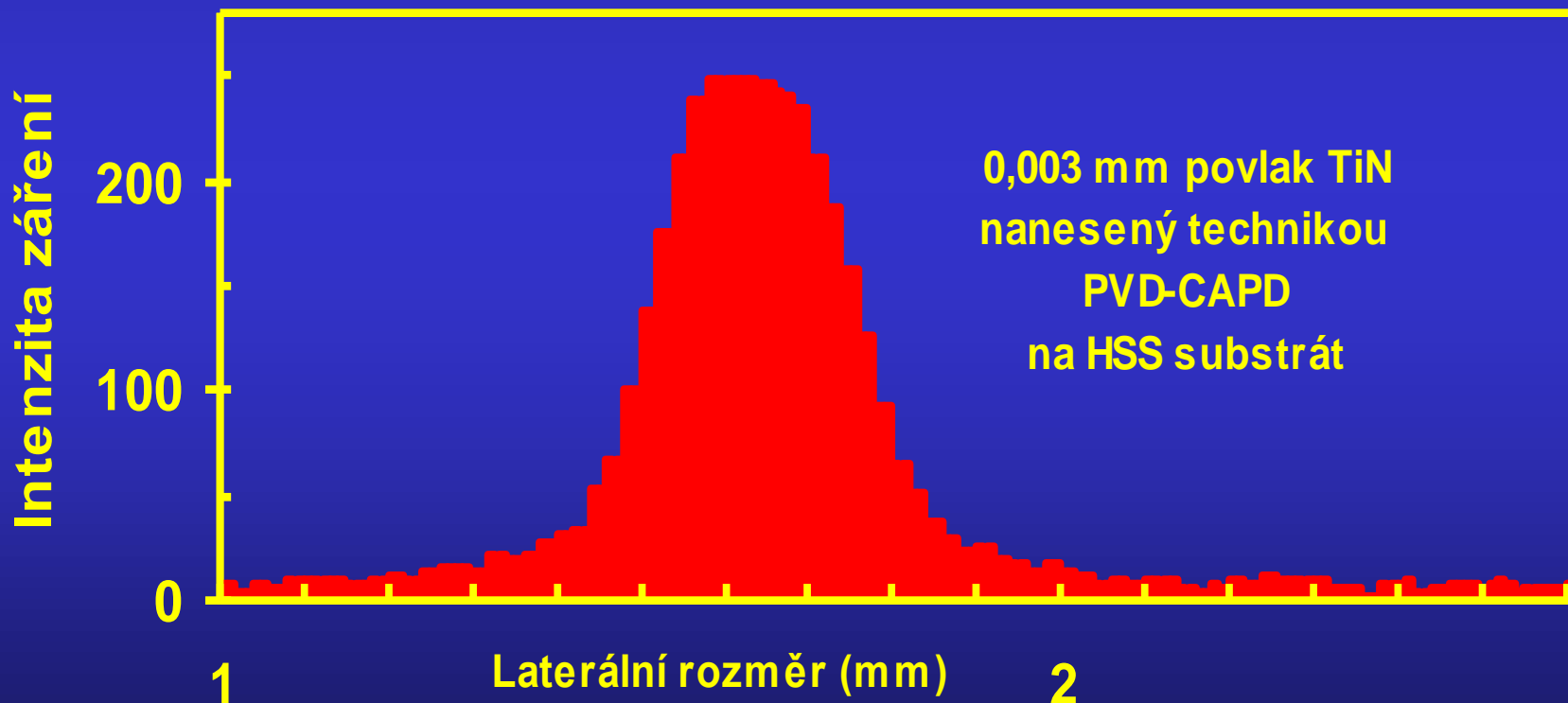
MIKROPLASMA INDUKOVANÉ UV LASEREM- ZOBRAZENÍ CCD KAMEROU- AXIÁLNÍ POHLED

Rozdělení intenzity záření laserem indukovaného
mikroplazmatu ve směru laserového paprsku
Nd:YAG, 266 nm, 5 mJ/puls, 10 Hz, snímek 0 ns po 4. pulsu



UV LASEREM INDUKOVANÉ MIKROPLASMA - ZOBRAZENÍ CCD KAMEROU-LATERÁLNÍ POHLED

Rozdělení intenzity záření laserem indukovaného mikroplazmatu
ve směru kolmém na laserový paprsek
Nd:YAG, 266 nm, 5 mJ/puls, 10 Hz, snímek 0 ns po 4. pulsu



