



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**MOŽNOSTI VYUŽITÍ LASEROVÉ SPEKTROSKOPIE
PRO ANALÝZU ANORGANICKÝCH POJIV
A BETONŮ**

POSSIBILITIES OF USING LASER SPECTROSCOPY FOR THE ANALYSES OF INORGANIC BINDERS
AND CONCRETE

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Lucie Kratochvilová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.

BRNO 2022

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1749/2021 Akademický rok: 2021/22
Ústav: Ústav chemie materiálů
Studentka: **Bc. Lucie Kratochvilová**
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **doc. Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.**

Název diplomové práce:

Možnosti využití laserové spektroskopie pro analýzu anorganických pojiv a betonů

Zadání diplomové práce:

1. Literární rešerše.
2. Stanovení prvků, které budou analyzovány.
3. Návrh vzorků anorganických materiálů pro kalibrace pro jednotlivé prvky.
4. Experimentální část – provedení experimentů s předem připravenými vzorky o známé koncentraci stanovovaných prvků, kalibrace, stanovení podmínek měření.
5. Zpracování dosažených dat, vyhodnocení experimentů.
6. Závěry a doporučení.
7. Sepsání závěrečné práce.

Termín odevzdání diplomové práce: 13.5.2022:

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu.
Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Lucie Kratochvilová
studentka

doc. Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.
vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2022

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
děkan

ABSTRAKT

Tato diplomová práce zkoumá možnosti využití metody spektroskopie laserem buzeného plazmatu pro detekci nekovových prvků (např. chlór), které v betonu způsobují degradaci, a to vede ke snížení životnosti železobetonových staveb. V rámci praktické části práce vznikne a bude ověřena metodika pro stanovení chloridů v betonu. Současně bude provedeno srovnání jednopulzní a dvoupulzní konfigurace přístroje LIBS na vzorcích obsahujících pouze čisté látky, se známým obsahem stanovovaného chlóru.

ABSTRACT

This master's thesis is dealing with the possibility of using laser-induced breakdown spectroscopy for the detection of non-metallic elements (e. g. chlorine) in concrete. These elements cause degradation of concrete which leads to a shortening lifetime of reinforced concrete buildings. In the experimental part of thesis, a methodology for the determination of chlorides in concrete will be created and verified. A comparison of the single pulse and the double pulse configuration of the LIBS will be done on the samples containing only pure chemical substances with known concentrations of chlorine.

KLÍČOVÁ SLOVA

Spektroskopie laserem buzeného plazmatu, DP LIBS, beton, chloridová koroze.

KEYWORDS

Laser-induced breakdown spectroscopy, DP LIBS, concrete, chloride corrosion.

KRATOCHVILOVÁ, Lucie. *Možnosti využití laserové spektroskopie pro analýzu anorganických pojiv a betonů*. Brno, 2022. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/139542>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Tomáš Opravil.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
Lucie Kratochvilová

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych chtěla bych poděkovat doc. Ing. Tomášovi Opravilovi, Ph.D., za vedení této práce, za připomínky, nápady a vstřícný přístup. Chtěla bych poděkovat vedoucímu skupiny Laserové spektroskopie doc. Ing. Pavlovi Pořízkovi, Ph.D., také a Ing. Davidovi Prochazkovi, Ph.D. za konzultace praktické části. Dále bych chtěla poděkovat všem studentům ze skupiny Laserové spektroskopie.

V neposlední řadě děkuji svým rodičům a partnerovi za to, že mi byli vždy oporou, a to nejen při studiu.

OBSAH

1. ÚVOD	7
2. TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1. Vliv okolního prostředí na vlastnosti betonu	8
2.2. Chemická koroze.....	8
2.3. Chloridová koroze.....	9
2.3.1. Možnosti transportu chloridů do betonu	9
2.4. Atmosférická koroze	11
2.5. Alkalicko-křemičitá reakce	12
2.5.1. Mechanismus tvorby alkalicko-křemičitého gelu	12
2.5.2. Chemické složení alkalicko-křemičitého gelu	13
2.6. Vliv síry.....	13
2.6.1. Chemické reakce síranových solí.....	13
2.7. Analytické metody pro rozbor betonu.....	15
2.7.1. Potenciometrická titrace.....	15
2.7.2. Rentgenová fluorescence	15
2.7.3. Spektroskopie laserem buzeného plazmatu (LIBS)	15
2.8. Spektroskopie laserem buzeného plazmatu	16
2.8.1. Interakce laseru s povrchem vzorku.....	16
2.8.2. Konfigurace LIBS	18
2.9. Využití LIBS pro analýzu anorganických pojiv na bázi portlandského cementu	20
2.9.1. Detekce chlóru	20
2.9.2. Detekce síry.....	26
2.9.3. Detekce alkalických kovů a kovů alkalických zemin	30
2.9.4. Detekce uhlíku	31
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	32
3.1. Použité přístroje a software.....	32
3.1.1. Přístroje	32
3.1.2. Software	32
3.2. Použité chemikálie	32
3.3. Vzorky.....	32
3.4. LIBS měření.....	34
3.5. Vyhodnocení měření	35
3.5.1. Mez detekce a mez stanovitelnosti.....	36
4. VÝSLEDKY A DISKUSE	37
4.1. Metodika měření chloridů metodou LIBS	37

4.1.1. Výběr vhodné atmosféry	37
4.1.2. Tablety s chloridem draselným v matrici SiO ₂	39
4.2. Peletky z cementové pasty	47
5. ZÁVĚR.....	53
6. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	54
7. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	58

1. ÚVOD

Chemické rozbory stavebních materiálů jsou důležitým krokem při posuzování míry poškození betonové konstrukce a jsou důležité pro vyhodnocení životnosti celé stavby. Normálně se hodnota pH v betonu pohybuje mezi 12 a 14, ale vlivem okolního prostředí (posypové soli, mořská voda, průmyslové prostředí) může klesnout na 9. Méně agresivní zásadité prostředí způsobí depasivaci na ocelové výztuži. Vznikají korozní produkty, které expandují, a to vede k prasklinám a odlupování betonových krytů. Při posuzování karbonatace se používá fenolftaleinový indikační test, při kterém se nad hodnotu pH cca 10 indikátor zbarví do fialova. V porovnání s touto metodou je detekce chloridů, které způsobují chloridovou korozi, obtížnější. Na první pohled, zpravidla není chloridová koroze zřejmá, protože ji nemusí doprovázet typické projevy degradace v podobě viditelných bílých sloučenin na povrchu betonu. Kvantitativní stanovení koncentrace chloridů pak probíhá nejčastěji potenciometrickou titrací, přímou potenciometrií nebo fotometrií. Tyto metody vyžadují časově náročnou přípravu vzorků, ke které jsou zapotřebí mimo jiné i zkušenosti, jak v laboratoři, tak i s celkovým stanovením. V opačném případě může neodborná příprava vzorků významně ovlivnit výsledky, i přes to, že jde o velice přesné metody [1].

Vzhledem k těmto omezením analýzy některých složek stavebních materiálů, byla zvolena a testována pro stavební materiály zatím málo využívaná metoda LIBS (*laser-induced breakdown spectroscopy*). Tato nedestruktivní analýza, je snadno proveditelná a v budoucnosti, by toto zařízení mohlo být i mobilní. Největší výhodou této metody je, že není předem potřeba připravovat vzorek, což eliminuje chybu lidského faktoru při odběru a přípravě vzorku.

LIBS je rychlá analytická metoda. Principem této metody je analýza charakteristického záření plazmatu generovaného pomocí vysoce intenzivního laserového pulzu. Horké plazma se ochladí a poté probíhají detekovatelné atomové přechody, během kterých se vyzařuje charakteristické záření pro daný prvek. Hlavními výhodami použití LIBS pro analýzu stavebních materiálů je především nedestruktivní, in-situ, analýza, přímé měření vzorku, bez nutnosti úpravy [2], současná detekce všech prvků, relativně snadné zařízení (k měření není potřeba použít podtlak) [3].

Výzvou pro metodu LIBS a současně pro tuto diplomovou práci, je otestovat možnosti měření nekovových prvků např. chlóru nebo síry. Tyto prvky jsou metodou LIBS obtížněji měřitelné, a to především díky jejich potřebě vysoké excitační energie a nízké úrovni atomizace v plazmatu [3].

Vzhledem ke skutečnosti, že v oblasti betonu je znám pojem chloridová koroze, tak se přímo nabízí otestovat možnosti metody LIBS při nedestruktivním stanovení chloridů v již ztvrdlých betonech.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1. Vliv okolního prostředí na vlastnosti betonu

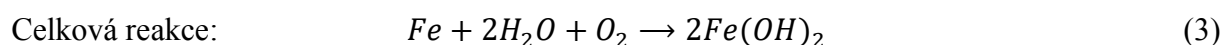
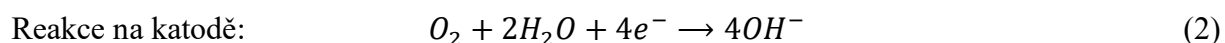
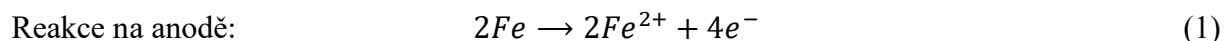
Odolnost betonu je schopnost betonu odolat vlivům vnějšího prostředí. Jako vnější prostředí jsou považovány povětrnostní vlivy, chemický útok, otěr a jiné procesy. Z toho vyplývá, že odolný beton si zachovává svůj tvar, kvalitu i použitelnost i po vystavení vnějším podmínkám v delším časovém horizontu. Pokud je beton správně zpracovaný, zpevněný a ztvrdlý, vydrží bez údržby po dlouhou dobu. V praxi se tak však děje zřídka, takže betonové konstrukce vyžadují předčasné opravy a údržbu. Rozlišujeme vlivy fyzikální a chemické. V následujících kapitolách budou popsány vlivy chemického působení. Je třeba také zmínit, že významnou roli v trvanlivosti betonu hraje také pórovitost cementové pasty, potažmo betonu. Pórovitost přímo souvisí s vodním součinitelem (w/c). Snížení vodního součinitele významně sníží pórovitost a s tím i jeho propustnost [4].

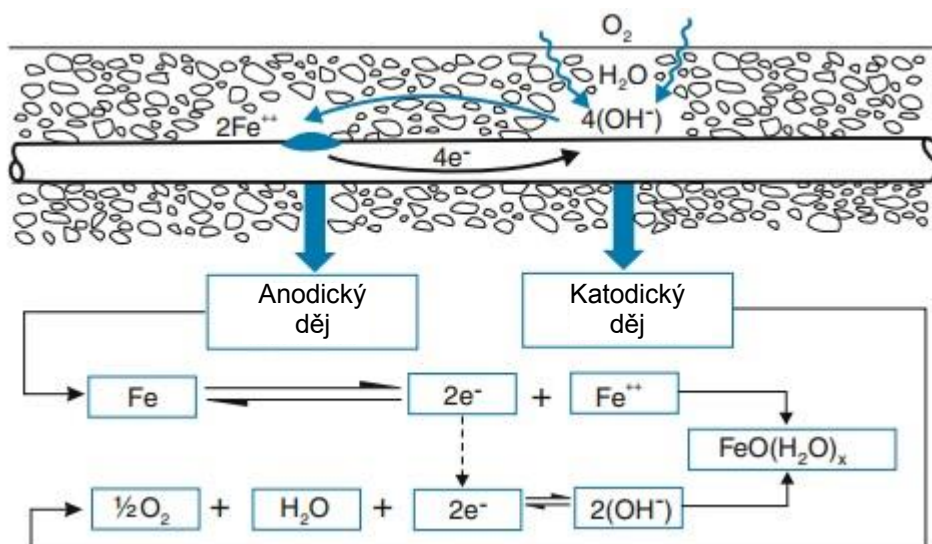
2.2. Chemická koroze

Chemická koroze postihuje ocelové výztuže v betonu a je nejčastějším problémem ovlivňujícím trvanlivost železobetonových konstrukcí [5]. V čerstvém betonu se díky vysokému pH v roztocích pórů (okolo 12,5) na povrchu oceli vytvoří vrstva oxidů a ocel se pasivuje. Dokud je tato vrstva neporušena, tak ke korozi nedochází. Pasivační vrstvu může poškodit působení chloridů (chloridová koroze) nebo působení vzdušného oxidu uhličitého (karbonatace). Koroze ocelové výztuže se projevuje v různých formách, od bodové koroze, až po korozi větších ploch. Obecně lze říct, že korozi větších ploch způsobuje působení uhlíku. Tato koroze se projevuje praskáním a odlupováním betonu a zmenšováním průměru výztuže. Bodová koroze je většinou způsobena vlivem chloridů. Projevuje se malými, ale hlubokými důlky, které jsou většinou po celé délce výztuže. Vznik koroze je podmíněn čtyřmi základními podmínkami:

- 1) anodická reakce: pasivační vrstva je narušena vlivem například karbonatace (snížení pH v pórovém roztoku) a zvýšením koncentrace chloridů.
- 2) Katodická reakce: na povrchu výztuže je přítomný kyslík v dostatečné koncentraci.
- 3) Je umožněn tok iontů mezi poločlánky: prostředí nebo elektrolyt mezi oběma poločlánky je vhodný pro tok iontů.
- 4) Tok elektronů je možný: spojení mezi poločlánky umožňuje tok elektronů.

Během chemické koroze dochází k elektrochemické reakci. Reakce na anodě (1) způsobuje rozpouštění kovu [6]. Pro ilustraci jsou tyto reakce znázorněny na obr. 1.





Obr. 1: Grafické znázornění reakce na katodě a anodě, převzato z [5], upraveno

2.3. Chloridová koroze

Chloridová koroze je způsobena chloridy, které vnikají do struktury betonu a difundují až k ocelové výztuži [6]. Beton poskytuje výztuži chemickou i fyzikální ochranu před pronikáním chloridů, které mohou způsobit depasivaci. Odolnost vůči chloridům závisí na propustnosti betonu a na tloušťce betonové vrstvy nad výztuží. Dále také závisí na stavu betonu, tedy na počtu trhlin, jejich velikosti a hloubce. V praxi jsou vysoké propustnosti betonu způsobeny špatnou betonáží. To znamená, že mohlo dojít ke špatnému promíchání, nedostatečnému zpevnění a vytvrzení, nedostatečnému krytí ocelové výztuže nebo špatně provedeným spojům. Časem se můžou u betonu projevovat různé formy praskání z důvodu například sedání, předčasného zatížení, přetížení nebo opakovaných nárazů [5].

2.3.1. Možnosti transportu chloridů do betonu

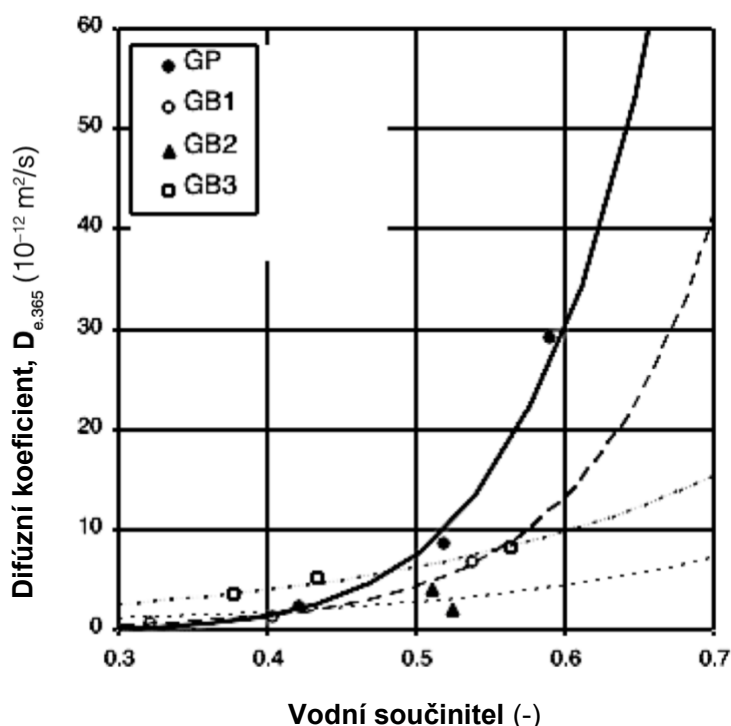
Obsah chloridů v cementu, kamenivu a příměsích je přísně kontrolován a maximální koncentrace je udávána stavební normou ČSN EN 197-1. Chloridy se tak dostávají do betonu vlivem vnějších jevů. Chloridy většinou pocházejí z mořského prostředí, posypových solí nebo z kameniva. V mořské vodě je velké množství chloridů, které představují větší riziko pro výztuž než sírany, které degradují beton. A to z důvodu že ettringit je rozpustnější v přítomnosti chloridů, takže nezpůsobuje expanzi. V mnoha zemích jsou největším zdrojem chloridů posypové soli, které se používají na rozmrznutí usazeného sněhu a ledu na dopravní infrastrukturu. Prvky v betonu reagují s chloridem sodným za vzniku chloraluminátů nebo Friedelovy soli, které poskytují volné chloridy [5, 6].

Zpravidla se uvádějí čtyři možné typy transportu chloridových iontů v betonu:

- difúze: během difúze je transport chloridů řízen koncentračním spádem, tedy chloridy putují z místa s vyšší koncentrací chloridů do míst s nižší koncentrací.
- Permeace: k migraci dochází na základě rozdílného hydraulického tlaku. Chloridy se vždy přemísťují do místa, kde působí nižší tlak.

- Migrace: hnací silou tohoto jevu je rozdílný elektrický potenciál, tedy chloridy se pohybují směrem k nižšímu elektrickému potenciálu. Chloridové ionty mají záporný náboj, kvůli tomu budou migrovat k železné výztuži, která má kladný náboj, kde způsobí bodovou korozi.
- Konvekce: transport chloridů je hnán rozdílem v podílu vlhkosti. Voda s chloridy se pohybuje směrem k oblastem s nízkou vlhkostí. Zvláštním případem je sušení povrchu, kdy se z povrchu odpařuje pouze voda a chloridy se tak koncentrují [7].

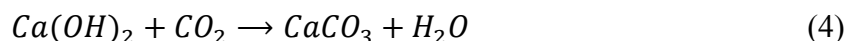
Odolnost betonu vůči chloridové korozi je vysoce závislá na pórovitosti z hlediska velikosti pórů, jejich distribuce a vzájemného propojení celého systému. Pórovitost je určena druhem cementu a dalších složek směsi, poměry surovin, zhuňováním a vytvrzováním. Pórovitost je dále vysoce závislá na poměru voda-cement (vodní součinitel) a kamenivo-cement. Druh a množství cementu ovlivňuje distribuci velikosti pórů a chemickou vazebnou kapacitu betonu. Vliv vodního součinitele na difúzní koeficientu, který představuje v tomto případě odolnost betonu vůči chloridům, je znázorněn na obr. 2 [5]. Značení GP je z anglického *general purpose portland cement*, což může být volně přeloženo jako portlandský cement pro všeobecné použití a GB je z anglického *general purpose blended cement*, což se dá volně přeložit jako směsný cement pro všeobecné použití. Tyto GB cementy obsahují buď popílek, strusku nebo obojí zároveň nebo křemičitý úlet [8].



Obr. 2: Vliv difúzního koeficientu na vodním součiniteli pro různé typy cementu, GP je portlandský cement pro všeobecné použití, GB je směsný cement pro všeobecné použití, převzato z [5], upraveno

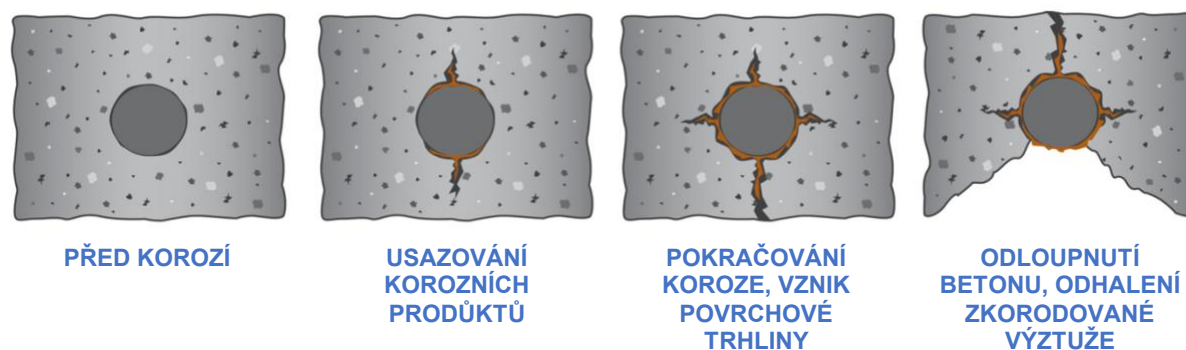
2.4. Atmosférická koroze

Atmosférická koroze se dělí na několik typů, nejprozkoumanější z nich se nazývá karbonatace. Jde o neutralizaci alkalických složek betonu obsažených v pórové vodě vzdušným oxidem uhličitým (CO_2). Karbonataci můžeme popsat ve čtyřech krocích. V prvním kroku (4) dochází k reakci pórové vody s oxidem uhličitým. Vznikne roztok kyseliny uhličitě, který reaguje s portlanditem (hydroxid vápenatý, $\text{Ca}(\text{OH})_2$), za vzniku uhličitanu vápenatého.



Vzniklý uhličitan vápenatý má jemnozrnnou strukturu, pokrývá vnitřní stěny pórů a z části je zaplňuje. V druhém kroku oxid uhličitý reaguje s hydratovanými slínkovými minerály a vznikají malé krystaly modifikací uhličitanu vápenatého (kalcit, vaterit, aragonit). Ve třetím kroku dochází k vzniku velkých krystalů aragonitu a kalcitu, z důvodu rekystalizace uhličitanu vápenatého vlivem působení oxidu uhličitého a vlhkosti. Ve čtvrtém kroku tyto krystaly postupují betonem a tím zhoršují mechanické vlastnosti. Výsledkem je, že se sníží pH v pórech na hodnotu 7–9 v důsledku reakce hydroxidu na neutrální sloučeniny [9].

