

Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS)

Lidiane Cristina Nunes

lcunes@cena.usp.br

22/10/2020

Emissão óptica: Fundamento

Técnica analítica que se baseia na medida de **emissão da radiação eletromagnética** nas regiões ultravioleta e visível do espectro eletromagnético por **átomos ou íons excitados**.

2

Excitação atômica



Átomos gasosos
no estado fundamental

Requer sistema
de atomização

Átomos gasosos
excitados

Requer fonte
de excitação

3

Espectrometria de emissão óptica

Fontes de excitação para emissão óptica

- Chamas
- Plasma
 - ICP (plasma acoplado indutivamente)
 - LIP (plasma induzido por laser)

Espectrometria de emissão óptica

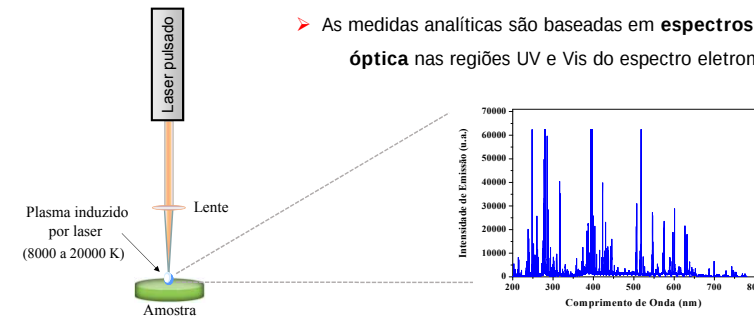
	Fonte de excitação	Temperatura (K)
FAES	Chama	~ 2300 (ar-C ₃ H ₈)
		~ 2550 (ar-C ₂ H ₂)
ICP OES	Plasma acoplado indutivamente	5500 – 7000
LIBS	Plasma induzido por laser	8000 – 12000

✓ Quanto maior a temperatura, maior será a população de átomos excitados

Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)

➤ LIBS é uma técnica espectroanalítica que utiliza **pulsos de laser** para induzir a formação de um **plasma** na superfície da amostra, no qual ocorre a atomização, ionização e excitação de elementos químicos presentes na amostra.

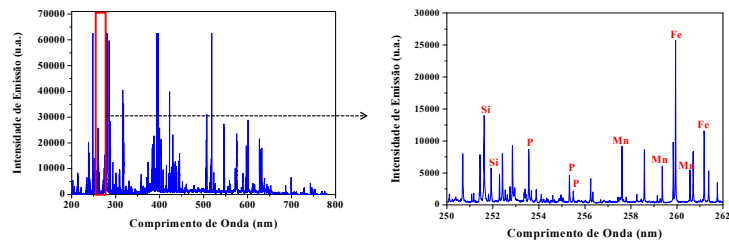
➤ As medidas analíticas são baseadas em **espectros de emissão óptica** nas regiões UV e Vis do espectro eletromagnético.



6

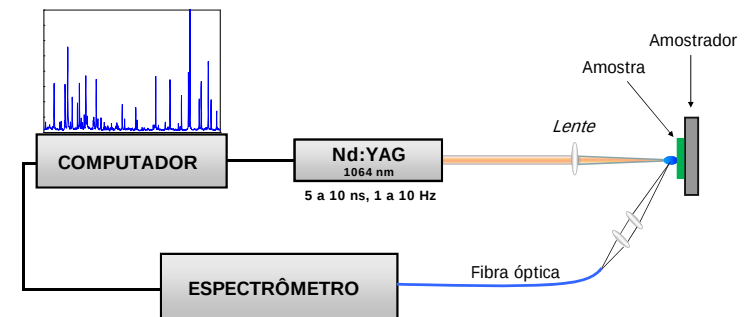
Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS)

- Os comprimentos de onda das linhas de emissão são usados para a identificação dos elementos presentes na amostra
- As intensidades de emissão são usadas para quantificação



7

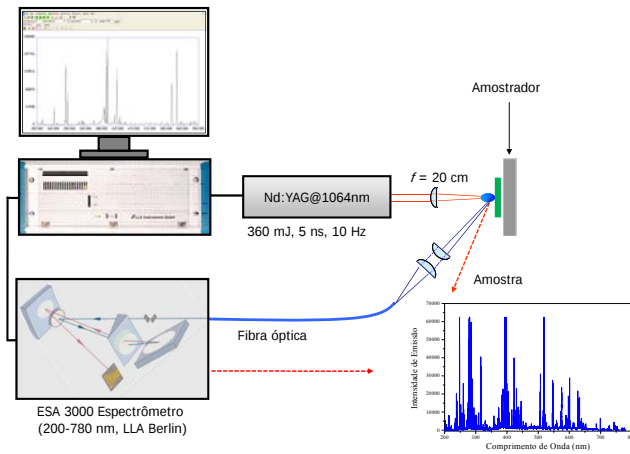
Diagrama Instrumental LIBS



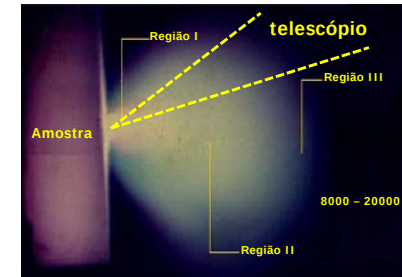
- **Meio ativo:** Nd³⁺ em um cristal de ítrio e alumínio (Y₃Al₅O₁₂)

