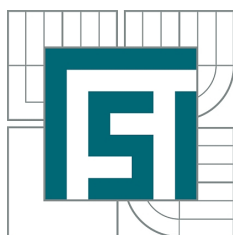


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

DETEKCIA ŤAŽKÝCH KOVOV V KVAPALINÁCH METÓDOU SPEKTROMETRIE LASEROM BUDENEJ PLAZMY

DETECTION OF HEAVY METALS IN LIQUIDS EMPLOYING LASER-INDUCED BREAKDOWN
SPECTROSCOPY

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. KATARÍNA SKOČOVSKÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. JAN NOVOTNÝ, Ph.D.

BRNO 2015

Abstrakt

Diplomová práca sa zaoberá použitím spektrometrie laserom budenej plazmy (LIBS) na detekciu stopových množstiev ťažkých kovov, medi a olova, vo vodných roztokoch penta-hydrátu síranu meďnatého a trihydrátu ethanoátu olovnatého. Práca porovnáva výsledky získané pomocou jednopulznej a dvojpulznej techniky.

Teoretická časť práce je venovaná problematike ťažkých kovov a možnosti ich detekcie, uvádza základný princíp techniky LIBS a jej modifikáciu určenú na analýzu kvapalín. Experimentálna časť popisuje konkrétne študované vzorky a použitú aparatúru, dvojpulznú techniku a spôsob analýzy spektier. Model pohyblivého optického prierazu, ktorý má teoreticky predpovedať optimálne hodnoty niektorých parametrov experimentu, je stručne vysvetlený v časti Optimalizácia. Tento model bol otestovaný, no výsledky experimentov ho nepotvrdili. Ďalej je v experimentálnej časti popísaný postup a výsledky optimalizácie všetkých kľúčových parametrov meraní a získania detekčných limitov pomocou kalibračných kriviek.

Summary

The diploma thesis deals with the use of laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) for detection of heavy metals traces, copper and lead, in aqueous solution of copper(II) sulphate pentahydrate and lead(II) ethanoate trihydrate. Results obtained by using single and double-pulse LIBS are compared.

The theoretical section focuses on the issue of heavy metals and detection possibilities, describes the fundamental principle of LIBS technique and its modification for liquid analysis. The experimental section describes analyzed samples, the experimental apparatus, double-pulse technique, and method of spectral analysis. The moving breakdown model, which theoretically predicts optimal values of some experimental parameters, is explained briefly in section Optimalizácia. This model has been tested, however the results of experiments did not prove the theory. Furthermore, the experimental section reports the process and results of the optimization of all key measurement parameters and obtaining limits of detection from calibration curves.

Klíčová slova

LIBS, LIBS kvapalín, jednopulzná technika, dvojpulzná technika, model pohyblivého optického prierazu, optimalizácia, limit detekcie

Keywords

LIBS, liquid LIBS, single-pulse LIBS, double-pulse LIBS, moving breakdown model, optimization, limit of detection

SKOČOVSKÁ, K. *Detekcia ťažkých kovov v kvapalinách metódou spektrometrie laserom budenej plazmy*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2015. 55 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Jan Novotný, Ph.D..

Prehlasujem, že som svoju diplomovú prácu vypracovala samostatne pod vedením Ing. Jana Novotného, Ph.D. s využitím informačných zdrojov, ktoré sú v práci citované.

Bc. Katarína Skočovská

Ďakujem vedúcemu mojej diplomovej práce Ing. Janovi Novotnému, Ph.D. za užitočné rady, podnetné pripomienky a trpezlivé vedenie. Ďalej ďakujem pracovníkom laboratória laserovej spektroskopie na Ústave fyzikálneho inžinierstva, hlavne Ing. Davidovi Prochazkovi, Ph.D. a Ing. Pavlovi Pořízkovi, Ph.D. za pomoc a ochotu. V neposlednom rade ďakujem svojej rodine za pomoc pri korektúre a podporu počas celého štúdia.

Bc. Katarína Skočovská

Obsah

1	Úvod	7
2	Ciele	8
3	Teoretická časť	9
3.1	Ťažké kovy	9
3.2	Spektroskopické metódy prvkovej analýzy	10
3.3	Spektroskopia laserom budenej plazmy	10
3.4	Spektroskopia kvapalín	14
4	Experimentálna časť	16
4.1	Vzorky	16
4.1.1	Síran meďnatý	16
4.1.2	Ethanoát olovnatý	18
4.2	Aparatúra	21
4.3	Metodika	26
4.3.1	Optimalizácia	26
4.3.2	Technika dvojitého pulzu	29
4.3.3	Analýza spektra	30
4.4	Výsledky optimalizácie	32
4.4.1	Energia lasera	35
4.4.2	Relatívny fázový posun pulzu prúdu voči pulzu lasera	35
4.4.3	Poloha šošovky	38
4.4.4	Časové parametre	39
4.4.5	Optimalizácia dvojpulznej techniky	41
4.5	Kalibrácia a limity detekcie	45
5	Záver	48
	Literatúra	49
	Zoznam použitých skratiek a symbolov	54

1. Úvod

Závažným sprievodným negatívnym dôsledkom rozmachu priemyslu je zvýšené znečistenie prostredia ťažkými kovmi, ktoré majú obrovský vplyv na ľudí, faunu, flóru, a tiež pôdu [1]. Nebezpečný odpad vyprodukovaný v rôznych priemyselných oblastiach predstavuje veľké nebezpečenstvo pre zdravie ľudí i zvierat, pretože niektoré z týchto odpadových materiálov nie sú rozložiteľné. Tieto prvky majú tendenciu hromadiť sa v ľudskom tele a spôsobujú nenapraviteľné poškodenia [2,3]. Aj krátkodobé vystavenie malým množstvám kovov, ako sú meď, olovo, nikel, arzén, berýlium, kadmium a iné, môže viesť k trvalému poškodeniu zdravia. Tieto látky môžu zostávať v pôde mnoho rokov a znečistiť tak dôležité vodné zdroje. Znečistenie oceánov predstavuje ďalší nepriaznivý efekt stopových prvkov kovov. Fytoplanktón, ktorý slúži ako potrava rybám a vyšším organizmom, absorbuje výrazné množstvo materiálu rozpusteného v morskej vode a je vysoko náchylný k rôznym znečisteniam vrátane uhľovodíkov, ropného oleja a ťažkých kovov.

Preto je dôležité prítomnosť týchto látok v priemyselnom odpade včas odhaliť a zabrániť ich rozšíreniu do životného prostredia. Najčastejšími metódami detekcie stopových množstiev ťažkých kovov sú:

- XPS - röntgenová fotoelektrónová spektroskopia,
- AAS - atómová absorpčná spektrometria,
- ICP-MS - hmotnostná spektrometria s indukčne viazanou plazmou,
- ICP-OES - optická emisná spektrometria s indukčne viazanou plazmou,
- LIBS - spektroskopia laserom budenej plazmy.

Posledná zmienená metóda, LIBS, má viaceré jedinečné vlastnosti, ktorými sú najmä: jednoduchosť prístroja, rýchla analýza v reálnom čase s možnosťou analýzy *in situ* alebo analýzy na diaľku, či rozbor vzoriek v ľubovoľnom skupenstve bez nutnosti ich predošlej úpravy. Tieto výhody umožňujú jednoduché aplikovanie metódy LIBS v teréne či v priemyselných prevádzkach. Vďaka svojim prednostiam bola na priamu detekciu ťažkých kovov vo forme vodných roztokov v tejto práci zvolená práve spektroskopia laserom indukovanej mikrop plazmy.

2. Ciele

Cieľom diplomovej práce je ukázať schopnosť analytickej metódy spektroskopie laserom budenej plazmy detekovať stopové množstvá vybraných ťažkých kovov vo vodných roztokoch. Ťažké kovy predstavujú nebezpečenstvo, najmä ak sú prítomné v zdrojoch pitnej vody a v odpadových vodách, ktorými sa môžu šíriť do životného prostredia. Spektrometria laserom budenej plazmy so svojimi výhodami, ako sú nízke náklady na prevádzku, možnosť analýzy vzoriek priamo v teréne, či nízke absolútne detekčné limity, sa javí ako vhodná metóda na detekciu týchto prvkov.

Za týmto účelom je nutné už existujúcu experimentálnu aparatúru mierne upraviť a optimalizovať geometrické a časové parametre, aby mohli byť dosiahnuté čo najnižšie detekčné limity daných prvkov vo vzorkách. Na získanie ešte lepších výsledkov bude overená schopnosť dvojpulznej techniky spektrometrie laserom budenej plazmy, využívajúcej na abláciu vzorky dva laserové pulzy. Táto technika má mať v porovnaní s jednopulznou technikou vyššiu citlivosť a má poskytnúť nižšie limity detekcie. Táto diplomová práca má za čiastkové ciele hlavne:

1. Optimalizovať parametre experimentálnej sústavy:
 - (a) Získať tvar prúdu kvapaliny vhodný na analýzu vybranou metódou.
 - (b) Nájsť optimálnu vzdialenosť fokusačnej šošovky voči analyzovanému prúdu.
 - (c) Zistiť najvhodnejšiu energiu laserového pulzu.
 - (d) Optimalizovať časové parametre, ktorými sú:
 - i. oneskorenie začiatku snímania od dopadu laserového pulzu na vzorku,
 - ii. dĺžka doby snímania žiarenia plazmy - expozičná doba,
 - iii. pri dvojpulznej technike časový interval medzi dvomi pulzmi laserov.
2. Rozšíriť experimentálnu zostavu na dvojpulznú techniku.
3. Stanoviť limity detekcie pre vybrané ťažké kovy.
4. Porovnať výsledky získané použitím jednopulznej a dvojpulznej techniky.

3. Teoretická časť

3.1. Ťažké kovy

Ťažký kov je chemický prvok (ako aj chemická zlúčenina obsahujúca tento prvok) nejednoznačne definovanej skupiny prvkov s kovovými vlastnosťami, zahŕňajúcej najmä prechodné kovy, niektoré polokovy, lantanoidy a aktinoidy. V literatúre existuje viacero odlišných definícií prvkov tejto skupiny, založených zvyčajne na niektorých fyzikálnych či chemických vlastnostiach [4]:

- Hustota - viac ako $3,5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ až viac ako $7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.
- Relatívna atómová hmotnosť - vyššia ako sodík (23) alebo vyššia ako 40.
- Atómové číslo - zvyčajne viac ako 20 alebo 21.

Všetky tieto prvky sa vyznačujú toxicitou. Pri uvoľnení do životného prostredia (vzduchu, vody či pôdy) v nadmerne vysokých koncentráciách predstavujú nebezpečenstvo pre ľudí, zvieratá, rastliny aj mnohé mikroorganizmy. Environmentálne vedy najčastejšie skúmajú olovo, ortuť, kadmium, arzén, chróm, meď, mangán, nikel, zinok a striebro. Ťažké kovy sa v prírode vyskytujú prirodzene, no pôsobením človeka sa na istých miestach nadmerne hromadia.

Niektoré ťažké kovy sú vysoko toxické. Už pri nízkych koncentráciách spôsobujú závažné zdravotné problémy, či dokonca rakovinu a smrť. Najčastejšie sa sem radia arzén, kadmium, olovo a ortuť.

Iné ťažké kovy nevykazujú tak silnú toxicitu, v závislosti od množstva a spôsobu prijatia toxických prvkov organizmom spôsobujú viaceré zdravotné komplikácie, zvyčajne chronického rázu, ako napríklad problémy pri reprodukcii či zmeny psychické.

Viacere ťažké kovy sú dokonca v stopových množstvách esenciálnymi mikronutrientmi dôležitými pre správne fungovanie metabolizmu veľkej skupiny organizmov. Vyskytujú sa ako zložky niektorých proteínov a enzýmov. Medzi tieto prvky patrí napríklad selén, mangán, vanád, nikel, zinok, železo, meď, chróm, kobalt alebo molybdén. Ich nedostatok, ako aj nadbytok, majú na organizmus toxický účinok.



Obr. 3.1: Znečistenie pôdy arzénom v provincii Yunnan na juhozápade Číny.

3.2. Spektroskopické metódy prvkovej analýzy

Spektroskopia je fyzikálny odbor založený na interakcii elektromagnetického žiarenia s materiálom vzorky. Skúmaním vzniku a parametrov spektier získava informácie o zložení a vlastnostiach analyzovaného materiálu.

Jednou z metód poskytujúcich informácie o zložení materiálov je napríklad röntgenová fotoelektrónová spektroskopia (XPS), ktorou možno tiež určiť väzby atómov k ich okoliu. Princíp tejto metódy spočíva vo fotoelektrickom jave, kedy sú ožiarením röntgenovými lúčmi emitované vnútorné elektróny atómov vzorky s kinetickou energiou rovnou rozdielu energie röntgenového fotónu a väzobnej energie elektrónu v atóme, z ktorého boli vyrazené. Elektróny sú rozdelené analyzátorom podľa ich energií a následne detekované, čím sa získa spektrum kinetických energií elektrónov vzorky.

Atómová absorpčná spektrometria (AAS) skúma vzorky v podobe aerosólu, ktorý je atomizovaný plameňom alebo atomizátorom (aerosól by nemal byť ionizovaný, znižuje sa potom citlivosť merania) a osvietený svetlom z výbojky. Fotóny tohto žiarenia sú atómami vzorky absorbované, atómy analytu sa excitujú. Tým sa zníži intenzita prechádzajúceho svetla na vlnových dĺžkach zodpovedajúcich elektrónovým prechodom v atómoch vzorky. Veľkosť úbytku intenzity závisí na koncentrácii skúmaného prvku.

Hmotnostná spektrometria s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS) je metóda umožňujúca detekciu väčšiny chemických prvkov s vysokou citlivosťou. Podobne ako pri atómovej absorpčnej spektrometrii, sa analyzuje roztok, z ktorého je najskôr vytvorený aerosól. Ten je privedený do argónovej plazmy s vysokou teplotou, kde sa analyzovaná látka ionizuje na kationy typu Me^+ . Ióny sú systémom elektromagnetických šošoviek privedené do kvadrupólového separátora, kde sú selektované podľa pomeru ich hmotnosti a náboja a potom detekované.

Pri emisnej spektrometrii s indukčne viazanou plazmou (ICP-OES) sa opäť analyzujú častice aerosólu excitované argónovou plazmou. Excitované atómy analytu pri prechode do základných hladín emitujú svetlo s vlnovou dĺžkou definovanou rozdielom energií príslušných hladín elektrónu. Žiarenie emitované vzorkou je pozorované a zo získaného spektra možno určiť zloženie prvku, aj koncentráciu daných prvkov.

Spektroskopia laserom budenej plazmy (LIBS) je metóda atómovej emisnej spektroskopie vhodná na prvkovú analýzu materiálov v každom skupenstve: pevnom, kvapalnom aj plynnom. Laserový pulz fokusovaný na vzorku vybudí plazmu, ktorá emituje žiarenie vlnových dĺžok charakteristických pre daný materiál.

3.3. Spektroskopia laserom budenej plazmy

Začiatky metódy LIBS sú úzko spojené s vynálezom lasera v roku 1958, kedy americkí fyzici A. L. Schalow (1921–1999) a Ch. H. Townes (narodený 1915) popísali základný princíp masera a lasera. Prvý rubínový laser bol vyvinutý v roku 1960 americkým fyzikom Theodorom Maimanom (1927–2007) a v roku 1964 bol prvýkrát použitý na analýzu plazmy vybudenej nad povrchom materiálu. Zrejme prvá vedecká práca zaoberajúca sa spektroskopiou laserom budenej plazmy bola publikovaná v roku 1966 R.G. Tomlinsonom, E.K. Damonom a H.T. Buscherom. [5].

Využitie metódy LIBS sa dynamicky rozvinulo v posledných dvoch desaťročiach. Úsilie o zlepšovanie tejto techniky pokračuje na celom svete a v súčasnosti možno LIBS aplikovať

v rôznych oblastiach zahŕňajúcich fyziku, astrofyziku, chémiu, biológiu, medicínu, geológiu, archeológiu, históriu, forenzné vedy, environmentálne vedy, priemysel a iné [6–10].

Technika LIBS využíva laserový zväzok, ktorý je fokusovaný na vzorku, kde jeho energia môže byť odrazená, absorbovaná, či prenesená vzorkou ďalej [11]. Ak je energia laserového pulzu dostatočná (plošná hustota výkonu žiarenia väčšia ako rádovo jednotky $\text{MW} \cdot \text{cm}^{-2}$), dochádza k laserovej ablácii¹. Chemické väzby atómov vzorky sa rozpadajú a ablatovaný materiál disociuje na excitované atómy, ióny a voľné elektróny. Tento proces sa nazýva optický prieraz (breakdown). Voľné elektróny sú urýchľované inverznou brzdou absorpciou, kedy v externom elektrickom poli iónov absorbujú fotóny laserového žiarenia [12], tým sa zvyšuje energia elektrónov a vzniknutá mikroplazma sa zahrieva. Jej teplota dosahuje hodnoty v ráde 10^4 K (2 eV) a hustota elektrónov býva v ráde 10^{20} cm^{-3} [13]. Materiál sa rozpína do okolia rýchlosťou rádovo $10 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ za vytvorenia rázovej vlny, ktorá sa prejaví praskavým zvukom typickým pre laserovú abláciu [14].

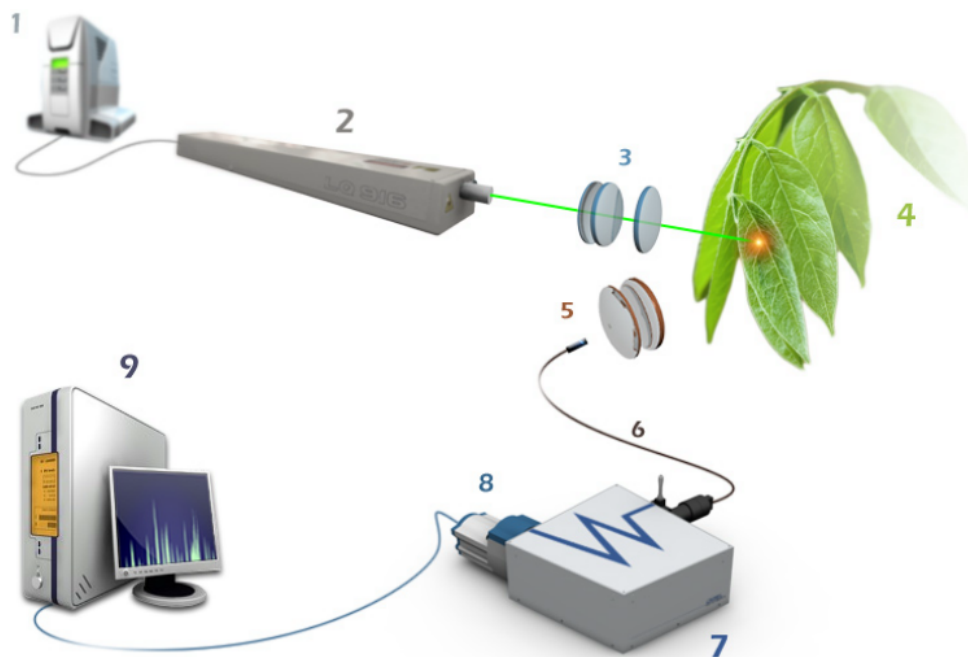
Počas dopadu pulzu môže hustota voľných elektrónov expandujúcej plazmy, ktorá ďalej absorbovala laserové žiarenie, presiahnuť kritickú hodnotu. Vtedy začne byť plazma nepriehľadnou pre laserové žiarenie, ktoré už viac nedopadne na povrch vzorky a zahrieva vonkajšie vrstvy plazmy. Tento efekt je známy ako plazmové tienenie [15]. Dĺžka laserového pulzu trvá obvykle niekoľko nanosekúnd, po skončení pulzu už plazma nezískava viac energie a začína postupne chladnúť.

Excitované elektróny, ióny, atómy a molekuly v plazme emitujú svetlo. V prvotnom štádiu plazmy je emitované hlavne žiarenie rekombinujúcich iónov a spojité spektrum brzdneho žiarenia, ktoré vzniká pri brzdení nabitých častíc v blízkosti iných nabitých častíc (typicky brzdenie elektrónov atómovými jadrami). Toto žiarenie nazývané pozadie však neobsahuje žiadne užitočné informácie o zložení materiálu.

Ako plazma expanduje ďalej od povrchu vzorky, jej teplota stále klesá, atómy a molekuly deexcitujú a emitujú charakteristické žiarenie v podobe atómových emisných čiar a zložitejších molekulových pásových štruktúr, pri ktorých sa prejavuje aj interakcia s okolitou atmosférou.

Žiarenie plazmy je optickou sústavou prenesené do spektrometra a následne rozložené podľa vlnovej dĺžky. Emisné čiary prvkov možno pozorovať po stovkách nanosekúnd, avšak sú stále prekryté pozadím, preto je nutná časovo rozlíšená spektroskopia. Najlepším časom pre analýzu atómových čiar sú rádovo mikrosekundy. Emisné čiary a pásy molekulových prechodov sa objavujú až niekoľko desiatok mikrosekúnd neskôr [16]. Detektor v zvolenom čase zaznamená vzniknuté spektrum, ktoré slúži na kvalitatívnu a kvantitatívnu analýzu prvkového zloženia vzorky. Schéma základnej zostavy je zobrazená na obrázku 3.2 na strane 12.

¹Z latinského slova *ablatis* - oddelenie, odnesenie. Laserová ablácia je proces odstránenia materiálu z povrchu vzorky ožiarením laserovým lúčom.



Obr. 3.2: Schéma LIBS. [17]

1) Laserový zdroj, 2) laserová hlavica, 3) fokusačná optika, 4) vzorka, 5) zberná optika, 6) optické vlákno, 7) spektrometer, 8) detektor, 9) PC.

Hlavnými výhodami metódy LIBS v porovnaní s inými metódami atómovej spektroskopie sú najmä:

- jednoduchá inštrumentácia,
- rýchla on-line a *in-situ* analýza,
- vzorky vo väčšine prípadov netreba špeciálne pripravovať,
- možnosť analýzy vzoriek v každom skupenstve,
- kvazi-nedeštruktívnosť metódy, keďže sa pri laserovej ablácii odparí len minimálne množstvo materiálu (ng až μg) [17],
- možnosť hĺbkového profilovania či poskytnutie pomerne podrobných 2D chemických máp rozloženia skúmaných prvkov v nehomogénnej vzorke vďaka vysokému priestorovému rozlíšeniu, ktoré je obmedzené iba veľkosťou ablačného krátera (rádovo desiatky μm),
- možnosť použitia metódy v nedostupných či riskantných prostrediach v spojení s teleskopom, z bezpečnej vzdialenosti tak analyzovať vzorky na diaľku (remote LIBS).