V okamžiku kontaktu oblasti karbonatace s povrchem ocelové výztuže dojde k neutralizaci pasivační vrstvy a v přítomnosti kyslíku a vody může probíhat koroze. Typickým znakem této koroze je, že postihuje velké plochy. Ve srovnání s chloridovou korozí má karbonatace nižší rychlost reakce a ztráty na průřezu výztuže jsou menší. Produkty této reakce nezpůsobují přímé znehodnocení betonu. Podobně jako u jiných reakcí jsou ale problematické expanzivní korozní produkty, které způsobují praskání a odlupování betonové vrstvy [10]. Graficky je postup degradace vykreslen na obr. 3.



Obr. 3: Grafický průběh karbonatace ocelové výztuže, převzato z [11], upraveno

Ostatní plyny obsažené v atmosféře (SO_2 a NO_x) reagují s portlanditem v prostředí vody a dochází ke snižování koncentrace hydroxylových (OH^-) iontů v betonu a tím se vytváří optimální podmínky pro korozi ocelové výztuže. Konečným produktem reakce s oxidem siřičitým je sádrovec (dihydrát síranu vápenatého, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [9].

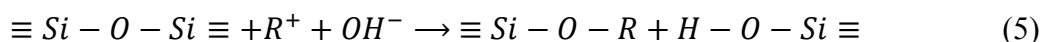
2.5. Alkalicko-křemičitá reakce

Alkalicko-křemičitá reakce (ASR, z anglického *alkali-silica reaction*) je reakce mezi alkáliemi a portlanditem. Patří k reakcím vedoucím k degradaci betonu, protože při ní vzniká gel, který tlačí na okolní matici a způsobuje rozsáhlé praskání betonu. Dále způsobuje i snížení tuhosti a pevnosti betonu, takže ovlivňuje bezpečnost betonových konstrukcí [12].

Aby k reakci došlo, musí být splněny tři hlavní podmínky. První podmínkou je přítomnost reaktivních složek, v pórech musí být vysoké pH a musí být vysoký obsah vlhkosti (tzn. relativní vlhkost vyšší než 80 %). V pórech se pH obvykle pohybuje mezi 12,5 a 14. V přítomnosti portlanditu je pH spíše 12,5 a přítomnost iontů alkalických kovů, zejména pak Na^+ a K^+ , zvyšuje pH nad tuto hodnotu. Tyto ionty se do roztoků v pórech dostaly zejména ze složek přítomných v betonu, tedy primárně z cementu, ale mohou pocházet i z kameniva. V neposlední řadě mohou ionty pocházet z vnějšího prostředí, jako například ze slané vody nebo z posypových solí [13].

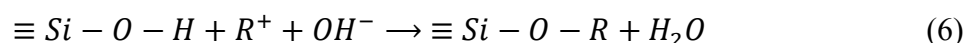
2.5.1. Mechanismus tvorby alkalicko-křemičitého gelu

Alkalicko-křemičitá reakce je chemická reakce mezi amorfním nebo slabě krystalickým oxidem křemičitým a alkalickými a hydroxylovými ionty v roztoku v pórech. Touto reakcí vzniká gel, který expanduje absorpcí vody. Přesný popis mechanismu není zcela objasněn, nicméně je známo, že jde o komplikovaný proces a skládá se z několika kroků, které se dají zjednodušeně popsat a jsou naznačeny na obr. 4. Prvním krokem (5) je roztržení siloxanových sítí působením hydroxylových iontů za vzniku alkalického křemičitanu a kyseliny křemičité.

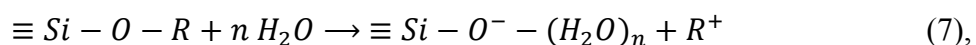


R^+ označuje kation alkalického kovu (Na^+ nebo K^+).

Vzniklá kyselina křemičitá okamžitě reaguje s hydroxylovým iontem (6).

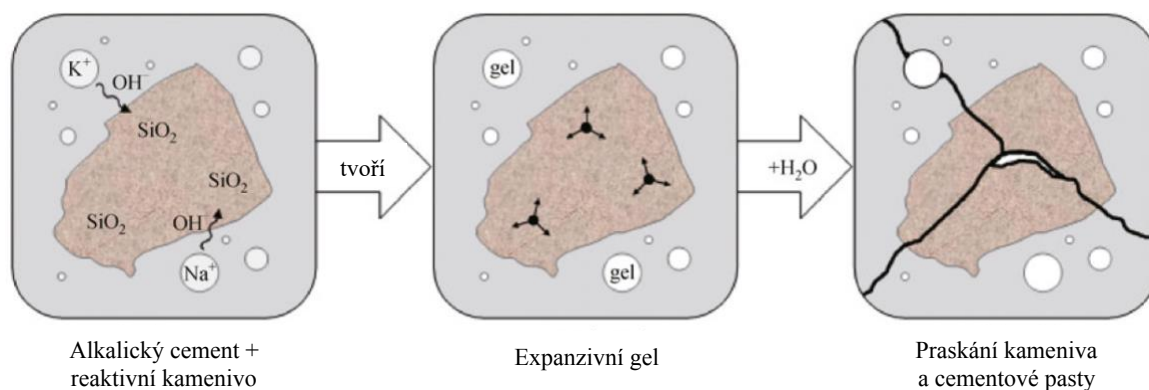


Alkalický křemičitan, tzv. alkalicko-křemičitý gel, vzniklý z rovnic (5) a (6) má amorfni strukturu a je hydroroskopický. Druhým krokem (7) je expanze gelu absorpcí volné vody.



kde n je hydratační číslo.

Vzniklý alkalicko-křemičitý gel dále difunduje do pórů, kde reaguje s vápenatými ionty (Ca^{2+}) za vzniku alkalicko-vápenato-křemičitého hydratovaného gelu. Produkty ASR způsobují praskání v kamenivu a okolní betonové matici, což má za následek znehodnocení betonu [12].



Obr. 4: Proces alkalicko-křemičité reakce, převzato z [12], upraveno

2.5.2. Chemické složení alkalicko-křemičitého gelu

Podobně jako mechanismus vzniku gelu, ani struktura alkalicko-křemičitého gelu nebyla objasněna. Pomocí kvalitativních analýz prováděných na rastrovacím elektronovém mikroskopu s elektronově disperzním spektrometrem (SEM/EDS), Knudsen a Thaulow [14] zjistili, že chemické složení gelu odpovídá asi 53–63 % oxidu křemičitého (SiO_2), 20–30 % vápníku a relativně konstantních 15 % sodíku a draslíku. Složení silně závisí na poloze gelu v betonu. Uvádí se, že gel v pórech a trhlinách v betonové matrici má vyšší obsah vápníku v porovnání s gelem, který je v blízkosti reaktivních agregátů.

Taktéž byly pokusy zjistit, zda-li má roztažnost souvislost se složením gelu. Bylo zjištěno, že gel s vysokým obsahem vápníku nebobtná a nezpůsobuje problémy s praskáním betonu. Naopak, jsou-li koncentrace vápníku nízké, vytvoří se nabobtnalé i nenabobtnalé gely, což má za následek expanzi a praskání [15, 16].

2.6. Vliv síry

Sloučeniny síry jsou přirozenou, ale nezbytnou složkou cementu. Sádrovec ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) se přidává jako regulátor tuhnutí ke slínku, který v betonu tvoří ettringit ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$). Problémové jsou až reakce z tzv. externího sulfátového napadení (ESA, z anglického *external sulfate attack*). Síra beton atakuje ve formě síranů nebo sulfidů. Aby k reakci došlo, musí být beton (s póry) v přímém kontaktu s roztokem bohatým na sloučeniny síry. Jejich působení způsobuje praskání, postupné snižování pevnosti a tuhosti, celkovou expanzi a mechanické selhání uvnitř nebo vně oblasti přímo ovlivněné sírou. Tyto projevy jsou způsobeny tvorbou expanzivního ettringitu. Původ síranů může být vnější anebo vnitřní. Vnějšími původy síranů mohou být určité typy půdy, odpadní vody, biologický rozklad organických materiálů, průmyslový odpad (těžební nebo hutnický průmysl), spalovací procesy, znečištění ovzduší. Vnitřní původy síranů mohou být cement, sádrové kamenivo, voda nebo popílek a struska [17, 18].

2.6.1. Chemické reakce síranových solí

Chemické reakce se liší v závislosti na přítomné síranové soli. Tyto rozdíly se dají vysvětlit na základě rozdílné rozpustnosti (viz tab. 1) a interakce mezi kationem soli s ostatními reaktivními

sloučeninami systému. Významné soli pro tyto reakce jsou síran sodný (Na_2SO_4), síran vápenatý (CaSO_4) a síran hořečnatý (MgSO_4).

Tab. 1: Rozpustnost vybraných síranových solí při teplotě 20 °C [18]

Sůl	Rozpustnost [$\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]
Na_2SO_4	192,0
$\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,6
MgSO_4	351,0

Na základě hodnot rozpustnosti uvedených v tabulce je vidět že rozpustnost síranu vápenatého je mnohem nižší než rozpustnost ostatních solí. Vysoká stabilita této soli značně omezuje nepříznivé působení na beton.

Působení síranu sodného způsobuje fyzikální i chemické poškození, protože během jeho působení na beton způsobuje tvorbu expanzivního ettringitu. Fyzikální poškození způsobují roztažné síly a chemické poškození je dáno degradací mechanických vlastností v cementové matici ztvrdlého betonu způsobené chemickými reakcemi vyvolanými prostupem síranu [18].

ESA způsobená síranem hořečnatým je silně ovlivněna přítomností hořečnatých iontů v roztoku z důvodu tvorby hydroxidu hořečnatého ($\text{Mg}(\text{OH})_2$). Ten snižuje pH v roztocích pórů, což podporuje přeměnu C-S-H gelu na M-S-H fázi (fáze hydrátu křemičitanu hořečnatého). Snížení pH způsobí odvápnění C-S-H gelu a tvorbu amorfního oxidu křemičitého, který reaguje s hořčíkem za vzniku M-S-H fáze [19].

2.7. Analytické metody pro rozbor betonu

Normované zkušební metody ztvrdlého betonu popisuje obecně norma ČSN EN 480. Analytickým rozbořem se zabývají části 6 (infračervená analýza), 10 (stanovení obsahu vodou rozpustných chloridů) a 12 (stanovení obsahu alkálií v příměsích).

V současnosti se již opouští od klasických metod a upřednostňují se spektroskopické metody, mezi které patří infračervená a rentgenová spektroskopie nebo rentgenová difrakce. Vhodné jsou také termické metody, které dají informaci o množství jednotlivých fází [20]. Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR, z anglického *Fourier transform infrared*) se využívá pro studium karbonátce. Tradiční metodou, jak se dá měřit hloubka karbonátce je fenolftaleinová indikátorová metoda. Ta funguje na principu barevné změny (zčervenání), při kontaktu fenolftaleinu s alkálií. Problémem této metody je obtížné určení karbonátce v oblasti částečné karbonátce. Právě kvůli těmto problémům se využívá FTIR. FTIR i zároveň usnadňuje odběr vzorků, jejich přípravu na měření (nejsou nutné žádné specifické přípravy, jako například ošetřování povrchu rozpouštědlem nebo skladování ve vakuu) a výsledky jsou získány do pár minut [21].

2.7.1. Potenciometrická titrace

Referenčními metodami chemické analýzy betonu pro stanovení obsahu chloridů jsou potenciometrická titrace nebo Volhardova metoda.

2.7.2. Rentgenová fluorescence

Rentgenová fluorescence (XRF, z anglického *X-ray fluorencence*) se využívá například ke stanovení profilu koncentrace chloridů. Celkový obsah chloridů je možno stanovit titrací, nicméně k vyhodnocení a odhadnutí zbytkové životnosti železobetonových staveb je nutné znát také hloubku průniku chloridů a jejich koncentraci. XRF také umožňuje provedení většího množství měření za relativně krátký čas. Problematická může být přítomnost vlhkosti ve vzorcích, která způsobuje migraci vody směrem na povrch vzorku. Voda sebou strhne i ionty chlóru, takže se tím zvýší koncentrace chlóru na povrchu a dojde ke změření zkreslených výsledků [22].

2.7.3. Spektroskopie laserem buzeného plazmatu (LIBS)

Vzhledem k faktu, že se tato diplomová práce zabývá využitím laserové spektroskopie pro analýzu betonu, je tato analytická metoda blíže popsána v následující kapitole 2.8 Spektroskopie laserem buzeného plazmatu a její možnosti využití pro analýzu betonu jsou následně rozebrány v kapitole 2.9 Využití LIBS pro analýzu anorganických pojiv na bázi portlandského cementu.

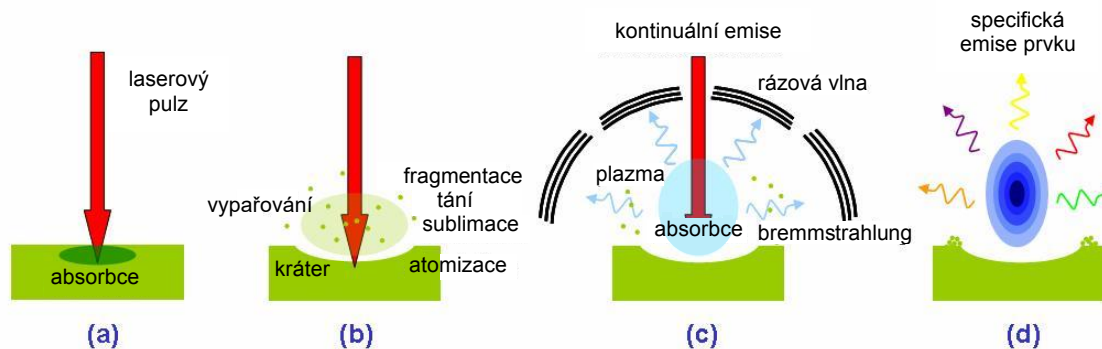
2.8. Spektroskopie laserem buzeného plazmatu

Spektroskopie laserem buzeného plazmatu (LIBS, z anglického *laser-induced breakdown spectroscopy*) se řadí mezi atomové emisní spektroskopie. Podstatou LIBS je laserový puls o vysoké intenzitě, který excituje atomy vzorku a vytvoří se plazma [23]. Z plazmatu se získávají emisní spektra, jež nesou víceprvkovou informaci, ze kterých se vyhodnocují kvalitativní i kvantitativní výsledky měření. Jde o flexibilní metodu, která je rychlá a téměř nedestruktivní (dochází k ablaci malého množství materiálu) a lze ji použít *in-situ* [24]. Díky těmto charakteristikám má LIBS široké uplatnění například v biologii, toxikologii, geologii, archeologii, ale i průmyslu a stavebnictví [25].

2.8.1. Interakce laseru s povrchem vzorku

Interakci laserového svazku s povrchem vzorku je možné rozdělit do tří kroků. Prvním krokem je samotný kontakt laseru a vzorku, druhý krok je ablace materiálu a třetí krok je vytvoření plazmatu [26] (v angličtině se tento krok nazývá *breakdown*, odtud pak název celé metody). Jednotlivé kroky jsou schematicky vykresleny na obr. 5.

Po dopadu laserového pulsu na povrch vzorku dojde k absorpci záření materiálem (obr. 5 a). Doba trvání jednoho pulsu závisí na typu laseru. Rozlišujeme například nanosekundové, pikosekundové nebo femtosekundové lasery. Na základě použitého typu laseru se liší i proces ablace. V této práci byl použit pouze nanosekundový laser, a proto se další popis týká pouze interakce mezi povrchem materiálu a nanosekundovým pulzem. Po absorpci laserového pulzu dochází k ablaci (obr. 5 b), tedy k vypaření malého množství materiálu (ng až μg). Vlivem prudkého ohřevu dojde k porušení chemických vazeb, k atomizaci a ionizaci. Během tohoto procesu pozorujeme řadu dalších jevů, a to lokální ohřev, tání a intenzivní odpařování. Vzniklé plazma se rozpíná, je však stlačováno okolní atmosférou a dojde ke vzniku rázové vlny (obr. 5 c). Odpařený materiál má tendence kondenzovat do submikronových kapiček, které vedou k absorpci a rozptylu laserového paprsku, což způsobuje zahřívání a tvorbu plazmatu o teplotě 10 000–20 000 K. Plazma je kvazineutrální povahy a obsahuje elektrony, ionty a neutrální částice hmoty. Během raných fází vzniku plazmatu pozorujeme obzvláště vysokou elektronovou hustotu a spektra se vyznačují nespecifickou emisí kontinua v důsledku interakce iontů a elektronů (rekombinace a brzdné záření) [27]. Z hlediska analýzy je pak nejdůležitějším jevem excitace a deexcitace, při které dochází k vyzáření emisního spektra (obr. 5 d). Díky energii, která se dodá laserovým pulzem dojde k excitaci (vybuzení na vyšší energetickou hladinu). Plazma rychle expanduje a tím se ochlazuje. Následně dojde k deexcitaci, kdy se elektrony vrátí na původní energetickou hladinu a rozdíl energií těchto hladin (základní a excitovaná) se vyzáří v podobě fotonu o charakteristické vlnové délce pro daný přechod atomu [23]. Přibližně 1 μs po ablačním pulzu je možné ve spektru identifikovat atomové nebo iontové emise a molekulární přechody.



Obr. 5: Schéma interakce laserového svazku s povrchem vzorku a následné děje, převzato z [26], upraveno

2.8.1.1. Faktory ovlivňující laserovou ablaci a tvorbu plazmatu

Laserová ablace a tvorba plazmatu se dá výrazně ovlivnit vlnovou délkou laseru, dobou trvání pulzu, energií laseru anebo fyzikálním a chemickým matričním jevem. Zároveň je důležité zmínit, že tyto parametry jsou dále ovlivněny typem atmosféry a jejím tlakem.

Vliv vlnové délky laseru

Vliv vlnové délky ovlivňuje dva parametry, a to interakci laser-materiál a vývoj a vlastnosti plazmatu. U ultrafialových (UV, z anglického *ultraviolet*) laserů je kratší optický průnik, což způsobuje větší energii laseru na danou objemovou jednotku materiálu. Obecně platí, že kratší vlnová délka laseru způsobuje vyšší rychlosti ablace a nižší elementární frakcionaci. Lasery s vlnovou délkou v infračervené (IR, z anglického *infrared*) oblasti využívají dominantně jevu inverzního brzděného záření (inverzní Bremsstrahlung). IR lasery zvyšují stínění plazmatu, prodlužují dobu života a intenzitu plazmatu, ale zvyšují intenzitu pozadí. Naopak pro UV lasery, které mají krátké vlnové délky je důležitější fotoionizační mechanismus vzniku plazmatu. Čím kratší je vlnová délka, tím je potřeba nižší energie na jednotku plochy k zahájení ablace [23].

Energie laseru

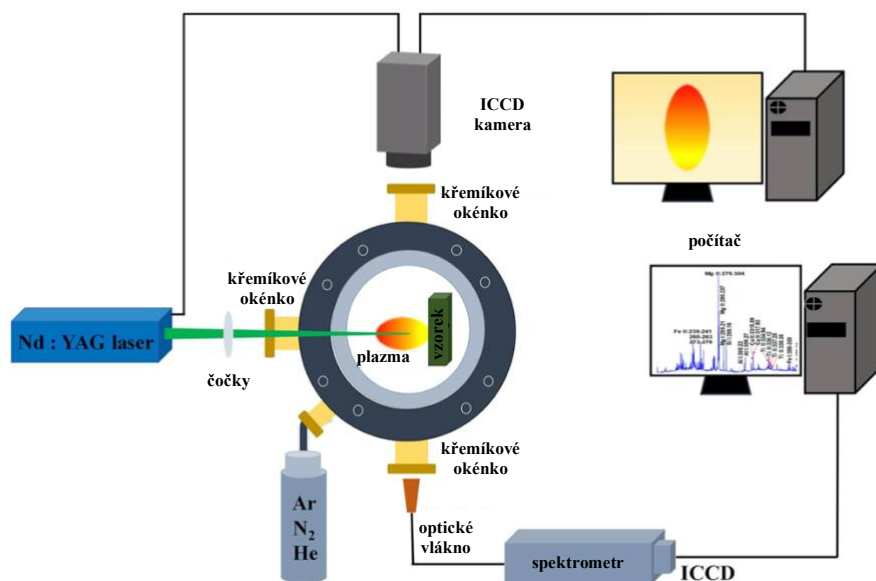
Energie laseru ovlivňuje do značné míry tvorbu plazmatu a ablaci [27]. Avšak důležitější než samotná energie laseru, je fluence (energie na jednotku plochy, $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$) a irradiance (plošná hustota zářivého výkonu, energie na jednotku plochy za čas, $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$). Samotný efekt energie laseru se nedá určit, protože ablační procesy, jako je tání, sublimace a podobně) mají různé prahy fluence. Obecně platí, že ablatovaná hmota a rychlost ablace se zvyšují se zvyšující se energií laseru [23].

2.8.2. Konfigurace LIBS

Rozlišujeme několik základních konfigurací, které jsou popsány níže. Změnou konfigurace lze ovlivnit parametry plazmatu jako je jeho teplota, elektronová hustota, optická tloušťka a doba života. V důsledku toho je možné pozorovat zvýšení poměru signálu k šumu, vyšší citlivost a nižší limity detekce.

2.8.2.1. Jednopulzní konfigurace

Jednopulzní konfigurace (SP, z anglického *single pulse*) (obr. 6) je základní konfigurace. Skládá se z jednoho laseru, naváděcí, zaostřovací a sběrné optiky, měřící cely a detekční jednotky. Jednopulzní LIBS se využívá při běžných laboratorních a terénních experimentech [28].