8

SISTEMA LIBS



Plasma induzido por laser



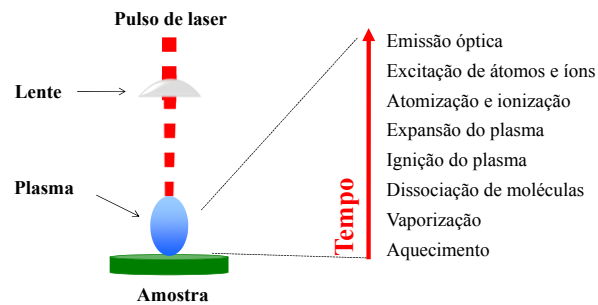
- Região I:** Máxima temperatura. Maioria das espécies encontram-se ionizadas
- Região II:** Presença de espécies ionizadas, neutras e moleculares
- Região III:** Temperaturas mais baixas. Predominância de espécies moleculares

www.photonics.cusat.edu/research

10

LIBS - Fundamentos

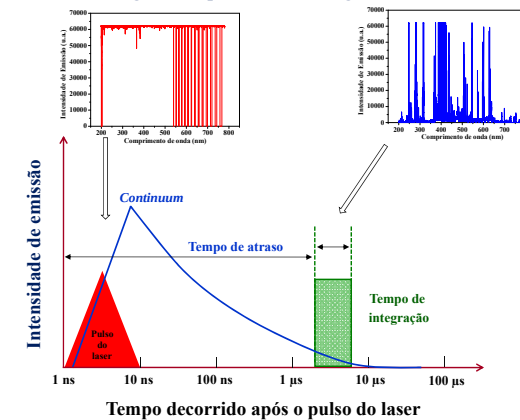
Sequência dos eventos em um plasma induzido por laser de nanossegundos



www.photonics.cusat.edu/research

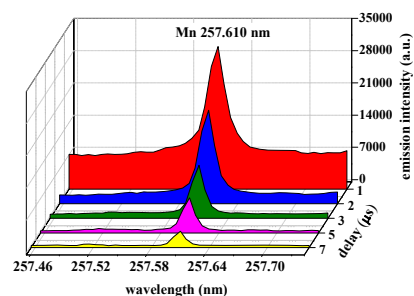
6

Ilustração da evolução temporal do plasma após a incidência de pulso de laser em regime temporal de nanossegundos



Cortesia: FJ Krug
Cremers & Radziński. *Handbook of laser induced breakdown spectroscopy*. Wiley, 2006

Ilustração da evolução temporal do plasma após a incidência de pulso de laser em regime de nanossegundos

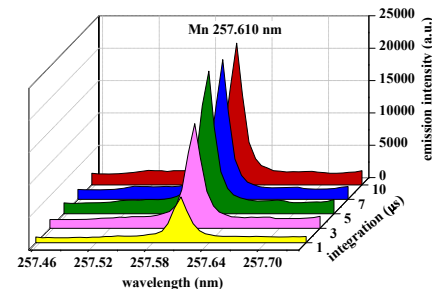


Atraso (μs)	SNR
1	55
2	198
3	163
5	80
7	60

Influência do tempo de atraso após o pulso do laser na coleta do sinal de emissão de Mn II 257,610 em pastilha de tecido vegetal (110 mJ/pulso, 5 μs tempo de integração)

8

Influência do tempo de integração nas medidas por LIBS



Integração (μs)	SNR
1	145
3	180
5	285
7	277
10	283

NIST 1570a - Nd:YAG@1064 nm, 220 mJ/pulso, 17,5 cm LTSD, 50 J cm⁻², 2,0 μs atraso, 20 pulsos acumulados/cratera