Technika LIBS má samozrejme aj svoje nevýhody, medzi ktoré patrí napríklad prejav matričného efektu, kedy je výsledné spektrum ovplyvnené maticou vzorky, teda jej stavbou, tvrdosťou a skupenstvom.

Ďalšie problémy pri analýze prináša rozšírenie spektrálnych čiar vznikajúce viacerými javmi. Prirodzené rozšírenie čiar s lorentzovským profilom ako dôsledok Heisenbergovho

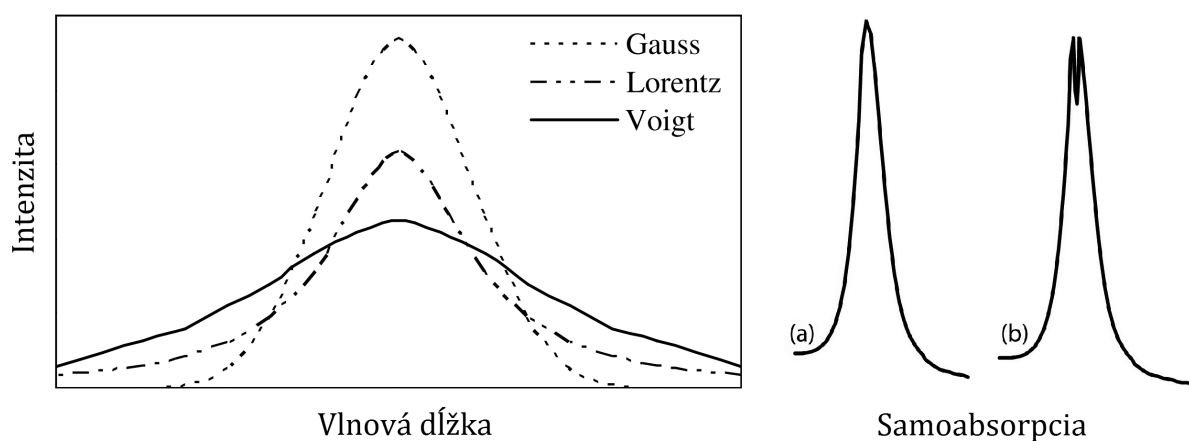
princípu neurčitosti je v porovnaní s ostatnými rozširujúcimi procesmi zanedbateľné [16]. Významnejšie je dopplerovské rozšírenie spôsobené tepelným pohybom emitujúcich atómov, ktorého výsledkom je gaussovský profil čiary. Inštrumentálne rozšírenie vzniká pri prechode svetla aparatórou (napríklad vstupnou štrbinou spektrometra), kde sa uplatňujú difrakčné javy, výsledkom je gaussovský profil.

Dôležitým javom je kolízne či tlakové rozšírenie spôsobené kolíziou emitujúcej častice s inou časticou dávajúce výsledný lorentzovský profil. Okrem rozšírenia môže dôjsť tiež k posunu centrálnej vlnovej dĺžky spektrálnej čiary. Tlakové rozšírenie sa ďalej delí podľa druhu interagujúcich častíc. V prípade kolízie s nabitou časticou vzniká tlakové Starkovho rozšírenie. Rezonančné Holtsmarkovo rozšírenie sa týka rovnakých atómov a iónov. Pri interakcii s atómom v základnom stave s indukovaným dipólom sa jedná o Van der Waalsovo rozšírenie.

Výsledný tvar spektrálnej čiary je kombináciou všetkých rozširujúcich faktorov, preto tvar čiary najlepšie popisuje Voigtov profil [18], ktorý je konvolúciou gaussovskej a lorentzovskej funkcie. Ľavá časť obrázku 3.3 na strane 13 znázorňuje porovnanie gaussovského a lorentzovského profilu s rovnakou pološírkou² (FWHM) a výsledný Voigtov profil. Gaussovský profil dominuje v blízkosti stredu spektrálnej čiary, lorentzovský profil na okrajoch.

Intenzitu spektrálnej čiary môže ovplyvniť samoabsorpcia, pri ktorej je žiarenie emitované zo strednej časti plazmy absorbované časticami v jej chladnejších okrajoch. Najviac sú samoabsorpciou zaťažené najintenzívnejšie rezonančné čiary, ktoré vznikajú pri prechode elektrónu z druhej najnižšej energetickej hladiny do základnej hladiny. V takom prípade je vrchol čiary plochý, alebo môže byť dokonca v oblasti centrálnej vlnovej dĺžky prepadnutý. Pravá časť obrázku 3.3 na strane 13 znázorňuje porovnanie tvaru spektrálnej čiary bez samoabsorpcie a s efektom samoabsorpcie.

Metóda LIBS nie je absolútna, získané hodnoty intenzít spektrálnych čiar sú vždy relatívne a pre kvantitatívnu analýzu je potrebná kalibrácia. Presnosť a opakovateľnosť meraní nie je veľmi vysoká, zvyčajne sa pohybuje okolo 20 %.



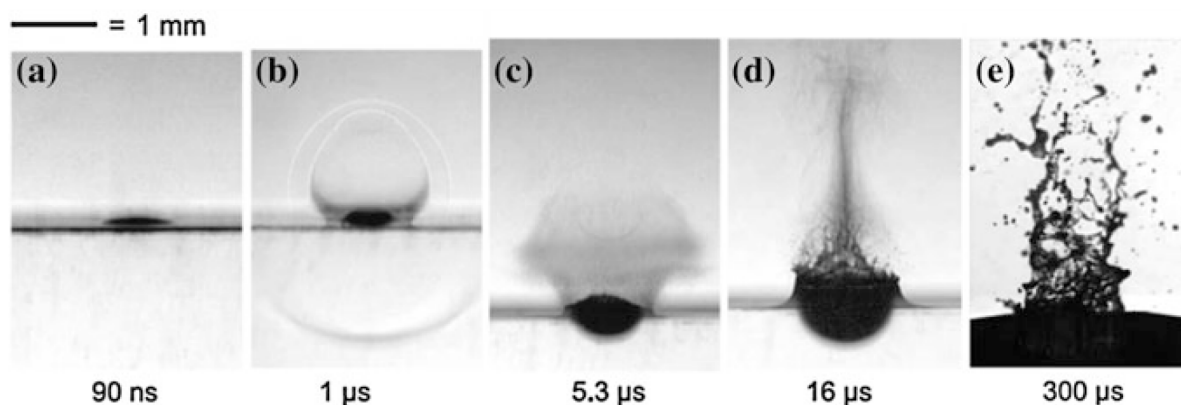
Obr. 3.3: Vľavo: gaussovský a lorentzovský profil s rovnakou pološírkou a výsledný Voigtov profil spektrálnej čiary [14]. Vpravo: (a) Tvar normálnej spektrálnej čiary a (b) s prepadom vrcholu v oblasti centrálnej vlnovej dĺžky spôsobeným samoabsorpciou [19].

²Pološírka (FWHM - Full Width at Half Maximum) spektrálnej čiary je jej šírka v polovici maximálnej intenzity.

3.4. Spektroskopia kvapalín

Kvapalné vzorky sa v porovnaní s pevnými nejavia byť pre analýzu LIBS najvhodnejšie. Vznikajú tu viaceré problémy súvisiace s abláciou a generovaním plazmy. Typickým príkladom sú energetické straty spôsobené odparovaním tekutiny, takmer 75 % energie dopadajúceho žiarenia je spotrebovaných na vyparovanie kvapaliny [20]. Ďalším je tvorba jemného aerosólu, ktorý rozptyľuje a čiastočne absorbuje ako prichádzajúce laserové žiarenie, tak žiarenie emitované plazmou. Čiastočky tohto aerosólu sa zachytávajú na blízkej optike (fokusačnej a zbernej šošovke), ktorú je potom nutné často čistiť. Tiež rázové vlny vznikajúce pri ablácii spôsobujú špliechanie (viď fotografie od I. Apitz a A. Vogela z roku 2005 [21] na obrázku 3.4 na strane 14) a vybudzujú na povrchu kvapaliny vlnky, ktoré menia uhol povrchu kvapaliny voči dopadajúcemu laserovému lúču. Tým sa zmení množstvo absorbovanej laserovej energie, a teda aj výsledná intenzita emitovaného svetla, v dôsledku čoho sa znižuje presnosť a opakovateľnosť meraní. Laserový pulz môže v kvapaline vytvoriť bublinky, ktoré keď doputujú k povrchu kvapaliny, zmenia charakter plazmy a teda aj výsledné spektrum.

Aj napriek týmto problémom, ktoré sa dajú do istej miery potlačiť vhodnou konfiguráciou experimentálnej aparatury, boli publikované mnohé články týkajúce sa analýzy kvapalín pomocou LIBS. Najčastejšie sa analyzuje objem tekutiny [22,23], jej povrch [24–26], prúd [27–29], aerosól [30,31] či kvapky [32,33]. Súčasný výskum sa hlavne zaoberá možnosťami zlepšenia detekčných limitov a presnosti metódy najmä použitím rôznych vlnových dĺžok laserového žiarenia či rozličných foriem vzorky.



Obr. 3.4: Laserová ablácia vody v rôznych časových okamihoch od dopadu laserového pulzu na hladinu. [21]

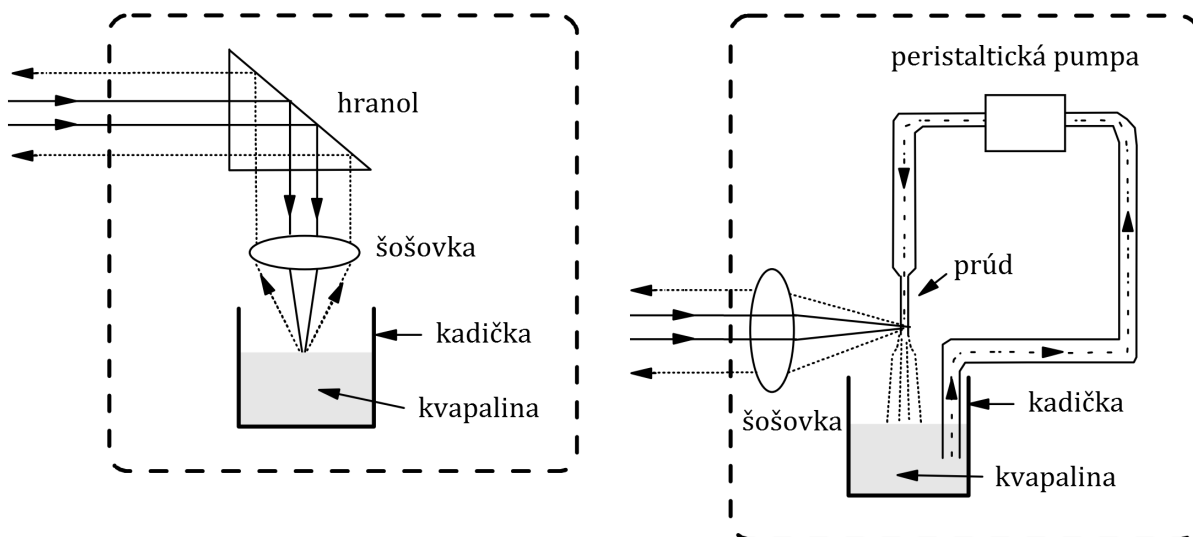
S myšlienkou generovania plazmy vo vode prišiel Buzukov *et al.* [34] v roku 1969 a Lauterborn [35] vytvoril prvé vysokorýchlostné fotografie plazmy v tekutinách v roku 1972. Neskôr v roku 1977 Teslenko [36] zmeral rázové vlny a bublinky vytvorené laserom vo vode, glyceríne a benzéne. Počas sedemdesiatych rokov nasledovali ďalšie štúdie mechaniky rázových vln sústreďujúce sa na proces ich vytvorenia a šírenia.

Pôvodne boli tekuté vzorky študované tak, že laserový zväzok bol fokusovaný na povrch tekutiny alebo do jej objemu. Vybudenie plazmy z objemu kvapaliny síce zabráni špliechaniu, avšak trvanie emisie je výrazne obmedzené na pár stoviek nanosekúnd [37] a zber žiarenia skrz vodu je obmedzené spektrálnou priepustnosťou vody. No navzdory zrejším problémom túto experimentálnu konfiguráciu niekoľkí výskumníci využili. Ber-

man a Wolf [22] a Arca *et al.* [23] detekovali takto stopové koncentrácie niklu, horčíka, vápnika a chrómu.

Problémy nastávajúce pri povrchovej excitácii kvapaliny rieši zmena konfigurácie experimentu, kedy je laserový zväzok fokusovaný na laminárny prúd kvapaliny. Možné usporiadanie sústavy je znázornené na obrázku 3.5 na strane 15 spolu so sústavou na analýzu z hladiny kvapaliny. Tento prístup bol prvýkrát použitý skupinou Ito *et al.* [26] v roku 1995 na detekciu železa v koloidnom vodnom roztoku FeO a limit detekcie odhadli na 0,6 ppm. Po odparení istého množstva tekutiny nad povrch prúdu sa plazma ďalej vyvíja vo vzduchu a so zvyškom tekutiny interaguje len minimálne, preto je doba emisie výrazne predĺžená v porovnaní s excitáciou z veľkého objemu tekutiny a spektrálne čiary možno pozorovať aj po 10 μ s. Pri excitácii prúdu kvapaliny dokonca bolo zistené zlepšenie detekčných limitov štyrikrát v porovnaní s excitáciou z povrchu tekutiny [27]. Ďalšou výhodou je lepšia reprodukovateľnosť merania a možnosť zvýšenia frekvencie opakovania laserových pulzov za účelom ďalšieho zlepšenia detekčného limitu použitím dvojpulznej techniky. Nakamura *et al.* [38] použili podobnú techniku ako Ito *et al.* spolu s dvojpulznou excitáciou a zlepšili tak detekčný limit železa vo vode na 16 ppb. Technika excitácie prúdu kvapaliny sa preto javí ako sľubná a bola použitá aj v tejto práci.

Detekciou ťažkých kovov v kvapalinách sa zaoberali viacerí výskumníci, Rai a Rai [39] testovali priemyselné odpadové vody na prítomnosť chrómu. Gondal *et al.* [40] skúmali ropný olej, v ktorom detekovali viaceré ťažké kovy: železo, molybdén, nikel, zinok, mangán a meď. Spolu s Hussainom [41] detekovali tiež ťažké kovy v odpadových vodách z továrne na mliečne výrobky. Pace *et al.* [42] vytvorili novú metódu na analýzu chrómu, olova, kadmia a zinku v kvapalinách. Roztoky konvertovali na peletky v pevnom skupenstve a tým sa vyhli vyššie spomínaným problémom, ktoré so sebou prináša ablácia kvapalín.



Obr. 3.5: Vľavo schéma zostavy na analýzu povrchu kvapaliny, vpravo pre prúd. Plná čiara so šípkami naznačuje chod laserového svetla, prerušovaná čiara reprezentuje zbierané žiarenie plazmy. [16]

4. Experimentálna časť

Všetky merania prebiehali v laboratóriu laserovej spektroskopie na Ústave fyzikálneho inžinierstva Fakulty strojného inžinierstva Vysokého učenia technického v Brne, kde sa skúma metóda LIBS pre materiálovú analýzu teoreticky aj experimentálne už od roku 1995. Výskumný tím pod vedením prof. Ing. Jozefa Kaisera, Ph.D. sa zaoberá okrem klasickej metódy LIBS tiež technikou dvojitého pulzu (Double Pulse LIBS), fluorescenčnou laserovou spektroskopiou (Laser Induced Fluorescence Spectroscopy) a diaľkovou laserovou spektroskopiou (Remote LIBS).

4.1. Vzorky

Ako vzorky na detekciu ťažkých kovov v kvapalinách boli zvolené vodné roztoky síranu meďnatého (CuSO_4) a ethanoátu olovnatého ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Pb}$) s rôznymi koncentraciami medi, respektíve olova. Vzorky boli pripravené v laboratóriu výskumnej skupiny Syntézy a analýzy nanoštruktúr Centra pokročilých nanotechnológií a mikrotechnológií (Stredoeurópsky technologický inštitút).

4.1.1. Síran meďnatý

V bezvodnom stave ako anhydrát je síran meďnatý bielosivou kryštalickou látkou, po pridaní vody zmodrie (viď obrázok 4.1 na strane 17). Z vodného roztoku vykryštalizuje do modrých triklinických kryštálov ako pentahydrát ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), viď obrázok 4.2 na strane 17. Triviálny názov tejto látky je skalica modrá, v minulosti sa tiež označoval ako modrý vitriol a je najbežnejšou zlúčeninou medi.

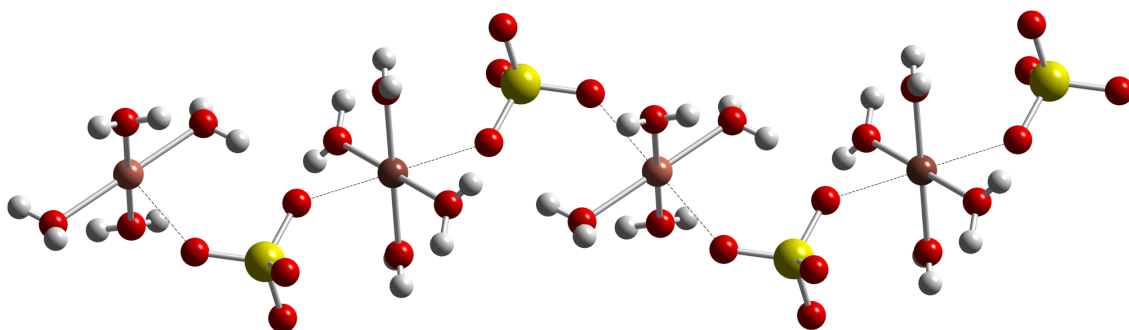
Síran meďnatý má bohaté využitie. Používa sa ako herbicíd, fungicíd a pesticíd. Vyrábajú sa z neho rôzne farbivá, pyrotechnika či impregnácia dreva. V lekárstve sa používal ako leptací či dáviaci prostriedok a ako prvá pomoc pri otrave jedovatým fosfidom zinočnatým.

Pre človeka je síran meďnatý toxický, pri styku s kožou vyvoláva svrbenie a ekzém, kontakt s očami môže spôsobiť zápal spojiviek či vredy. Po požití viac ako $11 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ dochádza kvôli dráždivým účinkom na gastro-intestinálny trakt k silnému zvracaniu s prímесou krvi [43]. Po požití viac ako jedného gramu sa prejavujú príznaky otravy, ako kovová pachuť v ústach, pálivá bolesť v hrudi, nevoľnosť. Dochádza k poškodeniu mozgu, žalúdka, pečene či obličiek. Do siedmich hodín od požitia môže postihnutý zomrieť.

Skalica modrá je nebezpečná taktiež pre životné prostredie, hlavne pre vodné organizmy. Je algicídna (riasy hubiaca) a akumuluje sa v tkanive rýb, čím postupuje potravinovým reťazcom opäť k človeku.



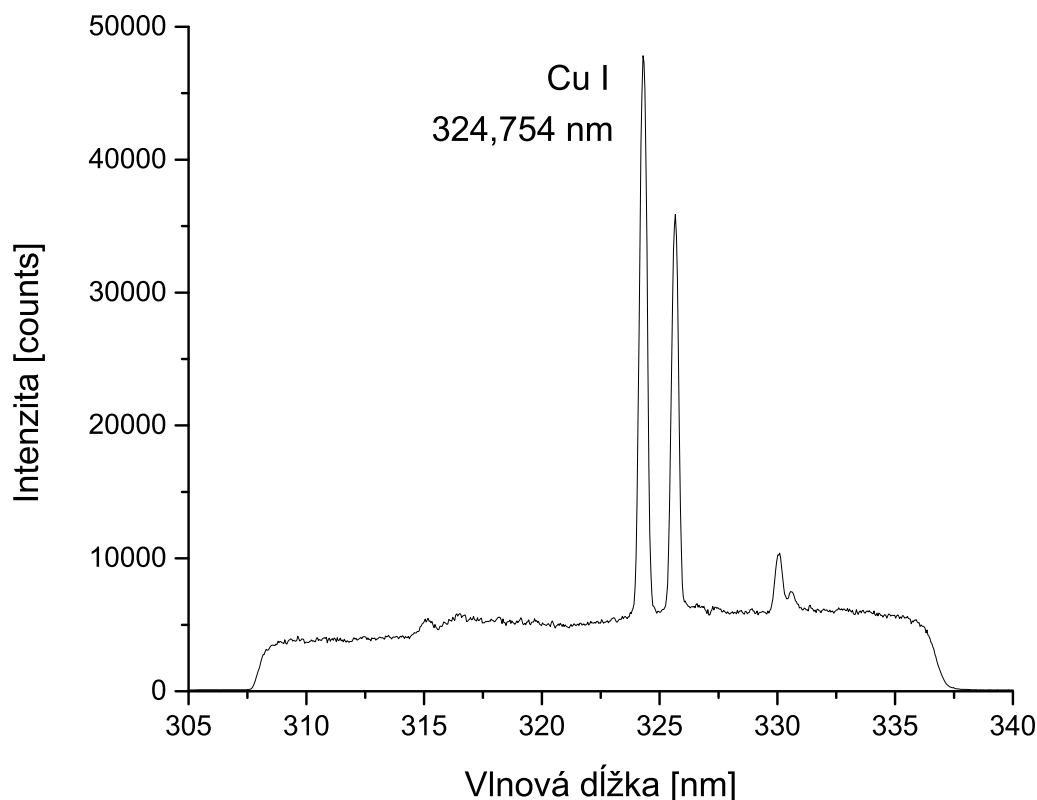
Obr. 4.1: Vľavo: anhydrát síranu meďnatého zmodrel po pridaní pár kvapiek vody. Vpravo: modrý triklinický kryštál pentahydrátu síranu meďnatého. [44]



Obr. 4.2: Schéma kryštalickej štruktúry pentahydrátu síranu meďnatého, $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Meď (Cu): hnedá, síra (S): žltá, kyslík (O): červená, vodík (H): biela.