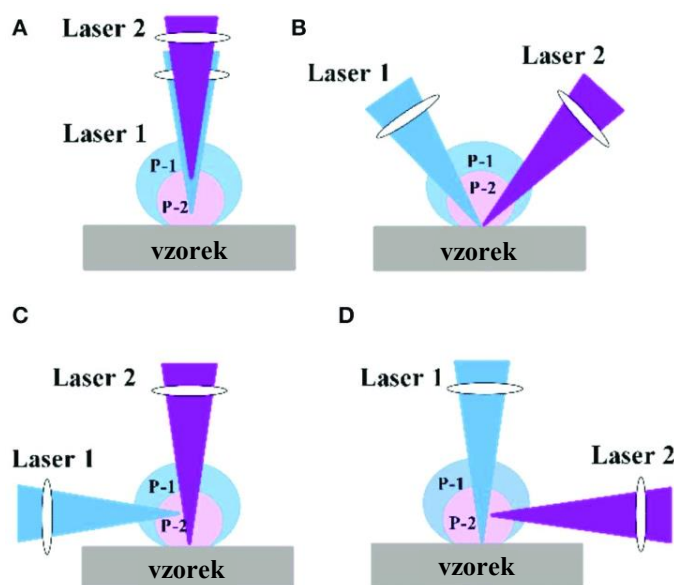
Obr. 6: Návrh schématu instrumentace s uzavřenou celou, převzato z [24], upraveno

2.8.2.2. Vícepulzní konfigurace

Z vícepulzních konfigurací se nejvíce využívá dvoupulzní (DP, z anglického *double*, či *dual pulse*). Tato metoda byla navržena ke zvýšení citlivosti. Zvýšení intenzity signálu může být způsobeno několika možnými mechanismy, jako je interakce mezi laserovým pulzem a plazmatem, zahřívání vzorku nebo zvýšená teplota plazmatu a zvýšená elektronová hustota (způsobená díky opětovné ablaci materiálu). V souladu s těmito mechanismy, je možné pozorovat zvýšenou spektrální intenzitu a citlivost detekce [24]. V této konfiguraci jsou pro generování plazmatu použity dva laserové pulsy se vzájemným časovým zpožděním (IPD, z anglického *inter pulse delay*) v rozsahu několik nanosekund až mikrosekund. Tyto pulsy mohou být z jednoho či dvou různých laserů. Ač je obecně známo, že DP LIBS poskytuje vyšší intenzity signálu, přesný důvod zesílení není objasněn, nicméně nejspíše jde buď o větší rozměry a teplotu plazmatu nebo větší ablaci materiálu.

V DP LIBS se běžně používají čtyři základní konfigurace (viz obr. 7), z nichž pak nejčastěji první dvě:

- kolineární: oba laserové paprsky jsou vedeny po stejné ose a dopadají kolmo na povrch vzorku.
- Crossed beam (bez českého překladu, lze volně přeložit jako „zkřížené paprsky“): laserové paprsky svírají mezi sebou určitý úhel a setkají se na povrchu vzorku
- Ortogonální: obecně jsou u ortogonální konfigurace laserové paprsky navzájem na sebe kolmé, respektive jeden je kolmo na povrch vzorku a druhý rovnoběžný v povrchem a liší se jen v pořadí, ve kterém jsou pulsy generovány.
 - Preheating/preablative (bez českého překladu, lze volně přeložit jako „předehřev“ nebo „předablace“): jako první je přiveden laserový puls rovnoběžně s povrchem vzorku a poté puls kolmý na povrch vzorku, tento již ablatuje materiál.
 - Reheating (bez českého překladu, lze volně přeložit jako „znovuohřátí plazmatu“): prvně je přiveden puls, který ablatuje materiál (kolmý na povrch vzorku) a poté druhý paprsek, který opětovně zahřeje plazma [29].



Obr. 7: Různé konfigurace DP LIBS: (A) kolineární, (B) zkřížený paprsek, (C) ortogonální preheating (preablative), (D) ortogonální reheating. P-1 a P-2 označují plazma vytvořené prvním, respektive druhým pulsem, převzato z [24], upraveno

2.9. Využití LIBS pro analýzu anorganických pojiv na bázi portlandského cementu

Hlavními výhodami LIBS pro analýzu stavebních materiálů na bázi portlandského cementu (např. betonu) je možnost stanovení všech prvků současně, a to i nekovů, které jsou zodpovědné za degradaci betonu (chlór, uhlík, síra). Měření může probíhat i přímo na místě. Ruční spektroskopy jsou relativně jednoduché a robustní zařízení, které je možné vzít i mimo laboratoř. Detekce nekovů je však komplikovaná, a to kvůli vysoké excitační energii a nízké úrovni atomizace prvků v plazmatu. Tyto komplikace platí i pro čáry v UV, VIS (viditelná oblast, z anglického *visible*) a IR oblasti, kde jsou čáry kovů snadno detekovatelné (na rozdíl například od hluboké UV oblasti). Proto se pro buzení nekovů používají vícepulzní metody, zejména pak dvoupulzní. Díky použití DP LIBS je možné i snížit detekční limity [3].

2.9.1. Detekce chlóru

Chlór se v betonu vyskytuje vždy vázaný, například v solích nebo hydratovaných fázích, nebo rozpuštěný v pórovém roztoku. Je tedy zřejmé, že není možné detekovat chlór, ale chlorid. Detekovanou emisí chlóru je možné korelovat s koncentrací chloridů stanovenou například potenciometrickou titrací [1]. Vybrané emisní čáry chlóru jsou v tab. 2. Ke zlepšení analýzy se odstraňují spektra kameniva od betonové matrice, protože se liší spektrální emisí. Odlišnosti se projevují na základě odlišných emisních čar vápníku nebo pomocí molekulárních pásů souvisejících s vápníkem, díky odlišnému chemickému složení [30].

Tab. 2: Analyticky nejvýznamnější čáry chlóru s příslušnými hodnotami vlnové délky (λ), pravděpodobnosti přechodu (též Einsteinův koeficient, A_{ki}), dolní hranice ionizační energie (E_i) a horní hranice ionizační energie (E_k) [31]

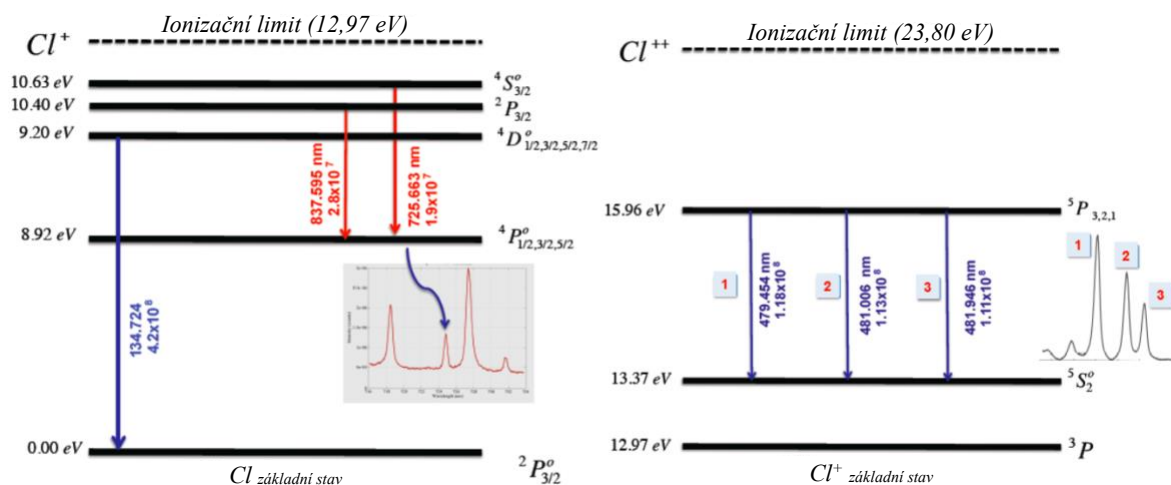
Emisní čáry	λ [nm]	A_{ki} [s^{-1}]	E_i [eV]	E_k [eV]
Cl I ¹ 837,59 nm	837,59	$2,80 \cdot 10^7$	8,92	10,40
Cl I 134,72 nm	134,72	$4,19 \cdot 10^8$	0,00	9,20
Cl II 479,46 nm	479,46	$1,04 \cdot 10^8$	13,38	15,96

2.9.1.1. Výběr analytické čáry chlóru

Schématický diagram energetických hladin, podílejících se na přechodech, je znázorněn na obr. 8. Uvedené energie pro vlnové délky jsou uvedeny v elektronvoltech (eV). Modře vyznačená čára odpovídá ultrafialové oblasti, červené čáry leží v blízké infračervené oblasti (NIR, z anglického *near infrared*). Čáry v NIR jsou zatíženy potenciálními spektrálními interferencemi z okolních čar způsobenými složkami vzduchu [32]. Běžně používanou atomovou spektrální čarou chlóru je Cl I 837,59 nm, která vyžaduje specifické podmínky, aby mohlo být dosaženo emise. Další možností je detekce v UV oblasti, která vyžaduje specifický spektrometr a eliminaci kyslíku, jenž v této oblasti silně pohlcuje. Eliminovat kyslík lze například použitím jiné atmosféry v ablační cele (nejčastěji se používají vzácné plyny). Dále je

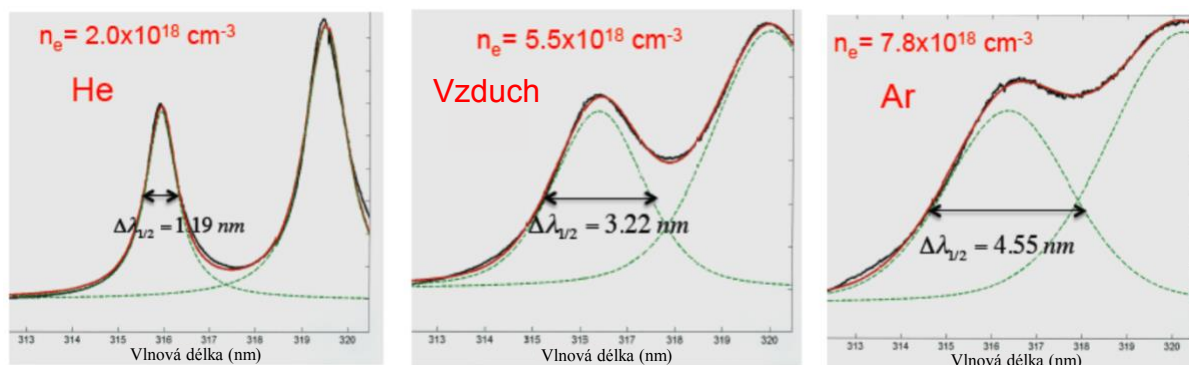
¹ Uvedené římské číslice neznamenají mocnost příslušného prvku, jde o zavedené značení pro LIBS. Obecně I značí atomovou čáru, II iontovou čáru.

možné detekovat iontové čáry, které je potřeba vybudit jiskrovým výbojem. Tento postup je slibný, nicméně instrumentálně náročný [30].



Obr. 8: Zjednodušený digram energetických hladin, vlevo pro základní stav, vpravo pro excitovaný stav, převzato z [32], upraveno

Výběr vhodné čáry je také ovlivněn volbou atmosféry. Na obr. 9 je vykreslen tvar spektrální čáry iontu vápníku ($Ca II$ 315,92 nm, tato čára byla zvolena kvůli relativně snadné detekci) v atmosféře hélia, vzduchu a argonu. Pro detekci chlóru v betonu se nejčastěji používá atmosféra hélia. Jak lze vidět na obr. 9, intenzita spektrální čáry zůstává podobná, ale její rozšíření je výrazně nižší a intenzita pozadí klesá. To je způsobeno nižší hustotou elektronů v plazmatu. To vede k tomu, že laserový puls je méně zeslaben plazmatem, což vede k účinnější interakci se vzorkem a větší ablaci [32].



Obr. 9: Tvar spektrálních čar $Ca II$ iontu v prostředí hélia, vzduchu a argonu, převzato z [32], upraveno

Vedle detekce atomových a iontových čar je možná detekce pomocí molekulární emise. Tvorba molekul nebo radikálů vzniká reakcí atomizovaných prvků vzorku v plazmatu (reakce se můžou účastnit i prvky z atmosféry). Obecně platí, že molekulární emise má ve srovnání s atomovými emisemi delší časově závislou emisi. V případě detekce chlóru v betonu se dá využít radikál $CaCl$. Volné halogeny v plazmatu jsou velmi reaktivní a během chlazení plazmatu tvoří atomární chlór s vápníkem přechodový monochlorid vápenatý. Tato emise je pozorovatelná na vlnových délkách 593,4 nm a 621,2 nm (samozřejmě jsou současně

pozorovatelné i jiné molekulové přechody, jako například CaO, MgO nebo CaOH či MgCl). Problémem je, že tvorba molekul je dynamický proces a její emise vykazuje značné kolísání mezi laserovými pulsy během jednopulzního měření, čímž je téměř znemožněna kvantifikace. Tento problém se dá kompenzovat poměrem intenzit vybraných molekulových pásů [30].

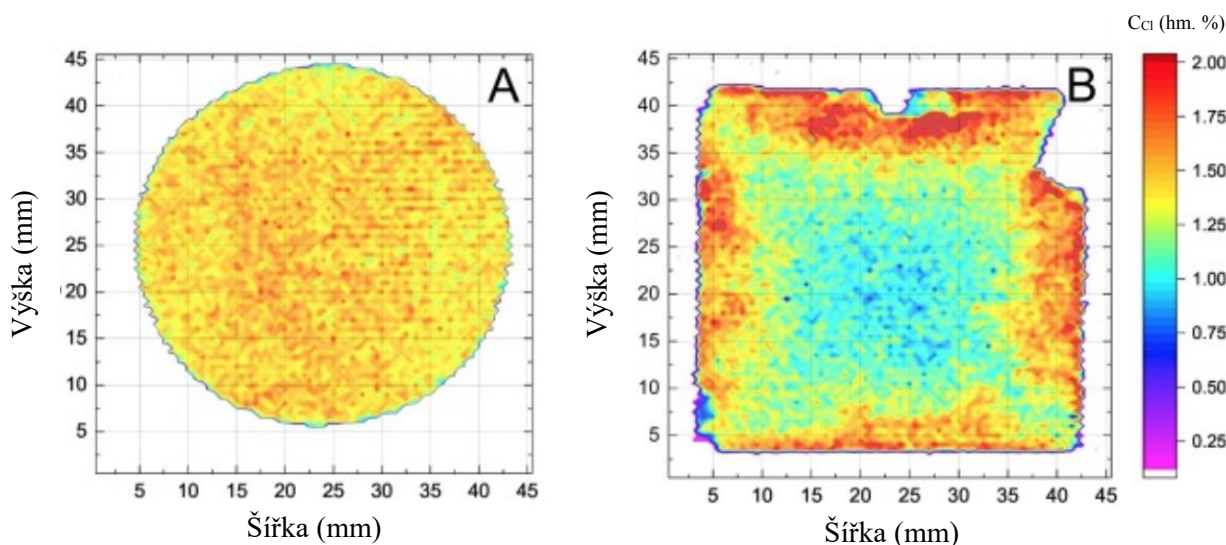
2.9.1.2. Současný stav metody LIBS pro detekci chlóru anorganických pojivech na bázi portlandského cementu

Millar S. et al. [33] se ve své publikaci zabývá stanovením chlóru v cementových pastách, přičemž původ chloridů je ze solí s různým kationtem, dále vlivem příměsí a vlivem vodního součinitele. Pro stanovení byly použity laboratorně připravené kalibrační vzorky, které vznikly smícháním portlandského cementu se zvyšujícím se množstvím NaCl a vody. U vzorků, u nichž byl zkoumán vliv soli, byl použit KCl, LiCl a CaCl₂. Pro zkoumání vlivu příměsí, které se obvykle vyskytují v betonu byla použita vysokopecní struska a vápenec. Při zkoumání vlivu vodního součinitele se w/c zvolil v rozsahu 0,4–0,6. Byly připraveny zkušební trámečky, které poté byly uloženy do suchého uložení. Po 28 dnech byly trámečky vysušeny do konstantní hmotnosti a rozemlety na frakci 0,09 mm a vylisovány do tablet na LIBS. Pro měření LIBS byly použity parametry, které jsou uvedeny v tab. 3. Z každého vzorku bylo získáno 1 600 spekter. Zbytek prášku byl použit na potenciometrickou titraci.

Tab. 3: Parametry měření (Millar) [33]

Konfigurace	SP
Čára	Cl I 837,59 nm
Typ laseru	NdCr:YAG
Vlnová délka laseru [nm]	1064
Energie laserového pulsu [mJ]	3
Frekvence laserových pulsů [Hz]	100
Atmosféra	Helium

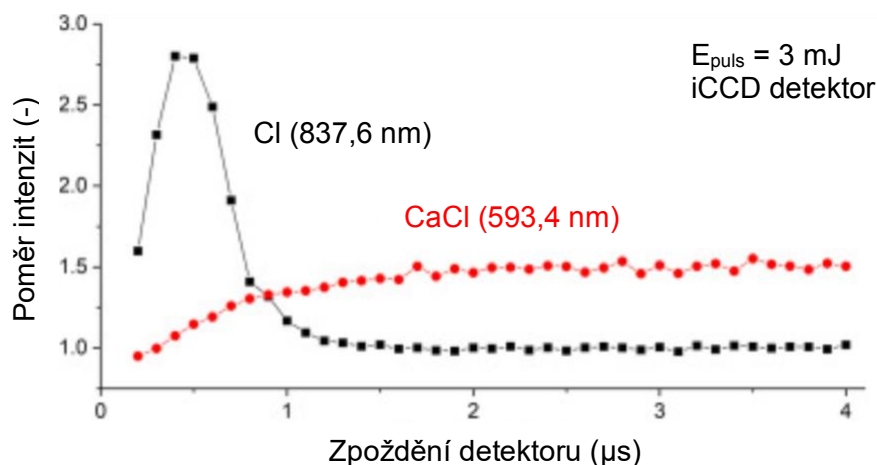
Z kalibračních vzorků byla sestrojena závislost, s mezí detekce 0,034 hm. %. Bylo zjištěno, že sušení ovlivňuje distribuci chloridů (obr. 10), a to z důvodu transportních procesů rozpuštěných iontů chlóru. Toto zjištění ukazuje na důležitost mletí a homogenizaci vzorku.



Obr. 10: Kvantitativní distribuce chloridů v (A) homogenizovaném vylisovaném vzorku a (B) na lomu trámečku, převzato z [33], upraveno

U dalších vzorků bylo zjištěno, že různé chloridové soli nebo vodní součinitel nemají detekovatelný vliv na kvantifikaci. U vzorků s různými příměsemi byla detekována odezva právě takového množství chlóru, jaký se předpokládal.

Dietz et al. [30] ve své publikaci využívá molekulový přechod CaCl k nepřímému stanovení chloridů. K měření použili jedenáct kalibračních vzorků vyrobených z portlandského cementu a demineralizované vody, ve které byl rozpuštěn NaCl . Vodní součinitel byl 0,5. Koncentrace chloridů ve vzorcích byla v rozmezí 0,05–2,06 hm.%. Koncentrace byla zjištěna na základě potenciometrické titrace. Příprava vzorků pro LIBS měření byla provedena obdobně jako v předchozí publikaci. Před proměřením kalibračních vzorků byla provedena optimalizace parametrů měření. Na obr. 11 je zakreslená intenzita atomové emise chlóru a emise molekulového pásu CaCl jako funkce zpoždění expozice detektoru. Je zde zřejmé, že atomový chlór emituje pouze do 1 μs po laserovém pulsu. Molekulový pás emituje mnohem delší dobu a zůstává konstantní po dobu několika mikrosekund.



Obr. 11: Časová závislost emise atomového chlóru a molekulového pásu, vyjádřená jako poměr intenzity na zpoždění detektoru, měřeno v heliu, převzato z [30], upraveno

Pro vyhodnocení intenzity CaCl pásů a omezení fluktuace se používá poměr intenzit CaCl k CaOH. Poměr intenzit je zatížen téměř konstantní směrodatnou odchylkou. CaOH pás může být korelován s CaO pásem, jejichž poměr intenzit je také téměř konstantní. Parametry, uvedenými v tab. 4, byly proměřeny všechny vzorky.

Tab. 4: Parametry měření (Dietz) [30]

Konfigurace	SP
Čára	CaCl 593,4 nm
Typ laseru	Nd:YAG
Energie laserového pulsu [mJ]	100
Frekvence laserových pulsů [Hz]	10
Atmosféra	Helium

Mez detekce pro tuto kalibraci byla 0,075 hm. %. Pomocí této kalibrace byl proměřen reálný vzorek betonu. K této metodě bylo provedeno referenční měření na energiově disperzním spektroskopu (EDS). Výsledkem byla mapa, která udává hloubku kontaminace chloridy.

Zhang W. et al [34] k detekci chlóru také použil emisi radikálů CaCl na 621,16 nm. Molekulový přechod byl vybrán na základě výsledků z jiných prací, kde pro stanovení jiných prvků použili například CN nebo CaF přechod. Vzorky byly připraveny laboratorně pomocí metody standardního přídatku. Do cementu se přidávaly různé koncentrace chloridu sodného rozpuštěného v deionizované vodě. Použité parametry měření jsou v tab. 5. Pro měření byl použit Czerny-Turner spektrometr.

Tab. 5: Parametry měření (Zhang), zpoždění detektoru je pro atomovou, respektive radikálovou emisi [34]

Konfigurace	SP
Čára	CaCl 621,16 nm
Typ laseru	Nd:YAG
Vlnová délka laseru [nm]	1064
Energie laserového pulsu [mJ]	70
Frekvence laserových pulsů [Hz]	10
Atmosféra	Vzduch
Zpoždění detektoru [μs]	2; 4
Šířka štěrby [μm]	100

Pro kalibrační model bylo využito poměru intenzity čáry vápníku (Ca I 616,95 nm), který zůstal konstantní, k intenzitě CaCl přechodu. Koeficient spolehlivosti byl 0,93 a bylo dosaženo meze detekce 0,42 hm. % chloridu. Pro srovnání byla sestavena kalibrační závislost i pro čáru chlóru (Cl I 837,59 nm) měřena za stejných podmínek, kde koeficient spolehlivosti byl 0,64 a mez detekce 1,80 hm. %.

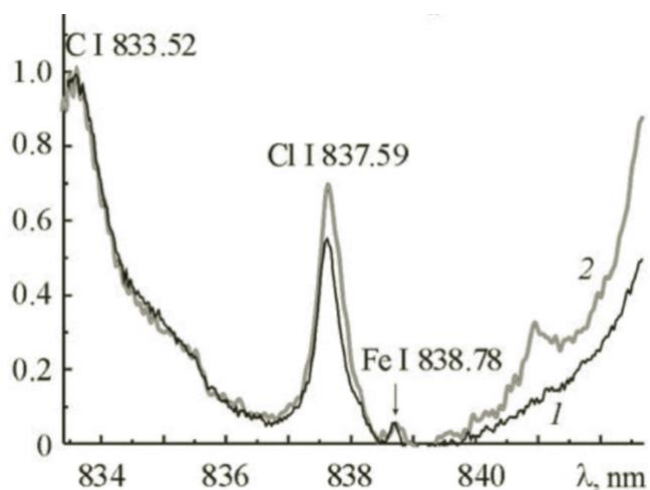
A. S. Zakuskin et al. [35] ve svém článku publikoval rozdíly v citlivosti stanovení chlóru pomocí ortogonální a kolineární konfigurace DP LIBS v cementové pastě a rostlinách (vzhledem k povaze diplomové práce budou výsledky z detekce chlóru v rostlinách vynechány). K práci byly využity vzorky připravené pomocí standardního přídatku, které

vznikly laboratorně smícháním portlandského cementu, chloridu strontnatého a deionizované vody. Parametry měření jsou v tab. 6. V příslušné DP konfiguraci byly použity vždy dva stejné lasery (Nd:YAG, 532 nm). Pro detekci emise byl použit Czerny-Turner spektrometr.