14

SISTEMAS LIBS COMERCIAL



J200 – Applied Spectra, EUA

Nd:YAG @ 1064nm
100 mJ
10 Hz
186 a 1042 nm
CCD

J200 Tandem – Applied Spectra, EUA

Nd:YAG @ 266 nm
25 mJ
10 Hz
186 a 1042 nm
CCD

46

SISTEMA LIBS PORTÁTIL



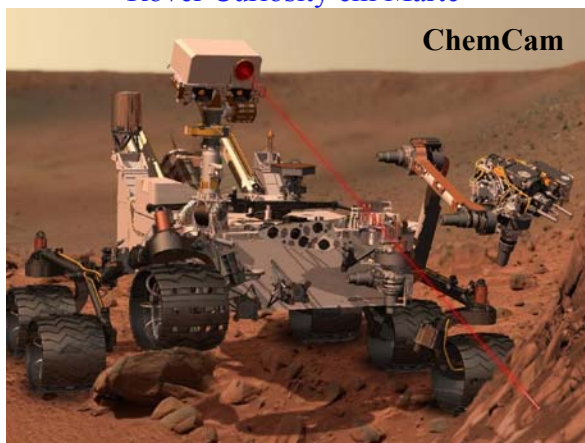
5-6 mJ/pulso
50 Hz
190 a 615 nm

Aplicações:
Ligas metálicas

<http://sciaps.com/libz-technology/>

47

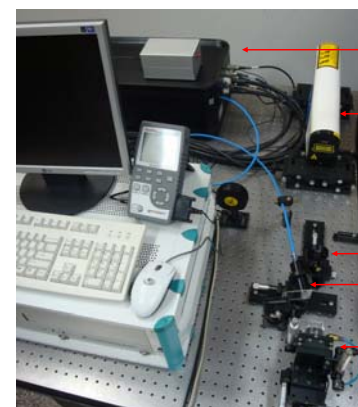
Rover Curiosity em Marte



NASA/JPL-Caltech

48

LIBS – Instrumentação CENA



Espectrômetro com montagem óptica Echelle

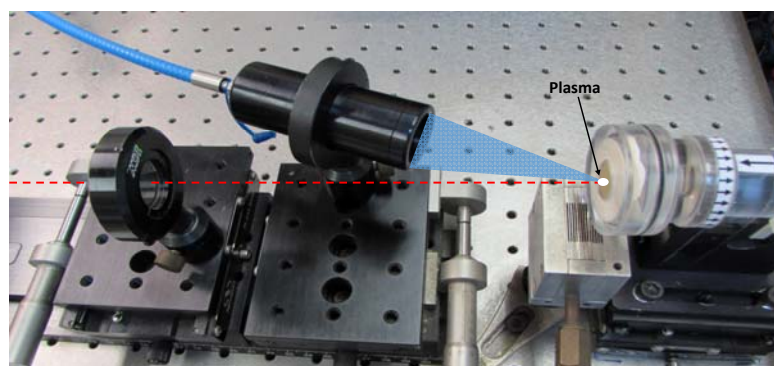
Laser de Nd:YAG @1064nm (pulsos de 5 ns e taxa de repetição de 10 Hz)

Lente de focalização do laser

Telescópio

Suporte da amostra

LIBS – Instrumentação



Arranjo óptico do sistema LIBS CENA/USP

19

Laser em LIBS

(Laser: Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation)

Formação do plasma: LIBS utiliza um feixe de **laser pulsado** focalizado na superfície da amostra provocando a formação de um plasma de alta temperatura (8000 a 20000 K).

Amostragem: O pulso do laser remove uma porção da amostra que interage com o plasma formando átomos, íons excitados e, eventualmente moléculas excitadas.

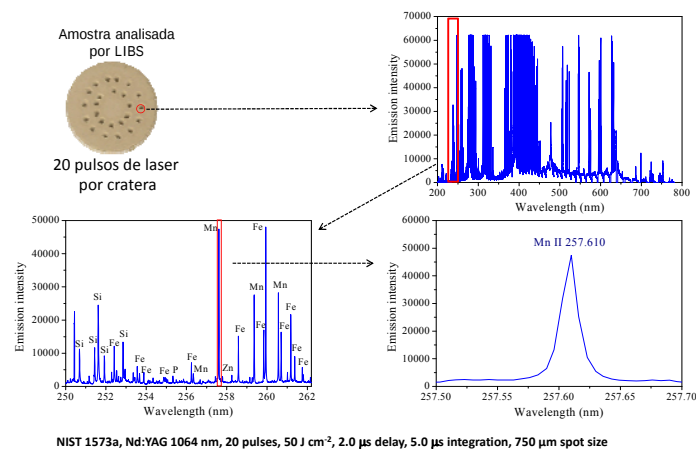


Laser pulsado de Nd:YAG @1064 nm, 365 mJ

ANÁLISE DIRETA DE SÓLIDOS

5

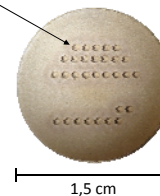
Espectro de emissão LIBS



21

Análise direta de sólidos por LIBS

Porção amostrada
com 25 pulsos de laser



Pastilha de tecido vegetal

Massa de amostra removida/cratera
0,1 a 300 μg

pode comprometer a representatividade
da amostra, os elementos podem não
estar homogeneamente distribuídos

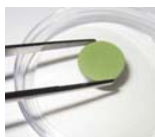
Para amostras heterogêneas a moagem
é uma etapa indispensável

22

Análise de amostras heterogêneas por LIBS

- Homogeneização (moagem)

- Prensagem da amostra na forma
de pastilha



23

Preparo de amostras para análises por LIBS



24

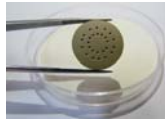
Preparo das pastilhas para análise por LIBS

Em geral, para amostras heterogêneas, são recomendados tamanhos de partículas $< 100 \mu\text{m}$:

- pastilhas são mais coesas e apresentam maior resistência mecânica
- as crateras produzidas após ablação com laser são mais uniformes
- interação entre o laser e a amostra é mais reprodutível
- a decomposição e vaporização das partículas são mais eficientes
- os processos de vaporização, atomização e excitação das espécies no plasma são mais eficientes e reprodutíveis



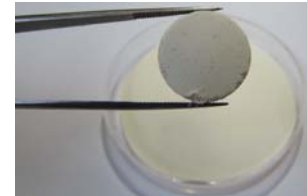
Resultado: melhor precisão e exatidão das medidas



25

Preparo de pastilhas para análise por LIBS

E quando as propriedades da amostra não permitem produzir pastilhas com resistência mecânica apropriada para serem analisadas por LIBS, mesmo após a moagem ? (farinha de trigo, açúcar)



26

Preparo de pastilhas para análise por LIBS

Material **aglutinante**: aumenta a coesão entre as partículas, minimiza as diferenças de porosidade, produz pastilhas mas resistentes e melhora a eficiência no processo de ablação (interação *laser* amostra)

☺ Alguns tipos de aglutinantes:

- Celulose
- Amido
- Álcool polivinílico
- Ácido bórico
- UltraBind®

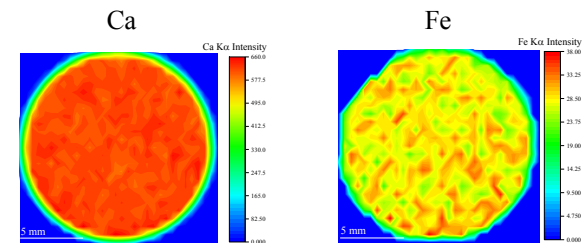


Celulose

27

Amostragem

➤ Distribuição microquímica de Ca e Fe em uma pastilha de tecido vegetal



Tamanho das partículas $< 75 \mu\text{m}$

EDAX, OrbisPC images: 1 mm X-ray spot size

Estratégias de amostragem por pulsos de laser



Pastilha de tecido vegetal



Pastilha de tecido vegetal

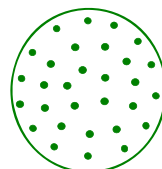


Folha de cana-de-açúcar

Ilustração das estratégias de amostragem com 30 pulsos de laser em regime temporal de nanossegundos

14

Estratégia de amostragem



1,5 cm

- Analisar a amostra em diferentes pontos de amostragem
- Cada ponto de amostragem = espectro de emissão

Processamento dos dados:

- Combinar os espectros individuais em espectros médios

- Minimiza os efeitos relacionados à falta de homogeneidade dos analitos na amostra
- Maior representatividade da microamostragem

30

Análise de amostras homogêneas por LIBS

☺ Podem dispensar o preparo de amostras

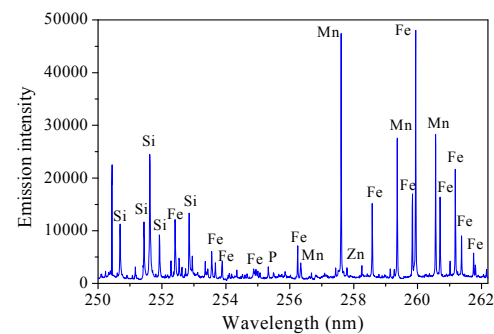
- Ligas metálicas
- Vidro
- Polímeros



Imagens da internet

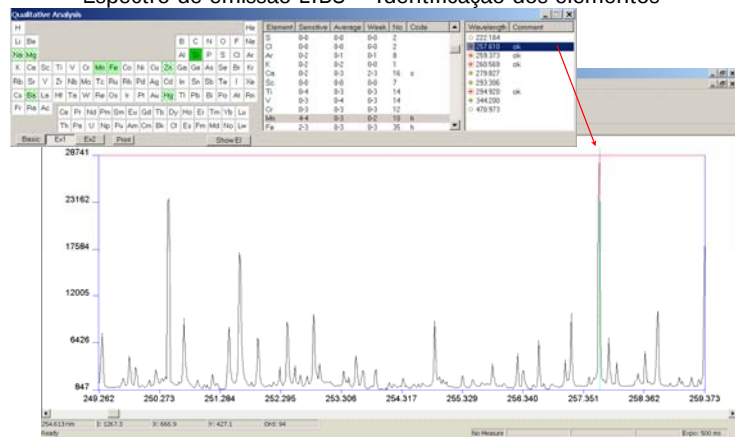
31

Análise Qualitativa por LIBS



20

Espectro de emissão LIBS - Identificação dos elementos



ESAWIN software (LLA Instruments GmbH, Germany)

21

Espectro de emissão LIBS - Identificação dos elementos

https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html

22

Espectro de emissão LIBS - Identificação dos elementos

[Mn \(all spectra\)](#): 3328 Lines of Data Found

Wavelength range: 200 - 600 nm
Wavelength in: vacuum below 200 nm, air between 200 and 2000 nm, vacuum above 2000 nm
Highest relative intensity: 27000

Kramida, A., Ralchenko, Yu., Reader, J., and NIST ASD Team (2019). *NIST Atomic Spectra Database* (ver. 5.7). [Online]. Available: <https://physics.nist.gov/asd>. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg

23

Número de linhas espectrais de alguns elementos (NIST-Atomic Spectra Database, 2020) entre 185 e 850 nm

Elementos	Linhas de emissão
Mg	1230
Ca	591
Cr	7511
Mn	3807
Fe	14512

Kramida, A., Ralchenko, Yu., Reader, J., and NIST ASD Team (2020). *NIST Atomic Spectra Database* (ver. 5.7). [Online]. Available: <https://physics.nist.gov/asd>. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg

24

Quais elementos podem ser determinados por LIBS?