<i>Systematický názov:</i>	síran meďnatý
<i>Triviálny názov:</i>	skalica modrá modrý vitriol
<i>Sumárny vzorec:</i>	CuSO_4 $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (pentahydrát)
<i>Molárna hmotnosť:</i>	$249,686 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ (pentahydrát)
<i>Vzhľad:</i>	modré kryštály (pentahydrát) bielosivé rombické kryštáliky (anhydrát)
<i>Hustota:</i>	$2,284 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (pentahydrát)
<i>Teplota topenia:</i>	150°C (pentahydrát)
<i>Teplota dekompozície:</i>	650°C
<i>Rozpustnosť:</i>	rozpustný vo vode a v metanole, v etanole nerozpustný

Počas experimentov tejto diplomovej práce bola pozorovaná najintenzívnejšia atomárna čiara medi Cu I s vlnovou dĺžkou 324,754 nm. Časť emisného spektra vodného roztoku pentahydrátu síranu meďnatého s vyznačenou spomínanou čiarou je zobrazená na obrázku 4.3 na strane 18.



Obr. 4.3: Časť emisného spektra vodného roztoku pentahydrátu síranu meďnatého s najintenzívnejšou atomárnou čiarou medi Cu I na vlnovej dĺžke 324,754 nm.

4.1.2. Ethanoát olovnatý

Ethanoát olovnatý, známejší pod triviálnym názvom octan olovnatý, je jedovatá zlúčenina olova. Vyskytuje sa ako bezfarebný či biely prášok. Vytvára tiež monoklinické kryštály v stave anhydrátu či trihydrátu ($C_4H_6O_4Pb \cdot 3H_2O$) ako na obrázku 4.4 na strane 19, alebo rombické kryštály ako dekahydrát. Mierne zapácha po kyseline octovej a má jemne sladkastú chuť, čím si vyslúžil tiež pomenovanie sladké olovo alebo olovený cukor a v minulosti bol využívaný ako sladidlo. Štruktúra octanu olovnatého je znázornená na obrázku 4.5 na strane 19.

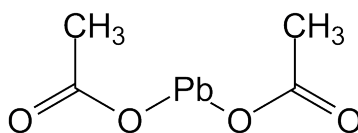
Z ethanoátu olovnatého sa vyrábajú rôzne farby, laky a nátery, pridáva sa do impregnačných prostriedkov na tkaniny a drevo. V kozmetickom priemysle sa používal pri výrobe parfémov a farieb na vlasy. Ďalej v analytickej chémii slúži ako činidlo, či na prípravu iných olovnatých solí.

Octan olovnatý má silné abortívne a teratogénne účinky (narušuje fyzický a mentálny vývoj dieťaťa). Tak ako iné soli olova, je tiež karcinogénny. Olovo nepriaznivo ovplyvňuje takmer všetky orgány, najmä však nervovú sústavu. Dlhodobá konzumácia či inhalácia spôsobuje chronickú otravu olovom, závažné poškodenie mozgu a obličiek [45]. Smrteľná dávka pre človeka je obvykle (20 – 30) g, existujú však údaje o úmrtí po podaní už 5 g.

Olovo sa ukladá v pôde a negatívne ovplyvňuje úrodu. Cez pôdu sa môže tiež dostať do podzemných vôd a intoxikovať zdroje pitnej vody. Hromadí sa v živých tkanivách (tzv. bioakumulácia) a spôsobuje u zvierat, rovnako ako u ľudí, fatálne fyzické a psychické zmeny.



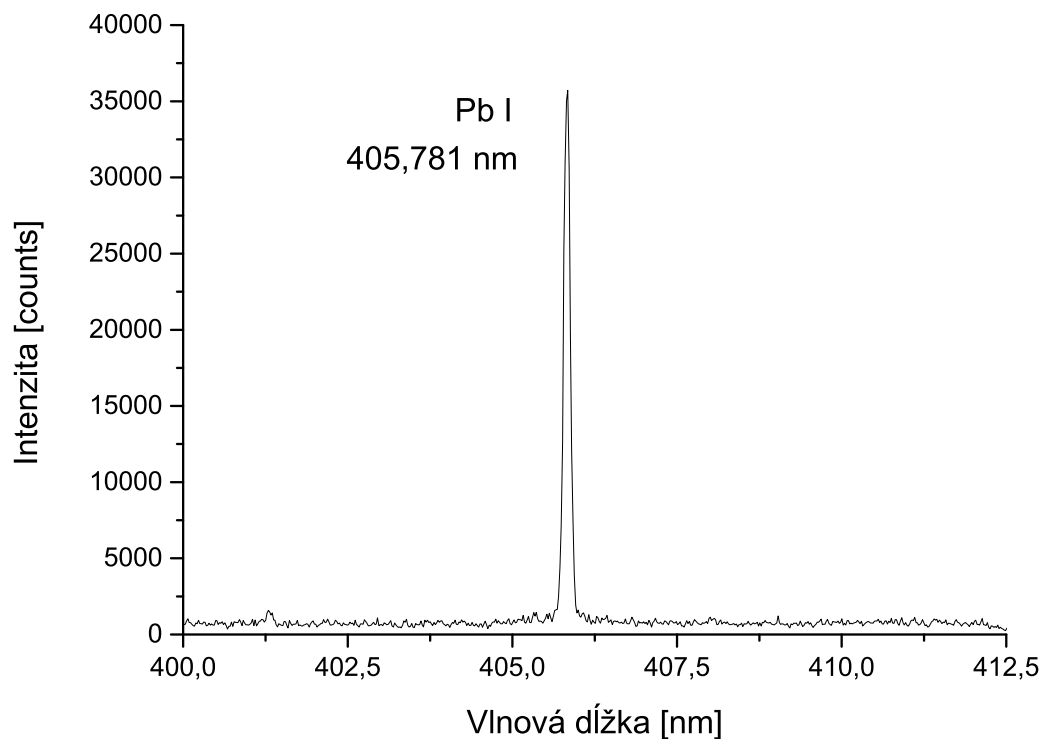
Obr. 4.4: Monoklinický kryštál trihydrátu ethanoátu olovnateho.



Obr. 4.5: Schéma štruktúry ethanoátu olovnateho, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Pb}$.

<i>Systematický názov:</i>	ethanoát olovnatý
<i>Triviálny názov:</i>	octan olovnatý acetát olovnatý
<i>Sumárny vzorec:</i>	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Pb}$
<i>Molárna hmotnosť:</i>	$379,33 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (trihydrát)
<i>Vzhľad:</i>	biely prášok alebo bezfarebné kryštály
<i>Hustota:</i>	$2,55 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (trihydrát)
<i>Teplota topenia:</i>	75°C (trihydrát)
<i>Teplota dekompozície:</i>	280°C
<i>Rozpustnosť:</i>	rozpustný vo vode, alkohole a glycerole

Časť emisného spektra vodného roztoku trihydrátu ethanoátu olovnatého je zobrazená na obrázku 4.6 na strane 20 s vyznačenou skúmanou najintenzívnejšou atomárnou čiarou olova Pb I na vlnovej dĺžke 405,781 nm.



Obr. 4.6: Časť emisného spektra vodného roztoku trihydrátu ethanoátu olovnatého s najintenzívnejšou atomárnou čiarou olova Pb I na vlnovej dĺžke 405,781 nm.

4.2. Aparatúra

Pri analýze kvapalných vzoriek boli vodné roztoky v kadičke umiestnené v akváriu. Základným problémom bolo získanie vhodného prúdu kvapaliny určeného na analýzu. Najjednoduchšou možnosťou na vytvorenie stabilného prúdu bolo nechať prúdiť kvapalinu z hadičky priamo, bez použitia trysky. Výsledný prúd bol ale príliš masívny a energia lasera nestačila na abláciu vzorky. Druhou možnosťou bolo použitie lineárnej pumpy, ktorá síce poskytovala kontinuálny laminárny prúd bez postranných výchýliek a zmien tvaru prúdu, no vyvíjala príliš malý tlak a prúd bol preto veľmi slabý. Ďalším problémom bolo, že táto pumpa neodčerpávala kvapalinu z kadičky, roztok teda necirkuloval automaticky. Bolo nutné roztok často ručne dopĺňať do zásobníka pumpy, čo bolo nepraktické.

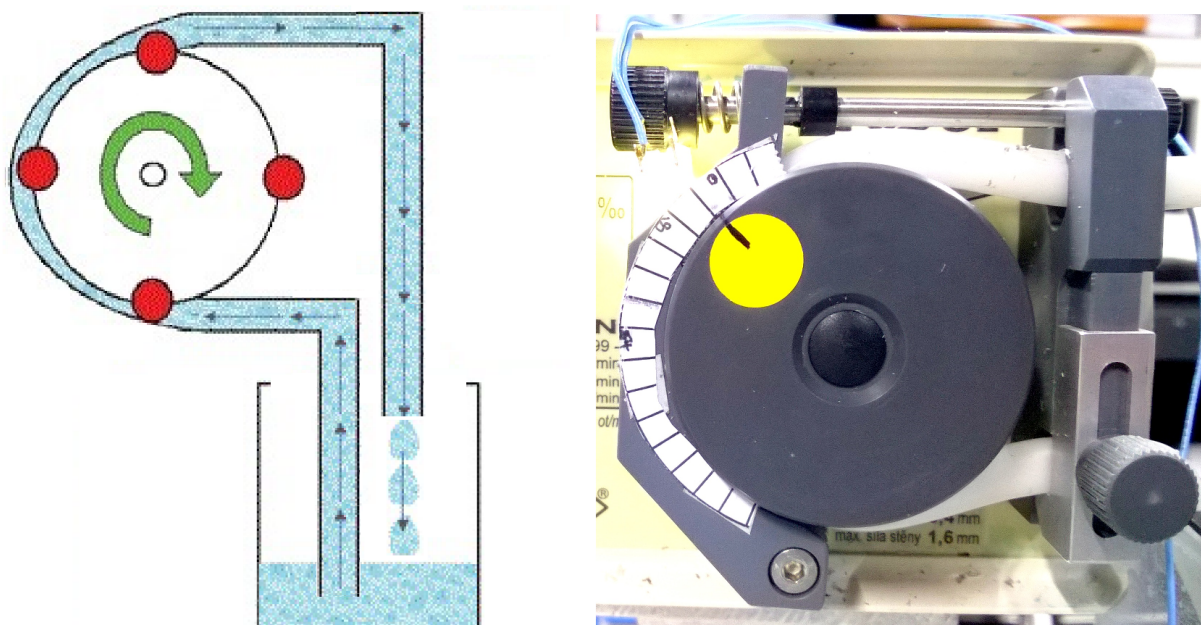
Najvhodnejším riešením bola peristaltická pumpa, ktorá zabezpečovala prúdenie roztoku pomocou hadičky. Jeden koniec hadičky bol ponorený v kadičke s roztokom, odkiaľ bola kvapalina nasávaná. Druhý koniec hadičky bol privedený k vrchnému dielu akvária, kde bola primontovaná tryska tvarujúca prúd (viď obrázok 4.9 na strane 24) s možnosťou posuvu v rovine vrchného dielu akvária. Trysku tvorí dávkovacia ihla s 12,7 mm dĺžkou nerezovou kanylou s vnútorným priemerom $D_i = 0,84$ mm od spoločnosti HotAir a nerezový jazýček široký 5,5 mm, ktorého uhol odklonu od ihly je $\alpha = 30^\circ$ a polomer zaoblenia je cca 2,7 mm. Vplyvom tvaru prúdu pri použití rôznych trysiek na signál a detekčný limit sa zaoberal Kumar *et al.* [29].

K tryске bol nainštalovaný malý ventilátor, ktorý mal zabezpečiť odvetrávanie akvária. To je dôležité z dôvodu zabránenia akumulácie aerosólu skúmaného roztoku v priestore medzi šošovkou a prúdom, ktorý môže absorbovať a rozptyľovať žiarenie lasera aj plazmy, a tiež aby sa neablatoval primárne aerosól, ale samotný prúd.

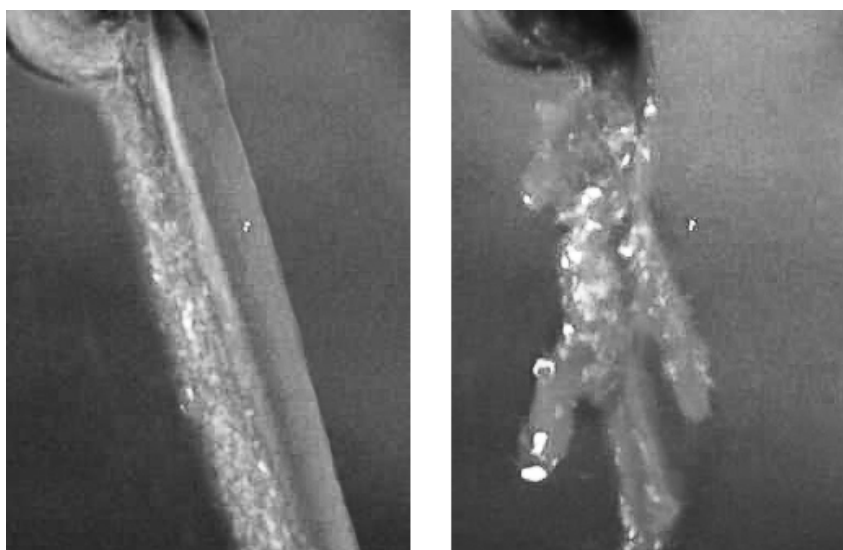
Rotor použitej peristaltickej pumpy má štyri valčeky, ktorými posúva tekutinu v hadičke navinutej okolo rotora (viď obrázok 4.7 na strane 22). Vzniká tak pulzujúci prúd, ktorého prietok sa periodicky mení s frekvenciou rotora. Rozdiel tvarov prúdu v rôznych fázach pulzu prúdu je viditeľný na obrázku 4.8 na strane 22. Frekvencia otáčok rotora bola nastavená na 2,5 Hz a frekvencia pulzov prúdu, vzhľadom ku štyrom valčekom rotora vytlačajúcim kvapalinu, bola štyrikrát vyššia, teda 10 Hz. K výrazným zmenám tvaru prúdu dochádzalo vždy po 0,1 sekunde na menej ako 10 milisekúnd, trvanie zmeny tvaru prúdu a miera zmeny boli zistené záznamom na kameru. Trvanie poklesu a zmeny tvaru prúdu v ráde milisekúnd je ale v prípade nanosekundového laserového pulzu a niekoľko mikrosekundového snímání plazmy príliš dlhá doba.

Aby nebol laserový pulz vyslaný do akvária práve v tomto okamihu, kedy sa v danom mieste nachádza výrazne menší objem kvapaliny, bolo potrebné pumpu s laserom zosynchronizovať pomocou pulzného generátora. To však nebolo také triviálne, pretože generátor vie síce nastaviť frekvenciu otáčok rotora pumpy, nevie ju ale spúšťať ani zastavovať v definovanej polohe. Nevie teda nastaviť fázový rozdiel medzi laserom a pumpou.

Z tohto dôvodu bola na nepohyblivú časť pumpy prilepená malá uhlová stupnica a na okraj rotora bola naznačená ryska. Blízko rotora bolo pripevnené malé LED svetielko blikajúce synchronizovane s flash-lampou lasera a v prípade, že bolo otáčanie rotora pumpy nastavené na vyhovujúcu frekvenciu, sa ryska osvietená blikajúcim svetielkom vďaka stroboskopickému efektu javila ako nehybná, na tom istom mieste. Tak sa dal odčítať uhol na stupnici, ktorý vyjadruje relatívny fázový posun pulzu prúdu voči pulzu lasera. Poloha 0° bola zvolená tak, aby umiestnenie valčekom rotora bolo také, ako je znázornené v schéme vľavo na obrázku 4.7 na strane 22.



Obr. 4.7: Vľavo: schéma peristaltickej pumpy. Vpravo: rotor pumpy so stupnicou.



Obr. 4.8: Rozdiel tvarov prúdu v rôznych fázach pulzu prúdenia kvapaliny zaznamenaného na kameru. Vľavo: vhodný tvar prúdu vzorky. Vpravo: nevhodný tvar prúdu vzorky.

Pri meraniach s využitím dvoch laserov boli laserové lúče v kolineárnom usporiadaní do akvária privedené systémom zrkadiel. Fokusačná plankonvexná šošovka s ohniskovou vzdialenosťou 50 mm (zo začiatku bola použitá plankonvexná šošovka s ohniskovou vzdialenosťou 30 mm, neskôr bola vymenená za 50 mm šošovku) a zberný dublet z materiálov priepustných v UV oblasti boli tiež namontované na posuvných dieloch, ktorými možno pohybovať pozdĺž optickej osi, v smere do akvária a von. Svetlo emitované z mikroplazmy bolo zbernou optikou zaostrené na vstup optického kábla s celkovým priemerom 3 mm, ktorý je tvorený zväzkom optických vlákien. Optický kábel priviedol žiarenie plazmy do spektrometra. Rozložené svetlo bolo zaznamenávané iCCD kamerou.

Laser Quantell Brilliant B bol použitý pri meraniach jednopulznou technikou. Je to pevnolátkový pulzný Nd:YAG laser, aktívnym prostredím je izotropný kryštál yttrium

aluminium granátu ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) dopovaný iónmi neodýmu (Nd^{3+}), budenie zabezpečuje xenónová výbojka, takzvaná flash-lampa. Pulzy sú produkované vďaka Q-spínaniu s opakovacou frekvenciou maximálne 10 Hz, vlnovou dĺžkou 1064 nm a dĺžkou pulzu približne 6 nanosekúnd.

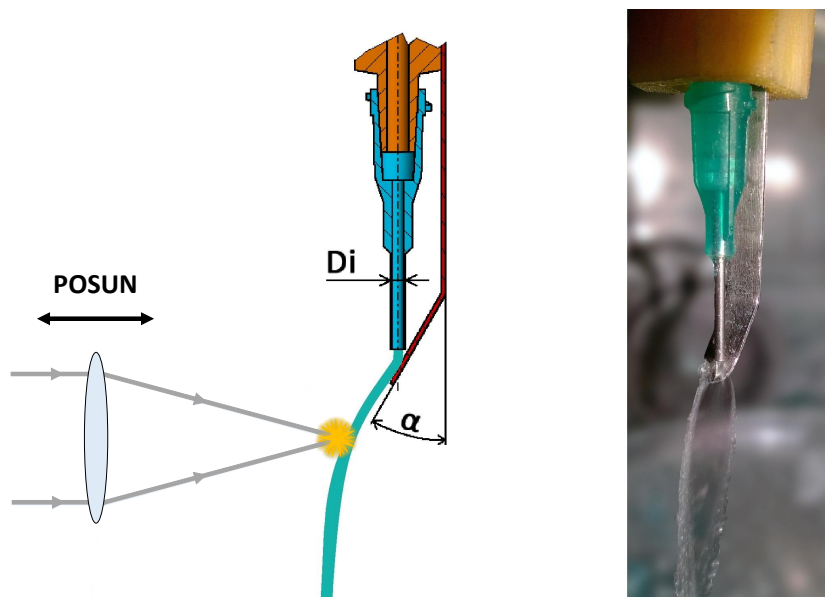
Pri využití dvojpulznej techniky bol Quantell Brilliant B použitý ako prvý a druhým reexcitačným laserom bol Solar LQ-529a. Ten je takisto pulzný Nd:YAG laser budený xenónovou výbojkou s režimom Q-spínania s opakovacou frekvenciou maximálne 10 Hz a dĺžkou pulzu asi 10 nanosekúnd. Okrem základnej vlnovej dĺžky 1064 nm je k dispozícii modul na generáciu druhej harmonickej frekvencie s vlnovou dĺžkou 532 nm, ktorá sa využívala pri analýze.

Spektrometer Lot Oriel 260i v usporiadaní Czerny-Turner (obrázok 4.10 na strane 24), ktorý využíva najintenzívnejší prvý difrakčný rád, má vysoký dynamický rozsah, no šírka CCD čipu v kombinácii s hustotou vrypov použitých difrakčných mriežok (1200 mm^{-1} pre pozorovanie medi a 2400 mm^{-1} pre olovo) limitujú šírku pozorovaného spektra na približne 40, respektíve 20 nm.

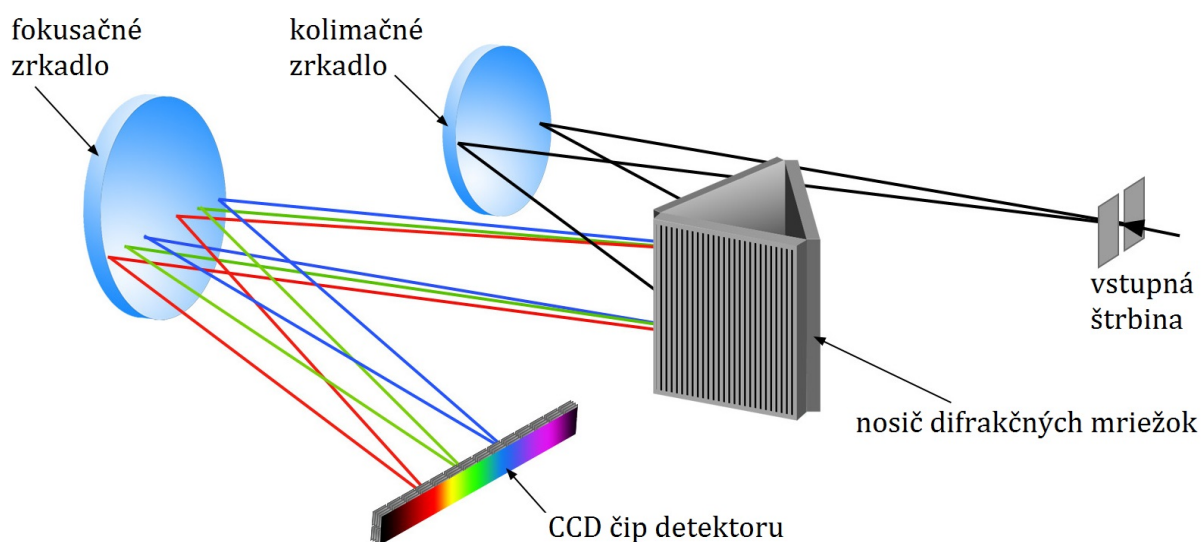
Kamera iCCD ANDOR iStar 734 zaznamenáva svetlo rozložené spektrometrom. Jedná sa o kameru využívajúcu CCD čip, ktorému predchádza integrovaný mikrokanaľový zosilňovač MCP. Ten sa skladá z fotokatódy generujúcej fotoelektróny z dopadajúcich fotónov vybudených z plazmy, ktoré sú elektrickým poľom urýchľované cez sklenené kanáliky MCP dosky. Steny kanálikov sú pokryté odporovým materiálom, z ktorého urýchlené fotoelektróny vyrážajú sekundárne elektróny a vďaka lavínovitému efektu dochádza k uvoľňovaniu ďalších a ďalších elektrónov. Na výstupe zosilňovača dopadajú fotoelektróny na luminiscenčnú prepážku, z ktorej sú elektrónmi vybudené opäť fotóny detekovateľné CCD čipom. Zosilňovač poskytuje až 1000-násobné zosilnenie signálu (veľkosť zosilnenia závisí od veľkosti urýchľovacieho napätia) a spĺňa tiež funkciu vysokorýchlostnej uzávierky v ráde nanosekúnd, čo vyhovuje podmienkam merania metódou LIBS. Kamera má vlastný pulzný generátor s možnosťou externého spúšťania. CCD čip je chladený na -10°C kvôli potlačeniu šumu.