Tab. 6: Parametry měření (Zakuskin), [35]

Čára	Cl I 837,59 nm	
Konfigurace	DP	
Typ laseru	Kolineární	Ortogonalní
Vlnová délka laseru [nm]	Nd:YAG	Nd:YAG
Energie laserového pulsu [mJ]	532	532
Mezipulzní zpoždění [μs]	45 + 45	32,7 + 100
Zpoždění detektoru [μs]	1	0,5
Šířka štěrby [μm]	1	0,75
	100	

Naměřená spektra se normalizovala k intenzitě uhlíkové čáry (C I 833,52 nm). Na obr. 12 jsou srovnána spektra z kolineární a ortogonalní konfigurace. Z obrázku je vidět že žádná konfigurace neposkytuje jasnou výhodu s ohledem na poměr intenzity signálu ku šumu pozadí při měření na vzduchu.



Obr. 12: Srovnání spekter cementové pasty pro kolineární (1) a ortogonalní (2) konfiguraci, převzato z [35]

Mateo J. et al. [36] se ve své publikaci také zabýval detekcí chlóru v cementových pastách v atmosféře hélia a následně proměřil vzorek betonu s neznámým množstvím chlóru. Výběr nejintenzivnější čáry chlóru byl proveden na halitu (NaCl) a sylvínu (KCl). Největší relativní intenzitu měla atomová emisní čára Cl I 837,59 nm, která byla použita pro další měření. Vzorky byly připraveny laboratorně smícháním portlandského cementu, písku a vody s rozpuštěným příslušným množstvím NaCl. Pro optimalizaci podmínek měření byl připraven i vzorek nasycený chloridy. Vytvořily se trámečky, které pak byly rozřezány a část byla použita na chemickou analýzu a EDS a část na LIBS. Optimalizované podmínky měření jsou shrnuty v tab. 7. Pro detekci emise se použil spektrometr Czerny-Turner s mřížkou $1\,200\text{ čar}\cdot\text{mm}^{-1}$ s akumulací 20 spekter.

Tab. 7: Parametry měření (Mateo) [36]

Konfigurace	SP
Čára	Cl I 837,59 nm
Typ laseru	Nd:YAG
Vlnová délka laseru [nm]	532
Energie laserového pulsu [mJ]	320
Frekvence laserových pulsů [Hz]	10
Atmosféra	Helium
Zpoždění detektoru [μs]	0,7

Jedním krokem při optimalizaci byla i optimalizace tlaku atmosféry v rozsahu 50–1 000 mbar. Během měření docházelo k intenzivnímu navyšování intenzity čáry chlóru do 400 mbar, poté se intenzita příliš neměnila. Pro měření se použil tlak 1 000 mbar, což přibližně odpovídá atmosférickému tlaku. Byla provedena standardizace intenzity čáry chlóru ku intenzitě čáry vápníku (Ca II 849,80 nm) podělením ploch pod čarou. Z naměřených hodnot byla sestrojena kalibrační závislost, jejíž koeficient spolehlivosti byl 0,98. Následně bylo vyhodnoceno měření vzorku s neznámým obsahem chloridů. Tento vzorek byl ponořený 60 měsíců v mořské vodě, poté se nařezal na osm částí, z nichž tři části byly analyzovány pomocí LIBS. Na vzorku jsou pozorovatelné oblasti s až 10% koncentrací chloridů. Tyto oblasti se nachází na stranách vzorku, které byly v přímém kontaktu s mořskou vodou.

2.9.2. Detekce síry

Detekce síry je obdobně problematická, jako je detekce chlóru, a to z důvodu obtížné excitace jejich nejsilnějších čar, které leží v VUV (daleké UV) oblasti. Konkrétně jde o čáry 139 nm a 180 nm. Ve viditelné oblasti síra nemá žádné výrazné čáry. V blízké infračervené oblasti, okolo 920 nm, jsou tři silnější čáry, které patří do tripletu [3]. Dalším problémem je vysoká reaktivnost síry v excitovaném stavu a její rychlá reakce s kyslíkem. V případě víceprvkového vzorku, jakým beton je, dochází často k reabsorpci emise jinými prvky [2]. Vybrané čáry síry jsou v tab. 8.

Tab. 8: Vybrané čáry síry s příslušnými hodnotami vlnové délky (λ), pravděpodobnosti přechodu (téže Einsteinův koeficient, A_{ki}), dolní hranice ionizační energie (E_i) a horní hranice ionizační energie (E_k) [31]

Emisní čáry	λ [nm]	A_{ki} [s^{-1}]	E_i [eV]	E_k [eV]
S II 545,40 nm	545,40	$7,75 \cdot 10^7$	13,67	15,94
S I 869,46 nm	869,46	$1,10 \cdot 10^7$	7,87	9,30
S I 921,29 nm	921,29	$2,79 \cdot 10^7$	6,52	7,87
S I 180,73 nm	180,73	$4,10 \cdot 10^8$	0,00	6,86

2.9.2.1. Současný stav detekce síry v betonu

Aleš Hrdlička et al. [37] se zabýval stanovením síry v betonu pomocí SP LIBS a ke stanovení používal zjednodušenou kalibrační řadu. Zjednodušení spočívalo v tom, že standardy nebyly připraveny z cementu, ale z prášku syntetického vápence a obsahovaly definovaný přírůstek

síranu sodného ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$). Vznikla tak čtyřbodová kalibrační řada s průměrným obsahem síry 0,4–0,7 hm. %. Koeficient spolehlivosti této kalibrace byl 0,93. Pomocí této kalibrační řady byly proměřeny reálné vzorky betonu, které pocházely z vývrtu válcovitého tvaru o průměru 10 cm a délce asi 30 cm. Z nich se poté připravily menší bloky a bloky pocházející přibližně z jádra vývrtu se použily pro LIBS analýzu. U těchto vzorků nebyla aplikována žádná další úprava povrchu. Parametry měření jsou shrnuty v tab. 9. Mez detekce byla 0,025 hm. %, což je přijatelné pro očekávané obsahy síry 0,1–0,2 hm. %. Jako referenční metoda byla použita hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem s trojitým kvadrupólem (ICP-QQQMS).

Tab. 9: Parametry měření (A. Hrdlička et al.) [37]

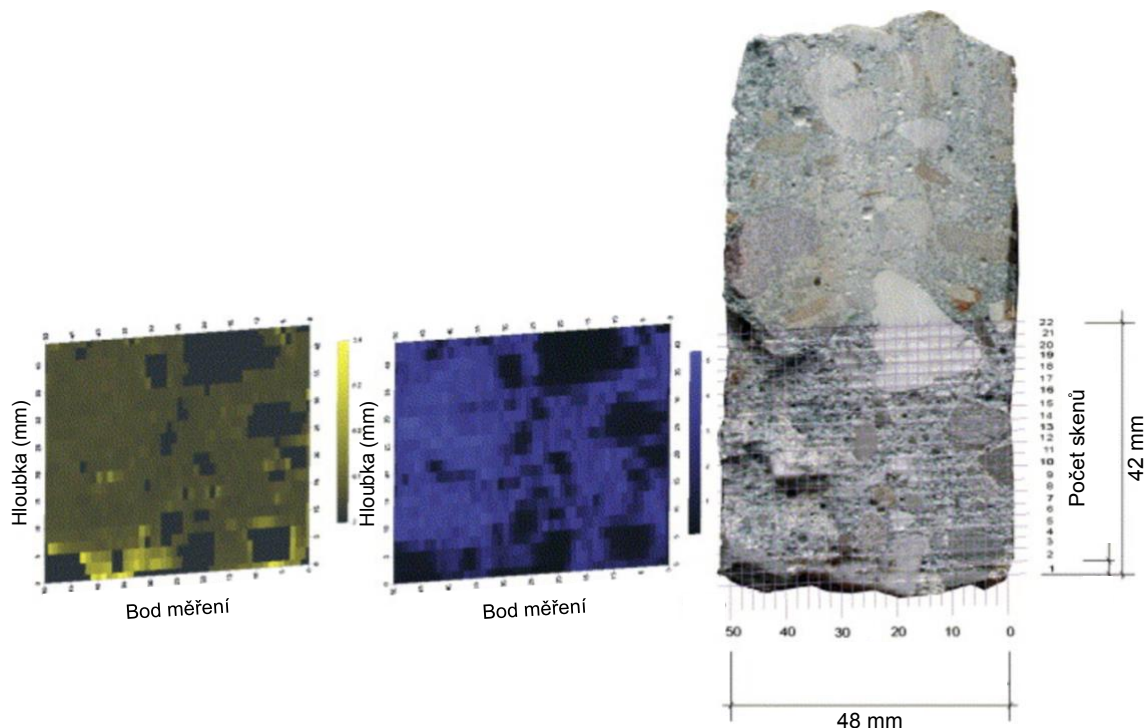
Konfigurace	SP
Čára	S I 921,28 nm
Typ laseru	Nd:YAG
Vlnová délka laseru [nm]	532
Energie laserového pulsu [mJ]	100
Počet pulsů na spot	5
Akumulace spekter	20
Zpoždění detektoru [μs]	0,5
Atmosféra	Helium
Tlak atmosféry [mbar]	600

F. Weritz et al. [38] se ve své publikaci zabýval kvantitativním stanovením síry. Pro stanovení byla použita kalibrační řada vzniklá smícháním definovaného množství vyžíhané sádry (z důvodu odstranění krystalicky vázané vody), portlandského cementu a vody. Pro měření byly použity čtyři sady vzorků. První byly lisované (cement a sádra), druhé obsahovaly cement, sádru a vodu, třetí cement, sádru, vodu a písek a čtvrté obsahovaly cement, sádru, vodu, písek a kamenivo. Takto připravené vzorky se rozlomily a ke stanovení se použil vnitřní povrch. Měření LIBS probíhalo v otevřené měřicí komoře, takže na rozdíl od předchozích výzkumů, kde měření probíhalo v uzavřené atmosféře, zde využily proplachování heliem (rychlost průtoku plynu byla $300 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$). Plyn proudil nad povrchem vzorku v optické dráze a je nastaven tak, aby zcela odstranil okolní vzduch z oblasti měření a aby odstranil odpařený materiál, který se odsával. Parametry měření jsou shrnuty v tab. 10.

Tab. 10: Parametry měření (F. Weritz, 2005) [38]

Konfigurace	SP
Čára	S I 921,28 nm
Typ laseru	Nd:YAG
Vlnová délka laseru [nm]	1064
Energie laserového pulsu [mJ]	300
Frekvence laserových pulsů [Hz]	10
Atmosféra	Helium

Pro odlišení kameniva od cementové pasty ve vzorku betonu, byl definován poměr Ca/O, jako poměr intenzity vápníkové spektrální čáry (Ca II 892,7 nm) ku intenzitě spektrální čáry kyslíku (O I 926,6 nm). S optimalizovanými parametry byl proměřen reálný vzorek. Na obr. 13 vlevo je vidět, že vyšší obsah síry byl pouze na okraji vzorku, jinak v hlavní části je konstantně rozložený. Na prostředním obrázku je vidět, jak díky poměru Ca/O bylo možné odlišit cementovou matici od kameniva. Referenční metodou je chemický rozbor, tedy rozpuštění vzorku v HCl a následné srážení jako BaSO₄.



Obr. 13: Vlevo: mapa rozložení síry (světlá místa znamenají vyšší obsah); uprostřed: poměr Ca/O; vpravo fotografie vzorku betonu po LIBS měření, převzato z [38], upraveno

Stejný autor (F. Weritz) v roce 2009 [39] publikoval podobný článek, ve kterém se zabýval detailními hloubkovými profily pronikání sloučenin síry do betonu. Takové stanovení se běžně provádí chemickou analýzou, nicméně výsledkem je koncentrace síry, která byla součástí sloučenin rozpustných v kyselinách, a tedy není možné zjistit koncentraci síry v obtížně rozpustných nebo nerozpustných sloučeninách. Měření bylo provedeno na betonových vývrtech válcovitého tvaru ze dvou čističek odpadních vod (14 a 30 let staré), které byly rozřezány na dvě poloviny. Jedna polovina byla použita na měření LIBS a druhá pro referenční

měření (stejně jako v přechozím výzkumu). Průměr vývrtů byl zvolen tak, aby odpovídal minimálně dvojnásobku maximální velikosti zrna, a to kvůli statistickým důvodům. Spektra byla získána z každého milimetru vzorku. Parametry měření byly zvoleny stejně, jako v přechodí publikaci (viz tab. 10). Oddělení kameniva od matrice bylo provedeno na základě rozdílných spekter. Výsledkem byly podrobné mapy rozložení síry, ze kterých se zjistilo, že v obou vzorcích byla zvýšená koncentrace síry maximálně do 10 mm od povrchu.

Gondal et al. [40] ve své publikaci používají pro detekci síry dvoupulzní LIBS. To vedlo ke zvýšení citlivosti měření (limit detekce se snížil přibližně desetkrát) a bylo umožněno použít iontovou spektrální čáru (S II 545,38 nm), na rozdíl od předchozích publikací, kde detekovali atomovou čáru síry. Iontová čára má však nižší intenzitu (relativní intenzita je 40% oproti nejsilnější emisi v IR oblasti), než mívá obecně používaná atomová čára, autor ji však obhazuje z důvodu, že čáry síry ve VUV a NIR oblastech jsou vysoce reaktivní a v NIR oblasti má silné emise vápník, který je navíc majoritním prvkem zastoupeným v betonu. Ve VIS oblasti nedochází k překrývání atomárních linií s jinými prvky. Jako referenční čára, pro studium čáry síry, byl použit hliník Al II 559,33 nm z důvodu konstantní koncentrace ve vzorcích. Parametry měření jsou v tab. 11. Bylo připraveno pět kalibračních vzorků z portlandského cementu s vhodným množstvím síranu sodného. Koeficient spolehlivosti kalibrační závislosti je 0,986 a mez detekce byla 0,0039 hm. %.

Tab. 11: Parametry měření (M. A. Gondal) [40]

Konfigurace	DP	
Čára	S II 545,38 nm	
Typ laseru	Nd:YAG	
Vlnová délka laseru [nm]	266	1064
Energie laserového pulsu [mJ]	50	500
Frekvence laserových pulsů [Hz]	10	10

2.9.3. Detekce alkalických kovů a kovů alkalických zemin

Studium emise alkalických kovů a kovů alkalických zemin lze považovat za poměrně snadné, a to díky jejich nízkým excitačním energiím. Parametry vybraných spektrálních čar jsou v tab. 12.

Tab. 12: Vybrané čáry sodíku, draslíku a hořčíku s příslušnými hodnotami vlnové délky (λ), pravděpodobnosti přechodu (též Einsteinův koeficient, A_{ki}), dolní hranice ionizační energie (E_i) a horní hranice ionizační energie (E_k) [31]

Emisní čáry	λ [nm]	A_{ki} [s^{-1}]	E_i [eV]	E_k [eV]
Na I 589,00 nm	589,00	$6.16 \cdot 10^7$	0,00	2,10
Na I 589,59 nm	589,59	$6.14 \cdot 10^7$	0,00	2,10
Na I 818,33 nm	818,33	$4.29 \cdot 10^7$	2,10	3,62
Na I 819,48 nm	819,48	$8.57 \cdot 10^6$	2,10	3,62
K I 404,41 nm	404,41	$1.16 \cdot 10^6$	0,00	3,06
K I 766,49 nm	766,49	$3.80 \cdot 10^7$	0,00	1,62
K I 769,89 nm	769,89	$3.75 \cdot 10^7$	0,00	1,61
Mg I 285,21 nm	285,21	$4.91 \cdot 10^8$	0,00	4,35
Mg I 518,36 nm	518,36	$5.61 \cdot 10^7$	2,72	5,11

X. Xiao et al. [41] publikoval v roce 2017 studii, ve které se zabýval nepřímým měřením koncentrace chlóru (respektive chloridů) na površích ocelové výztuže železobetonu pomocí detekce alkalických kovů a kovů alkalických zemin v mořském prostředí. Jde o možnost alternativní detekce chloridů, za předpokladu, že koncentrace příslušné alkálie je přímo úměrná koncentraci chlóru. V článku se opírají o přechozí studie, které ukázaly, že poměry sodíku, draslíku a hořčíku ke chlóru ve většině oceánů a velkých moří nevykazují významné odchylky. V případě prozkoumání všech možných rizik vytékání chlóru (jako jsou reakce s biogenní kyselinou sírovou, reakce s atmosférickými kyselinami), případně eliminovat další možné zdroje alkalických kovů apod. Tento způsob by mohl představovat jednu z možností detekce chloridů, protože se eliminuje pravděpodobnost interference s čarami železa, sníží se mez detekce a sníží se použitá energie laserového pulsu. Vzorky byly připraveny rozprášením syntetické mořské vody (tj. se známou koncentrací solí) na předeřtý povrch betonářské ocele. Takto se připravily dvě sady vzorků, s povrchovou koncentrací chlóru $0,5\text{--}100\text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}$. Parametry měření jsou shrnuty v tab. 13. Hodnota zpoždění detektoru se měnila v závislosti na detekovaném prvku.

Tab. 13: Parametry měření (X. Xiao) [41]

Konfigurace	SP
Typ laseru	Nd:YAG
Vlnová délka laseru [nm]	532
Energie laserového pulsu [mJ]	40
Frekvence laserových pulsů [Hz]	10
Atmosféra	vzduch

Detekoval se dublet sodíku na 589,00 nm a 589,59 nm. Zpoždění detektoru bylo 1 μ s. Pro sestrojení kalibrační křivky se použila emisní čára Na I 589,00 nm. Body kalibrační závislosti byly proloženy exponenciální závislostí, a to z důvodu samoabsorpce. Koeficient spolehlivosti byl 0,94, což ukazuje, že nepřímé měření chloridů by mohlo být vhodnou náhradou přímého měření. Druhý dublet sodíku (při 819 nm) a čára draslíku (K I 766 nm) byly měřeny při zpoždění detektoru 2 μ s, zatímco čára hořčíku (Mg I 518,48 nm) byla měřena s GD 0,5 μ s. Pro kalibrační křivku sodíku se použila čára Na I 819,0 nm. Tato kalibrační závislost byla, na rozdíl od předchozí, proložena lineární závislostí, protože na tento dublet má samoabsorpce jen malý vliv kvůli přechodu do excitovaného stavu a nízké koncentraci sodíku. Koeficient spolehlivosti byl 0,92. Měření Mg a K se ukázalo jako nevhodné pro nepřímé stanovení Cl, protože se jedná o minoritní složky mořské vody, jejich koncentrace jsou tedy velmi malé a čáry se často překrývají s čarami železa.

2.9.4. Detekce uhlíku

Nejsilnější čára uhlíku C I 193,09 nm leží v UV oblasti a často se využívá pro kvantifikaci uhlíku v ocelích a jiných materiálech. Další vhodnou linií je C I 247,86 nm. Tato čára má i nižší excitační potenciál, než má chlоровá čára Cl I 837,59 nm, nicméně hlavním problémem při použití této čáry je riziko interference s linií železa Fe II 247,86 nm. Rozdíl mezi dvěma čarami je zanedbatelný [3]. Z těchto důvodů zatím nebylo možné detekovat uhlík v betonu pomocí LIBS. Vybrané čára uhlíku jsou v tab. 14.

Tab. 14: Vybrané čáry uhlíku s příslušnými hodnotami vlnové délky (λ), pravděpodobnosti přechodu (téže Einsteinův koeficient, A_{ki}), dolní hranice ionizační energie (E_i) a horní hranice ionizační energie (E_k) [31]

Emisní čáry	λ [nm]	A_{ki} [s^{-1}]	E_i [eV]	E_k [eV]
C I 396,14 nm	396,14	-	7,68	10,81
C I 247,88 nm	247,88	$2,80 \cdot 10^7$	2,68	7,68
C I 193,09 nm	193,09	$3,39 \cdot 10^8$	1,26	7,68

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1. Použité přístroje a software

3.1.1. Přístroje

Měření LIBS probíhalo na přístroji LIBS Discovery (CEITEC, Brno, Česká republika). Tento přístroj mimo jiné disponuje:

- laser Nd:YAG, 532 nm, CFR Ultra (Quantel, Lannion, Francie)
- laser Nd:YAG, 1064 nm, Bernoulli LIBS (Litron, Warwickshire, Velká Británie)
- spektrometr Czerny-Turner Shamrock (Andor Technology, Belfast, Velká Británie) s detektorem sCMOS
- spektrometr echelle EMU-120/65 (Catalina Scientific, Tuscon, Spojené státy americké) s detektorem EMCCD

Dále byly použity tyto přístroje:

- tabletovací lis

3.1.2. Software

Pro měření vzorků byly použity následující programy:

- LIBSNavigator (CEITEC, Brno, Česká republika),
- Litron Control 1.45 (Litron, Warwickshire, Velká Británie)
- Kestrel (Catalina Scientific, Tuscon, Spojené státy americké)
- Andor Solis (Andor, Belfast, Velká Británie).

Pro zpracování dat byly použity tyto programy:

- LIBSAnalyzer (CEITEC, Brno, Česká republika),
- Origin 2020b (OriginLab, Northampton, Spojené státy americké),

3.2. Použité chemikálie

- Helium (CAS 7440-59-7, SIAD Czech spol. s.r.o.)
- Argon (CAS 7440-37-1 SIAD Czech spol. s.r.o.)
- Chlorid sodný (CAS 7647-14-5, Lach-Ner, s.r.o.)
- Chlorid draselný (CAS 7447-40-7, PENTA s.r.o.)
- Uhličitan vápenatý srážený p.a. (CAS 471-34-1, Lach-Ner, s.r.o.)
- Oxid křemičitý p.a. (CAS 7631-86-9, Lach-Ner, s.r.o.)