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	57 a 71	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	89 a 103															

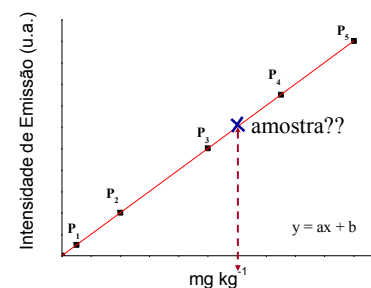
Elementos que já foram determinados

www.libs-info.com
<https://www.ltb-berlin.de/en/technologies/lib/>

25

Análise Quantitativa por LIBS

Curva analítica de calibração



Padrões sólidos para calibração

27

Padrões sólidos para calibração em LIBS

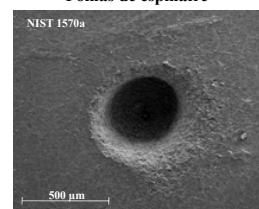
- ✓ Padrões de calibração com propriedades físicas e químicas semelhantes às das amostras teste
(compatibilização de matriz)

39

Calibração em LIBS

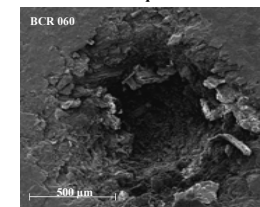
- Propriedades da amostra:**
- Composição física e química
 - Distribuição do tamanho das partículas

NIST 1570a
Folhas de espinafre



95% partículas < 24 µm

BCR 60
Planta aquática



95% partículas < 180 µm

Nd:YAG @ 532nm, 140 mJ, 30 pulsos

Santos Jr *et al.* Spectrochimica Acta part B 71-72 (2012) 3-13.

40

Análise quantitativa de amostras sólidas

- A calibração em **métodos de análise direta de sólidos** ainda é um dos principais desafios!

Dificuldades estão relacionadas:

- Carência de padrões sólidos adequados para o desenvolvimento dos modelos de calibração
- Efeitos da matriz (propriedades físicas e químicas da amostra)

41

Padrões sólidos para calibração em LIBS

Alguns exemplos:

- 1- Materiais de referência certificados (CRMs)
- 2- Amostras com composição conhecida: amostras analisadas por um método de referência (ICP OES, FAAS ou ICP-MS após decomposição ácida assistida por radiação micro-ondas)
- 3- Adição de analitos em celulose de alta pureza ou na própria amostra
- 4- Diluição da amostra com celulose de alta pureza ou com amostra após extração ácida

42

Estratégias de calibração em LIBS

1- Materiais de Referência Certificado



Evaluation of laser induced breakdown spectroscopy for the determination of macronutrients in plant materials[☆]

Lilian Cristina Trevizan^{a,*}, Dário Santos Jr.^b, Ricardo Elgul Samad^c, Nilson Dias Vieira Jr.^c, Cassiana Seimi Nomura^d, Lidiane Cristina Nunes^e, Iolanda Aparecida Rufini^f, Francisco José Krug^g

^a Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Av. Centenário 303, 13406-900, Piracicaba SP, Brazil

^b Universidade Federal de São Paulo – UNIFESP, Rua Prof. Artur Riedel 275, 09072-270, Diadema SP, Brazil

^c Centro de Lasers e Aplicações, IFNEN/UNESP, Av. Prof. Linco Prestes 2342, 05508-000, São Paulo SP, Brazil

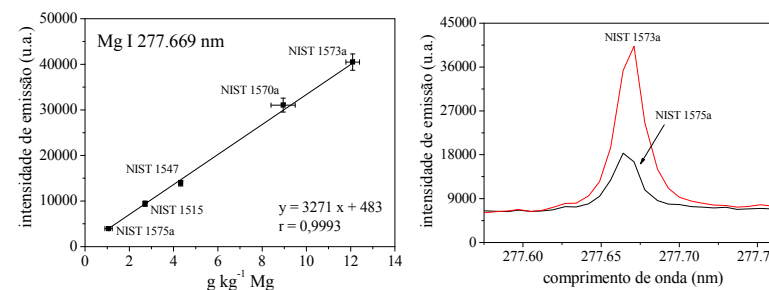
^d Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, Rua Santo Antônio 166, 09210-170, Santo André SP, Brazil

^e Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, Rod. Washington Luis, km 235, 13565-905, São Carlos SP, Brazil

35

Calibração com CRMs: Tecidos Vegetais

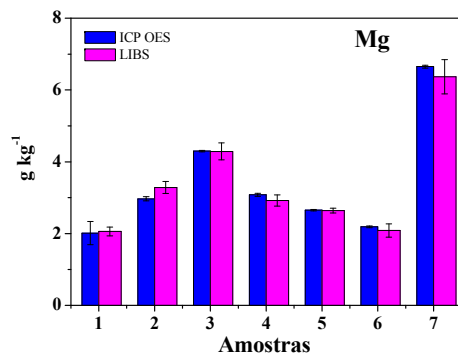
Determinação de Mg



Nd:YAG@1064nm, 15 pulsos de laser, 17,5 cm LTSD, 220 mJ/pulso, 2 μs atraso; 5 μs integração

44

Calibração com CRMs: Tecidos Vegetais



45

Calibração com CRMs

- Falta de materiais de referência (RMs ou CRMs)
 - Propriedades de interesse certificadas
- Falta de comutabilidade (física e química)
 - Distribuição do tamanho das partículas
 - Homogeneidade garantida para massas entre 100 e 500 mg

38

Calibração com amostras de composição conhecida

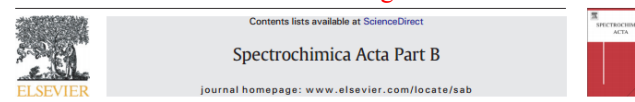
Método de referência:

ICP OES após decomposição assistida por radiação micro-ondas

39

Calibração com amostras de referência

Farinha de trigo



Determination of inorganic nutrients in wheat flour by laser-induced breakdown spectroscopy and energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry[☆]