Časové parametre snímania merania, ako je oneskorenie snímania svetla vzhľadom na výstrel lasera a dĺžka expozície svetla, sa nastavujú pomocou vnútorného pulzného generátora iCCD kamery a ovládajú sa počítačovým programom Solis. Tu sa dá taktiež zvoliť typ zberu signálu: snímame v reálnom čase, akumulácia signálu z niekoľkých výstrellov, kinetická séria (zaznamenáva viacero spektier zaradom aj s možnosťou akumulácie). Ďalej tu možno nastaviť zosilnenie signálu (gain), ktoré umožňuje MCP prvok iCCD kamery. Získané spektrá boli exportované vo formáte ASCII a následne boli spracované analytickým programom OriginPro.

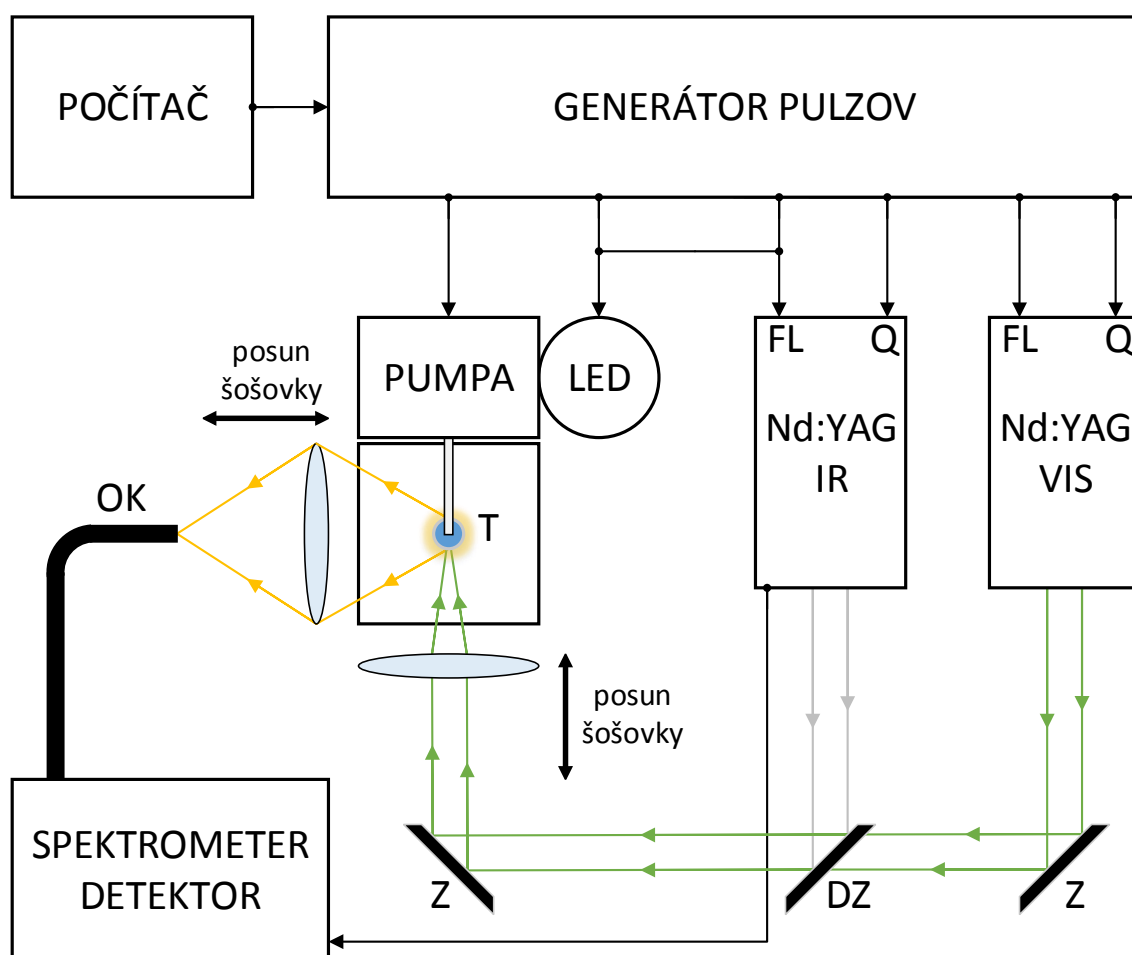
Jednotlivé súčasti sústavy (lasery, pumpa, kamera) sú prepojené štyrmi pulznými generátormi zabezpečujúcimi vzájomnú synchronizáciu, ktorá je pri meraní kľúčová. Zjednodušená schéma experimentálnej aparatury s vyznačenými prepojeniami (štyri generátory sú nahradené jedným) je na obrázku 4.11 na strane 25 spolu s vyznačenými optickými dráhami laserových lúčov a svetla plazmy. Dôležitosť a priebeh synchronizácie budú popísané v nasledujúcej kapitole.



Obr. 4.9: Vľavo: Konštrukcia trysky s ihlou a jazýčkom [46] tvarujúcej prúd spolu s fokusačnou šošovkou, chodom lúčov lasera a približným miestom vzniku plazmy z pohľadu zbernej optiky (pomer veľkostí trysky a šošovky nezodpovedá realite). Vpravo: fotografia trysky s výsledným tvarom prúdu (z iného uhla ako schéma vľavo).



Obr. 4.10: Schéma usporiadania spektrometra typu Czerny-Turner. [17]



Obr. 4.11: Schéma zapojenia jednotlivých elektronických súčastí experimentálnej sústavy. Vyznačené sú optické dráhy laserových lúčov a pozorovaného plazmového žiarenia. FL) flash-lampa, Q) Q-spínanie, Z) Zrkadlo, DZ) dichroické zrkadlo, T) tryska s prúdiacou kvapalinou, OK) optický kábel.

4.3. Metodika

4.3.1. Optimalizácia

Optimalizácia parametrov ovplyvňujúcich kvalitu spektier je podstatná najmä z hľadiska zaručenia spoľahlivej analýzy. Vysoká závislosť parametrov plazmy od podmienok experimentu však obmedzuje opakovateľnosť meraní a možnosť porovnania výsledkov rôznych experimentov.

Interakcia medzi laserom a hmotou, ablácia a parametre plazmy výrazne závisia od niekoľkých vlastností laserového žiarenia: vlnovej dĺžky λ , energie E a dĺžky pulzu τ . Taktiež matrica vzorky a okolitá atmosféra, jej druh a tlak, ovplyvňujú absorpciu laserového žiarenia, vývoj plazmy a emisiu svetla. Interakcia plazmy s okolitou atmosférou je komplexný proces dynamiky plynov zahŕňajúci viaceré fyzikálne deje, ako spomaľovanie ablatovaných častíc a dosiahnutie tepelnej rovnováhy s okolitým prostredím, prenikanie častíc plynu do plazmy, žiarivú rekombináciu, vznik rázových vln a zhukovanie častíc [47].

Ďalšími faktormi ovplyvňujúcimi kvalitu získaného spektra sú oneskorenie snímania emitovaného svetla plazmy, doba snímania svetla (expozícia) a pri použití dvojpulznej techniky tiež načasovanie oboch pulzov. Na dosiahnutie najmenších možných detekčných limitov je potrebné zvoliť vhodné hodnoty týchto parametrov.

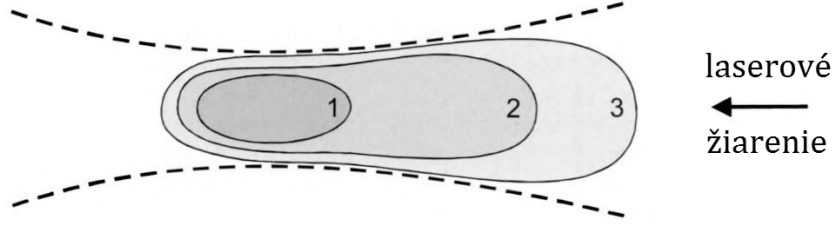
Nemenej dôležité je tiež geometrické usporiadanie sústavy, najmä vzdialenosť fokusačnej šošovky od vzorky. Podľa Yaroshchyka *et al.* [28] je optimálna vzdialenosť šošovky od prúdu analyzovanej kvapaliny (teda poloha ohniskovej roviny) funkciou energie laserového pulzu a so zvyšujúcou sa energiou lasera sa posúva najintenzívnejšie emitujúca časť plazmy v smere optickej osi od šošovky. Graf na obrázku 4.14 na strane 28 znázorňuje závislosť intenzít spektrálnej čiary Ca II s vlnovou dĺžkou 393,367 nm od polohy ohniskovej roviny voči povrchu prúdu bližšieho k šošovke. Intenzity boli získané pri meraniach s použitím troch rôznych energií laserového pulzu: 25, 50 a 100 mJ.

Tento jav vysvetľujú na základe modelu pohyblivého optického prierazu (moving breakdown model), ktorý popisuje vznik a šírenie plazmy. Model bol navrhnutý Raizerom v roku 1966 a v roku 1988 ho upravil Doccio. Keďže optický prieraz je komplexný proces multifotónovej absorpcie, sú nutné nasledovné zjednodušujúce predpoklady:

- Optický prieraz nastáva nezávisle v každom mieste, kde intenzita žiarenia lasera presiahne prahovú hodnotu prierazu.
- Optický prieraz nastáva okamžite.
- Prahová hodnota prierazu nezávisí od priemeru laserového lúča.
- Prahová hodnota prierazu je konštantná v čase, optický prieraz v istom mieste vzorky teda nie je ovplyvnený plazmou už sformovanou v inom mieste.

Vzhľadom na to, že intenzita žiarenia lasera je najvyššia v ohnisku, tvorba plazmy začína práve tu. Vďaka silnej absorpcii plazmy sa predpokladá, že tieniaci efekt umožní vznik ďalších optických prierazov len v priestore pred ohniskovou rovinou, viď obrázok 4.12 na strane 27.

Yaroshchyk *et al.* zistili, že pri vyšších energiách laserového pulzu defokusovaný laserový zväzok dokáže ablatovať väčší objem kvapaliny, ak jeho intenzita stále presahuje



Obr. 4.12: Tvar oblasti, v ktorej vzniká optický prieraz a tvorí sa plazma podľa modelu pohyblivého optického prierazu (moving breakdown model). 1) Laserové žiarenie práve presiahlo prahovú hodnotu prierazu. 2) S vyššou energiou žiarenia sa oblasť prierazu posúva proti smeru prichádzajúceho laserového lúča. 3) Maximálne rozpätie plazmy pri maximálnom výkone lasera. [48]

prahovú hodnotu prierazu. Preto je aj intenzita emisie plazmy pri väčších energiách pulzov vyššia.

Laserový zväzok má gaussovský profil ako v smere optickej osi, tak aj v smere kolmom na os. Polomer stopy lasera w_z vo vzdialenosti z od ohniskovej roviny je daný polomerom stopy w_0 v ohniskovej rovine a Rayleighovou vzdialenosťou z_0 :

$$w_z^2 = w_0^2 \left(1 + \frac{z^2}{z_0^2} \right), \quad (4.1)$$

$$z_0 = \frac{n\pi w_0^2}{\lambda}, \quad (4.2)$$

kde n je index lomu prostredia (vzorky) a λ je vlnová dĺžka žiarenia lasera. Tieto parametre sú schématicky znázornené na obrázku 4.13 na strane 28.

Maximálny efektívny polomer r_{ef} zväzku pre danú vzdialenosť z , pre ktorý intenzita klesne na definovanú prahovú hodnotu I_{th} nutnú na vybudenie prierazu, je určený vzťahom:

$$r_{ef}(z) = \sqrt{-w_z^2 \ln \frac{I_{th}}{I_z}}, \quad (4.3)$$

kde I_z je intenzita žiarenia laserového pulzu vo vzdialenosti z . Pre nanosekundové laserové pulzy, pri ktorých je trvanie pulzu oveľa dlhšie ako ich šírenie vzorkou, vyjadruje lokálnu intenzitu vzťah:

$$I(z) \approx \frac{P_{max}}{\pi w_z^2}, \quad (4.4)$$

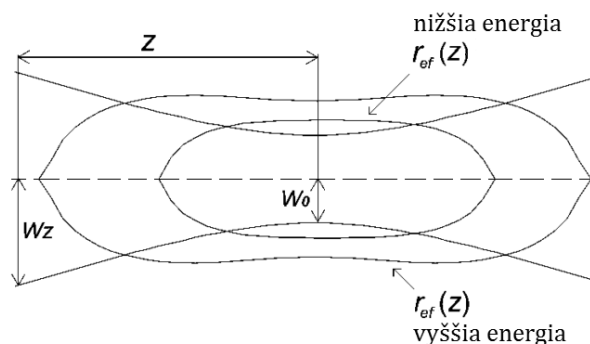
kde P_{max} je maximálny výkon lasera.

Čím vyššiu má laserový pulz energiu, tým väčší je efektívny polomer. Centrálna časť laserového zväzku s polomerom r_{ef} spôsobuje prieraz a určuje oblasť, v ktorej sa začne tvoriť plazma. Plocha vzorky prispievajúca k tvorbe plazmy v danej vzdialenosti je $\pi r_{ef}^2(z)$ a celkový objem vzorky ablatovaný žiarením s intenzitou $I \geq I_{th}$ je sumou objemových elementov:

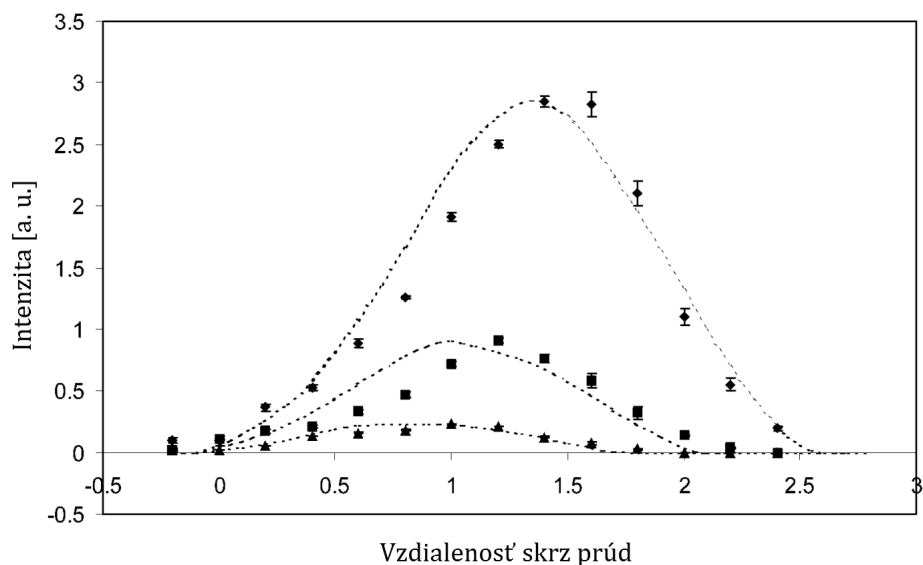
$$V(I, z) \approx \sum_z \pi r_{ef}^2(z) \Delta z. \quad (4.5)$$

Sumácia začína v ohniskovej rovine a pokračuje smerom k fokusačnej šošovke, až kým nie je polomer r_{ef} nulový.

Pre dané polohy fokusačnej šošovky Yaroshchik *et al.* teoreticky určili množstvo materiálu, z ktorého sa plazma tvorí. Tieto hodnoty normované k príslušným intenzitám Ca II čiary sú znázornené prerušovanou čiarou v grafe na obrázku 4.14 na strane 28.



Obr. 4.13: Schéma profilu laserového zväzku v okolí ohniskovej roviny s vyznačeným polomerom stopy w_0 v ohniskovej rovine a polomerom w_z vo vzdialenosti z . Pri ožiarení laserovými pulzmi s rôznymi energiami presahujúcimi prahovú hodnotu optického prierazu sa tvorí plazma v rôzne veľkých objemoch vzorky. [28]



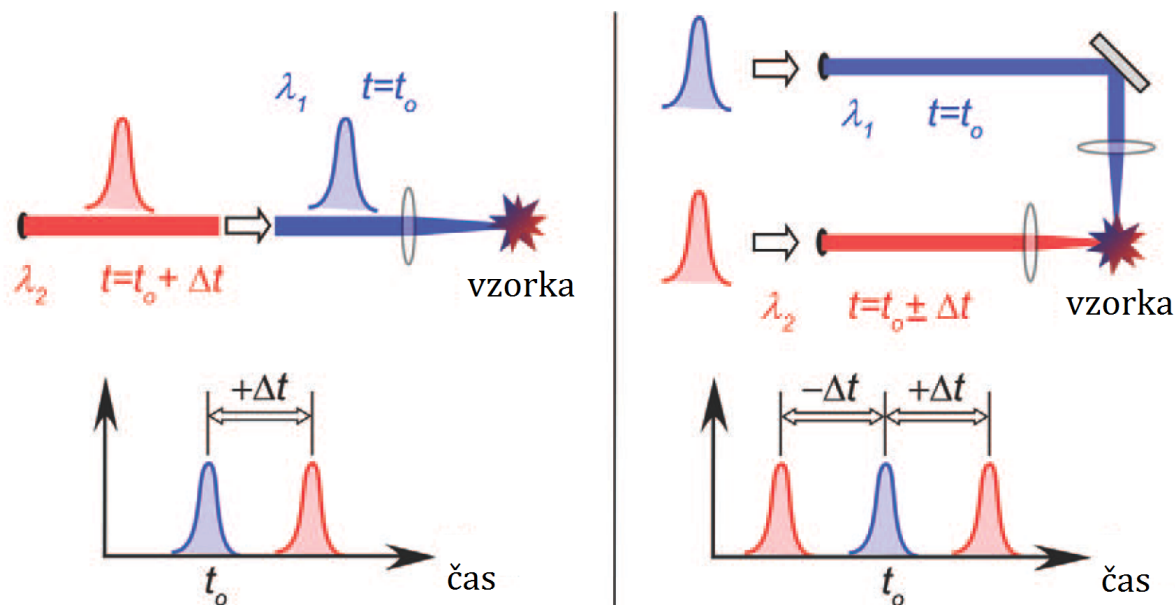
Obr. 4.14: Závislosť intenzít spektrálnej čiary Ca II s vlnovou dĺžkou 393,367 nm od vzdialenosti ohniskovej roviny voči povrchu prúdu, ktorý je bližšie k šošovke, pri použití troch energií laserového pulzu: 25 mJ (trojuholníky), 50 mJ (štvorce) a 100 mJ (kosoštvorce). Prerušované krivky sú teoreticky vypočítané hodnoty na základe modelu pohyblivého optického prierazu. [28]

V rámci diplomovej práce bola hľadaná optimálna kombinácia energie laserového pulzu spolu s polohou fokusačnej šošovky a relatívny fázový posun pulzu prúdu voči pulzu lasera, ktorý tiež ovplyvňoval množstvo ablatovaného roztoku. Ďalej boli nájdené ideálne časové parametre snímania signálu: oneskorenie a expozícia. V prípade použitia druhého lasera bolo nutné optimalizovať hlavne časový rozstup pulzov a s tým súvisiace oneskorenie snímania signálu kamerou.

4.3.2. Technika dvojitého pulzu

Detekčné limity metódy LIBS sa zväčša pohybujú okolo desiatok až stoviek ppm [49]. Na zvýšenie citlivosti však existuje niekoľko spôsobov, ako je napríklad zosilnenie signálu pomocou nanočastíc na povrchu vzorky (Nanoparticle-Enhanced LIBS) [50], rezonančne zosilnený LIBS (Resonance-Enhanced LIBS) [51] alebo LIBS v kombinácii so spektrometriou laserom indukovanej fluorescence (LIFS) [52].

Najčastejšou technikou je však využitie dvoch pulzov laserov (Double Pulse LIBS) za sebou s oneskorením v rozmedzí desiatok až stoviek nanosekúnd. Používajú sa hlavne dve geometrické usporiadania, ortogonálne a kolineárne, zobrazené sú na obrázku 4.15 na strane 29.



Obr. 4.15: Vľavo: kolineárne usporiadanie, vpravo: ortogonálne usporiadanie. V kolineárnom usporiadaní je druhý pulz s vlnovou dĺžkou λ_2 oneskorený za prvým pulzom s λ_1 o Δt . Pri druhom usporiadaní môže pulz s λ_2 predchádzať pulz s λ_1 alebo môže nasledovať až po ňom. [53]

Pri kolineárnom usporiadaní dopadajú oba laserové lúče na vzorku pod rovnakým uhlom. Prvý laser v takejto zostave ablatuje materiál a vytvára plazmu, kým druhý laser dodáva energiu do už vzniknutej plazmy a ďalej excituje atómy a ióny v nej. Môže tiež ďalej ablatovať povrch vzorky. Takáto plazma emituje intenzívnejšie svetlo, preto sa dajú dvojpulznou metódou detekovať aj prvky s menšou koncentráciou.

