



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



**FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ**

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

SESTAVENÍ DATABÁZE SPEKTRÁLNÍCH ČAR VYBRANÝCH STANDARDŮ PRO SPEKTROMETRII LASEREM BUZENÉHO PLAZMATU (LIBS) A DVOUPULZNÍ SPEKTROMETRII LASEREM BUZENÉHO PLAZMATU (DP LIBS)

CREATION OF SPECTRAL LINES DATABASE OF SELECTED STANDARDS FOR
LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY (LIBS) AND DOUBLE PULSE
LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY (DP LIBS)

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

MARTIN MAZURA

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. JOZEF KAISER, Ph.D.

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav fyzikálního inženýrství

Akademický rok: 2013/2014

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

student(ka): Martin Mazura

který/která studuje v **bakalářském studijním programu**

obor: **Fyzikální inženýrství a nanotechnologie (3901R043)**

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Sestavení databáze spektrálních čar vybraných standardů pro spektrometrii laserem buzeného plazmatu (LIBS) a dvoupulzní spektrometrii laserem buzeného plazmatu (DP LIBS)

v anglickém jazyce:

Creation of spectral lines database of selected standards for Laser-induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) and double pulse Laser-induced Breakdown Spectroscopy (DP LIBS)

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Metoda LIBS je založena na atomové emisní spektrometrii. Princip činnosti metody LIBS spočívá ve vytvoření zářícího mikroplazmatu pomocí fokusovaného laserového pulzu (plošná hustota výkonu řádově v GW/cm²). Záření plazmatu je následně pomocí sběrné optiky a optického kabelu transportováno na vstup spektrometru a pomocí disperzního členu rozloženo na jednotlivé vlnové délky. Takto získané spektrum je následně zaznamenáno na detektor (např. CCD čip) a zpracováno a zobrazeno v počítači. Jednotlivé vlnové délky odpovídají konkrétním energiovým přechodům atomů a jsou pro každý prvek unikátní. V důsledku různých vlivů však dochází k rozšiřování či posunu spektrálních čar. Pro snadnou identifikaci jednotlivých prvků v neznámých vzorcích je vhodné mít možnost porovnat naměřené spektrum se spektrem konkrétního prvku.

Cíle bakalářské práce:

- 1) Sestavení interaktivní databáze spektrálních čar jednotlivých prvků na základě experimentálního měření standardů.
- 2) Optimalizace parametrů měření pro dvoupulzní a jednopulzní metodu LIBS (např. zpoždění počátku měření od laserového pulzu, délka snímání plazmatu, energie laserových pulzů, vzájemné zpoždění laserových pulzů atd.) ve vztahu k jednotlivým prvkům.

Seznam odborné literatury:

CREMERS, D.A. - RADZIEMSKI, L.J. Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy.
New York (USA): John Wiley & Sons, Ltd, 2006.

Vedoucí bakalářské práce: prof. Ing. Jozef Kaiser, Ph.D.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2013/2014.

V Brně, dne 28.11.2013

L.S.

prof. RNDr. Tomáš Šikola, CSc.
Ředitel ústavu

prof. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc., dr. h. c.
Děkan fakulty

Abstrakt

Spektroskopie laserem buzeného plazmatu (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS) má velký potenciál pro využití v celé řadě oborů, jejímu širšímu nasazení však doposud brání několik překážek. Jednou z nejpodstatnějších je relativně složité vyhodnocení naměřených dat, zakládající se většinou na porovnávání získaných hodnot s databázemi, které vznikly jiným způsobem. Bakalářská práce se zabývá tvorbou databáze spektrálních čar pro LIBS a zároveň popisuje metodiku jak takovouto databázi sestavit. V první části je stručně popsán teoretický základ metody LIBS a použitá experimentální aparatura, na které se měření provádělo. Další části práce se věnují měření standardů a tvorbě databáze. Výsledkem práce je databáze spektrálních čar postihující 14 prvků a více než 500 spektrálních čar. Na praktickém příkladu je ilustrováno využití databáze pro identifikaci složení neznámého materiálu.