Lidiane Cristina Peruchi^a, Lidiane Cristina Nunes^a, Gabriel Gustinelli Arantes de Carvalho^a, Marcelo Braga Bueno Guerra^a, Eduardo de Almeida^a, Iolanda Aparecida Rufini^a, Dário Santos Jr.^b, Francisco José Krug^{a,*}

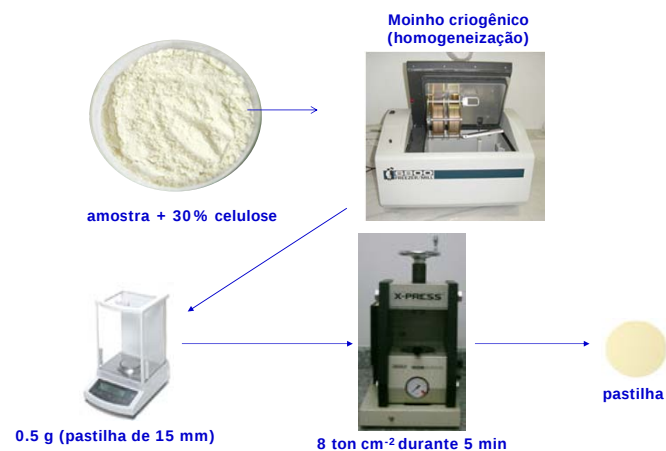
^a NUPISA Research Support Center "Technology and Innovation for a Sustainable Agriculture", Center for Nuclear Energy in Agriculture, University of São Paulo, Av. Centenário 303, 13416-000, Piracicaba SP, Brazil

^b Federal University of São Paulo, R. Prof. Artur Riedel 275, 09972-270, Diadema SP, Brazil

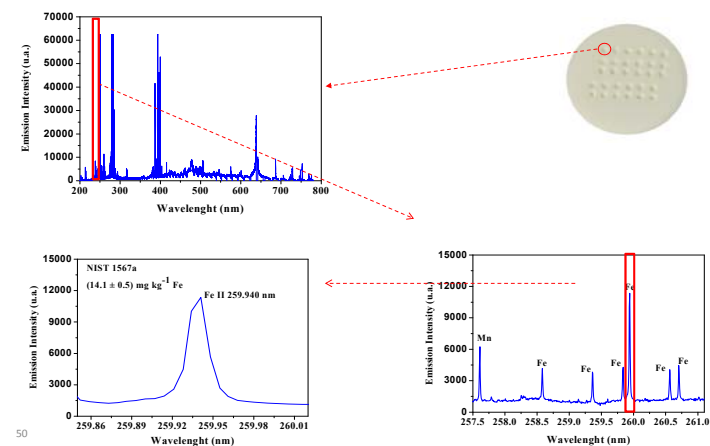
Peruchi et al., Spectrom. Acta, 100, (2014), 129–136.

40

Farinha de trigo: preparo das pastilhas

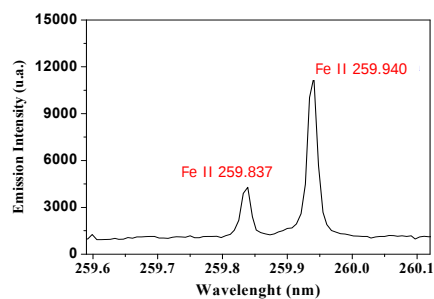


Análise de farinha de trigo por LIBS



Fragmento de um espectro LIBS de farinha de trigo NIST 1567a Wheat flour (14.1 ± 0.5 mg.kg⁻¹Fe)

Nd:YAG@1064 nm, 45 J cm⁻², 2.0 μs de atraso, 5.0 μs de integração,
30 pulsos/cratera



Preparo das amostras para análise por ICP OES



Programa de aquecimento (Ethos 1600 Milestone)
Adaptado de Araújo et al, 2002)

Etapa	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Potência (W)
1	3	160	1000
2	2	160	1000
3	5	220	1000
4	15	220	1000

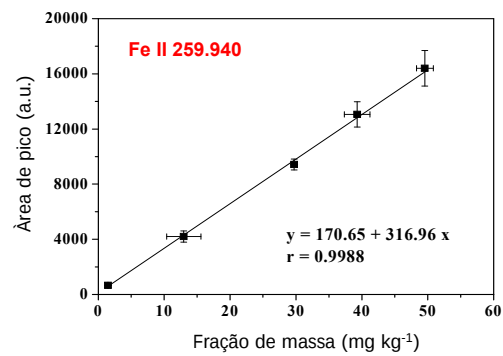
Linhas de emissão utilizadas nas análises de farinhas por ICP OES após decomposição assistida por radiação micro-ondas.

Thermo ICAP Duo



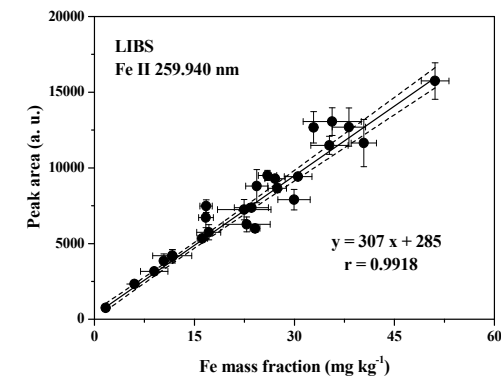
Ca I 422,673 nm
Cu I 327,396 nm
Fe II 259,940 nm
K I 766,489 nm
Mg I 285,213 nm
P I 213,618 nm
Mn II 257,610 nm
Zn I 206,200 nm

Curva de calibração de ferro em farinha. Valores de referência obtidos por ICP OES após decomposição assistida por radiação micro-ondas. Pastilhas analisadas por LIBS.