V ortogonálnom usporiadaní dopadá jeden laserový lúč kolmo na povrch vzorky, druhý dopadá rovnobežne s povrchom. Ak je prvý laserový lúč kolmý na vzorku, dochádza k predablatovaniu, ako v prípade kolineárneho usporiadania. Druhou možnosťou je, že prvý laserový pulz predhreje okolie a zníži tlak v mieste, kde dopadá druhý laserový lúč. Ten ľahšie ablatuje materiál vzorky a plazma tak bude väčšia, s vyššou teplotou a dlhšou dobou života.

Práve táto technika bola za účelom zníženia detekčných limitov v rámci diplomovej práce testovaná a porovnaná s klasickou jednopulznou technikou.

4.3.3. Analýza spektra

Základom metódy LIBS je prvková analýza na základe detekcie emisných spektrálnych čiar, ktoré sú charakteristické pre každý prvok. Vlnové dĺžky spektrálnych čiar, ich relatívne intenzity a iné informácie možno získať z databáz, príkladom je online databáza Národného inštitútu pre štandardy a technológie Spojených štátov amerických (NIST) [54] alebo databáza spektrálnych čiar vytvorených priamo metódou LIBS [55].

Okrem kvalitatívnej analýzy určujúcej prítomnosť skúmaného prvku vo vzorke poskytuje LIBS tiež kvantitatívnu analýzu, ktorou možno zistiť aj koncentráciu daného prvku. Vzhľadom na to, že metóda LIBS je relatívna meracia technika, pre kvantitatívnu analýzu sú potrebné kalibračné krivky pozorovaných signálov sledovaných prvkov. Kalibračná krivka je závislosť intenzity konkrétnej spektrálnej čiary od koncentrácie prvku vo vzorke. Vytvorí sa na základe meraní referenčných kalibračných štandardov so známou koncentráciou prvku a rovnakou maticou ako má skúmaná vzorka. Získané hodnoty intenzít sa preložia vhodne zvolenou krivkou. Pri nízkych koncentráciách sa spravidla jedná o lineárnu závislosť.

Pri meraní kalibračných štandardov by mali ostať zachované rovnaké podmienky ako pri meraní skúmanej vzorky, aby sa minimalizoval náhodný vplyv faktorov okolia. Tento vplyv možno ešte ďalej znížiť vnútornou štandardizáciou, čo znamená, že absolútna hodnota intenzity danej spektrálnej čiary je vzťahovaná k hodnote inej čiary prvku vzorky so známou koncentráciou.

Pomocou kalibračnej krivky sa dá určiť detekčný limit (LOD - limit of detection), ktorý je definovaný ako najmenšia koncentrácia c_L prvku (resp. množstvo), ktorého intenzitu signálu možno ešte detekovať s rozumnou presnosťou [56]. Podľa Voigtmana [57] je LOD určený vzťahom:

$$LOD \equiv c_L = \frac{k s_B}{b}, \quad (4.6)$$

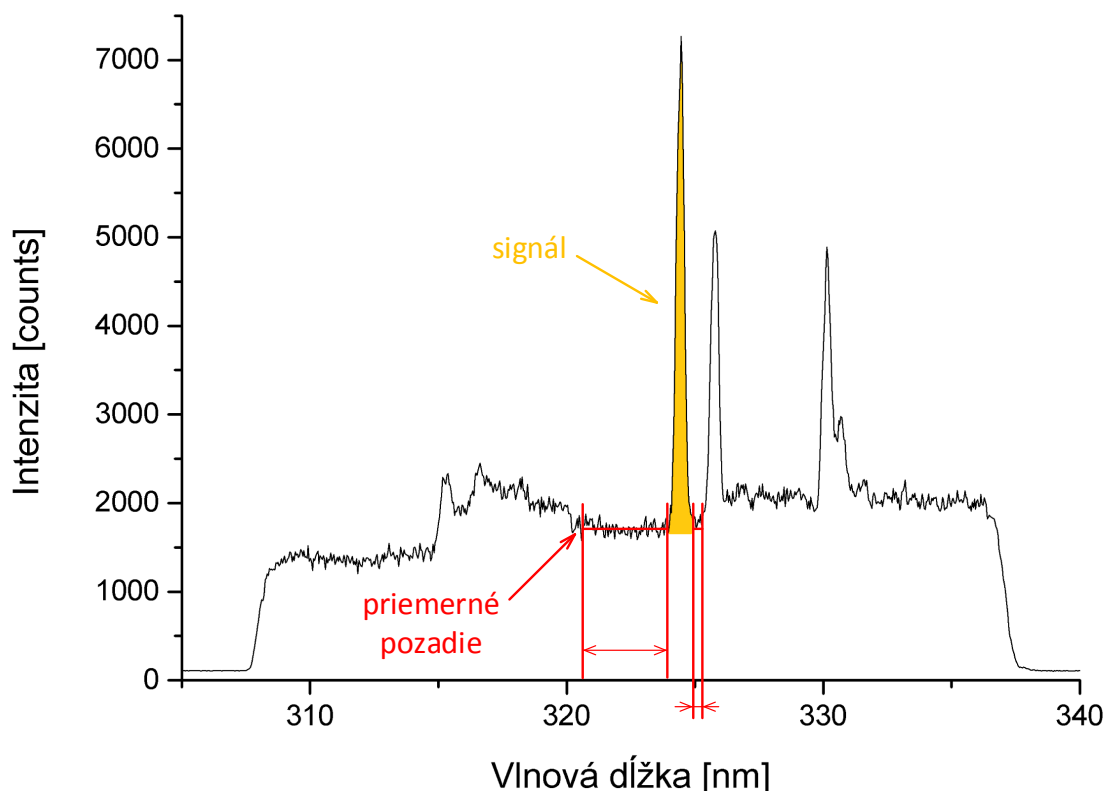
kde k je faktor požadovanej presnosti, zvyčajne sa volí $k = 3$ a vyjadruje pomer signálu k šumu. s_B je smerodajná odchýlka pozadia (šum) a b je smernica lineárnej časti príslušnej kalibračnej krivky.

Všeobecná mienka, že LIBS nie je tak citlivou ako iné analytické metódy, je mierne mylná. Relatívny detekčný limit v ráde 1 ppm^1 vyjadrujúci koncentráciu skúmaného prvku vo vzorke nie je v súčasnosti veľmi ohromujúcou hodnotou v porovnaní napríklad s limitom detekcie metódy ICP-MS, ktorá môže dosahovať ppb až ppt². Treba však zobrať do úvahy, že LIBS analyzuje nepatrné množstvo materiálu obsiahnutého vo vybudenej mikroplazme. Objem analyzovanej ablatovanej vody na jeden pulz laseru býva najviac 10^{-5} g [58], čo v prípade relatívneho detekčného limitu v ráde ppm zodpovedá absolútnemu detekčnému limitu (hmotnosť detekovaného prvku vo vzorke) v ráde 10^{-11} g . Pre metódu ICP-MS sa uvádza minimálne množstvo kvapalnej vzorky v ráde gramov [59], relatívny detekčný limit rádovo ppb až ppt korešponduje s absolútnym detekčným limitom v ráde $(10^{-9} - 10^{-12}) \text{ g}$. Takže absolútne detekčné limity metódy LIBS sú porovnateľné s limitmi detekcie metódy ICP-MS.

¹Jednotka ppm (parts per million, 10^{-6}) vyjadruje počet častíc na 1 milión ostatných častíc.

²Počet častíc na 1 miliardu (parts per billion, 10^{-9}) a na 1 bilión (parts per trillion, 10^{-12}) častíc.

V tejto diplomovej práci boli pri optimalizácii všetkých parametrov a meraní kalibračných kriviek najprv sčítané intenzity spektrálnej čiary z celej jej plochy (numerická integrácia plochy čiary), následne odčítaná priemerná hodnota pozadia okolia čiary v danom rozsahu čiary. Výsledok bol spriemerovaný pre všetkých 100 (pri optimalizácii), respektíve 300 (pri meraní kalibračných kriviek) meraní v sérii. Tak bol získaný priemerný signál spektrálnej čiary so smerodajnou odchýlkou a relatívnou smerodajnou odchýlkou signálu. Šum bol vypočítaný ako smerodajná odchýlka pozadia zo všetkých spektier danej série meraní. Obrázok 4.16 na strane 31 ilustruje spektrum so spektrálnou čiarou a pozadím. Vyznačená je hodnota priemerného pozadia a signál spektrálnej čiary.



Obr. 4.16: Spektrum so spektrálnou čiarou a pozadím, s vyznačenou hodnotou priemerného pozadia a signálom spektrálnej čiary

4.4. Výsledky optimalizácie

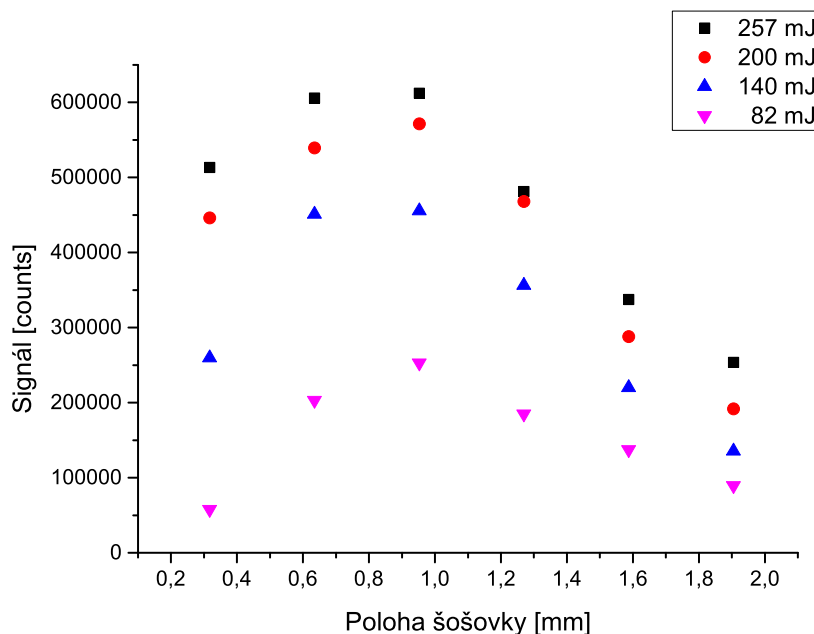
Na základe modelu pohyblivého optického prierezu popísaného v časti 4.3.1 začínajúcej na strane 26 má byť poloha fokusačnej šošovky funkciou energie laserového pulzu, čo je spôsobené rozdielnym efektívnym objemom vzorky, ktorá je pri zásahu laserovým žiarením ablatovaná a prispieva k tvorbe plazmy. Množstvo prúdiacej kvapaliny závisí od fázy pulzu prúdu v okamihu, kedy je skúmaná kvapalina zasiahnutá laserovým pulzom, teda na relatívnom fázovom posune pulzu prúdu voči pulzu lasera.

Preto boli pre päť relatívnych fázových posunov pulzu prúdu voči pulzu lasera zmerané závislosti veľkosti signálu spektrálnej čiary od polohy fokusačnej šošovky s ohniskovou vzdialenosťou 30 mm pri použití štyroch rôznych energií laserového pulzu. Poloha šošovky bola odčítaná zo skrutky posuvného držiaka a vyjadruje vzdialenosť šošovky od steny akvária, ku ktorej bola šošovka namontovaná. Grafy na obrázkoch 4.17 až 4.21 na stranách 32 až 34 ukazujú namerané závislosti.

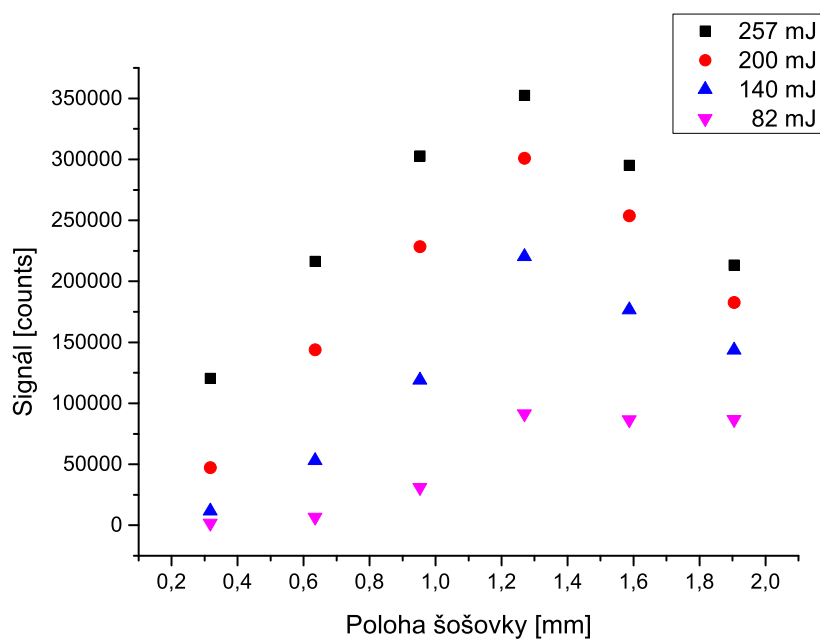
Pri optimalizácii nastavenia pumpy, vzájomnej vzdialenosti fokusačnej šošovky a trysky a pri hľadaní vhodnej energie lasera boli zvolené hodnoty ostatných parametrov za fixné, uvedené sú v tabuľke 4.1 na strane 32. Spektrá sa zaznamenávali v kinetických sériách, 100 spektier v každej sérii bez akumulácie.

Tabuľka 4.1: Parametre pre optimalizáciu pumpy, polohy šošovky a energie lasera.

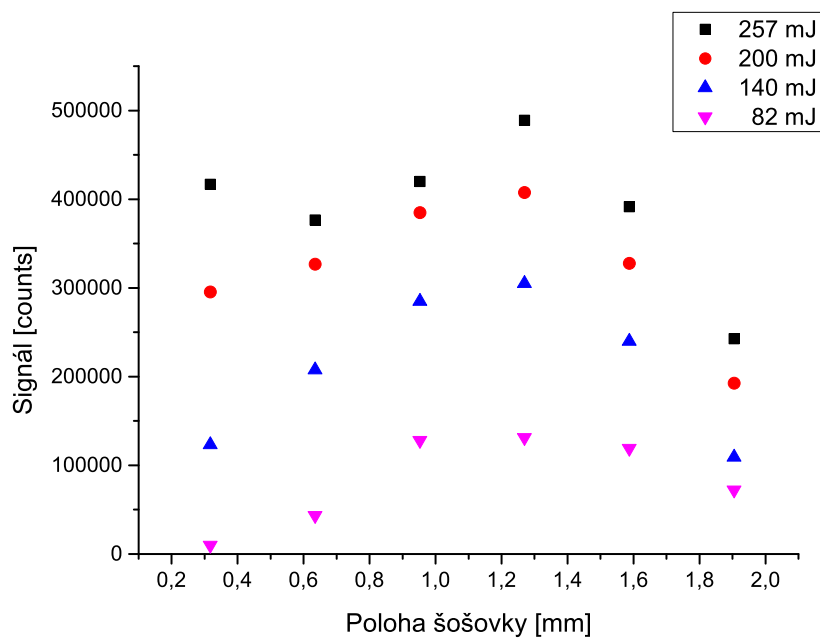
Oneskorenie snímania	3 μ s
Expozičná doba	100 μ s
Gain (zosilnenie signálu)	0
Počet spektier v sérii	100



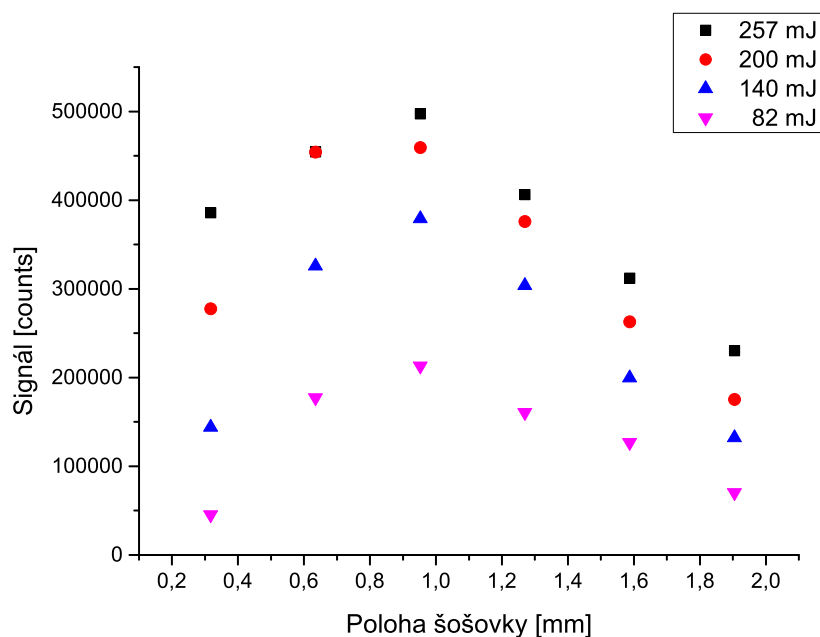
Obr. 4.17: Závislosti signálu spektrálnej čiary od polohy fokusačnej šošovky pri použití štyroch rôznych energií laserového pulzu pre relatívny fázový posun pulzu prúdu voči pulzu lasera s hodnotou 18° .



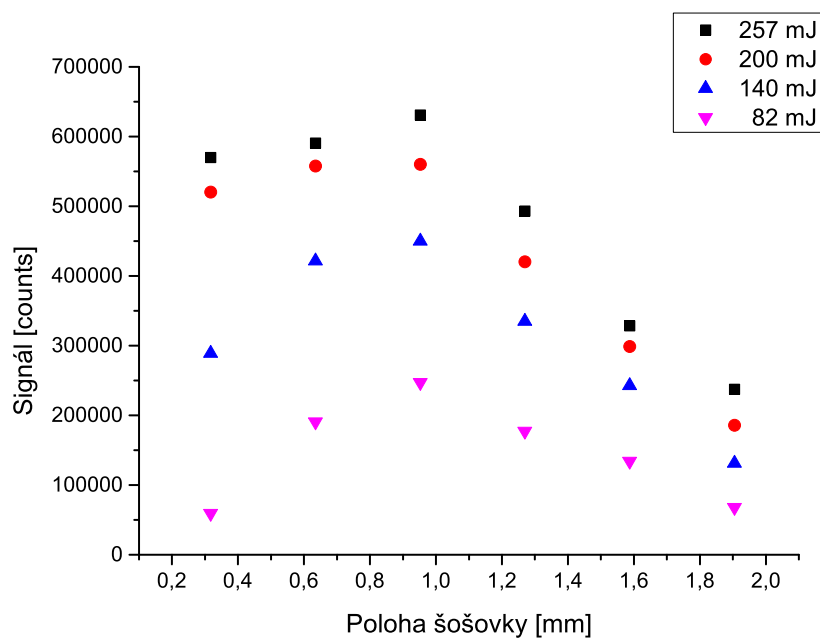
Obr. 4.18: Závislosti signálu spektrálnej čiary od polohy fokusačnej šošovky pri použití štyroch rôznych energií laserového pulzu pre relatívny fázový posun pulzu prúdu voči pulzu lasera s hodnotou 27° .



Obr. 4.19: Závislosti signálu spektrálnej čiary od polohy fokusačnej šošovky pri použití štyroch rôznych energií laserového pulzu pre relatívny fázový posun pulzu prúdu voči pulzu lasera s hodnotou 36° .



Obr. 4.20: Závislosti signálu spektrálnej čiary od polohy fokusačnej šošovky pri použití štyroch rôznych energií laserového pulzu pre relatívny fázový posun pulzu prúdu voči pulzu lasera s hodnotou 45° .



Obr. 4.21: Závislosti signálu spektrálnej čiary od polohy fokusačnej šošovky pri použití štyroch rôznych energií laserového pulzu pre relatívny fázový posun pulzu prúdu voči pulzu lasera s hodnotou 54° .

Podľa experimentov Yaroshchyka *et al.* [28] sa maximum závislosti intenzity signálu spektrálnej čiary od polohy fokusačnej šošovky posúva v smere optickej osi pri zvyšujúcej sa energii použitého laserového žiarenia (viď obrázok 4.14 na strane 28). Dáta z grafov na obrázkoch 4.17 až 4.21 túto závislosť však nedokazujú.

Maximum signálu bolo pre všetky hodnoty energie lasera dosiahnutý pri rovnakej polohe fokusačnej šošovky pre daný relatívny fázový posun pulzu prúdu voči pulzu lasera. Energia lasera sa zdá byť od polohy šošovky aj relatívneho fázového posunu pulzu prúdu nezávislým parametrom, signál bol vždy najvyšší pri najvyšších energiách. Časť 4.4.1 popisuje optimalizáciu energie laserového pulzu na základe najvyššieho pomeru signálu k šumu a tiež relatívnej smerodajnej odchýlky signálu za účelom získania čo najspoľahlivejších výsledkov.

Najvyšší signál bol ale pri rôznych relatívnych fázových posunoch pulzu prúdu získaný pri rôznych polohách šošovky. Preto bolo pre viacero polôh šošovky skúmaných viacero relatívnych fázových posunov pulzu prúdu a výsledky tejto optimalizácie sú uvedené v časti 4.4.2 na strane 35. Pri týchto meraniach aj pri optimalizácii energie lasera bola šošovka s ohniskovou vzdialenosťou 30 mm vymenená za 50 mm šošovku. Šošovka s dlhšou ohniskovou vzdialenosťou mohla byť umiestnená ďalej od ablatujúceho sa prúdu kvapaliny, a preto sa nešpinila v takej miere ako predchádzajúca šošovka.