Nd:YAG 10 Hz

355 nm, 5 mJ

Pohyb vzorku: rastr 15

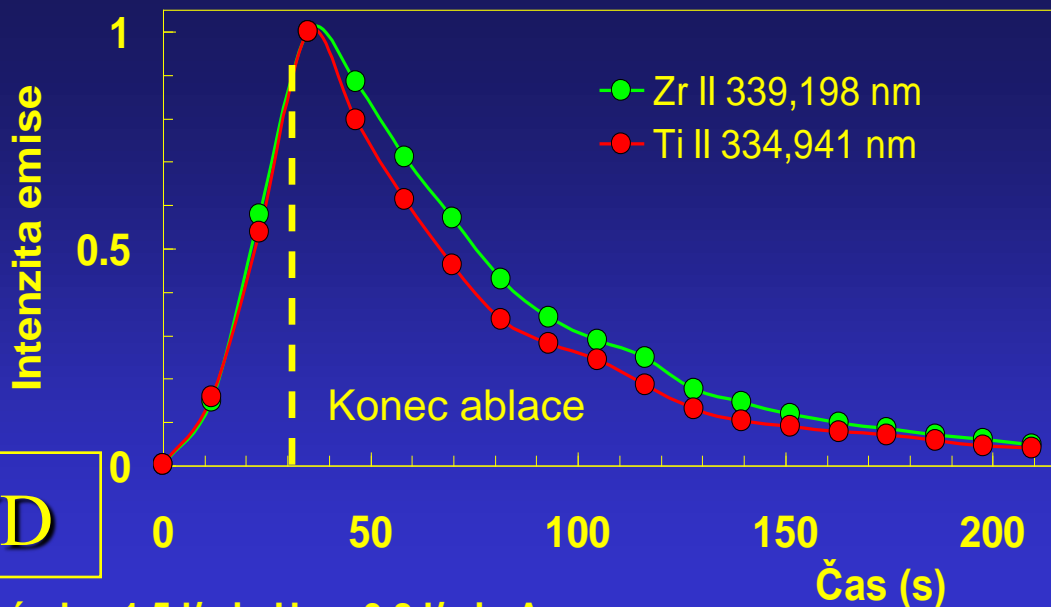
mm, 1 mm/s, 1 vrstva=

2 cykly, Ablací cely 140 cm³

ICP-OES SPECTROFLAME

ZrTiN 3 μ m povlak PVD

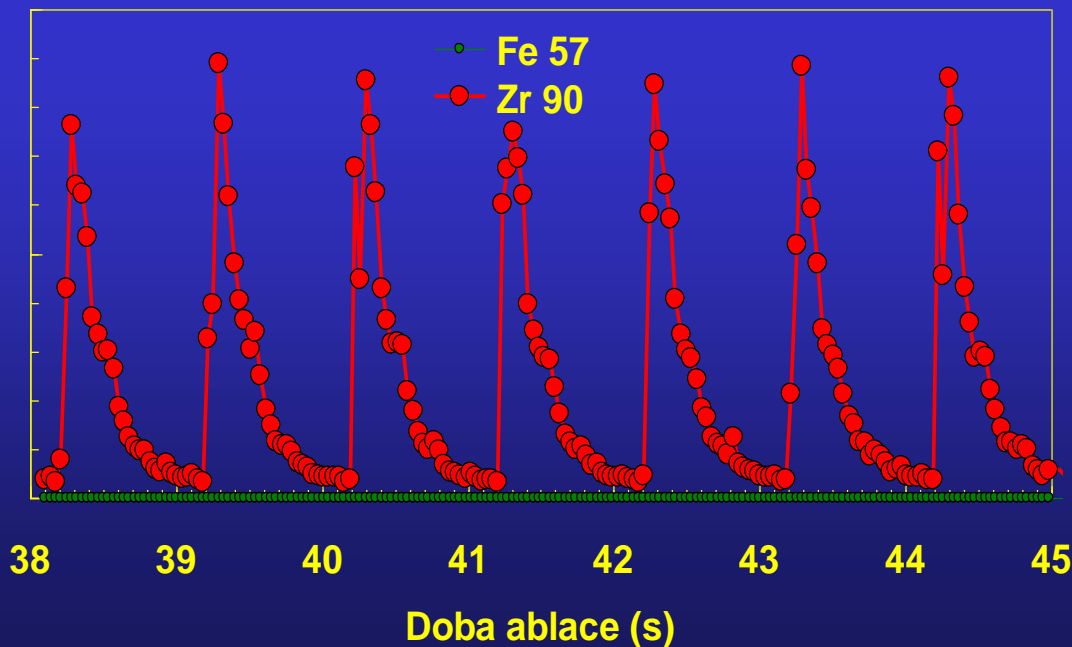
PVD vrstva 0,003 mm ZrN, nosný plyn 1,5 l/min He + 0,8 l/min Ar,
průměr kráteru 0,040 mm



1.0E+08

5.0E+07

0.0E+00



ICP-QMS Agilent
Laser ArF*193 nm,
134 mJ, 1 Hz, „beam
homogenizer 9x9 lens“,
objem ablační cely 1 cm³

Vliv zahlubování kráteru na LA-ICP signál

Plazmový nástřik PSZ ZrO_2 - Y_2O_3 , Nd:YAG 266 nm, 10 Hz, 5 mJ/puls, ablační cela 140 cm³, ablace do bodu, ICP-OES OPTIMA 3000

Průběhy časového signálu v závislosti na hloubce kráteru