3.3. Vzorky

Tablety s KCl nebo NaCl v matrici z SiO₂, CaCO₃ nebo kombinace

Tablety s matricí oxidu křemičitého a chloridu draselného byly připraveny rozemletím 1 g SiO₂ ve třecí misce. K matrici se poté přidala navážka chloridu draselného, která byla zvážena s přesností na čtyři desetinná místa. Díky přesné znalosti navážky bylo možné hmotnost přepočítat na celkový obsah chloridů v tabletě. Směs se poté dále třela v třecí misce za účelem co nejlepší homogenizace a poté se část vsypala do tabletovacího lisu a lisovala po dobu 4 min

pod tlakem 80 kN. Seznam vzorků je v tab. 15. Obecně se vzorky budou pojmenovávat jako KSx.

Tab. 15: Seznam tablet KSx a jejich příslušná koncentrace chloridů

Název vzorku	w% (Cl ⁻) [hm. %]
KS1	0,14
KS2	0,33
KS3	0,53
KS4	1,33
KS5	1,83
KS6	3,90
KS7	7,63

Stejně byly připraveny i tablety z KCl v matrici CaCO₃ (označení KCx) a NaCl v matrici SiO₂ (označení NSx). Vzorky z NaCl v matrici z CaCO₃ a SiO₂ (označení NCSx) byly připraveny tak, že se navážilo 0,5 g CaCO₃ a 0,5 g SiO₂ a směs se rozemlela v třecí misce. Poté se přisypala příslušná navážka NaCl a směs se opět homogenizovala. Poté je další postup zpracování stejný. V tab. 16 jsou shrnuty koncentrace chloridů v těchto tabletách. Tyto tablety nebyly použity pro žádné měření, protože se během měření rozpadaly.

Tab. 16: Seznam tablet KCx, NSx a NCSx a jejich příslušné koncentrace chloridů

Název vzorku	w% (Cl ⁻) [hm. %]
KC1	7,82
KC2	0,35
KC3	0,10
NS1	5,79
NS2	0,29
NS3	0,09
NCS1	5,73
NCS2	0,29
NCS3	0,09

Peletky z cementové pasty

Peletky byly připraveny ve Spolkovém ústavu pro materiálový výzkum a testování, Berlín, Německo (BAM, z německého *Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung*). Tyto vzorky, 12 kalibračních vzorků se známou koncentrací chloridů (viz tab. 17) a 8 vzorků s neznámou koncentrací chloridů, byly součástí mezinárodní soutěže Round Robin Test 2021. Stejně vzorky se rozeslaly do různých laboratoří, zabývajících se laserovou spektroskopií a výsledky se prezentovaly formou posteru [42] (abstrakt) na 11. ročníku konference EMSLIBS (*Euro-Mediterranean Symposium on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*).

Peletky byly dodány již v připravené podobě, pro úplnost se zde však uvede postup zpracování. Vzorky byly připraveny smícháním portlandského cementu s demineralizovanou vodou, ve které se rozpustila navážka NaCl. Takto připravená pasta byla nalita do formy a dala na 24 h do vlhkého uložení. Po odformování se zkušební tělesa se uložila do suchého uložení. Po 28 dnech zrání byla tělesa vysušena do konstantní hmotnosti v sušárně při 105 °C a rozdrčena

na drtiči na požadovanou frakci. Část prášku byla použita na potenciometrickou titraci a druhá část byla stlačena do tablet. Obecně se pro tyto vzorky bude používat značení BAMxx.

Tab. 17: Název vzorků z BAM a jejich koncentrace chloridů

Název vzorku	w% (Cl ⁻) [hm. %]
BAM1	0,06
BAM2	0,19
BAM3	0,32
BAM4	0,46
BAM5	0,59
BAM6	0,72
BAM7	0,85
BAM8	0,98
BAM9	1,15
BAM10	1,43
BAM11	1,71
BAM12	1,95

3.4. LIBS měření

Po zapnutí systému Discovery (obr. 14) byl ponechán čas, aby se zahřál laser a sCMOS detektor se zchladil na optimální teplotu (0 °C). Vzorek byl umístěn na pohyblivý stoleček a komora byla uzavřena. V případě měření v atmosféře byl z komory nejdříve vyčerpán vzduch pomocí čerpadla a poté se načerpal příslušný plyn, aby v komoře byl atmosférický tlak. Pokud se pro měření použil ofuk plynem, tak se tryska navedla nad povrch vzorku, aby nebránila sběrné optice a průtok plynu se nastavil na rychlost 9 l·min⁻¹. Laserové pulsy byly navedeny a zaostřeny na povrch vzorku pomocí tripletové čočky s ohniskovou vzdáleností 24,5 mm. Emisní záření bylo vedeno pomocí optického vlákna do vstupní štěrbiny spektrometru a dále na detektor. Pro měření byly použity dva spektrometry. Jeden Czerny-Turner s detektorem sCMOS, na kterém je možné detekovat spektra v rozsahu pár desítek nanometrů s centrální vlnovou délkou v rozmezí 180–900 nm. Na tomto detektoru je možné i změnit mřížku, a to 2 400; 1 200; nebo 600 l·mm⁻¹. Druhý detektor je typu echelle s detektorem EMCCD s rozsahem 200–1 000 nm.



Obr. 14: Měřicí sestava LIBS Discovery

3.5. Vyhodnocení měření

Uložená data byla nahrána do LIBS Analyzer. Tento software umožňuje kvalitní a jednoduché zpracování LIBS spekter v širokém rozsahu. Lze zde zobrazit spektrum, udělat poměry nejvyššího poměru signálu k šumu (SNR, z anglického *signal-to-noise ratio*) nebo zpracovat kalibrační křivku. Úprava dat u spekter probíhala následovně: nejprve byla všechna spektra vztažena na svou totální emisivitu (celková plocha pod spektrem), poté bylo počítačově odstraněno pozadí a následně byla všechna spektra pro jeden vzorek (pro jednu koncentraci či jeden parametr) zprůměrována dohromady. Následně se úprava odvíjela od požadovaného výstupu. V případě vyhodnocení SNR byly vybrány intervaly signálu a pozadí. Pro zpracování kalibrační křivky byl vybrán interval příslušné čáry a vytvořen kalibrační model, ve kterém bylo možné i predikovat koncentrace neznámých vzorků. Pro kalibrační křivky byla spočtena i mez detekce a mez stanovitelnosti. Po finálních úpravách byla data nahrána do OriginPro 2020b, kde byly připraveny grafy.

3.5.1. Mez detekce a mez stanovitelnosti

Při sestrovování kalibrační křivky je vhodné určit mez detekce a mez stanovitelnosti. Tyto parametry je možné určit z poměru signálu k šumu, avšak v případě kalibrační křivky se k výpočtu používá poměr směrodatné odchylky šumu (nebo blanku – vzorku s nulovou koncentrací sledovaného prvku) ku směrnici kalibrační křivky.

Mez detekce (LOD, z anglického *limit of detection*) určuje nejmenší koncentraci látky ve vzorku (analytu), při které je analytický signál ještě rozpoznatelný od šumu pozadí s přijatelnou statistickou jistotou. Obvykle udává spodní hranici pracovního rozsahu metody (v tomto případě nejnižší detekovatelnou koncentraci). Mez detekce se poté počítá jako

$$LOD = \frac{3 \cdot \sigma}{k} \quad (8),$$

kde σ je směrodatná odchylka šumu v okolí čáry nebo blanku a k je směrnice kalibrační křivky.

Mez stanovitelnosti (LOQ, z anglického *limit of quantification*) určuje nejmenší koncentraci analytu, kterou lze za daných podmínek kvantifikovat s přijatelnou přesností a správností. Mez stanovitelnosti se poté počítá ze vztahu

$$LOQ = \frac{10 \cdot \sigma}{k} \quad (9),$$

kde σ je směrodatná odchylka šumu v okolí čáry nebo blanku a k je směrnice kalibrační křivky [43, 44].

4. VÝSLEDKY A DISKUSE

4.1. Metodika měření chloridů metodou LIBS

Před proměřením reálných vzorků betonu, bylo nejprve nutné vyvinout vlastní metodu, která by byla vhodná pro proměření neznámých vzorků. Vývoj metodiky spočíval ve výběru vhodného plynu pro měření (vzduch/argon/helium), způsobu, jakým bude plyn přiveden ke vzorku (ofuk povrchu vzorku plynem nebo napuštění měřicí komory atmosférou). Dále bylo srovnáváno mezi jednopulzní a dvoupulzní metodou, jak se liší výstupy měření a jak se ovlivní mez detekce a mez stanovitelnosti. Mezi další parametry, které bylo potřeba nastavit, je počet linek na mřížce a šířka štěrbin na Czerny-Turner spektrometru (Cz-T), dále zpoždění detektoru (GD, z anglického *gate delay*), energie laserového pulsu (pro jeden laser v případě SP LIBS, pro dva lasery v případě DP LIBS) a v případě DP LIBS se muselo zjistit i mezipulzní zpoždění (IPD, z anglického *inter-pulse delay*).

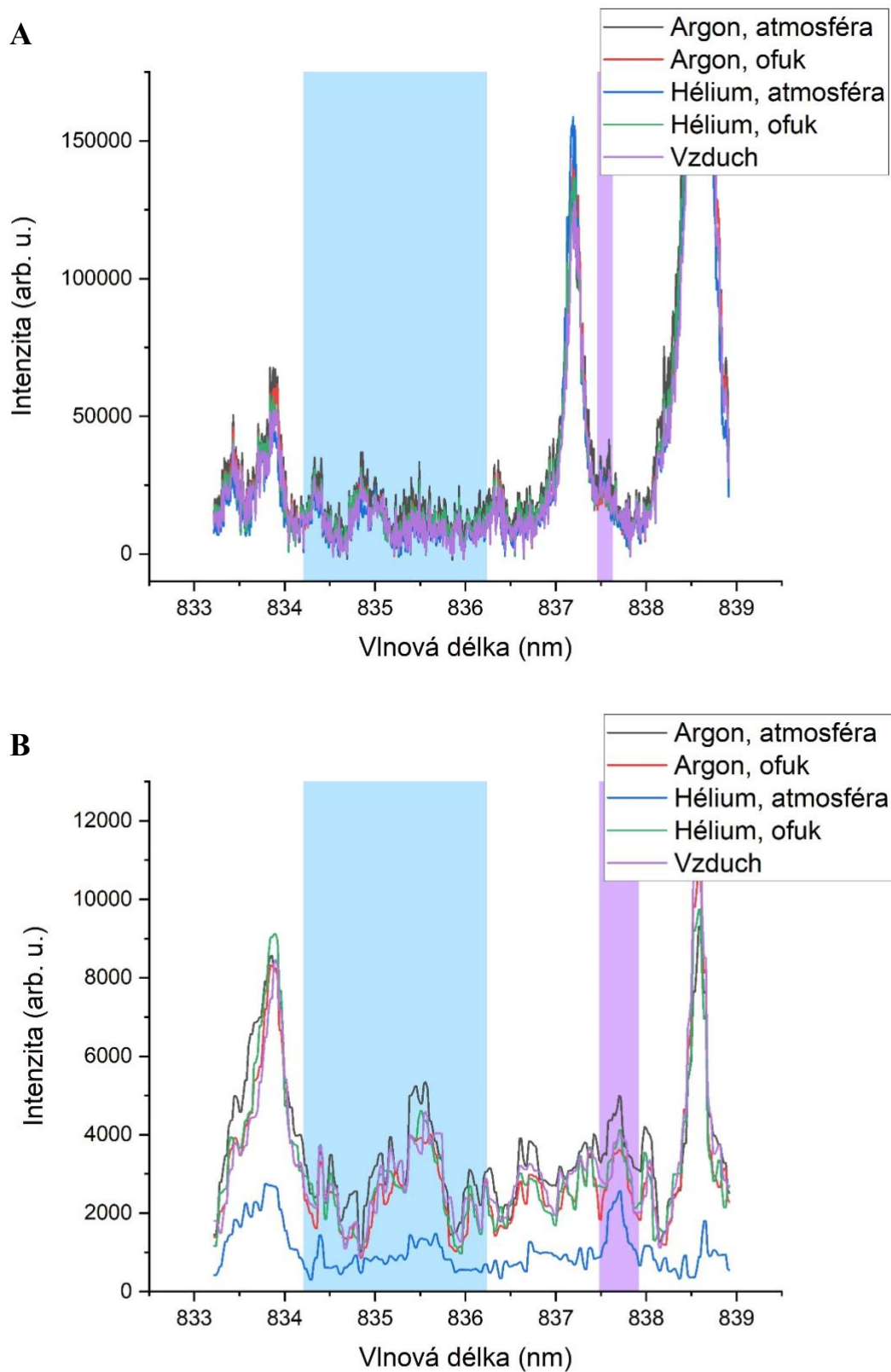
4.1.1. Výběr vhodné atmosféry

Výběr vhodné atmosféry probíhal na základě nejvyššího SNR za atmosférického tlaku. Signálem je v tomto smyslu myšlena intenzita atomové čáry chlóru Cl I 837,59 nm a šum je libovolná část spektra, která je v blízkosti vybrané spektrální čáry, ve kterém současně není spektrální čára jiného prvku. Hodnoty SNR jsou v tab. 18. Pro srovnání, viz obr. 15, byly použity stejné rozsahy čáry a šumu.

Tab. 18: Hodnoty SNR pro oba spektrometry v závislosti na atmosféře nebo ofukem různými plyny, pro vzorek KS7

Plyn	SNR [-]	
	Echelle	Cz-T
Argon, atmosféra	1,99	3,46
Argon, ofuk	1,42	2,97
Helium, atmosféra	5,86	4,34
Helium, ofuk	1,69	2,74
Vzduch	1,58	3,23

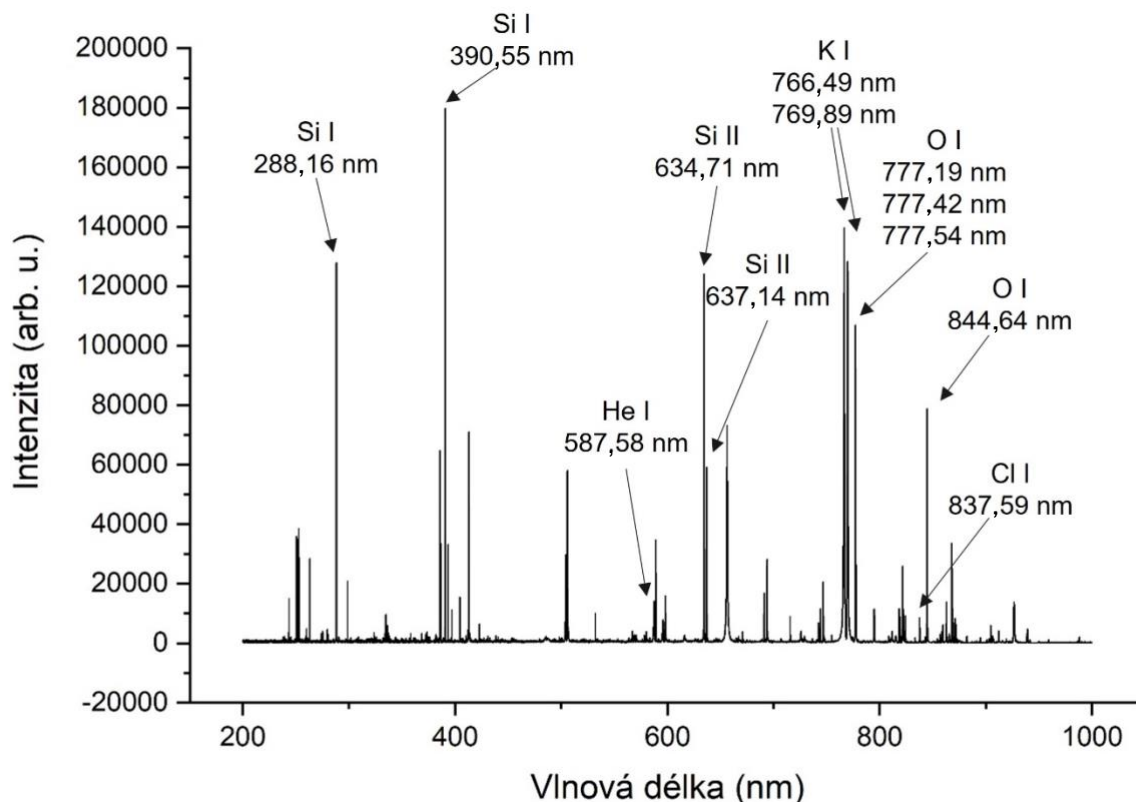
Z hodnot SNR získaných z obou spektrometrů je vidět, že heliová atmosféra poskytuje vždy vyšší intenzitu emisní čáry chlóru oproti ostatním atmosférám, což potvrzuje tvrzení z kapitoly 2.9.1.1 Výběr analytické čáry chlóru.



Obr. 15: Srovnání spekter s fialově označenou čarou chlóru (Cl I 837,59 nm) a modře označeným vybraným pozadím z (A) Cz-T spektrometru a (B) echelle spektrometru, při atmosféře hélia nebo argonu nebo při ofuku povrchu vzorku těmito plyny a měření na vzduchu, pro vzorek BAM11

4.1.2. Tablety s chloridem draselným v matici SiO₂

Všechna měření byla provedena v heliové atmosféře za atmosférického tlaku. Na obr. 16 je spektrum z echelle spektrometru pro tabletu KS7, naměřené optimálními podmínkami dvoupulzní konfigurací. Do spektra byly vyznačeny i některé detekované prvky a jejich vlnové délky.

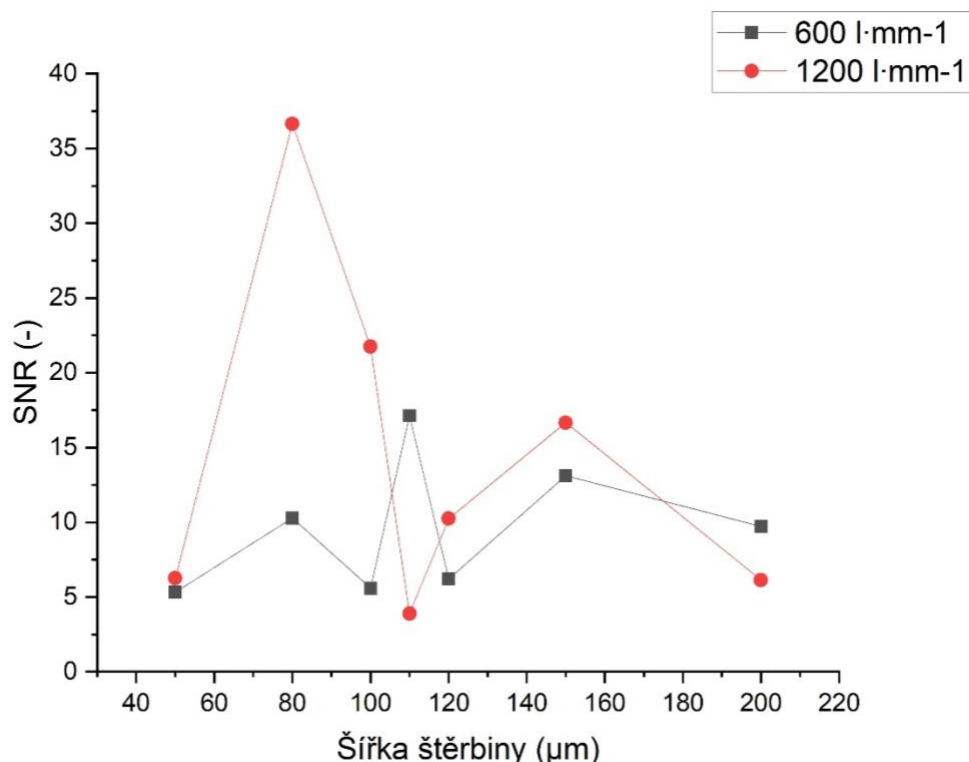


Obr. 16: Spektrum tablety KS7 s detekovanými prvky, měřeno dvoupulzní metodou a optimalizovanými podmínkami, výstup z echelle spektrometru

4.1.2.1. Jednoplazní LIBS

Měření jednoplazní metodou bylo provedeno pomocí Nd:YAG laseru s vlnovou délkou 532 nm, kde maximální energie laserového pulsu je 91,2 mJ. Prvním krokem bylo vybrat mřížku a zjistit optimální šířku štěrby na Czerny-Turner spektrometru. Výběr spočíval na základě nejvyššího poměru signálu k šumu. Vlnová délka čáry chlóru (837,59 nm.) byla použita i jako střední vlnová délka rozsahu laditelného spektrometru. Vzhledem k tomu, že střední vlnová délka leží v NIR oblasti, bylo možné použít mřížku jen s 1 200 nebo 600 l·mm⁻¹. Měření bylo provedeno na vzorku KS7, a to z důvodu nejvyšší koncentrace chloridů. Šířky štěrby byly pro obě měření stejné, a to {50; 80; 100; 110; 120; 150, 200} μm. Energie laserového pulsu byla 91,2 mJ, zpoždění detektoru bylo 0,5 μs. Energie laserového pulsu byla zvolena nejvyšší možná (100 % výkonu laseru), a to z důvodu relativně vysoké horní hranice ionizační energie, tedy aby bylo možné excitovat atom chlóru, který by následně emitoval záření. Zpoždění detektoru bylo naopak zvoleno kratší, a to z důvodu, že chlór emituje v prvních stovkách nanosekund života plazmatu. Pro měření se zvolily tři akumulace (tj. tři laserové pulsy jdoucí po sobě, přičemž z každého pulsu se detekuje spektrum) na jednom místě. Na obr. 17 je

vidět, že nejvyššího poměru SNR bylo dosaženo na mřížce $1\,200\text{ l}\cdot\text{mm}^{-1}$ a při šířce šterbiny $80\text{ }\mu\text{m}$. Pro další měření se tedy použily tyto dva parametry.