4.4.1. Energia lasera

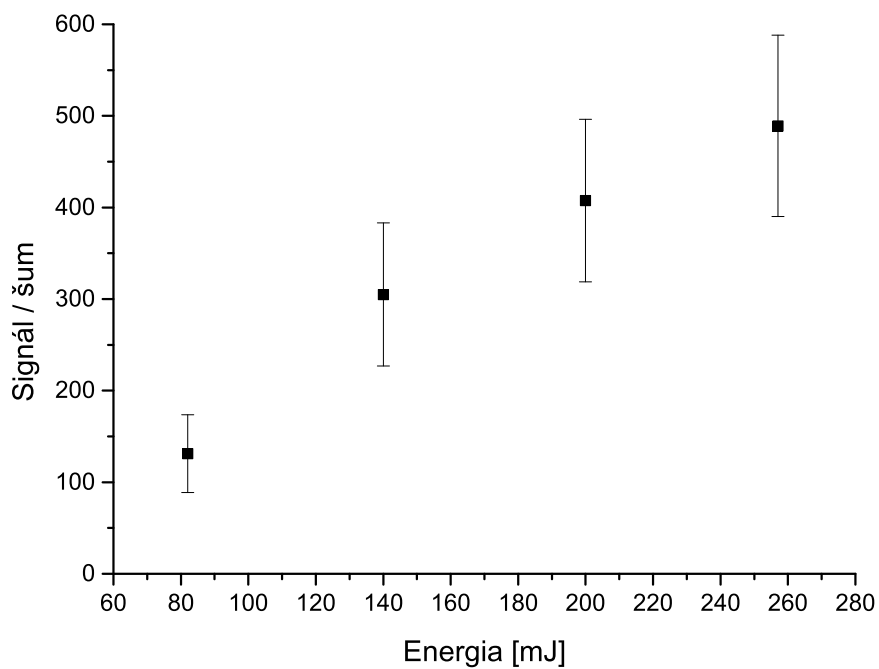
Dôležitým krokom bolo nájsť vhodnú energiu lasera, aby pomer signálu k šumu bol čo najvyšší a jeho relatívna odchýlka čo najmenšia. Testované boli štyri energie, grafy závislosti intenzity spektrálnej čiary Cu I 324,754 nm a relatívnej odchýlky intenzity signálu od energie lasera sú na obrázkoch 4.22 a 4.23 na strane 36. Najnižšia použitá energia bola 82 mJ, nižšie energie už nestačili na abláciu roztoku. Najvyššia energia 257 mJ poskytla najvyšší signál s najnižšou relatívnou odchýlkou, ktorá bola približne 20 %.

4.4.2. Relatívny fázový posun pulzu prúdu voči pulzu lasera

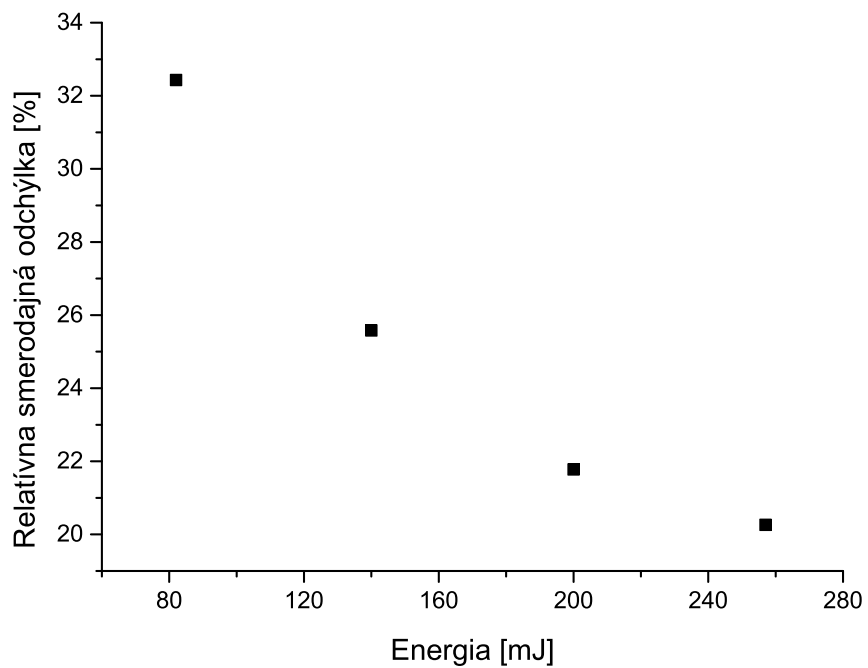
Ako naznačujú grafy na obrázkoch 4.17 až 4.21 na stranách 32 až 34, relatívny fázový posun pulzu prúdu voči pulzu lasera súvisí s polohou fokusačnej šošovky. Preto bolo skúmaných desať rôznych relatívnych fázových posunov pulzu prúdu voči pulzu lasera pokrývajúcich celý jeden cyklus pulzu prúdu (teda polohy rysky rotora od 0 do $\pi/2$ po 9°) pre šesť polôh fokusačnej šošovky voči prúdu. Použitá bola šošovka s ohniskovou vzdialenosťou 50 mm, energia lasera 257 mJ a ostatné použité parametre boli rovnaké ako pri predchádzajúcich meraniach, ich hodnoty sú uvedené v tabuľke 4.1 na strane 32.

Pre všetky polohy šošovky bol zistený rovnaký optimálny relatívny fázový posun pulzu prúdu voči pulzu lasera -9° , preto sú na obrázkoch 4.24 a 4.25 na strane 37 znázornené grafy závislosti signálu k šumu a relatívnej smerodajnej odchýlky signálu od relatívneho fázového posunu pulzu prúdu voči pulzu lasera len pre jednu polohu šošovky, a tou je 51,6 mm.

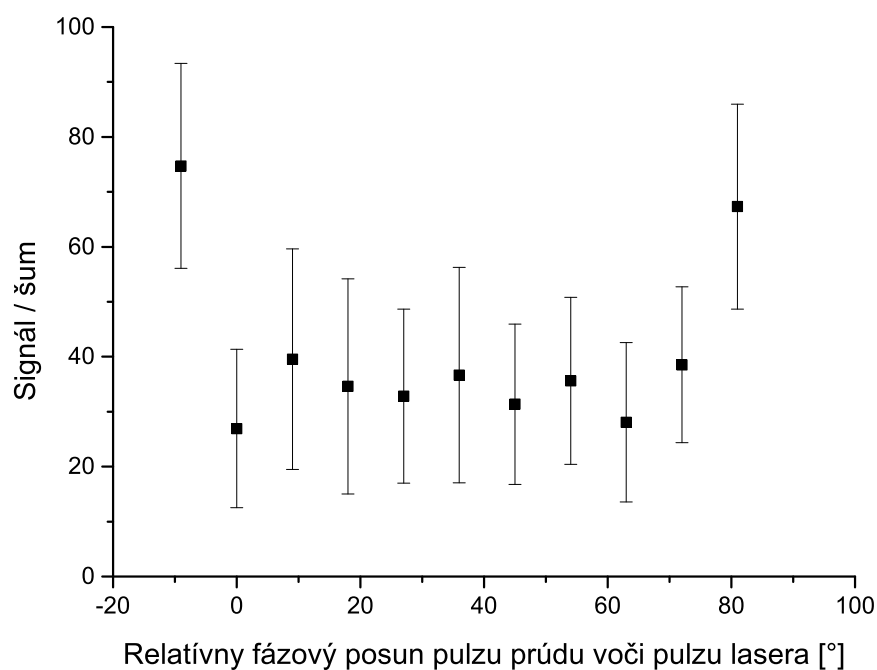
Pomer signálu k šumu bol pre relatívny fázový posun -9° najväčší, okolo 70. Najnižšia relatívna smerodajná odchýlka signálu dosahovala hodnoty okolo 25 %.



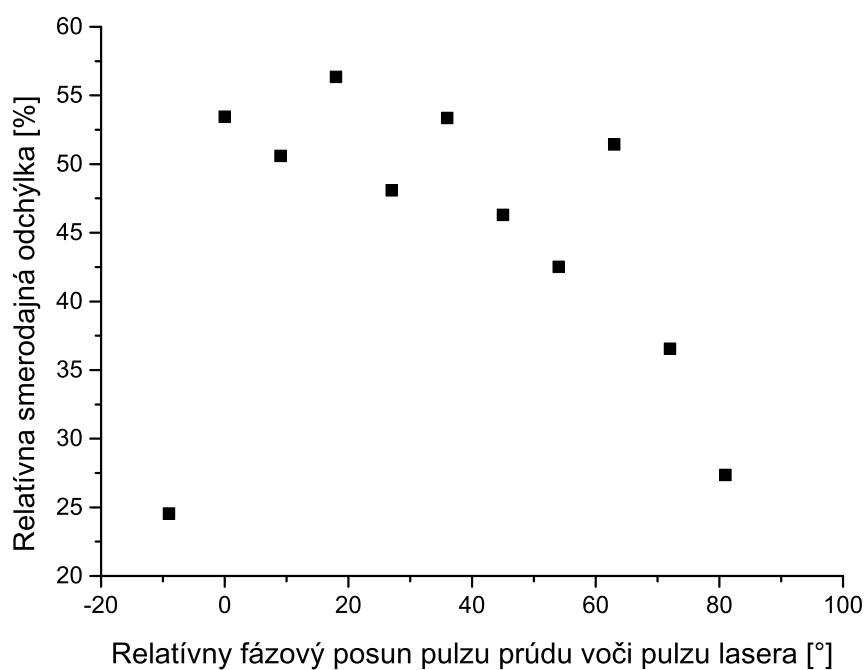
Obr. 4.22: Závislosť intenzity signálu spektrálnej čiary od použitej energie lasera.



Obr. 4.23: Závislosť relatívnej odchýlky signálu spektrálnej čiary od energie lasera.



Obr. 4.24: Závislosť pomeru signálu k šumu od relatívneho fázového posunu pulzu prúdu voči pulzu lasera pre jeden celý cyklus pulzu prúdu.



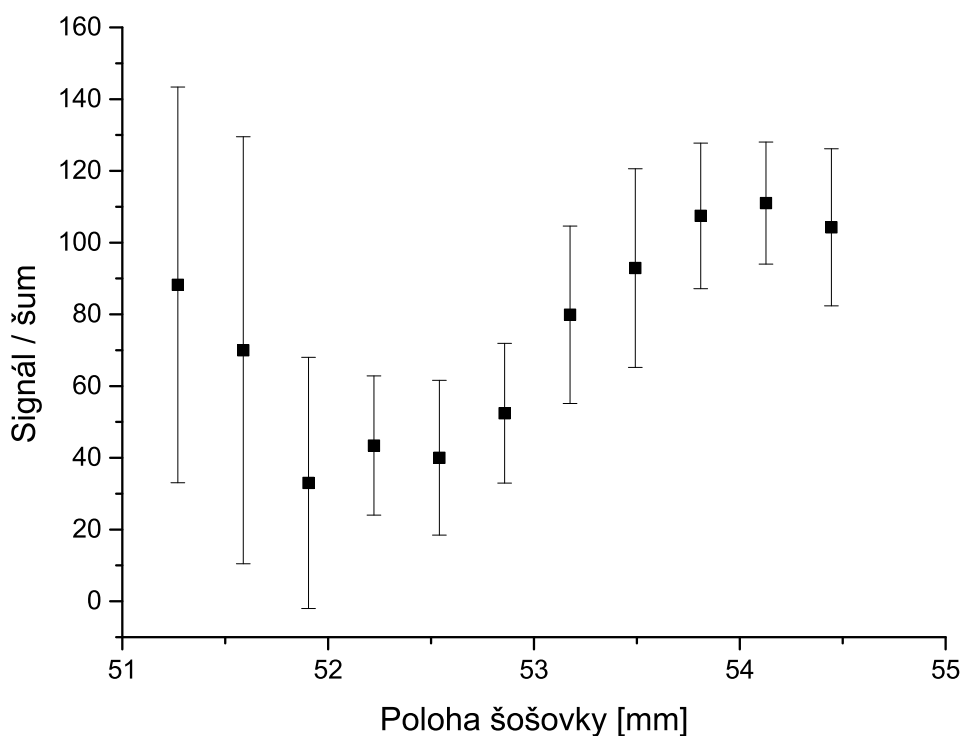
Obr. 4.25: Závislosť relatívnej smerodajnej odchýlky signálu od relatívneho fázového posunu pulzu prúdu voči pulzu lasera pre jeden celý cyklus pulzu prúdu.

4.4.3. Poloha šošovky

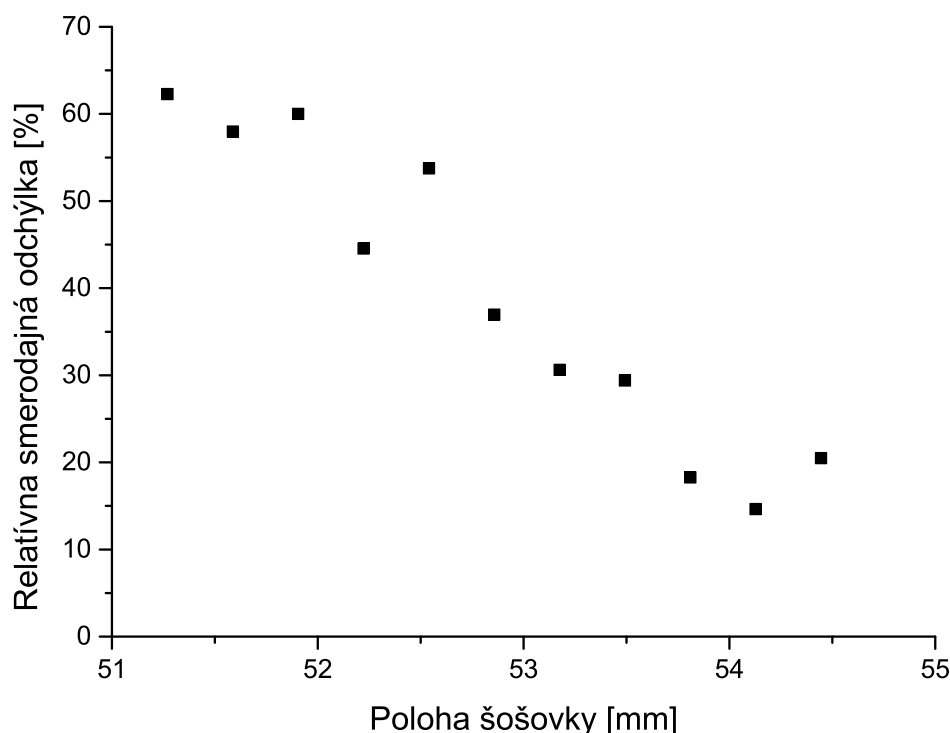
Spolu s relatívnym fázovým posunom pulzu pumpy voči pulzu laseru, a teda tvarom prúdu, súvisí aj poloha fokusačnej šošovky voči prúdu. Tryska bola umiestnená v akváriu pevne, šošovka bola namontovaná v posuvnom tubuse a dalo sa ňou hýbať v smere optickej osi, dnu a von z akvária. Poloha sa odčítala na skrutke posuvného držiaka v palcoch, ktoré boli potom prepočítané na milimetre. Táto hodnota znamená vzdialenosť šošovky od steny akvária, na ktorú bola šošovka upevnená a zvyšuje sa v smere od ablatovaného prúdu.

Testovaných bolo jedenásť vzdialeností šošovky od steny akvária. V polohách bližších ako najbližšia skúmaná poloha 51,27 mm bol laserový lúč fokusovaný až za prúd, plazma vznikala v rôznych miestach v priestore a nedala sa preto snímať zbernou optikou. V polohách vzdialenejších ako najväčšia skúmaná vzdialenosť šošovky 54,45 mm sa ablatoval vzduch a výpary kvapaliny ešte pred prúdom. Grafy na obrázkoch 4.27 a 4.26 na strane 39 a 38 ukazujú závislosť relatívnej smerodajnej odchýlky signálu a pomer signálu k šumu od polohy šošovky.

Pomer signálu k šumu bol pre vzdialenosť šošovky 54,13 mm od steny akvária najvyšší a s najnižšou odchýlkou. Najstabilnejší signál bol získaný tiež v tejto polohe šošovky, relatívna smerodajná odchýlka bola menej ako 15 %.



Obr. 4.26: Závislosť pomeru signálu k šumu od vzdialenosti fokusačnej šošovky.

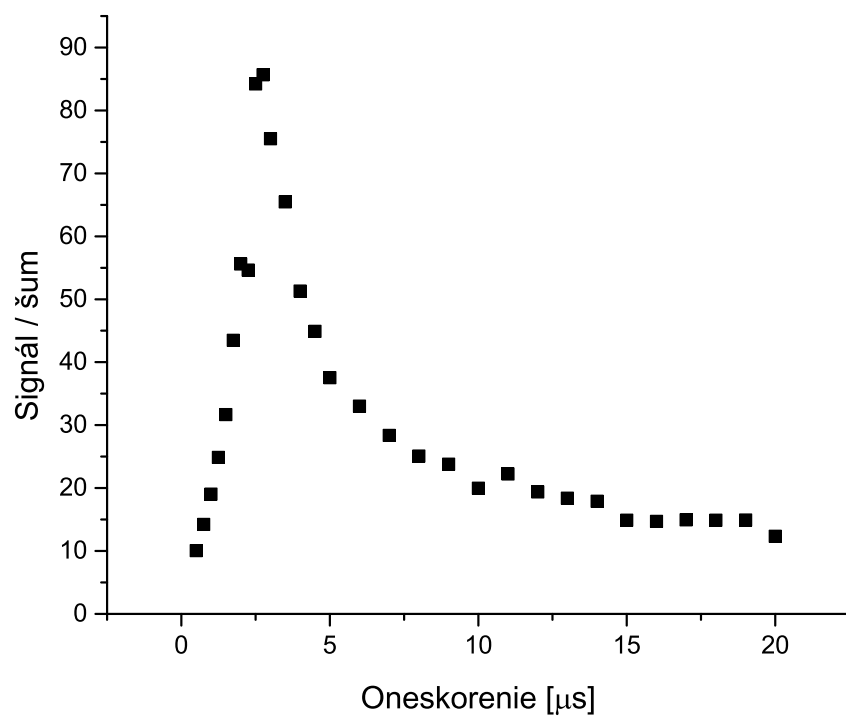


Obr. 4.27: Závislosť relatívnej smerodajnej odchýlky signálu od vzdialenosti fokusačnej šošovky.

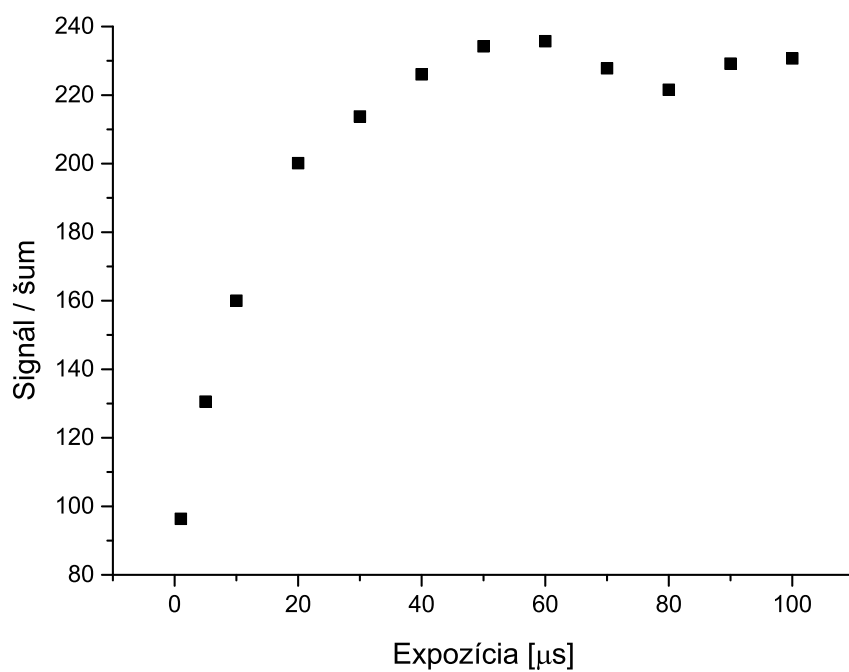
4.4.4. Časové parametre

Načasovanie snímania žiarenia plazmy je na získanie kvalitného signálu taktiež veľmi dôležité. Aby sa detektorom nezbieral signál pozadia, ktoré môže byť také vysoké, že prekryje skúmané atómové čiary, je nutné nájsť správny čas, kedy začať signál snímať. Vhodným indikátorom je pomer signálu k šumu. Z grafu na obrázku 4.28 na strane 40 vidno, že pomer signálu k šumu je najvyšší v čase 2,75 μs a s narastajúcim časom prudko klesá.

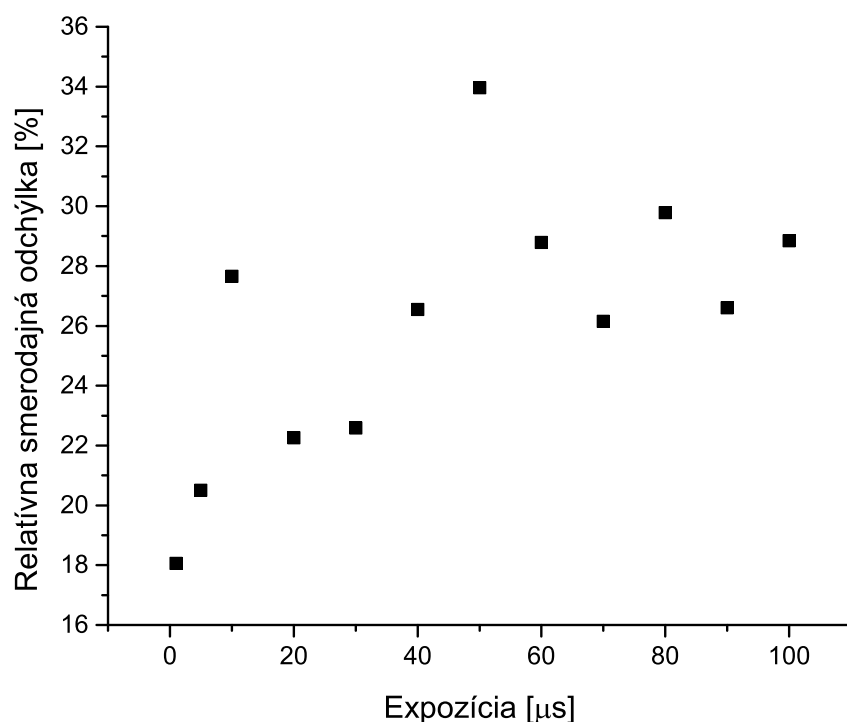
Ďalším dôležitým parametrom je dĺžka expozície. Musí byť dostatočne dlhá na to, aby sa zaznamenalo čo najviac žiarenia príslušných spektrálnych čiar. Expozícia však nemôže byť príliš dlhá, lebo po vyhasnutí plazmy sa výrazne znižuje pomer signálu k šumu. Graf závislosti pomeru signálu k šumu od expozície je na obrázku 4.29 na strane 40. Z tohto grafu sa však javia ako vhodné dva časy, 50 alebo 60 μs . Graf relatívnej smerodajnej odchýlky signálu na obrázku 4.30 na strane 41 ukazuje, že v čase 60 μs je relatívna smerodajná odchýlka o 5 % menšia ako v čase 50 μs , preto bol zvolený za optimálnu hodnotu expozície čas 60 μs .