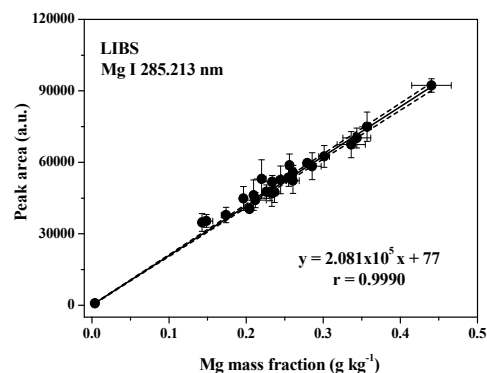
41

Determinação de ferro em farinhas de trigo por LIBS



42

Determinação de magnésio em farinhas por LIBS.



Limites de detecção LIBS – Farinha de Trigo

Nutriente	Unidade	LOD	Linhas de emissão (nm)
P	g/kg	0,04	P I 213,618
K	g/kg	1,2	K I 404,414
Ca	mg/kg	17	Ca I 315,887
Mg	mg/kg	10	Mg I 285,213
Cu	mg/kg	0,5	Cu I 324,755
Fe	mg/kg	0,7	Fe II 259,940
Mn	mg/kg	0,5	Mn II 257,610
Zn	mg/kg	1,0	Zn II 202,548

The current legislation in Brazil recommends the addition of iron in wheat flour, reaching at least 42 mg kg⁻¹ Fe.

Peruchi *et al.*, Spectrochimica Acta part B, 100, (2014), 129–136.

LIBS: Características e potencialidades

- ✓ versátil: análise de gases, líquidos e **sólidos**;
- ✓ análises rápidas (< 30 s) e *in situ* ;
- ✓ análises multielementares e simultâneas;
- ✓ análises **qualitativas e quantitativas**
- ✓ massas amostradas entre **0,1 e 300 µg**;
- ✓ pode dispensar o preparo da amostra;
- ✓ possibilita o uso de equipamentos portáteis;
- ✓ Análise remota (ChemCam);

43

Desafios para análise direta de sólidos

- ✓ **Método microanalítico**: homogeneidade do material e distribuição do tamanho das partículas:
 - representatividade da massa amostrada
 - precisão e exatidão das medidas
- ✓ **Calibração**: Poucos materiais de referência certificados (CRMs) disponíveis:
 - com homogeneidade apropriada para micro-análise
 - com propriedades certificadas para os analitos de interesse
- ✓ **Diluição da amostra**
- ✓ **Branco analítico**

60

LIBS - Aplicações

- ✓ Ligas metálicas
- ✓ Materiais tecnológicos
- ✓ Materiais geológicos
- ✓ Materiais de interesse agrônômico e ambiental
- ✓ Materiais de interesse biomédico
- ✓ Polímeros
- ✓ Materiais farmacêuticos
- ✓ Obras de arte
- ✓ Forense

45

LIBS Para Análise de Alimentos

- ✓ Cereais
- ✓ Leite
- ✓ Farinha de Trigo
- ✓ Produtos de Panificação
- ✓ Snacks (salgadinhos)
- ✓ Leite materno
- ✓ Papinhas para bebês
- ✓ Carnes
- ✓ Vinhos
- ✓ Grãos de café
- ✓ Vegetais
- ✓ Chás

LIBS Para Análise de Alimentos



Capabilities and limitations of LIBS in food analysis

Banu Sezer ^a, Gonca Bilge ^b, Ismail Hakki Boyaci ^{a,*}

^a Department of Food Engineering, Faculty of Engineering, Hacettepe University, Beytepe, 06000, Ankara, Turkey
^b NANOSSENS Industry and Trade Inc., Ankara University Technology Development Zone, 06830, Gölbaşı, Ankara, Turkey

ARTICLE INFO

Article history:
 Available online 30 October 2017

Keywords:
 Laser induced breakdown spectroscopy
 Food analysis
 Review
 Sample preparation
 Food fraud

ABSTRACT

Food is the main source of different elements which are essential, trace and fundamental for human diet and health. The type and level of elements in foods indicates whether it's toxic or not. Therefore, determination of elements and their amounts is crucial for food safety and quality. In order to fulfill the increasing demand on multi-elemental information for product monitoring, rapid and sensitive analytical techniques which are capable of detecting major and trace elements with good precision and accuracy are required. In this review, the most recent literature about the use of LIBS for the analysis of food and capabilities and limitations of LIBS on foods have been reported. This review provides comprehensive overview of the applications on food quality and fraud monitoring of several foods, sampling techniques and some limitations of LIBS. Furthermore, it provides a critical outlook on the developments to analyze food matrices with proper sample preparations.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

LIBS Para Análise de Alimentos



Review

Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for food analysis: A review

Maria Markiewicz-Keszycka ^{a,*}, Xavier Cama-Moncunill ^a, Maria P. Casado-Gavalda ^a, Yash Dixit ^a, Raquel Cama-Moncunill ^a, Patrick J. Cullen ^{a,b}, Carl Sullivan ^c

^a School of Food Science and Environmental Health, Dublin Institute of Technology, Cathal Brugha St, Dublin 1, Ireland
^b School of Chemical Engineering, UNSW Australia, Sydney, NSW 2052, Australia