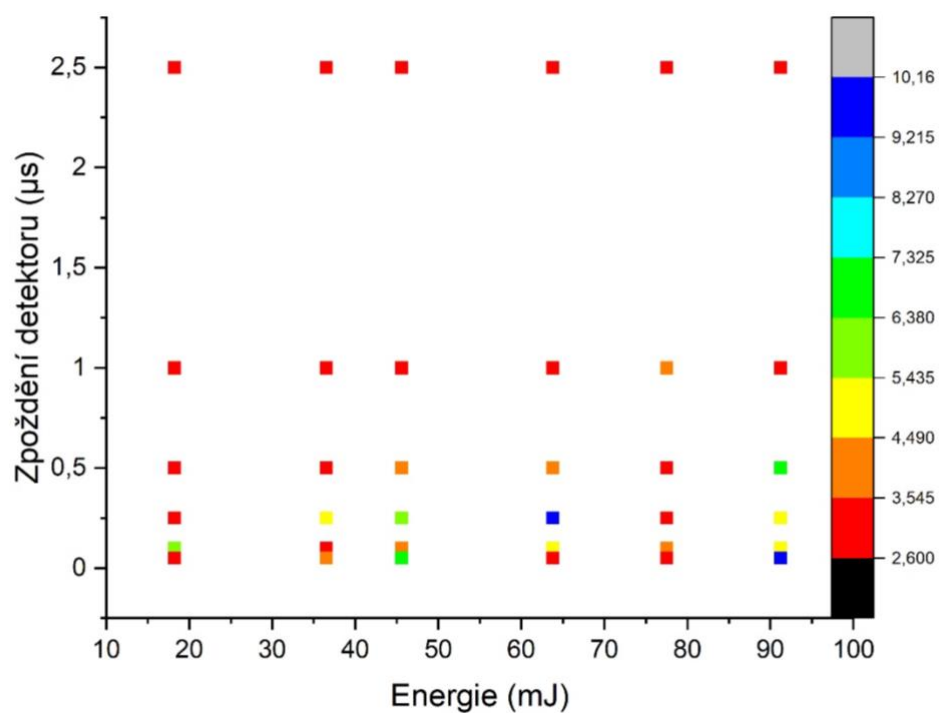


Obr. 17: Závislost SNR na šířce šterbiny, měřeno na Cz-T spektrometru pro mřížky s $1\,200$ a $600\text{ l}\cdot\text{mm}^{-1}$, pro vzorek KS7

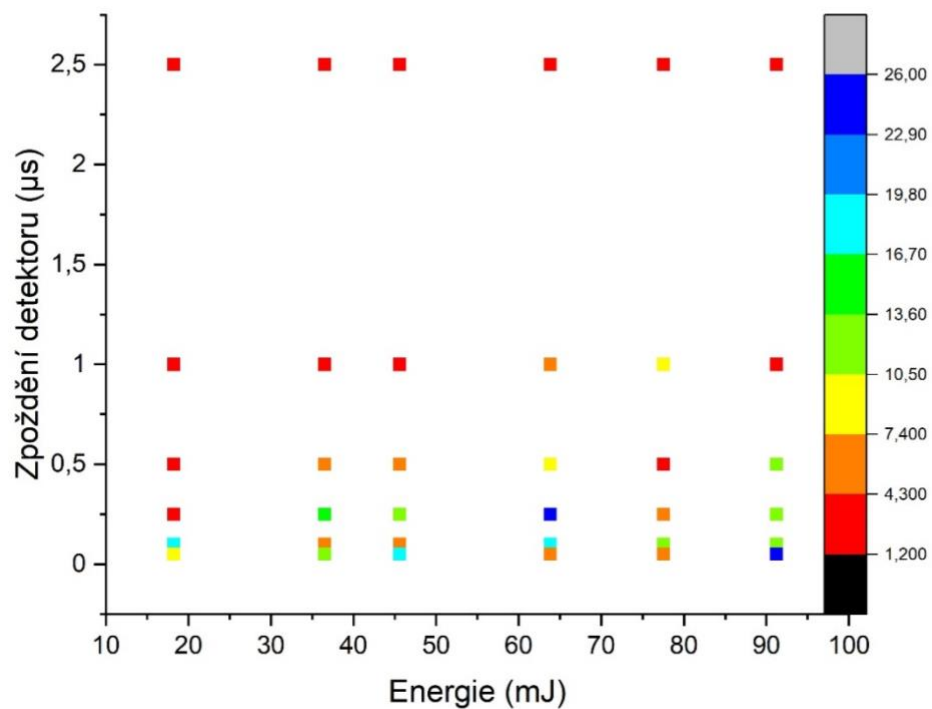
Dalším nastavitelným parametrem je energie laserového pulsu a GD pro oba spektrometry. Pro obě měření byly použity energie laserového pulsu $\{18,2; 36,5; 45,6; 63,8; 77,5; 91,2\}$ mJ a zpoždění detektoru $\{0,05; 0,10; 0,25; 0,50; 1,00; 2,50\}$ μs . Stejně jako u přechozího měření byly zvoleny tři akumulace na jedno místo.

Z obr. 18 A je patrné, že nejlepšího SNR na Czerny-Turner spektrometru bylo dosaženo při kombinaci $63,8$ mJ energie laserového pulsu a $0,25\text{ }\mu\text{s}$ GD. Téměř stejné hodnoty dosáhla i kombinace $91,2$ mJ a $0,05\text{ }\mu\text{s}$, je však nepatrně nižší. Na echelle spektrometru (obr. 18 B) mají obě kombinace vysoké SNR. Vzhledem k tomu, že Cz-T spektrometr má v IR oblasti, ve které čára chlóru je, nižší citlivost, pro měření kalibrační závislosti byla použita kombinace energie laserového pulsu $63,8$ mJ a zpoždění detektoru $0,25\text{ }\mu\text{s}$.

A



B



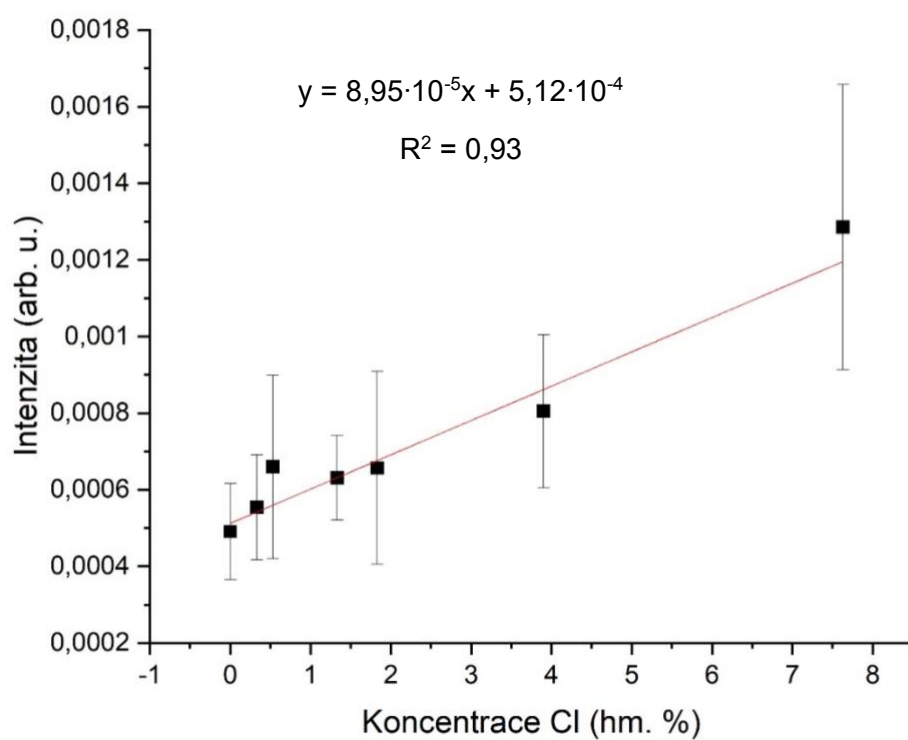
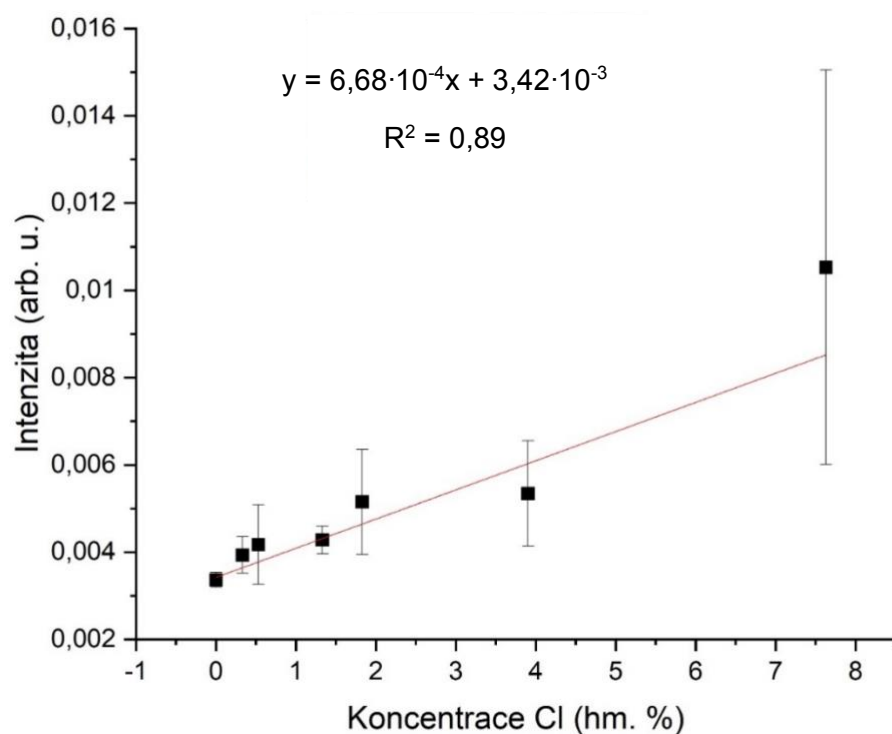
Obr. 18: Závislost GD na energii laserového pulsu pro (A) Czerny-Turner spektrometr a (B) echelle spektrometr. Barevně jsou odlišeny skupiny různých hodnot SNR, vyšší SNR bylo pozorováno na echelle spektrometru

S těmito vybranými parametry byly proměřeny všechny vzorky a byla sestrojena kalibrační závislost. Pro úplnost, optimalizované parametry měření jsou shrnuty v tab. 19. Měření proběhlo v heliové atmosféře za atmosférického tlaku. Byly zvoleny tři akumulace na místo a měřilo se pět míst (celkem 15 měření) a takto byla proměřena tři náhodná místa na vzorku.

Tab. 19: Optimální parametry pro měření kalibrační závislosti chloridů v tabletách z KCl v matrici SiO₂, měřeno jednopulzní metodou

Mřížka	1200 l·mm ⁻¹
Šířka štěrby	80 μm
Zpoždění detektoru	0,25 μs
Energie laserového pulsu	63,8 mJ

Úprava dat spočívala ve vztažení k totální emisivitě a všechna získaná spektra pro jednu koncentraci chloridů se zprůměrovala dohromady. Na obr. 20 jsou vyobrazené obě kalibrační závislosti. Vyšší koeficient spolehlivosti byl pozorován u kalibrační křivky sestavené na základě dat z echelle spektrometru, kde byl 0,93. Kalibrace z Cz-T spektrometru měla koeficient spolehlivosti 0,89.

A**B**

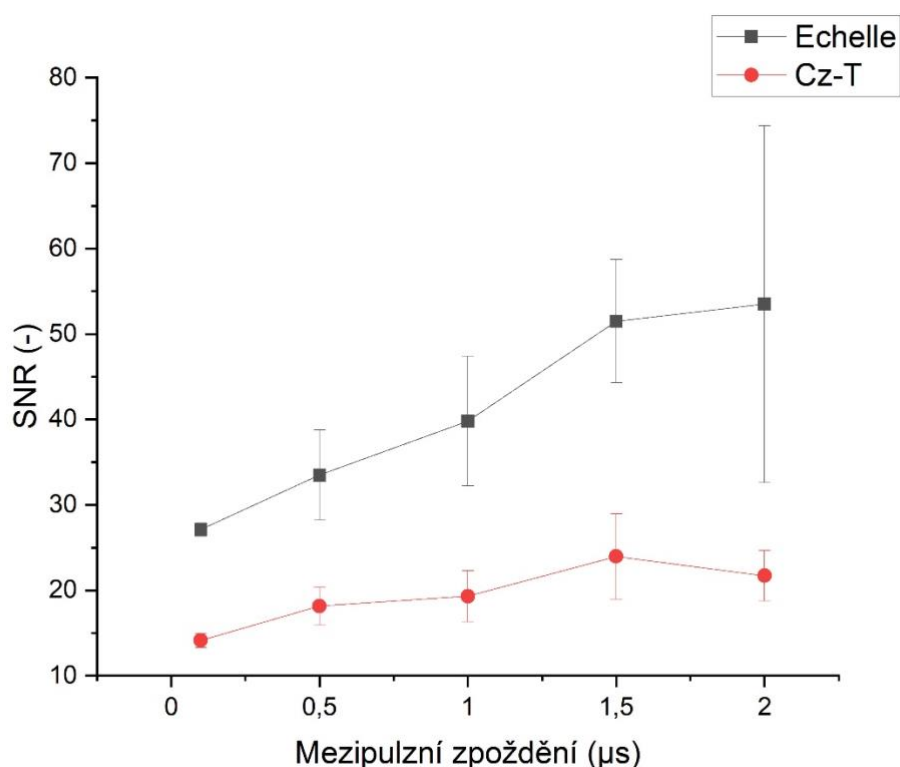
Obr. 19: Kalibrační závislost pro stanovení obsahu chloridů ve vzorcích KSx, sestavená na základě intenzity atomové čáry Cl I 837,59 nm, měřeno jednopulzní metodou, (A) pro echelle spektrometr, (B) pro Cz-T spektrometr

4.1.2.2. Dvoupulzní LIBS

Stejné vzorky byly proměřeny i dvoupulzním LIBS s kolineárním uspořádáním. Pro měření byly použity dva různé Nd:YAG lasery, kde první puls byl generován laserem o vlnové délce 532 nm a druhý 1 064 nm. Zde se předpokládalo, že optimální kombinace energií prvního a druhého laserového pulsu je v poměru 1:2. Jako energie prvního laserového pulsu byla zvolena přibližně stejná energie jako u SP LIBS, a to 50 mJ a energie druhého laserového pulsu byla zvolena dvojnásobná, tedy 100 mJ. Toto rozhodnutí se opírá o publikované výsledky [45, 46]. Díky tomu byl usnadněn proces optimalizace parametrů a bylo nutné zvolit pouze optimální zpoždění detektoru a mezipulzní zpoždění. Pro obě tyto měření byl opět použit vzorek KS7.

Jako první bylo nutné zjistit optimální mezipulzní zpoždění. Pro měření byla použita výše popsaná kombinace energií prvního a druhého laserového pulsu a GD bylo taktéž stejné jako v případě SP, tedy 0,25 μ s. Mezipulzní zpoždění byla {0,1; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0} μ s.

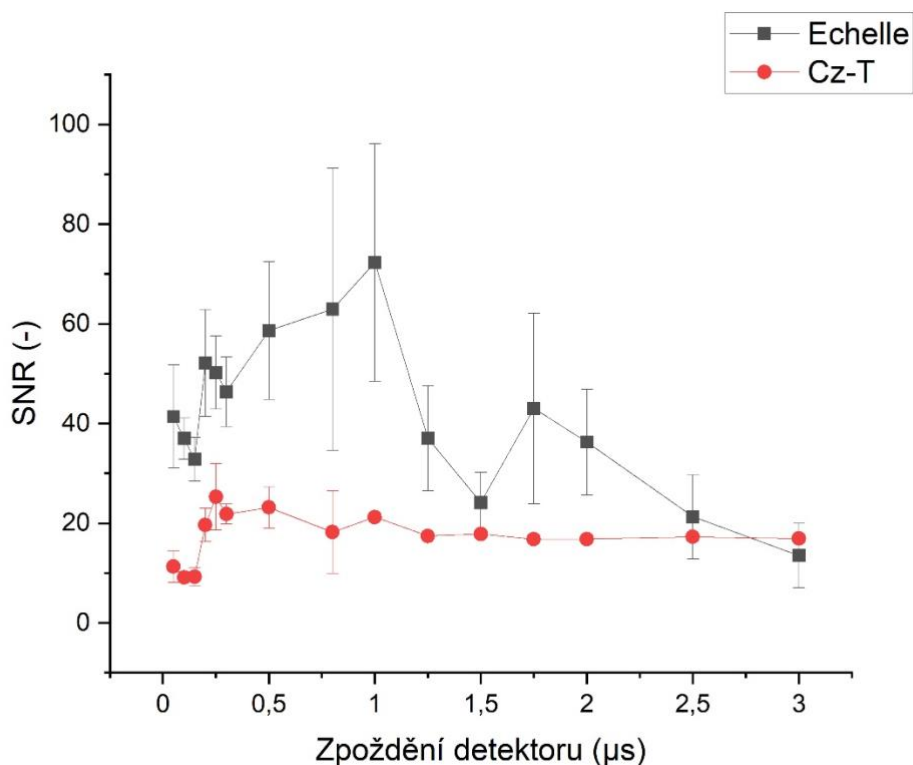
Na obr. 20 je závislost SNR na IPD pro oba spektrometry. Stejně jako u SP, echelle spektrometr má vyšší poměry intenzity ku pozadí. Oba spektrometry mají nejvyšší intenzitu signálu při IPD 1,5 μ s. S tímto parametrem se následně měřila řada zpoždění detektoru.



Obr. 20: Závislost SNR na mezipulzním zpoždění, měřeno na vzorku KS7. Červená řada označuje měření na echelle spektrometru a šedá měření na Cz-T spektrometru

Pro výběr optimálního zpoždění detektoru byly použity následující hodnoty {0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30; 0,50; 0,80; 1,00; 1,25; 1,50; 1,75; 2,00; 2,50; 3,00} μ s.

Na obr. 21 je znázorněna závislost SNR na zpoždění detektoru pro oba spektrometry. Echelle spektrometr má vyšší SNR než Cz-T po celém rozsahu GD. Pro oba spektrometry byl použit stejný GD a to 1,00 μs . Tato hodnota je u echelle optimální, avšak u Cz-T patří mezi více hodnot, které mají srovnatelnou hodnotu SNR.



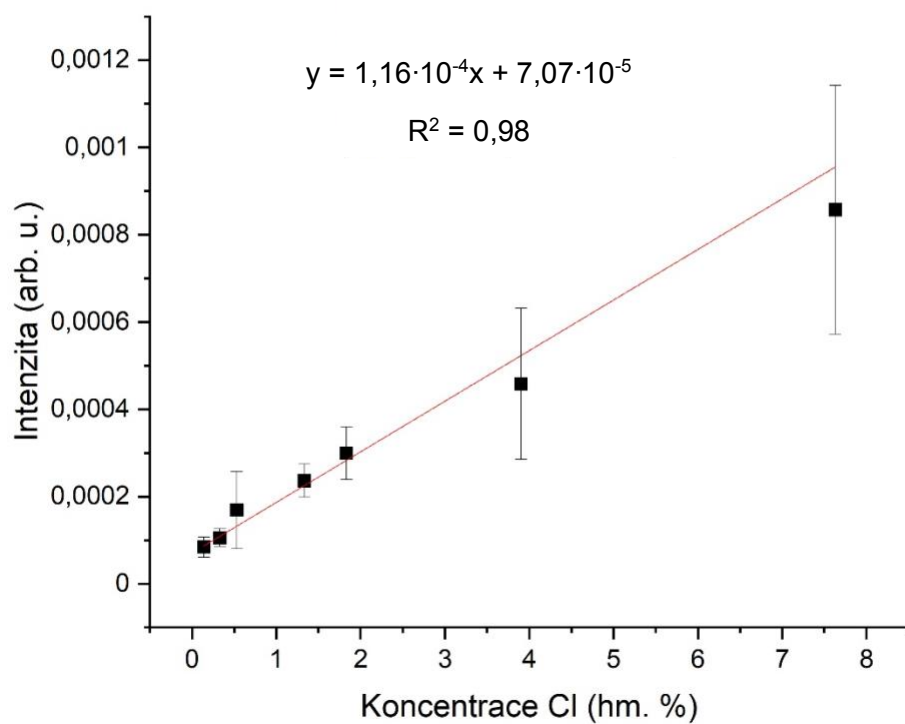
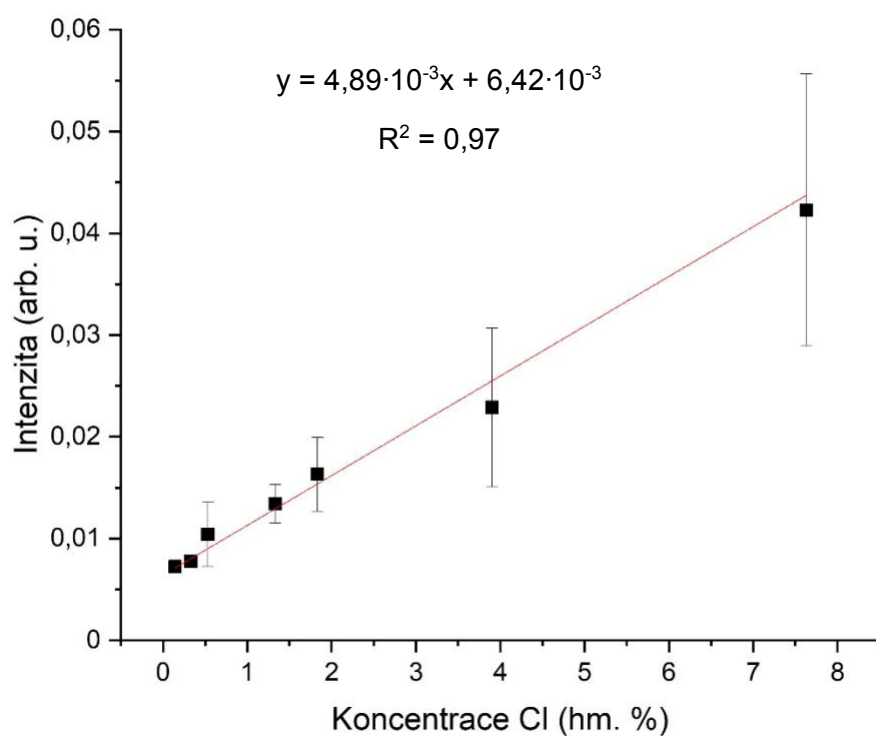
Obr. 21: Závislost SNR na zpoždění detektoru pro jeho různé hodnoty. Šedá řada označuje měření na echelle spektrometru a červená měření na Cz-T spektrometru

S těmito získanými parametry byly proměřeny všechny vzorky a poté byla sestrojena kalibrační závislost. Pro úplnost jsou optimalizované parametry měření shrnuty v tab. 20. Měření proběhlo v heliové atmosféře za atmosférického tlaku. Byly zvoleny tři akumulace na místo a měřilo se pět míst (celkem 15 měření) a takto byla proměřena tři náhodná místa na vzorku.