Obr. 4.28: Závislosť pomeru signálu k šumu od oneskorenia snímania voči výstrelu lasera.



Obr. 4.29: Závislosť pomeru signálu k šumu od expozície.

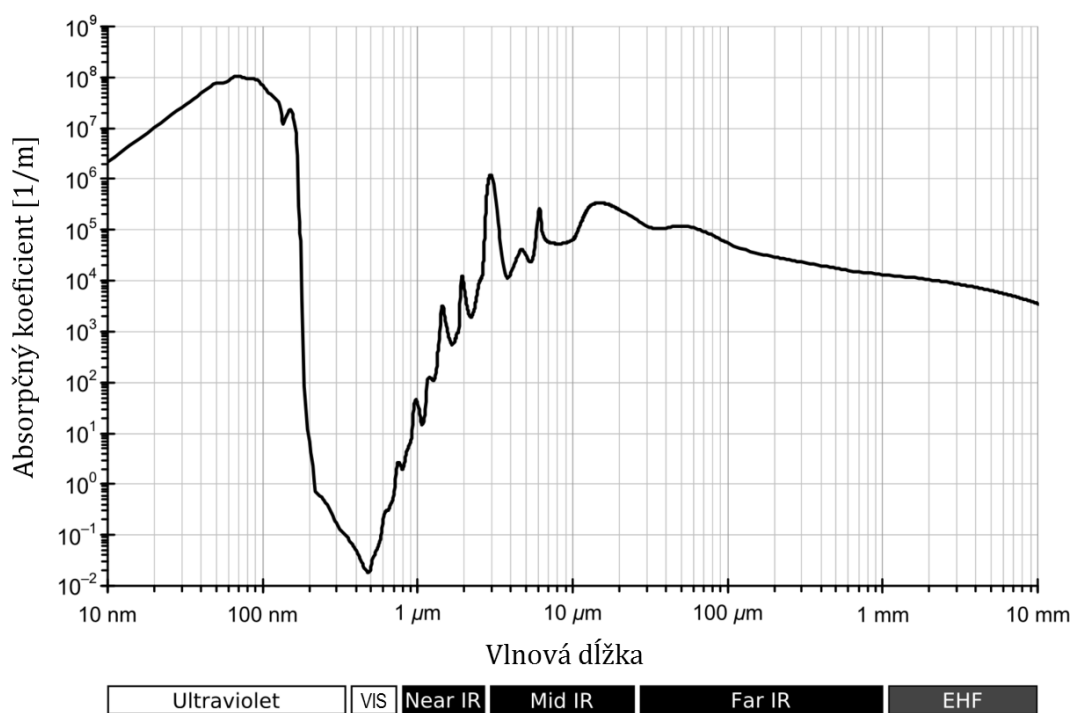


Obr. 4.30: Závislosť relatívnej smerodajnej odchýlky signálu od expozície.

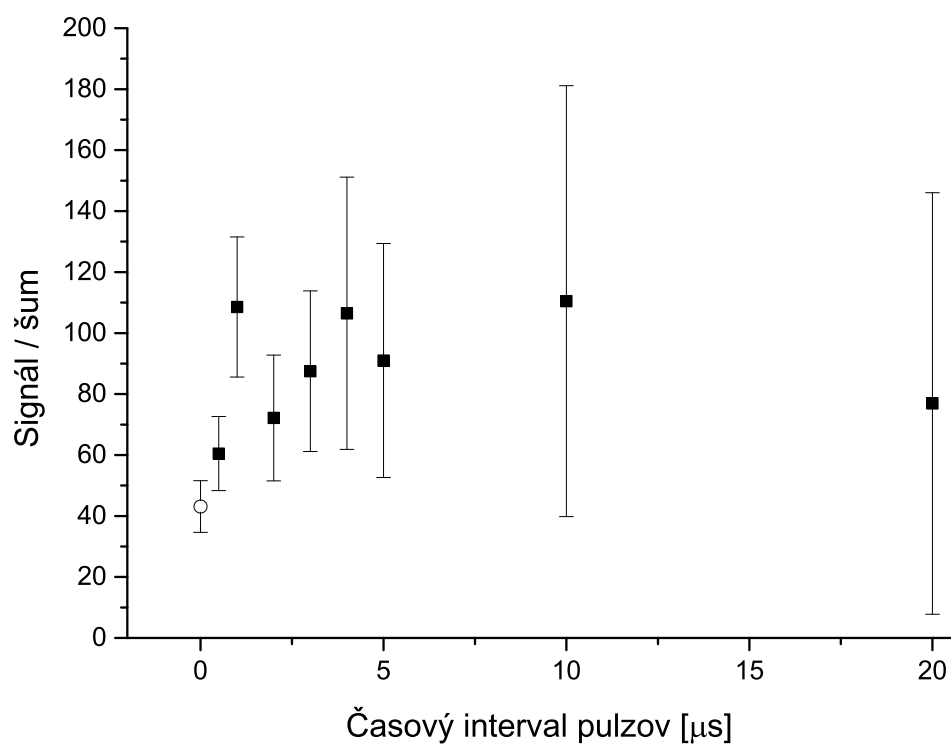
4.4.5. Optimalizácia dvojpulznej techniky

Najčastejšou metódou na zvýšenie citlivosti metódy LIBS je dvojpulzná technika využívajúca dva pulzné lasery s oneskorením pulzov v rozmedzí stoviek nanosekúnd až jednotiek mikrosekúnd. V tejto diplomovej práci bolo použité kolineárne usporiadanie laserových lúčov (viď obrázok 4.15 na strane 29), pri ktorom dopadajú oba laserové lúče na vzorku pod rovnakým uhlom. Prvým ablačným laserom bol Quantell Brilliant B s vlnovou dĺžkou 1064 nm, pretože voda účinnejšie absorbuje infračervené žiarenie (viď obrázok 4.31 na strane 42). Laser Solar LQ-529a s vlnovou dĺžkou 532 nm bol použitý ako druhý reexcitačný laser, ktorý dodával energiu už vzniknutej plazme.

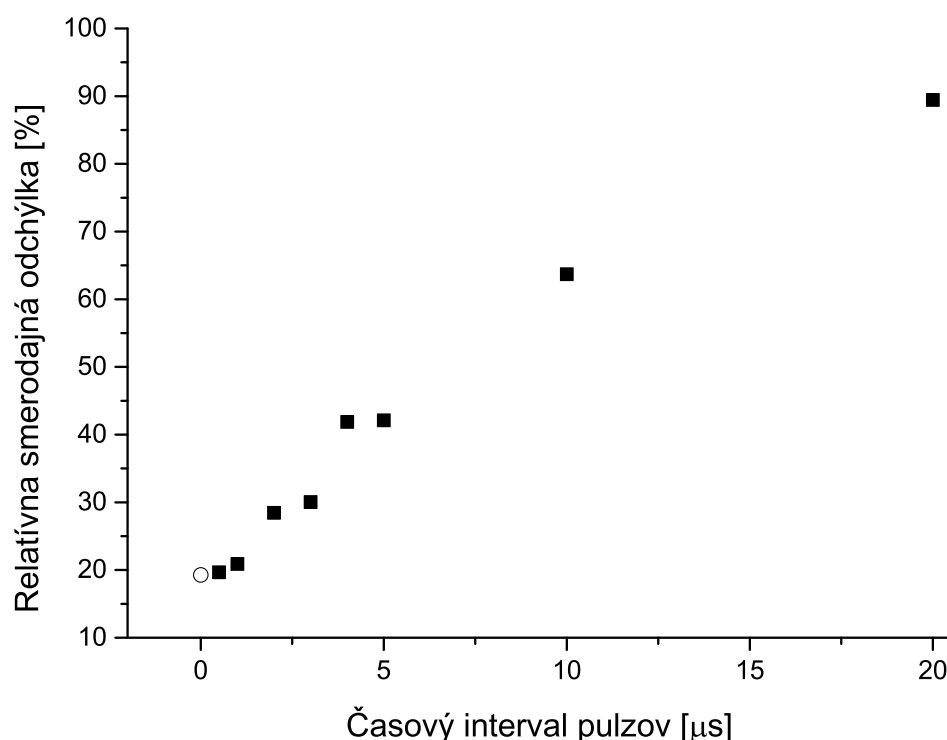
Prvým hľadaným parametrom bol časový rozstup pulzov laserov. Tento interval ovplyvňuje výšku signálu, aj jeho stabilitu. Preto boli vynesené závislosti pomeru signálu k šumu a relatívnej odchýlky signálu od rôznych časových intervalov pulzov laserov. Grafy týchto závislostí sú na obrázkoch 4.32 a 4.33 na strane 42 a 43. Hodnoty znázornené prázdny krúžkom v čase 0 μs reprezentujú meranie s použitím jediného lasera.



Obr. 4.31: Absorpčné spektrum vody [60].



Obr. 4.32: Závislosť pomeru signálu k šumu od časového intervalu pulzov laserov. Prázdny krúžok v čase 0 μs reprezentuje meranie s použitím jednopulznej techniky.

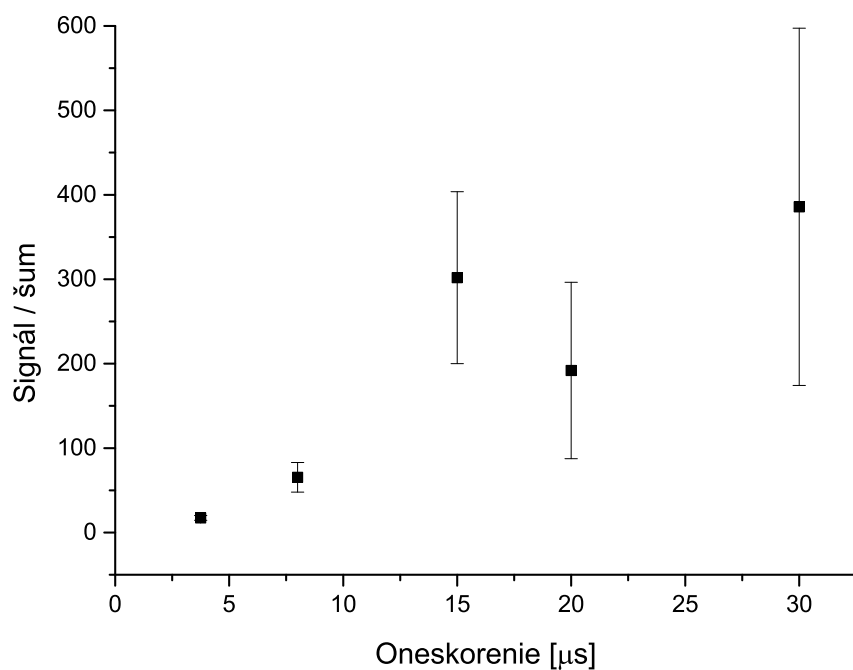


Obr. 4.33: Závislosť relatívnej smerodajnej odchýlky signálu od časového intervalu pulzov laserov. Prázdny krúžok v čase 0 μs reprezentuje meranie s použitím jednopulznej techniky.

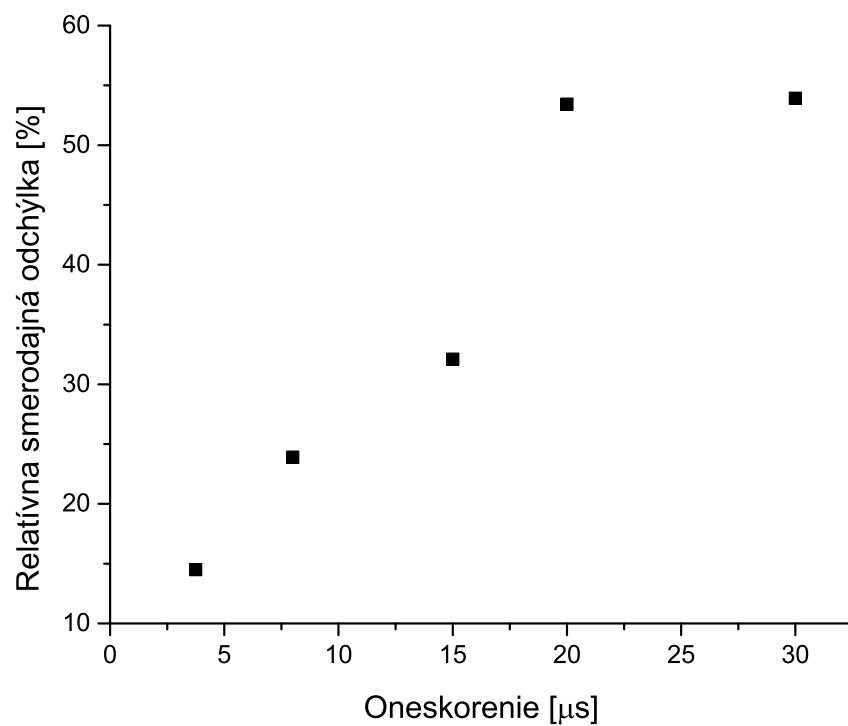
Z grafu pomeru signálu k šumu sa ponúkajú dve možnosti, čas 1 μs a 10 μs . V čase 10 μs je však smerodajná odchýlka signálu oveľa väčšia ako v prípade 1 μs . Vhodnosť intervalu 1 μs potvrdzuje aj graf relatívnej odchýlky signálu. V čase 1 μs dosahuje relatívna odchýlka len 21 %, v prípade 10 μs je to až 64 %.

Ďalej bolo potrebné nájsť vhodné oneskorenie snímania signálu počítané od prvého laserového pulzu tak, aby bol pomer signálu k šumu čo najväčší a relatívna smerodajná odchýlka signálu čo najmenšia. Grafy týchto závislostí sú na obrázkoch 4.34 a 4.35 na strane 44.

Z grafu pomeru signálu k šumu vidno, že najvyššia hodnota bola dosiahnutá v čase 30 μs , avšak s vysokou smerodajnou odchýlkou. Druhý najvyšší pomer signálu k šumu bol získaný v čase 15 μs . V tomto čase je relatívna smerodajná odchýlka signálu 32 %, na rozdiel od času 30 μs , kde sa relatívna smerodajná odchýlka vyšplhala až na 54 %. Preto bol za optimálny čas oneskorenia snímania v prípade dvojpulznej techniky zvolený čas 15 μs .



Obr. 4.34: Závislosť pomeru signálu k šumu od oneskorenia snímania signálu.



Obr. 4.35: Závislosť relatívnej smerodajnej odchýlky signálu od oneskorenia snímania.

4.5. Kalibrácia a limity detekcie

Na zistenie detekčných limitov pre meď a olovo vo vodných roztokoch síranu meďnatého a octanu olovnatého boli vytvorené kalibračné krivky meraním roztokov rôznych koncentrácií. Roztok síranu meďnatého bol pripravený v piatich koncentráciách od 50 ppm medi do 400 ppm. Koncentrácií olova v roztoku octanu olovnatého bolo šesť, od 50 ppm do 1000 ppm. Získané hodnoty veľkosti signálu atomárnych čiar medi a olova z rôzne koncentrovaných roztokov boli aproximované lineárnou funkciou. Hodnoty použitých parametrov pri meraní kalibračných kriviek sú uvedené v tabuľke 4.2 na strane 45.

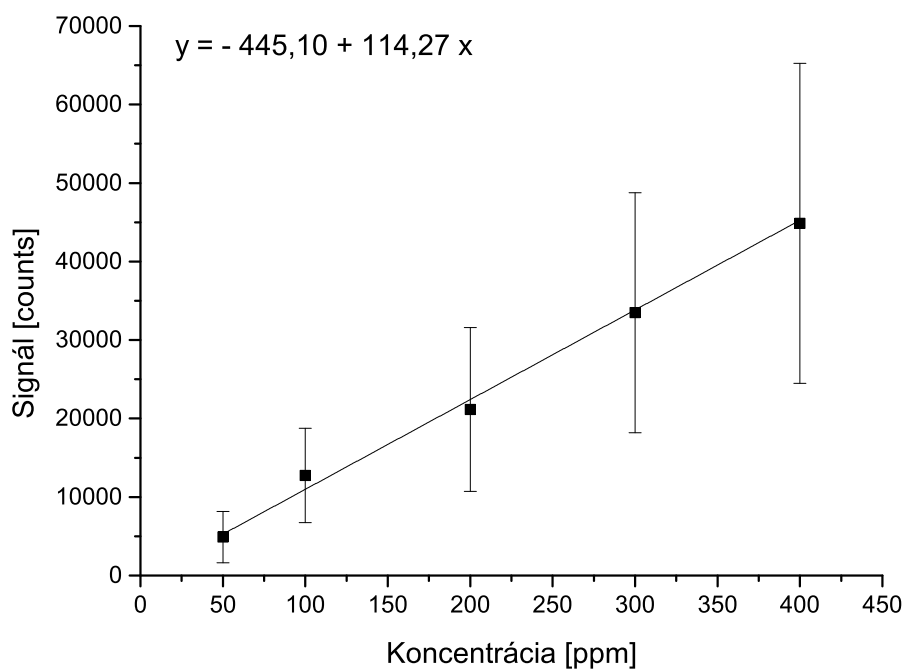
Tabuľka 4.2: Parametre meraní kalibračných kriviek medi a olova.

	Jednopulzná technika	Dvojpulzná technika
Energia laserového pulzu	257 mJ	257 mJ + 105 mJ
Relatívny fázový posun pulzu prúdu voči pulzu lasera	-9°	-9°
Poloha fokusačnej šošovky	54,45 mm	54,45 mm
Oneskorenie snímania	2,75 μ s	15 μ s
Expozičná doba	60 μ s	60 μ s
Interval pulzov		1 μ s
Gain (zosilnenie signálu) pre meď	0	0
Gain (zosilnenie signálu) pre olovo		130
Počet spektier v sérii	300	300

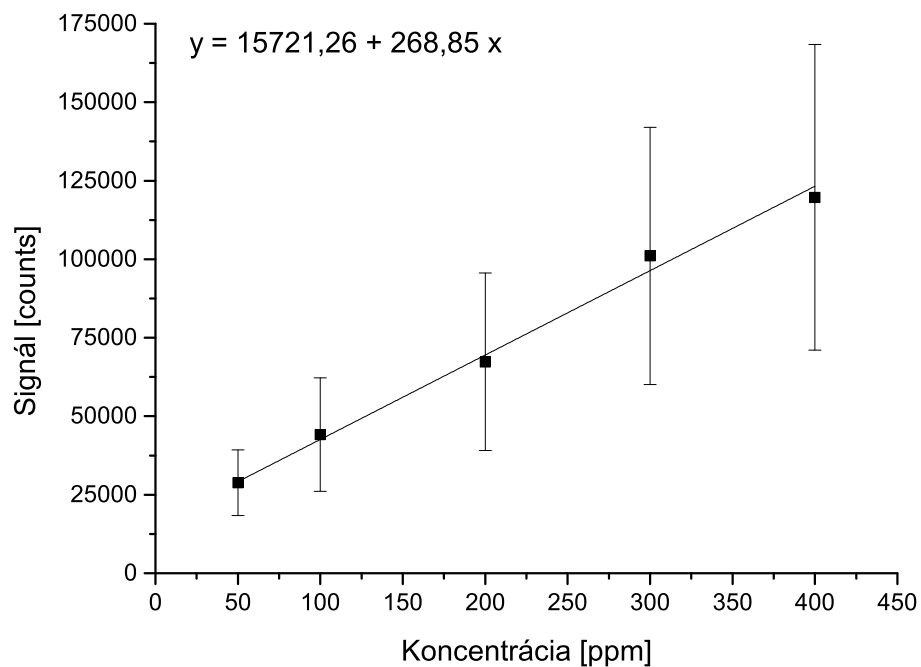
Prvý graf na obrázku 4.36 na strane 46 ukazuje závislosť signálu spektrálnej čiary medi Cu I 324,754 nm od koncentrácie medi v roztoku síranu meďnatého, ktorá bola získaná použitím lasera Quantell Brilliant B s vlnovou dĺžkou 1064 nm. Druhý graf na obrázku 4.37 na strane 46 ukazuje opäť závislosť veľkosti signálu spektrálnej čiary medi Cu I 324,754 nm od koncentrácie medi vo vzorke, avšak tieto hodnoty boli získané pomocou dvojpulznej techniky s použitím oboch laserov.

Pomocou kalibračných kriviek a vzťahu číslo 4.6 na strane 30 boli určené detekčné limity medi pri použití jednopulznej aj dvojpulznej techniky. Hodnoty smerníc kalibračných priamiek, hodnoty šumu a vypočítané detekčné limity sú uvedené v tabuľke 4.3 na strane 47.