ARTICLE INFO

Article history:
 Received 25 January 2017
 Received in revised form
 11 May 2017
 Accepted 14 May 2017
 Available online 17 May 2017

Keywords:
 LIBS
 Mineral composition
 Analytical technique
 Food
 Chemometrics

ABSTRACT

Background: Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is an atomic emission spectroscopic technique which uses a focused pulsed laser beam to generate plasma from the material. The plasma contains atoms, ions and free electrons which emit electromagnetic radiation as the plasma cools down. The emitted light is resolved by a spectrometer to form a spectrum. Recently, LIBS has become an emerging analytical technique for characterisation and identification of materials; its multi-elemental analysis, fast response, remote sensing, little to no sample preparation, low running cost and ease of use make LIBS a promising technique for the food sector.

Scope and approach: The present article reviews the feasibility of LIBS for food analysis. It presents recent progress and applications of LIBS as an efficient and reagent-free, at-line tool capable of replacing traditional time-consuming analytical methods for assessing the quality and composition of food products. An overview of LIBS fundamentals, instrumentation and statistical data analysis is also provided.

Key findings and conclusions: Although LIBS technology shows many advantages, challenges remain in terms of sample preparation, matrix effects, spectral pre-processing, model calibration and instrument development.

© 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Principais parâmetros que afetam as medidas por LIBS

Laser

- Comprimento de onda
- Energia
- Diâmetro de focalização
- Duração do pulso (ns, ps, fs)
- Taxa de repetição

Configuração mais usada: Laser pulsado
Nd:YAG@1064 nm, 5 ns, 10 Hz

Condições das medidas de emissão

- Tempo de atraso
- Tempo de integração
- Região de observação do plasma
- Número de pulsos de laser acumulado
- Seleção de linhas atômicas e iônicas
- Estratégia de amostragem

Propriedades da amostra

- Composição física e química
- Distribuição do tamanho das partículas

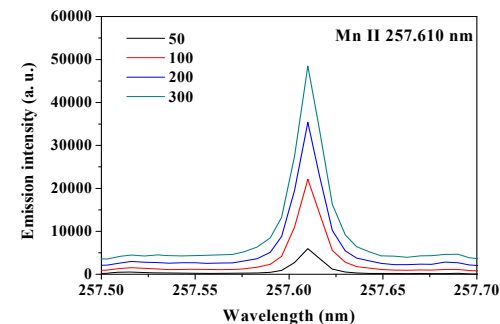
Atmosfera de ablação

- Tipo de gás

Tognoni et al. Spectrochim. Acta Part B (57) 1115-1130, 2002

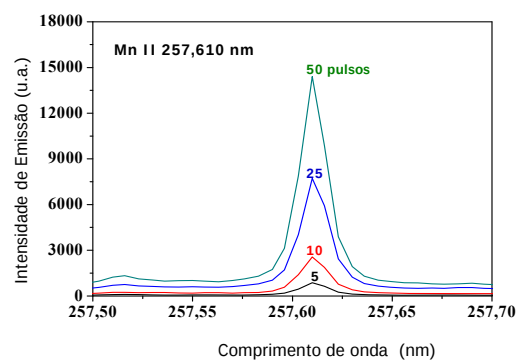
65

Energia do laser (mJ)



Folhas de cana-de-açúcar - Nd:YAG@1064 nm, 10 Hz, 2,0 μ s atraso, 5,0 μ s integração, 25 pulsos acumulados/cratera

Número de pulsos do laser

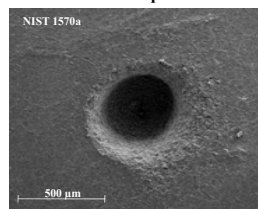


Folhas de cana-de-açúcar - Nd:YAG@1064 nm, 10 Hz, 25 J cm⁻², 110 mJ, 2,0 μ s atraso, 5,0 μ s integração, 25 pulsos acumulados/cratera, 110 mJ

Parâmetros que afetam as medidas por LIBS

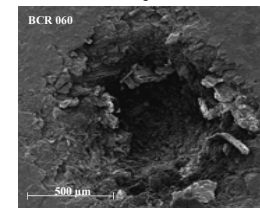
- Propriedades da amostra:**
- Composição física e química
 - Distribuição do tamanho das partículas

NIST 1570a
Folhas de espinafre



95% partículas < 24 μ m

BCR 60
Planta aquática



95% partículas < 180 μ m

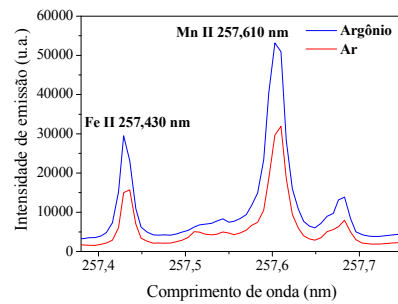
Nd:YAG @ 532nm, 140 mJ, 30 pulsos

Santos Jr et al. Spectrochimica Acta part B 71-72 (2012) 3-13.

68

Principais fatores que afetam as medidas por LIBS

Atmosfera de ablação: Tipo de gás (expansão e temperatura do plasma)



NIST 695 - Nd:YAG@1064 nm, 25 J cm⁻², 2,5 μs atraso, 10,0 μs integração, 30 pulsos acumulados/cratera

Literatura recomendada