Tab. 20: Optimální parametry pro měření kalibrační závislosti chloridů v tabletách z KCl v matrici SiO_2 , měřeno dvoupulzní metodou

Energie 1. laserového pulsu	50 mJ
Energie 2. laserového pulsu	100 mJ
Mezipulzní zpoždění	1,5 μs
Zpoždění detektoru	1,0 μs

Úprava dat spočívala ve vztažení k totální emisivitě, následně se odstranil šum pozadí a všechna získaná spektra pro jednu koncentraci chloridů se zprůměrovala dohromady. Na obr. 22 jsou vyobrazené obě kalibrační závislosti. Vyšší koeficient spolehlivosti byl pozorován u kalibrační křivky sestavené na základě dat z echelle spektrometru, kde byl 0,93. Kalibrace z Cz-T spektrometru měla koeficient spolehlivosti 0,89.

A**B**

Obr. 22: Kalibrační závislost pro stanovení obsahu chloridů ve vzorcích KSx, sestavená na základě intenzity atomové čáry Cl I 837,59 nm, měřeno dvoupulzní metodou, (A) pro echelle spektrometr, (B) pro Cz-T spektrometr

Stejně jako pro jednopulzní konfiguraci, i pro dvoupulzní byla spočtena mez detekce a stanovitelnosti (rovnice 8 a 9), pro oba spektrometry (tab. 21). Pro výpočet byla použita směrodatná odchylka šumu blanku (tedy tablety jen z SiO₂). Výsledky byly pro lepší ilustraci vlivu dvoupulzní metody srovnány s výsledky z SP. Z výsledků je vidět, že v případě obou spektrometrů došlo ke zmenšení LOD na zhruba dvacetinu hodnoty LOD pro SP. V obou případech má Cz-T vyšší LOD než echelle. Cz-T spektrometr má ve VIS oblasti výbornou citlivost, nicméně sCMOS detektor má v této oblasti (IR) nižší citlivost.

Tab. 21: Srovnání LOD a LOQ pro SP a DP konfiguraci s ohledem na oba spektrometry pro vzorky KSx

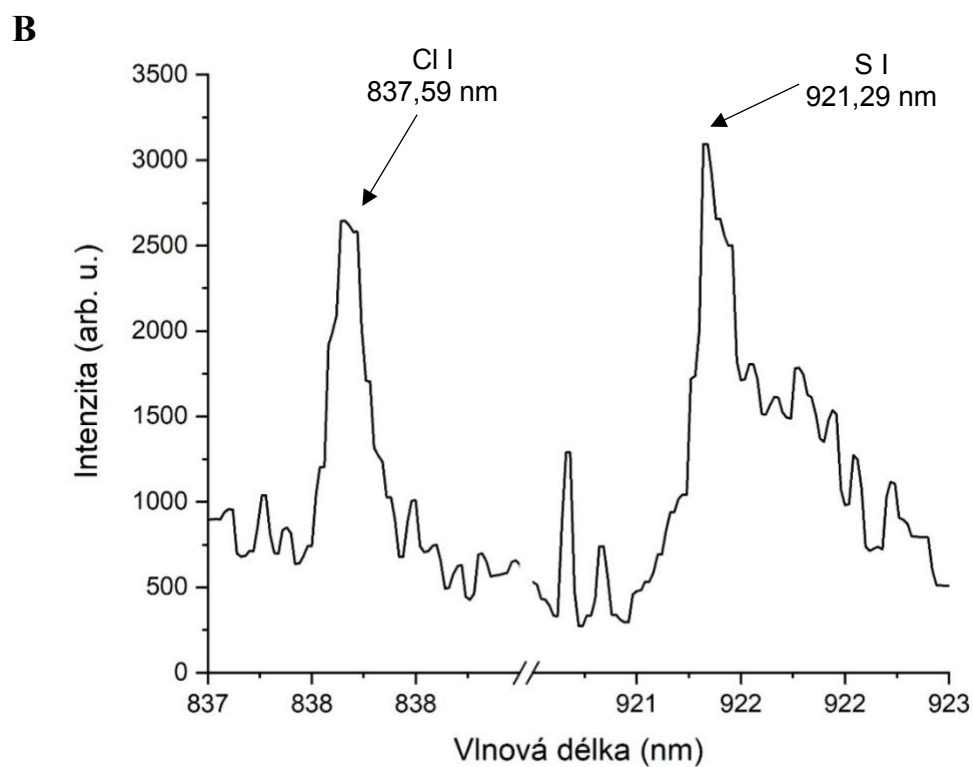
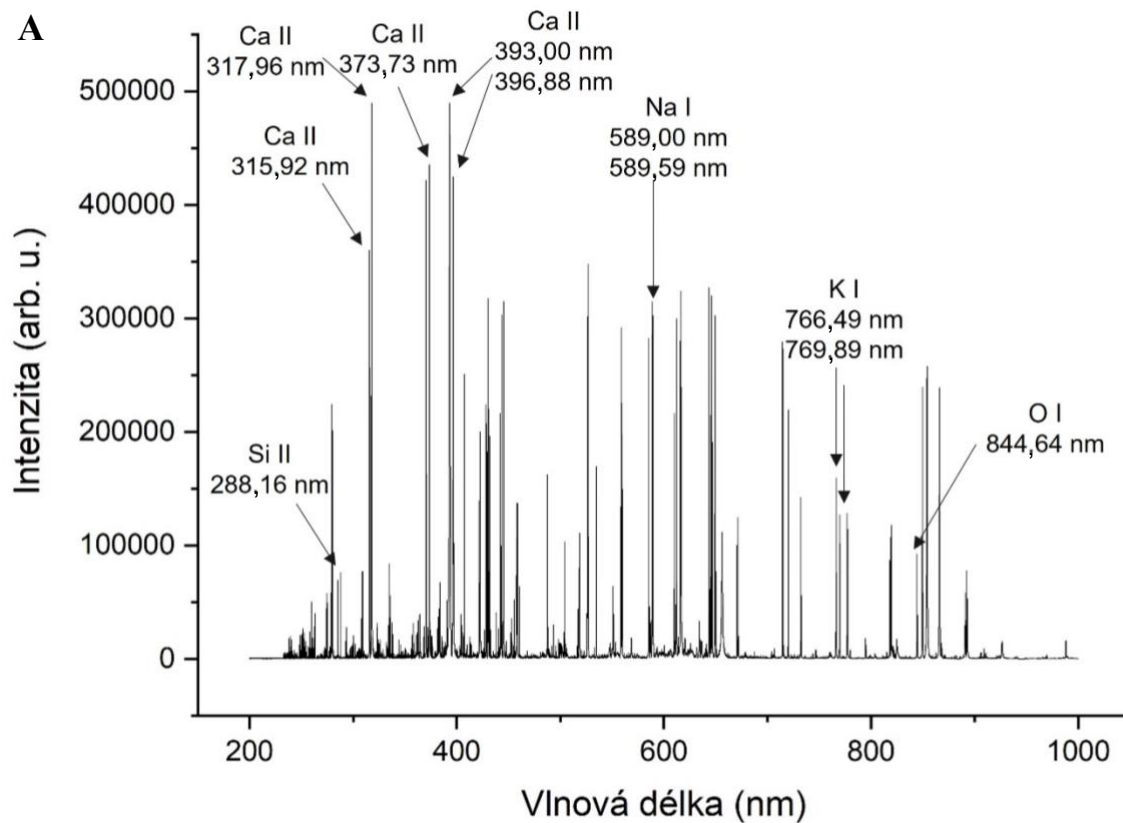
	Jednopulzní konfigurace		Dvoupulzní konfigurace	
	Echelle	Cz-T	Echelle	Cz-T
LOD [hm. %]	0,61	1,66	0,03	0,06
LOQ [hm. %]	2,04	5,55	0,11	0,21

4.2. Peletky z cementové pasty

Po proměření relativně „jednoduchých“ vzorků (z hlediska složení), se pokračovalo se vzorky peletek připravených z cementové pasty. Stejně jako pro tablety z předchozí kapitoly, byla všechna měření provedena v heliové atmosféře za atmosférického tlaku (optimalizace i měření kalibrace). Z předchozích zkušeností byla přímo použita dvoupulzní konfigurace, jednopulzní se vynechala. Pro měření byly použity dva laserové pulsy, každý o energii 100 mJ a zdroj obou pulzů byl Nd:YAG laser s vlnovou délkou 1 064 nm. Tato kombinace vlnových délek laserů poskytuje o trochu nižší intenzity spekter, než kombinace 532 nm a 1 064 nm [47], nicméně bylo nutné ji použít z technických důvodů.

Na obr. 23 A je zobrazeno spektrum peletky BAM12 i s vyznačenými prvky a jejich vlnovými délkami. Spektrum bylo naměřeno optimálními podmínkami, které budou dále diskutovány. Vzhledem k počtu emisních čar nebylo možné vyznačit prvky, jež jsou běžnou součástí betonu, protože jejich čáry měly buď malou intenzitu nebo při takto malých rozměrech spektra nejsou viditelné. Konkrétně jde například o hliník, jehož čáry jsou ve zvětšeném spektru pozorovatelné, dále křemík, železo anebo hořčík.

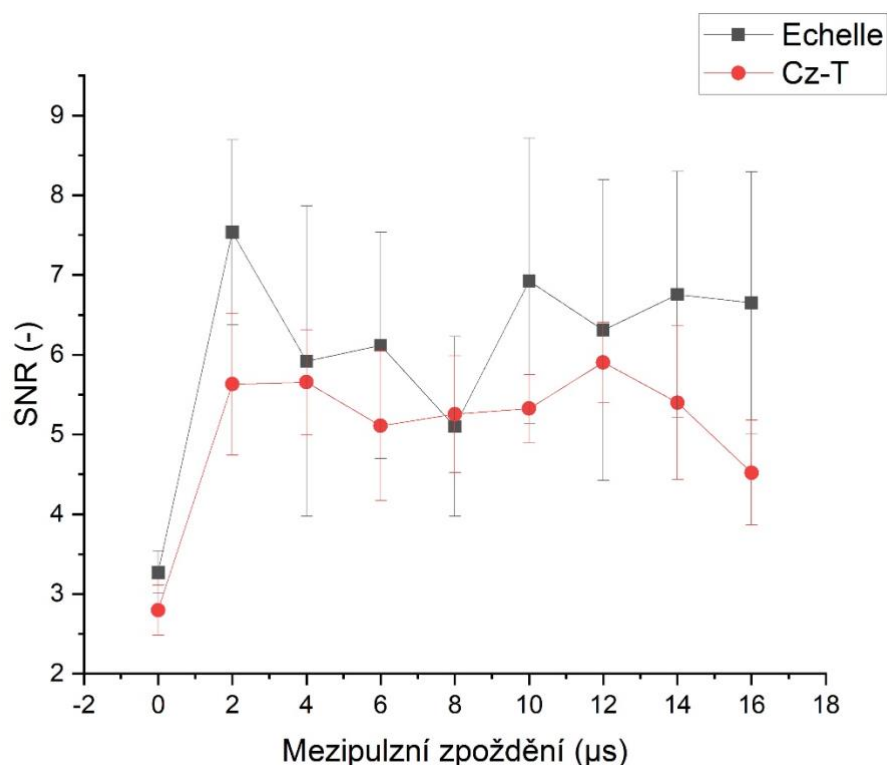
Na obr. 23 B je zvětšený pohled na čáry chlóru a síry. Vzhledem k tomu, že stanovení síry pomocí LIBS je taktéž problematičtější a nebyla provedena žádná optimalizace, je překvapující, že bylo možné ji detekovat v rozlišitelné intenzitě.



Obr. 23: (A) Spektrum betonu, měřeno zoptimalizovanými podmínkami dvoupulzní konfigurací, (B) vybrané atomové čáry chlóru Cl I 837,59 nm a síry S I 921,29 nm, oboje pro peletku BAM12 a detekováno na echelle spektrometru

Jako první bylo nutné optimalizovat mezipulzní zpoždění a zpoždění detektoru. Obě měření byla provedena na vzorku BAM11, tedy na vzorku, který má druhou nejvyšší koncentraci chloridů. Vzorek BAM12 (vzorek s nejvyšší koncentrací chloridů) nebyl pro tato měření použit z důvodu již malého neponičeného prostoru z předchozích měření (jejich výsledky nejsou součástí této DP). Zbylý prostor na tomto vzorku byl využit až na měření kalibrační závislosti.

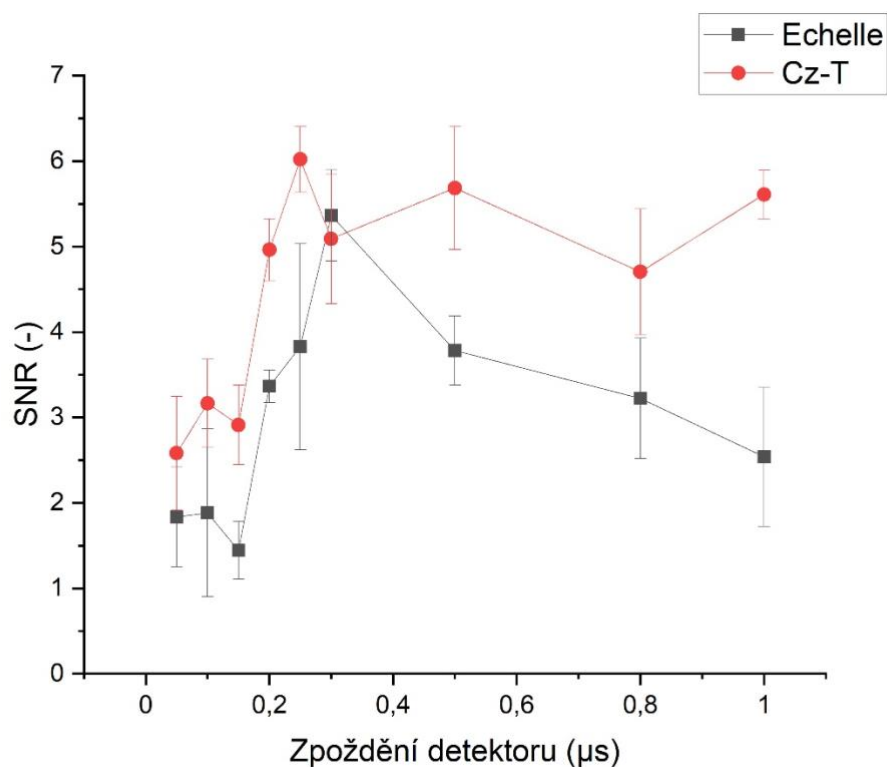
Pro toto měření byla použita výše popsaná kombinace energií a zpoždění detektoru bylo 0,5 μ s. Tato hodnota zpoždění detektoru byla vybrána na základě výsledku v publikaci od Dietz et al. [30], který ve svém výzkumu zjistil, že nejvyšších intenzit chlorová čára dosahuje okolo 0,5 μ s zpoždění detektoru. Šířka štěrbin na Czerny-Turner spektrometru byla 100 μ m. Mezipulzní zpoždění byla {0; 2; 4; 6; 8; 10; 12; 14; 16} μ s. Na obr. 24 je graf závislosti SNR na mezipulzním zpoždění. U obou spektrometrů je pozorován trend nárůstu SNR, následovaný mírným poklesem a opětovným nárůstem. Pro další měření byla vybrána hodnota 10 μ s a to proto, že bylo doporučeno použít delší interval mezipulzního zpoždění. Vybraná hodnota má druhý nejvyšší SNR na echelle spektrometru.



Obr. 24: Graf závislosti SNR na mezipulzním zpoždění pro oba spektrometry (šedá řada náleží Cz-T spektrometru a červená echelle spektrometru), měřeno na vzorku BAM11

Se zjištěným optimálním mezipulzním zpožděním pro dané hodnoty energií laserových pulzů byla proměřena řada různých zpoždění detektoru. Z již výše zmíněné publikace byly zvoleny hodnoty s menším krokem do maximální hodnoty 1 μ s. Hodnoty zpoždění detektoru byly následující {0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30; 0,50; 0,80; 1,00} μ s. Na obr. 25 je graf závislosti SNR na zpoždění detektoru pro oba spektrometry. Vzhledem k faktu, že v ovládacím software LIBS Navigator je možné zvolit jiné zpoždění detektoru pro jednotlivé spektrometry, zvolila se

hodnota 0,30 μs pro echelle spektrometr a pro Cz-T spektrometr se použila hodnota 0,25 μs , protože tyto hodnoty mají nejvyšší SNR pro použitý spektrometr.



Obr. 25: Graf závislosti SNR na zpoždění detektoru pro Cz-T spektrometr (šedá řada) a echelle spektrometr (červená řada), měřeno na vzorku BAM1 l

Se získanými hodnotami byla proměřena celá kalibrační řada. Jedinou změnou bylo zmenšení šířky štěrby u Czerny-Turner spektrometru z 100 μm na 80 μm . Užší štěrbina byla použita z důvodu lepšího rozlišení (platí zde, že čím je štěrbina širší, tím více světla proniká na detektor a tím jsou i čáry širší. Vzhledem k lepší rozlišitelnosti čáry bylo lepší použít užší štěrbinu) [48]. Parametry měření jsou shrnuty v tab. 22.

Tab. 22: Zoptimalizované podmínky pro měření chloridů v BAMxx, pro sestavení kalibrační závislosti

Energie 1. laserového pulsu	100 mJ
Energie 2. laserového pulsu	100 mJ
Mezipulzní zpoždění	10 μs
Zpoždění detektoru (echelle)	0,30 μs
Zpoždění detektoru (Cz-T)	0,25 μs

Těmito parametry byla proměřena celá kalibrační řada, i neznámé vzorky. Pro měření se použila mapa 5×3 míst a akumulace signálu ze tří laserových pulsů na jednom místě. Po proměření proběhla standardní úprava dat, vykreslení kalibrační křivky a na základě intenzit se do kalibrace vložily intenzity neznámých vzorků a dopočetla se jejich koncentrace. Vzhledem k tomu, že Round Robin Test 2021 byl již ukončen, jsou známy koncentrace neznámých vzorků a na základě toho bylo možné určit, jak bylo měření přesné. Při srovnání výsledků z tab. 23, kde jsou koncentrace chloridů z BAM a obr. 26, kde jsou zobrazené kalibrační křivky s vyznačenými koncentracemi neznámých vzorků je možné vyvodit závěr, že měření z echelle spektrometru bylo přesnější. U Cz-T spektrometru došlo k nepřesnostem měření, například jsou zde zobrazeny neznámé vzorky s koncentrací nižší než BAM1.

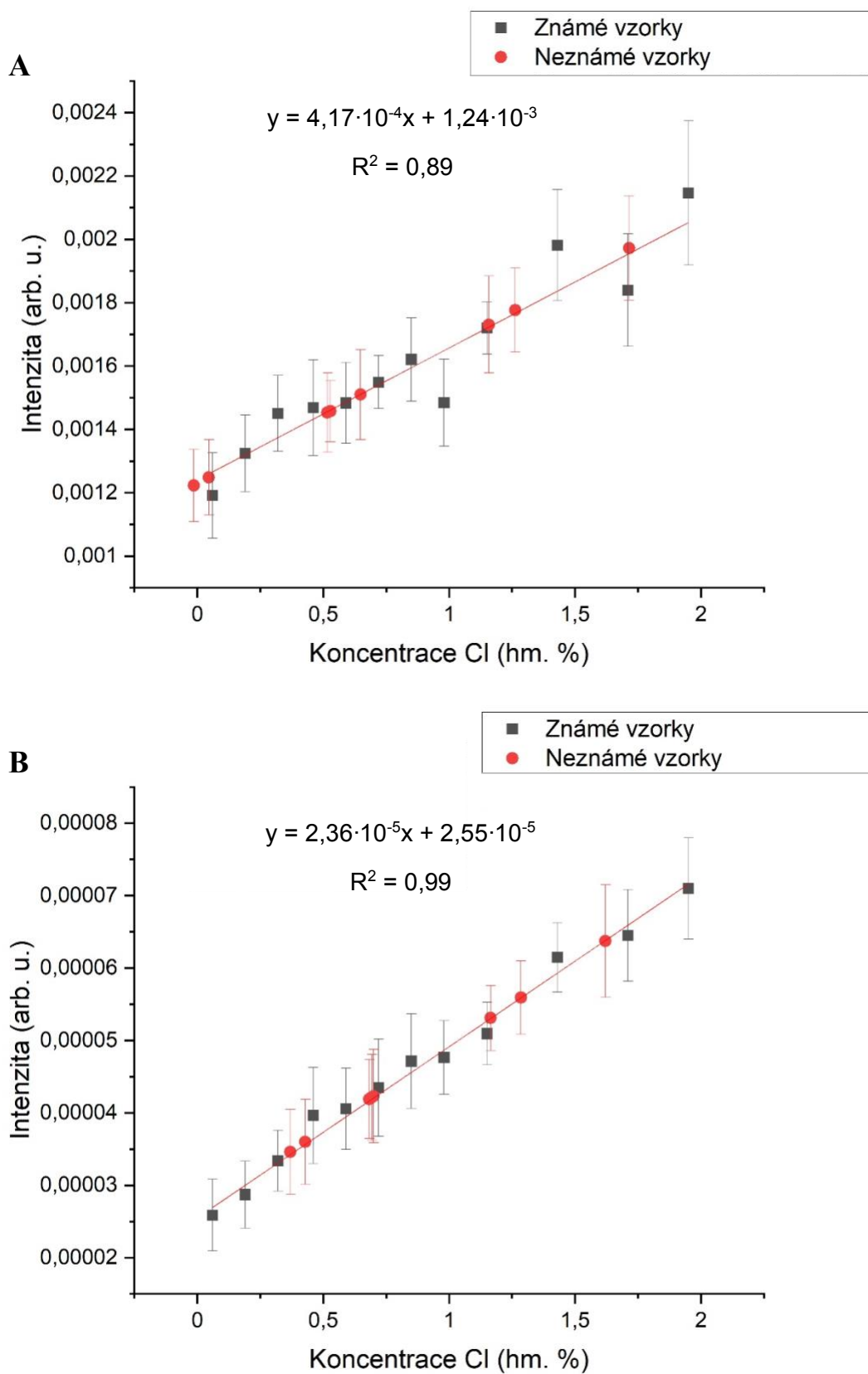
Tab. 23: Srovnání koncentrace chloridů udávané BAM s výsledky z naměřeného experimentu z echelle spektrometru, s jejich směrodatnými odchylkami

BAM	Spočtené hodnoty	
Koncentrace Cl ⁻ [hm. %]	Odchylka	
1,51	1,62	0,18
0,50	0,68	0,17
1,02	1,29	0,17
0,23	0,43	0,17
0,41	0,37	0,17
0,87	1,16	0,17
0,59	0,70	0,17
0,50	0,69	0,17

Dále byly pomocí směrodatné odchylky šumu a směrnice kalibrační křivky spočítány meze detekce a meze stanovitelnosti (tab. 24).