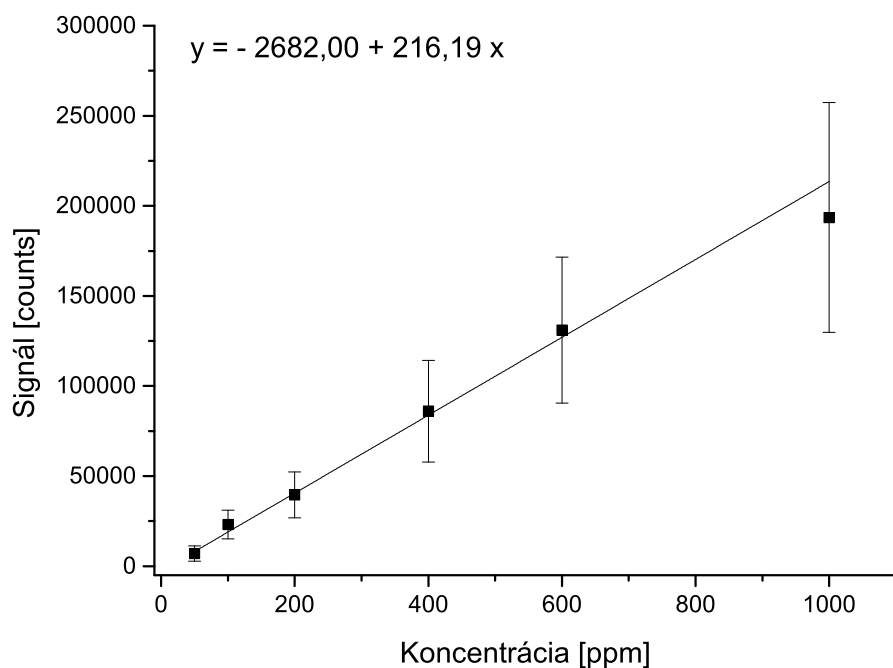
Dvojpulzná technika poskytla nižší detekčný limit s nižšou relatívnou štandardnou odchýlkou, preto s jej pomocou bola nameraná tiež závislosť veľkosti signálu spektrálnej čiary Pb I 405,781 nm od koncentrácie olova v roztoku ethanoátu olovnatého, ktorej graf je na obrázku 4.38 na strane 47. Príslušná hodnota smernice kalibračnej priamky, hodnota šumu a vypočítaný detekčný limit olova je uvedený v tabuľke 4.4 na strane 47.



Obr. 4.36: Závislosť signálu spektrálnej čiary Cu I 324,754 nm od koncentrácie medi v roztoku síranu meďnatého použitím jednopulznej techniky.



Obr. 4.37: Závislosť signálu spektrálnej čiary Cu I 324,754 nm od koncentrácie medi v roztoku síranu meďnatého použitím dvojpulznej techniky.



Obr. 4.38: Závislosť signálu spektrálnej čiary Pb I 405,781 nm od koncentrácie olova v roztoku etanoátu olovnatého použitím dvojpulznej techniky.

Tabuľka 4.3: Limity detekcie medi pomocou jednopulznej a dvojpulznej techniky LIBS.

Cu I 324,754 nm	Jednopulzná technika	Dvojpulzná technika
Smernica kalibračnej priamky b	$114,27 \pm 7,49$	$268,85 \pm 10,62$
Šum s_B	$708,08 \pm 190,92$	$1063,66 \pm 84,67$
Limit detekcie c_L [ppm]	$18,59 \pm 5,12$	$11,87 \pm 1,05$
Relatívna smerodajná odchýlka	28 %	9 %

Tabuľka 4.4: Limit detekcie olova pomocou dvojpulznej techniky LIBS.

Pb I 405,781 nm	Dvojpulzná technika
Smernica kalibračnej priamky b	$216,19 \pm 13,27$
Šum s_B	$940,46 \pm 180,51$
Limit detekcie c_L [ppm]	$13,05 \pm 2,63$
Relatívna smerodajná odchýlka	20 %

5. Záver

Hlavné ciele vytýčené pre diplomovú prácu boli úspešne splnené. Experimentálna sústava spektrometrie laserom budenej plazmy na analýzu kvapalných vzoriek bola mierne upravená a rozšírená z jednopulznej na dvojpulznú techniku. Analyzované boli dva druhy kvapalných vzoriek, vodné roztoky pentahydrátu síranu meďnatého a trihydrátu ethanoátu olovnatého. Detekované boli atomárne čiary medi Cu I s vlnovou dĺžkou 324,754 nm a olova Pb I s vlnovou dĺžkou 405,781 nm. Boli optimalizované všetky potrebné geometrické a časové parametre, výsledky optimalizácie sú uvedené v tabuľke 4.2 na strane 45. Nakoniec boli meraním roztokov s viacerými koncentráciami medi a olova získané kalibračné krivky a z nich vypočítané detekčné limity. Tieto výsledky sú uvedené v tabuľkách 4.3 a 4.4 na strane 47. Dvojpulzná technika poskytla v porovnaní s jednopulznou nižší detekčný limit s nižšou relatívnou štandardnou odchýlkou.

Metóda LIBS v aplikácii pre kvapalné vzorky poskytla pomerne nestabilné výsledky, čo dokazujú vysoké relatívne smerodajné odchýlky signálu, ktoré sa premietli do relatívnych smerodajných odchýlok limitov detekcie. Tieto hodnoty boli čiastočne zvýšené nestabilitou energie použitých laserov, ktorá kolíše v prípade primárneho lasera Quantell Brilliant B o približne 5 %, v prípade sekundárneho lasera Solar LQ-529a až o približne 20 %. Pomocou optimalizácie parametrov experimentu sa podarilo výrazne znížiť relatívnu smerodajnú odchýlku signálu z viac než 200 % percent na menej ako 30 %.

Aby bolo možné ešte viac znížiť relatívne smerodajné odchýlky, a teda zvýšiť stabilitu výsledkov, boli by potrebné ďalšie experimenty. V tomto smere by mohol pomôcť silný odťah alebo odľah pár vzorky z akvária alebo výmena peristaltickej pumpy za lineárnu, ktorá by nevytvárala pulzujúci prúd.

Literatúra

- [1] MACKEY, E. A., *et al.*: Bioaccumulation of vanadium and other trace metals in livers of Alaskan cetaceans and pinnipeds: Essential and Toxic Metals, Organometallics, Microbial Processes, and Metal Bioaccumulation. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 1996, vol. 30, issue 4, s. 370-421. DOI: 10.14711/thesis-b714024.
- [2] NRIAGU, J. O. a Jozef M. PACYNA.: Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*. 1988, vol. 333, issue 6169, s. 134-139. DOI: 10.1038/333134a0.
- [3] PÜMPEL, Thomas, *et al.*: A rapid screening method for the isolation of metal-accumulating microorganisms. *Journal of Industrial Microbiology*. 1995, vol. 14, 3-4, s. 213-217. DOI: 10.1007/bf01569930.
- [4] DUFFUS, John H.: "Heavy metalsä meaningless term? (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*. 2002, 74(5): 793–807. DOI: 10.1351/pac200274050793.
- [5] THOMSEN, Volker.: A Timeline of Atomic Spectroscopy. *Spectroscopy* [online]. 2006 [cit. 22. 02. 2015]. Dostupné z: <http://www.spectroscopyonline.com/timeline-atomic-spectroscopy?id=&sk=&date=&pageID=7>
- [6] THAREJA, R. K., A. K. SHARMA a Shobha SHUKLA.: Spectroscopic investigations of carious tooth decay. *Medical Engineering*. 2008, vol. 30, issue 9, s. 1143-1148. DOI: 10.1016/j.medengphy.2008.02.005.
- [7] CREMERS, David A.: Space Applications of LIBS. In: *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: theory and applications*. Eds. MUSAZZI, Sergio a Umberto PERINI. Berlin: Springer, 2014, s. 257-291. Springer series in optical sciences, v. 182. ISBN 978-3-642-45084-6. DOI: 10.1007/978-3-642-45085-3_10.
- [8] HARK, Richard R. a Russell S. HARMON.: Geochemical Fingerprinting Using LIBS. In: *Laser-induced breakdown spectroscopy: theory and applications*. Eds. MUSAZZI, Sergio a Umberto PERINI. Berlin: Springer, 2014, s. 309-348. Springer series in optical sciences, v. 182. ISBN 978-3-642-45084-6. DOI: 10.1007/978-3-642-45085-3_12.
- [9] BROWN, E. a S. J. REHSE.: Laser-induced breakdown spectroscopy of γ -Fe₂O₃ nanoparticles in a biocompatible alginate matrix. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2007, vol. 62, issue 12, s. 1475–1483. DOI: 10.1016/j.sab.2007.10.023.
- [10] MOROS, Javier, *et al.*: LIBS Detection of Explosives in Traces. In: *Laser-induced breakdown spectroscopy: theory and applications*. Eds. MUSAZZI, Sergio a Umberto PERINI. Berlin: Springer, 2014, s. 349-376. Springer series in optical sciences, v. 182. ISBN 978-3-642-45084-6.
- [11] FANTONI, R., *et al.*: Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): The process, applications to artwork and environment. *Advances in spectroscopy for lasers and sensing*. Eds. DI BARTOLO, Baldassare a Ottavio FORTE. Dordrecht: Springer, 2006, s. 229-254. ISBN 978-1-4020-4789-3.

- [12] MOLL, M, M SCHLANGES, Th BORNATH a V P KRAINOV.: Inverse bremsstrahlung heating beyond the first Born approximation for dense plasmas in laser fields. *New Journal of Physics*. 2012, 14(6). DOI: 10.1088/1367-2630/14/6/065010.
- [13] CAPITELLI, Mario, Francesco CAPITELLI a Alexander ELETSKII.: Non-equilibrium and equilibrium problems in laser-induced plasmas. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2000, vol. 55, issue 6, s. 559-574. DOI: 10.1016/S0584-8547(00)00168-3.
- [14] CREMERS, David. A. a Leon J. RADZIEMSKI.: *Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy*. Chichester: John Wiley, 2006, 283 s. ISBN 04-700-9299-8.
- [15] MUSAZZI, Sergio a Umberto PERINI.: LIBS Instrumental Techniques. In: *Laser-induced breakdown spectroscopy: theory and applications*. Eds. MUSAZZI, Sergio a Umberto PERINI. Berlin: Springer, 2014, s. 59-89. Springer series in optical sciences, v. 182. ISBN 978-3-642-45084-6.
- [16] SINGH, Jagdish P. a Surya N. THAKUR.: *Laser-induced breakdown spectroscopy*. 1st ed. Amsterdam: Elsevier, 2007, xxiv, 429 s. ISBN 978-0-444-51734-0.
- [17] NOVOTNÝ, Jan.: *Dálkově řízená laserová spektroskopie (LIBS)*. [Dizertační práce.] Brno: VUT, FSI, 2012. 97 s.
- [18] HAHN, David W. a Nicolás OMENETTO.: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part I: Review of Basic Diagnostics and Plasma-Particle Interactions: Still-Challenging Issues Within the Analytical Plasma Community. *Applied Spectroscopy*. 2010, 64(12): 335A-366A. DOI: 10.1002/9781118567371.ch2.
- [19] ChemWiki: Atomic Emission Spectroscopy [online]. Dostupné z: http://chemwiki.ucdavis.edu/Analytical_Chemistry/Analytical_Chemistry_2.0/10_Spectroscopic_Methods/10G%3A_Atomic_Emission_Spectroscopy
- [20] CREMERS, David A., Leon J. RADZIEMSKI a Thomas R. LOREE.: Spectrochemical Analysis of Liquids Using the Laser Spark. *Applied Spectroscopy*. 1984, vol. 38, issue 5, s. 721-729. DOI: 10.1366/0003702844555034.
- [21] APITZ, I. a A. VOGEL.: Material ejection in nanosecond Er: YAG laser ablation of water, liver, and skin. *Applied Physics A*. 2005, vol. 81, issue 2, s. 329-338. DOI: 10.1007/s00339-005-3213-5.
- [22] BERMAN, Leonard M. a Paul J. WOLF.: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy of Liquids: Aqueous Solutions of Nickel and Chlorinated Hydrocarbons. *Applied Spectroscopy*. 1998, vol. 52, issue 3, s. 438-443. DOI: 10.1366/0003702981943644.
- [23] ARCA, G., *et al.*: Trace Element Analysis in Water by the Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Technique. *Applied Spectroscopy*. 1997, vol. 51, issue 8, s. 1102-1105. DOI: 10.1366/0003702971941863.
- [24] CHARFI, B. a M.A. HARITH.: Panoramic laser-induced breakdown spectrometry of water. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2002, 57(7): 1141-1153. DOI: 10.1016/S0584-8547(02)00059-9.

- [25] FICHET, Pascal, Patrick MAUCHIEN, Jean-François WAGNER a Christophe MOULIN.: Quantitative elemental determination in water and oil by laser induced breakdown spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*. 2001, 429(2): 143-169. DOI: 10.1002/0470093013.ch6.
- [26] ITO, Yoshiro, Osamu UEKI a Susumu NAKAMURA.: Determination of colloidal iron in water by laser-induced breakdown spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*. 1995, vol. 299, issue 3, s. 401-405. DOI: 10.1016/0003-2670(94)00313-b.
- [27] YAROSHCHYK, Pavel, *et al.*: Quantitative determination of wear metals in engine oils using laser-induced breakdown spectroscopy: A comparison between liquid jets and static liquids. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2005, vol. 60, 7-8, s. 986-992. DOI: 10.1016/j.sab.2005.03.011.
- [28] YAROSHCHYK, Pavel, Richard J.S. MORRISON, Doug BODY, Bruce L. CHADWICK a V RAI.: Theoretical Modeling of Optimal Focusing Conditions Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in Liquid Jets. *Applied Spectroscopy*. 2004, 58(11): 1353-1359. DOI: 10.1016/b978-044451734-0.50013-2.
- [29] KUMAR, Akshaya, Fang Y. YUEH a Jagdish P. SINGH.: Double-Pulse Laser-Induced Breakdown Spectroscopy with Liquid Jets of Different Thicknesses. *Applied Optics*. 2003, 42(30): 6047-6051. DOI: 10.1364/ao.42.006047.
- [30] KUHLEN, Tobias, *et al.*: Analysis of size-classified fine and ultrafine particulate matter on substrates with laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2008, 63(10): 1171-1176. DOI: 10.1016/j.sab.2008.08.012.
- [31] PENIN, S.T. a L.K. CHISTYAKOVA.: Uranium detection in aerosol particles on emission spectra of a laser plasma. *Journal of Aerosol Science*. 1996, 27: S333-S334. DOI: 10.1016/0021-8502(96)00239-x.
- [32] JANZEN, Christoph, *et al.*: Analysis of small droplets with a new detector for liquid chromatography based on laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2005, 60(7-8): 993-1001. DOI: 10.1016/j.sab.2005.05.033.
- [33] ARCHONTAKI, H. A. a S. R. CROUCH.: Evaluation of an Isolated Droplet Sample Introduction System for Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Applied Spectroscopy*. 1988, 42(5): 741-746. DOI: 10.1366/0003702884429049.
- [34] BUZUKOV, A. A., YU. A. POPOV a V. S. TESLENKO.: Experimental study of explosion caused by focusing monopulse laser radiation in water. *Zhurnal Prikladnoi Mekhaniki i Tekhnicheskoi Fiziki*. 1969, vol. 10, issue 5, 17-24.
- [35] LAUTERBORN, W.: High-speed photography of laser-induced breakdown in liquids. *Applied Physics Letters*. 1972, vol. 21, issue 1, 27-29. DOI: 10.1063/1.1654204.
- [36] TESLENKO, V S, V. S. TESLENKO.: Investigation of photoacoustic and photohydrodynamic parameters of laser breakdown in liquids. *Soviet Journal of Quantum Electronics*. 1977, vol. 7, issue 8, 981-984.

- [37] HAISCH, C., *et al.*: Characterization of colloidal particles by laser-induced plasma spectroscopy (LIPS). *Analytica Chimica Acta*. 1997, vol. 346, issue 1, s. 275-278. DOI: 10.1007/978-94-009-1473-5_63.
- [38] NAKAMURA, Susumu, *et al.*: Determination of an Iron Suspension in Water by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy with Two Sequential Laser Pulses. *Analytical Chemistry*. 1996, vol. 68, issue 17, s. 2981-2986. DOI: 10.1017/cbo9780511675713.012.
- [39] RAI, Nilesh K. a A.K. RAI.: LIBS—An efficient approach for the determination of Cr in industrial wastewater. *Journal of Hazardous Materials*. 2008, 150(3): 835-838. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.10.044.
- [40] GONDAL, M.A., T. HUSSAIN, Z.H. YAMANI a M.A. BAIG.: Detection of heavy metals in Arabian crude oil residue using laser induced breakdown spectroscopy. *Talanta*. 2006, 69(5): 1072-1078. DOI: 10.1016/j.talanta.2005.11.023.
- [41] HUSSAIN, T. a M. A. GONDAL.: Detection of Toxic Metals in Waste Water from Dairy Products Plant Using Laser Induced Breakdown Spectroscopy. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 2008, 80(6): 561-565. DOI: 10.1007/s00128-008-9418-5.
- [42] PACE, D.M. Díaz, *et al.*: Analysis of heavy metals in liquids using Laser Induced Breakdown Spectroscopy by liquid-to-solid matrix conversion. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2006, 61(8): 929-933. DOI: 10.1016/j.sab.2006.07.003.
- [43] Centers for Disease Control and Prevention, The National Institute for Occupational Safety and Health.: International Chemical Safety Cards [online]. Dostupné z: <http://www.cdc.gov/niosh/ipcsneng/neng1416.html>
- [44] Good Pix Galleries.: Anhydrous Copper Sulfate [online]. Dostupné z: <http://pixgood.com/anhydrous-copper-sulfate.html>
- [45] Australian Government, Department of the Environment.: National Pollutant Inventory. [online]. Dostupné z: <http://www.npi.gov.au/resource/lead-compounds>
- [46] Klempa, T.: *Modulární systém pro prvkovou analýzu metodou laserové spektroskopie*. [Diplomová práce.] Brno: VUT, FSI, 2015. 59 s.
- [47] FORTES, F. J., *et al.*: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Analytical Chemistry*. 2013, vol. 85, issue 2, s. 640-669. DOI: 10.1021/ac303220r.
- [48] VOGEL, Alfred.: Mechanisms of short-pulsed plasma-mediated laser ablation and disruption. FANKHAUSER, Franz a Sylwia KWASNIEWSKA. *Lasers in ophthalmology: basic, diagnostic and surgical aspects : a review*. The Hague: Kugler Publications, 2003, s. 99-113. ISBN 90 6299 189 0.
- [49] SAMEK, Ota *et al.*: Využití laserových ablací pro materiálovou analýzu: integrace LIFS a LIBS. *Jemná mechanika a optika*. 1998, roč. 43, č. 4, s. 123-128.
- [50] DE GIACOMO, A., *et al.*: Nanoparticle-Enhanced Laser-Induced Breakdown Spectroscopy of Metallic Samples. *Analytical Chemistry*. 2013-11-05, vol. 85, issue 21, s. 10180-10187. DOI: 10.1021/ac4016165.

- [51] WU, J. D. a N. H. CHEUNG.: Resonance-Enhanced Laser-Induced Plasma Spectroscopy for Multielement Analysis in Laser Ablative Sampling. *Applied Spectroscopy*. 2001, vol. 55, issue 3, s. 366-370. DOI: 10.1366/0003702011951795.
- [52] TELLE, H.H, D.C.S BEDDOWS, G.W MORRIS, O SAMEK, V RAI a Reinhard NOLL.: Sensitive and selective spectrochemical analysis of metallic samples: the combination of laser-induced breakdown spectroscopy and laser-induced fluorescence spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2001, 56(6): 229-273. DOI: 10.1007/978-3-642-20668-9_13.
- [53] HAHN, David W. a Nicolás OMENETTO.: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part II: Review of Instrumental and Methodological Approaches to Material Analysis and Applications to Different Fields. *Applied Spectroscopy*. 2012-04-01, vol. 66, issue 4, s. 347-419. DOI: 10.1366/11-06574.
- [54] National Institute of Standards and Technology.: Atomic Spectra Database [online]. Dostupné z: http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html
- [55] Applied Photonics.: Analytical Capabilities of LIBS [online]. Dostupné z: http://appliedphotonics.co.uk/Libs/capabilities_libs.htm
- [56] International Union of Pure and Applied Chemistry.: Compendium of Chemical Terminology - the Gold Book [online]. Dostupné z: <http://goldbook.iupac.org/L03540.html>
- [57] VOIGTMAN, E.: Limits of detection and decision. Part 4. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2008, vol. 63, issue 2, s. 154-165. DOI: 10.1016/j.sab.2007.11.014.
- [58] CREMERS, David A., Leon J. RADZIEMSKI a Thomas R. LOREE.: *Spectrochemical Analysis of Liquids Using the Laser Spark*. *Applied Spectroscopy*. 1984, 38(5): 721-729. DOI: 10.1366/0003702844555034.
- [59] The University of Texas at Austin.: Solution Mode ICP-MS [online]. Dostupné z: <http://www.jsg.utexas.edu/icp-ms/solution/>
- [60] London South Bank University.: Water Absorption Spectrum [online]. Dostupné z: http://www1.lsbu.ac.uk/water/water_vibrational_spectrum.html

Zoznam skratiek a symbolov

AAS	atómová absorpčná spektrometria
ASCII	americký štandardný kód pre výmenu informácií
CCD	nábojovo viazaná súčiastka
FWHM	šírka spektrálnej čiary v polovici maximálnej intenzity
iCCD	zosilnená nábojovo viazaná súčiastka
ICP-MS	hmotnostná spektrometria s indukčne viazanou plazmou
ICP-OES	optická emisná spektrometria s indukčne viazanou plazmou
LED	luminiscenčná dióda
LIBS	spektrometria laserom budenej plazmy
LIFS	spektrometria laserom indukovanej fluorescencie
LOD	limit detekcie
MCP	mikrokanálový zosilňovač
Nd:YAG	yttrium aluminium granát dopovaný neodýmom
NIST	Národný inštitút pre štandardy a technológie
ppm	počet častíc na 1 milión ostatných častíc
ppb	počet častíc na 1 miliardu ostatných častíc
ppt	počet častíc na 1 bilión ostatných častíc
UV	ultrafialové žiarenie
XPS	röntgenová fotoelektrónová spektroskopia

D_i	vnútorný priemer kanyly dávkovacej ihly trysky
α	uhol odklonu jazýčka trysky od ihly
λ	vlnová dĺžka
E	energia
τ	dĺžka pulzu lasera
z	vzdialenosť od ohniskovej roviny
w_z	polomer stopy lasera vo vzdialenosti z od ohniskovej roviny
w_0	polomer stopy lasera v ohniskovej rovine
z_0	Rayleighova vzdialenosť
n	index lomu
r_{ef}	efektívny polomer zväzku lasera
I_{th}	prahová intenzita lasera na vybudenie optického prierazu
I_z	intenzita lasera vo vzdialenosti z od ohniskovej roviny
P_{max}	maximálny výkon lasera
V	objem ablatovanej vzorky
c_L	najmenšia detekovateľná koncentrácia
k	faktor presnosti
s_B	smerodajná odchýlka pozadia, šum
b	smernica lineárnej časti kalibračnej krivky