Tab. 24: Mez detekce a mez stanovitelnosti pro kalibrační závislosti sestavené z dat z echelle a Cz-T spektrometru, pro vzorky BAMxx

	Spektrometr	
	Echelle	Cz-T
LOD [hm. %]	0,008	0,012
LOQ [hm. %]	0,028	0,039



Obr. 26: Kalibrační závislost pro vzorky BAMxx, sestrojené ze spekter pro (A) Cz-T spektrometr a (B) echelle spektrometr. Šedě jsou znázorněny body pro známé koncentrace a červeně pro neznámé

5. ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo prozkoumat možnosti použití spektroskopie laserem buzeného plazmatu při analýze anorganických pŕjiv, konkrétně pak její možnost budoucího využití pro analýzu betonu, konkrétně železobetonu. Čerstvý beton má pH okolo 13, což způsobuje vznik pasivační vrstvy na povrchu ocelové výztuže. Tato vrstva chrání výztuž před korozi (např. chloridovou, způsobenou chloridy). Avšak vlivem okolního prostředí, jako je rozpouštění posypové soli nebo působení mořské vody může pH klesnout a tím se i naruší pasivační vrstva a výztuž je náchylnější ke korozi a tím se i snižuje životnost železobetonových staveb.

Spektroskopie laserem buzeného plazmatu patří mezi optické emisní spektroskopické metody, její výhodou je však relativně jednoduchá instrumentace, která umožňuje miniaturizaci, a téměř žádnou přípravu vzorků. Výhodou je také možnost měření za atmosférického tlaku a na vzduchu. Jde o metodu, která je vhodná pro detekci kovových prvků, a to proto, že kovy mají nízké excitační energie. Detekce nekovových prvků je obtížnější, protože mají vysoké excitační energie a nízkou úroveň atomizace v plazmatu. Pro jejich vybuzení se často používá měření v atmosféře nějakého vzácného plynu (nejčastěji hélia nebo argonu) a vícepulzní konfigurace (nejčastěji dvoupulzní). Dvoupulzní konfigurace, tj. dva laserové pulsy se vzájemným časovým zpožděním, poskytují například znovuohřátí plazmatu, tedy dodání další energie nebo ablaci více materiálu.

V praktické části diplomové práce byla nejprve zkoumána možnost detekce chloridů na homogenních tabletách obsahujících chlorid sodný nebo draselný v matici oxidu křemičitého nebo sráženého vápence nebo jejich kombinace. Pro měření byla nejvhodnější kombinace chloridu draselného v matici mikrosiliky. Pro tyto tablety byly optimalizovány parametry měření jednopulzní a dvoupulzní konfigurace a poté byly proměřeny kalibrační řady, které byly vyneseny do grafů. Pro obě konfigurace byly spočteny meze detekce (0,61 hm. % pro jednopulzní a 0,03 hm. % pro dvoupulzní) a meze stanovitelnosti. Z výsledků je zřejmé, že při použití dvoupulzní konfigurace došlo ke zmenšení meze detekce na dvacetinu.

Poté se stanovovaly koncentrace chloridů v peletkách z cementové pasty. U těchto vzorků nebylo možné detekovat chloridy jednopulzní metodou, proto se použila jen dvoupulzní. Po optimalizaci parametrů se proměřila kalibrační řada, včetně vzorků s neznámou koncentrací chloridů. Kalibrační řada měla mez detekce 0,008 hm. %. Koncentrace chloridů v neznámých vzorcích, zjištěných pomocí LIBS odpovídaly koncentracím udávaných výrobcem.

V předložené diplomové práci tak vznikla metodika pro stanovení obsahu chloridů v homogenních peletkách z cementové pasty. Při pokračování v této aplikaci LIBS pro analýzu stavebních materiálů by bylo zajímavé se zaměřit na stanovení prvků způsobujících degradaci betonu nebo korozi výztuže.

6. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] MILLAR, S., C. GOTTLIEB, T. GÜNTHER, N. SANKAT, G. WILSCH a S. KRUSCHWITZ, 2018. Chlorine determination in cement-bound materials with Laser-induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) – A review and validation. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [online]. 147, 1-8 [cit. 2022-01-22]. ISSN 05848547. Dostupné z: doi:10.1016/j.sab.2018.05.015
- [2] GONDAL, M.A., A. DASTAGEER, M. MASLEHUDDIN, A.J. ALNEHMI a O.S.B. AL-AMOUDI, 2012. *Detection of sulfur in the reinforced concrete structures using a dual pulsed LIBS system* [online]. 44(3), 566-571 [cit. 2022-01-24]. ISSN 00303992. Dostupné z: doi:10.1016/j.optlastec.2011.09.001
- [3] LABUTIN, Timur A., Andrey M. POPOV, Sergey M. ZAYTSEV, Nikita B. ZOROV, Mikhail V. BELKOV, Vasilii V. KIRIS a Sergey N. RAIKOV, 2014. Determination of chlorine, sulfur and carbon in reinforced concrete structures by double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [online]. 99, 94-100 [cit. 2022-01-23]. ISSN 05848547. Dostupné z: doi:10.1016/j.sab.2014.06.021
- [4] WINSTON REVIE, R., 2011. Uhlig's Corrosion Handbook. 3rd edition. Wiley. ISBN 9780470080320.
- [5] *Chloride Resistance of Concrete* [online]. [cit. 2021-12-21]. Dostupné z: <https://www.ccaa.com.au/documents/Library%20Documents/CCAA%20Reports/Report%202009%20ChlorideResistance.pdf>
- [6] HUNKELER, F., 2005. Corrosion in reinforced concrete: processes and mechanisms. *Corrosion in Reinforced Concrete Structures*. Elsevier, 2005, 1-45. ISBN 9781855737686. Dostupné z: doi:10.1533/9781845690434.1
- [7] POULSEN, E. a L. MEJLBRO, 2006. *Diffusion of Chloride in Concrete: Theory and Application*. ISBN 9780367391522.
- [8] GUIRGUIS, S., 1998. *Cements - Properties and Characteristics*. ISBN 1876304065.
- [9] *Technologie, provádění a kontrola betonových konstrukcí ...: sborník ke konferenci, 2002-*. Praha: Česká betonářská společnost ČSSI. ISBN 978-80-907611-5-5.
- [10] EDWARDS, Richard. *CORROSION OF STEEL IN CONCRETE* [online]. In: . [cit. 2022-01-02]. Dostupné z: <https://www.corrosionengineering.co.uk/knowledge-library/corrosion-of-steel-in-concrete/index.php>
- [11] *Carbonation of concrete (corrosion)* [online]. In: . [cit. 2022-01-02]. Dostupné z: <http://thehelpfulengineer.com/index.php/2010/10/carbonation-of-concrete-corrosion/>
- [12] PAN, J. W., Y. T. FENG, J. T. WANG, Q. C. SUN, C. H. ZHANG a D. R. J. OWEN, 2012. Modeling of alkali-silica reaction in concrete: a review. *Frontiers of Structural and Civil Engineering* [online]. 6(1), 1-18 [cit. 2021-12-02]. ISSN 2095-2430. Dostupné z: doi:10.1007/s11709-012-0141-2
- [13] PLUSQUELLEC, G., M.R. GEIKER, J. LINDGÅRD a K. DE WEERDT, 2018. Determining the free alkali metal content in concrete – Case study of an ASR-affected dam. *Cement and Concrete Research* [online]. 105, 111-125 [cit. 2021-12-02]. ISSN 00088846. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconres.2018.01.003
- [14] KNUDSEN, T. a N. THAULOW, 1975. Quantitative microanalyses of alkali-silica gel in concrete. *Cement and Concrete Research* [online]. 5(5), 443-454 [cit. 2021-12-03]. ISSN 00088846. Dostupné z: doi:10.1016/0008-8846(75)90019-8
- [15] POWERS T C, STEINOUR H H. An interpretation of some published researchers on alkali-aggregate reaction. Part 1—the chemical reactions and mechanism of expansion. *ACI Journal Proceedings.*, 1955, 51: 497–516

- [16] POWERS T C, STEINOUR H H. An interpretation of some published researchers on alkali-aggregate reaction. Part 2—a hypothesis concerning safe and unsafe reactions with reactive silica in concrete. *ACI Journal Proceedings*, 1955, 51: 785–812
- [17] WERITZ, F., S. RYAH, D. SCHAURICH, A. TAFTE a G. WILSCH, 2005. Quantitative determination of sulfur content in concrete with laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*[online]. **60**(7-8), 1121-1131 [cit. 2021-12-04]. ISSN 05848547. Dostupné z: doi:10.1016/j.sab.2005.05.036
- [18] IKUMI, Tai a Ignacio SEGURA, 2019. Numerical assessment of external sulfate attack in concrete structures. A review. *Cement and Concrete Research* [online]. 121, 91-105 [cit. 2021-12-05]. ISSN 00088846. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconres.2019.04.010
- [19] BERNARD, Ellina, Barbara LOTHENBACH, Christophe CHLIQUE, Mateusz WYRZYKOWSKI, Alexandre DAUZÈRES, Isabelle POCHARD a Céline CAU-DIT-COUMES, 2019. Characterization of magnesium silicate hydrate (M-S-H). *Cement and Concrete Research* [online]. **116**, 309-330 [cit. 2021-12-06]. ISSN 00088846. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconres.2018.09.007
- [20] MEC, P., T. MURÍNOVÁ a K. KUBEČKA. Možnosti využití termické analýzy v oblasti stavebních materiálů. *Stavební obzor* [online]. [cit. 2022-01-19]. Dostupné z: https://is.vstecb.cz/repo/25383/so_02_2013_mec.pdf
- [21] LI, Bei, et al. Application of Infrared Spectroscopy in the Measurement of Carbonation Depth of Concrete. *Journal of Applied Science and Engineering*, 2021, 24.6: 1041-1049.
- [22] PROVERBIO, Edoardo a Fabio CARASSITI, 1997. Evaluation of chloride content in concrete by X-ray fluorescence. *Cement and Concrete Research* [online]. 27(8), 1213-1223 [cit. 2022-01-20]. ISSN 00088846. Dostupné z: doi:10.1016/S0008-8846(97)00108-7
- [23] ANABITARTE, F., A. COBO a J. M. LOPEZ-HIGUERA. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals, Applications, and Challenges. *ISRN Spectroscopy* [online]. 2012, **2012**, 1-12 [cit. 2021-11-10]. ISSN 2090-8776. Dostupné z: doi:10.5402/2012/285240
- [24] FU, Xinglan, Guanglin LI a Daming DONG, 2020. *Improving the Detection Sensitivity for Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: A Review. Frontiers in Physics* [online]. 8 [cit. 2022-01-02]. ISSN 2296-424X. Dostupné z: doi:10.3389/fphy.2020.00068
- [25] *Publications* [online]. In: . [cit. 2022-01-12]. Dostupné z: <https://libs.ceitec.cz/publications/>
- [26] *What is LIBS?* [online]. In: . [cit. 2021-11-10]. Dostupné z: <https://www.uwindsor.ca/people/rehse/299/libs>
- [27] FORTES, Francisco J., Javier MOROS, Patricia LUCENA, Luisa M. CABALÍN a J. Javier LASERNA. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Analytical Chemistry* [online]. 2013, **85**(2), 640-669 [cit. 2021-11-10]. ISSN 0003-2700. Dostupné z: doi:10.1021/ac303220r
- [28] ČTVRTNÍČKOVÁ, Tereza, 2008. *Analysis of solid materials by means of laser-induced breakdown spectroscopy* [online]. Brno [cit. 2022-01-19]. Dostupné z: https://is.muni.cz/th/16131/prif_d/Thesis_RZK_221208.pdf. Dizertační práce. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta.
- [29] AHMED, Rizwan a M. Aslam BAIG, 2009. A comparative study of single and double pulse laser induced breakdown spectroscopy. *Journal of Applied Physics*

- [online]. 106(3) [cit. 2022-01-02]. ISSN 0021-8979. Dostupné z: doi:10.1063/1.3190516
- [30] DIETZ, T., J. KLOSE, P. KOHNS a G. ANKERHOLD, 2019. Quantitative determination of chlorides by molecular laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [online]. 152, 59-67 [cit. 2022-02-16]. ISSN 05848547. Dostupné z: doi:10.1016/j.sab.2018.12.009
- [31] Kramida, A., Ralchenko, Yu., Reader, J., and NIST ASD Team (2021). NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.9), [Online]. Available: <https://physics.nist.gov/asd> [cit. 2022-01-30] National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. DOI: <https://doi.org/10.18434/T4W30F>
- [32] OMENETTO, Nicolo, 2016. *Feasibility of atomic and molecular laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) to in-situ determination of chlorine in concrete : final report*. [online]. [cit. 2022-01-23]. Dostupné z: <https://rosap.ntl.bts.gov/view/dot/31477>
- [33] MILLAR, S., C. GOTTLIEB, T. GÜNTHER, N. SANKAT, G. WILSCH a S. KRUSCHWITZ, 2018. Chlorine determination in cement-bound materials with Laser-induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) – A review and validation. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [online]. 147, 1-8 [cit. 2022-01-26]. ISSN 05848547. Dostupné z: doi:10.1016/j.sab.2018.05.015
- [34] ZHANG, Wen, Ran ZHOU, Ping YANG, et al., 2019. Determination of chlorine with radical emission using laser-induced breakdown spectroscopy coupled with partial least square regression. *Talanta* [online]. 198, 93-96 [cit. 2022-01-29]. ISSN 00399140. Dostupné z: doi:10.1016/j.talanta.2019.01.102
- [35] ZAKUSKIN, A. S., A. M. POPOV, S. M. ZAYTSEV, N. B. ZOROV, M. V. BELKOV a T. A. LABUTIN, 2017. Orthogonal and Collinear Configurations in Double-Pulse Laser-Induced Breakdown Spectrometry to Improve Sensitivity in Chlorine Determination. *Journal of Applied Spectroscopy* [online]. 84(2), 319-323 [cit. 2022-01-30]. ISSN 0021-9037. Dostupné z: doi:10.1007/s10812-017-0470-y
- [36] MATEO, J., M.C. QUINTERO, J.M. FERNÁNDEZ, M.C. GARCÍA a A. RODERO, 2019. Application of LIBS technology for determination of Cl concentrations in mortar samples. *Construction and Building Materials* [online]. 204, 716-726 [cit. 2022-01-30]. ISSN 09500618. Dostupné z: doi:10.1016/j.conbuildmat.2019.01.152
- [37] HRDLÍČKA, Aleš, Jitka HEGROVÁ, Karel NOVOTNÝ, et al., 2018. Sulfur determination in concrete samples using laser-induced breakdown spectroscopy and limestone standards. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [online]. 142, 8-13 [cit. 2022-01-25]. ISSN 05848547. Dostupné z: doi:10.1016/j.sab.2018.01.015
- [38] WERITZ, F., S. RYAH, D. SCHAURICH, A. TAFFE a G. WILSCH, 2005. Quantitative determination of sulfur content in concrete with laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [online]. 60(7-8), 1121-1131 [cit. 2022-01-25]. ISSN 05848547. Dostupné z: doi:10.1016/j.sab.2005.05.036
- [39] WERITZ, Friederike, Alexander TAFFE, Dieter SCHAURICH a Gerd WILSCH, 2009. Detailed depth profiles of sulfate ingress into concrete measured with laser induced breakdown spectroscopy. *Construction and Building Materials* [online]. 23(1), 275-283 [cit. 2022-01-25]. ISSN 09500618. Dostupné z: doi:10.1016/j.conbuildmat.2007.12.016
- [40] GONDAL, M.A., A. DASTAGEER, M. MASLEHUDDIN, A.J. ALNEHMI a O.S.B. AL-AMOUDI, 2012. *Detection of sulfur in the reinforced concrete structures*

- using a dual pulsed LIBS system [online]. 44(3), 566-571 [cit. 2022-01-26]. ISSN 00303992. Dostupné z: doi:10.1016/j.optlastec.2011.09.001
- [41] XIAO, X., S. LE BERRE, K.C. HARTIG, A.T. MOTTA a I. JOVANOVIĆ, 2017. Surrogate measurement of chlorine concentration on steel surfaces by alkali element detection via laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [online]. 130, 67-74 [cit. 2022-02-07]. ISSN 05848547. Dostupné z: doi:10.1016/j.sab.2017.02.011
- [42] VÖLKER, T., S. MILLAR, M. LICHT a G. WILSCH. *Round robin test for chloride analysis in cement pastes with LIBS* [online]. In: . [cit. 2022-03-29]. Dostupné z: <https://opus4.kobv.de/opus4-bam/frontdoor/index/index/year/2021/docId/53898>
- [43] POKROČILÉ PRAKTIKUM Z ANALYTICKÉ CHEMIE MC230C04: NÁVODY K PRAKTICKÝM ÚLOHÁM pro studenty NANALD [online]. [cit. 2022-03-31]. Dostupné z: https://web.natur.cuni.cz/analchem/pprakt/navody.pdf?fbclid=IwAR2HARMqNmTsCeEV8Wt_g2UgOBuYqGcYMKoIk97r0Ymb-G2YXJhPp_bMg
- [44] Mez detekce a mez stanovitelnosti [online]. [cit. 2022-03-31]. Dostupné z: http://www.hplc.cz/Tip/lod_loq.htm
- [45] AHMED, Rizwan, Javed IQBAL a M Aslam BAIG, 2015. Effects of laser wavelengths and pulse energy ratio on the emission enhancement in dual pulse LIBS. *Laser Physics Letters* [online]. 12(6) [cit. 2022-03-20]. ISSN 1612-2011. Dostupné z: doi:10.1088/1612-2011/12/6/066102
- [46] BENEDETTI, P.A., G. CRISTOFORETTI, S. LEGNAIOLI, V. PALLESCHI, L. PARDINI, A. SALVETTI a E. TOGNONI, 2005. Effect of laser pulse energies in laser induced breakdown spectroscopy in double-pulse configuration. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [online]. 60(11), 1392-1401 [cit. 2022-03-20]. ISSN 05848547. Dostupné z: doi:10.1016/j.sab.2005.08.007
- [47] AHMED, R a M A BAIG, 2010. On the Optimization for Enhanced Dual-Pulse Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *IEEE Transactions on Plasma Science* [online]. 38(8), 2052-2055 [cit. 2022-03-30]. ISSN 0093-3813. Dostupné z: doi:10.1109/TPS.2010.2050784
- [48] JIANG, X., G. SERGIENKO, B. SCHWEER, S. MÖLLER, M. FREISINGER, A. KRETER, S. BREZINSEK a Ch. LINSMEIER, 2019. An upgraded LIBS system on linear plasma device PSI-2 for in situ diagnostics of plasma-facing materials. *Fusion Engineering and Design* [online]. 146, 96-99 [cit. 2022-03-30]. ISSN 09203796. Dostupné z: doi:10.1016/j.fusengdes.2018.11.044

7. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

A _{ki}	[s ⁻¹] pravděpodobnost přechodu (též Einsteinův koeficient)
ASR	alkalicko-křemičitá reakce, <i>alkali-silica reaction</i>
Arb. u.	libovolná jednotka, <i>arbitrary unit</i>
BAM	Spolkový ústav pro materiálový výzkum a testování, <i>Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung</i>
C-S-H gel	hydrát křemičitanu vápenatého
Cz-T	Czerny-Turner spektrometr
DP	dvoupulzní konfigurace, <i>double/dual pulse</i>
E _i	[eV] dolní hranice ionizační energie
E _k	[eV] horní hranice ionizační energie
ESA	externí sulfátové napadení, <i>external sulfate attack</i>
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací, <i>Fourier transform infrared</i>
GB	směsný cement pro všeobecné použití, <i>general purpose blended cement</i>
GD	zpoždění detektoru, <i>gate delay</i>
GP	portlandský cement pro všeobecné použití, <i>general purpose portland cement</i>
IPD	mezipulzní zpoždění, <i>inter pulse delay</i>
IR	infračervená oblast elektromagnetického záření, <i>infrared</i>
<i>k</i>	směrnice kalibrační křivky
LIBS	spektroskopie laserem buzeného plazmatu, <i>laser-induced breakdown spectroscopy</i>
LOD	mez detekce, <i>limit of detection</i>
LOQ	mez stanovitelnosti, <i>limit of quantification</i>
M-S-H fáze	fáze hydrátu křemičitanu hořečnatého
NIR	blízká infračervená oblast elektromagnetického záření, <i>near infrared</i>
SEM/EDS	rastrovací elektronový mikroskop s elektronově disperzním spektrometrem, <i>scanning electron microscopy with energy dispersive spectroscopy</i>
SP	jednopulzní konfigurace, <i>single pulse</i>
SNR	poměr signálu k šumu <i>signal-to-noise ratio</i>
UV	ultrafialová oblast elektromagnetického záření, <i>ultraviolet</i>
VIS	viditelná oblast, <i>visible</i>
VUV	vakuum ultrafialové záření, <i>vacuum ultraviolet</i>

w/c	vodní součinitel
XRF	rentgenová fluorescence, <i>X-ray fluorencence</i>
λ	[nm] vlnová délka
σ	směrodatná odchylka šumu