Klíčová slova

spektroskopie laserem buzeného plazmatu, databáze spektrálních čar, jednopulzní LIBS, dvoupulzní LIBS

Abstract

Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) has a great potential across a different fields of use. Wide use of this method is still complicated because of some problems. The most important problem is difficult analysis of obtained measurement results. Nowadays mostly used analysis is based on comparison of measured data with databases created in different way. This bachelor's thesis deals with creation of spectral lines database for LIBS and it also shows the methodology for spectral lines database assembling. Theoretical basis of the method and experimental setup used for measurements is described in the first part of this thesis. Further, there are described measurements of standards and creation of database. The result of this work presents a database of spectral lines containing 14 elements and more than 500 spectral lines. In order to illustrate database utilization it was established composition of an unknown sample.

Keywords

laser induced breakdown spectroscopy, spectral lines database, single pulse LIBS, double pulse LIBS

MAZURA, M. *Sestavení databáze spektrálních čar vybraných standardů pro spektrometrii laserem buzeného plazmatu (LIBS) a dvoupulzní spektrometrii laserem buzeného plazmatu (DP LIBS)*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2014. 35 s. Vedoucí bakalářské práce prof. Ing. Jozef Kaiser, Ph.D..

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně pod vedením Ing. Davida Procházky a uvedl všechny zdroje, které jsem v práci použil.

V Brně dne 27. května 2014

Martin Mazura

Rád bych poděkoval Ing. Davidu Procházkovi za cenné rady, pomoc při měření a korekci bakalářské práce. Také děkuji Mgr. Gabriele Vítkové za pomoc při měření a při tvorbě databáze. Dále bych chtěl poděkovat rodičům za podporu během studia, bez ní by vznik této práce nebyl možný.

Obsah

1	Úvod.....	3
2	Teoretický základ metody LIBS	5
2.1	Obecné přístrojové vybavení	5
2.2	Vznik a vlastnosti plazmatu.....	6
2.2.1	Spektrální čáry a čárové profily	7
2.2.2	Určení elektronové hustoty z šířky spektrální čáry	8
2.2.3	Optická hustota plazmatu	9
2.2.4	Teplota a termodynamická rovnováha	10
2.2.5	Matriční efekt	10
2.3	DP LIBS	11
2.3.1	Instrumentace	11
2.3.2	Princip zesílení signálu.....	12
2.4	Experimentální sestava	14
2.4.1	Použité zařízení	14
2.4.2	Parametry použité pro měření	15
3	Analýza spektra.....	17
3.1	Kvalitativní analýza	17
3.1.1	Databáze NIST (National Institute of Standards and Technologies)	18
3.2	Měření a vyhodnocení spekter.....	18
3.2.1	Tvorba databáze	19
3.2.2	Identifikace neznámého vzorku pomocí sestavené databáze	20
4	Závěr	23
5	Literatura.....	25
	Seznam příloh.....	27

1 Úvod

Základ metody LIBS je položen na principech atomové emisní spektroskopie. Metoda LIBS se začala rozvíjet v 60. letech minulého století krátce po vzniku prvního laseru. Historie spektroskopie je však mnohem starší. Již v roce 1672 Isaac Newton prováděl studie slunečního spektra. Dalším průkopníkem v této oblasti byl německý fyzik Joseph von Fraunhofer (1787 – 1826), který pomocí difrakční mřížky změřil spektrum sodíku. G. R. Kirchhoff společně s R. Bunsenem poukázali na význam spektroskopie v chemické analýze.

Elektrony v atomu se pohybují na energiových hladinách. Tyto hladiny mají přesně definované energie a elektron, aby mohl přecházet mezi dvěma hladinami, musí emitovat či absorbovat energii rovnou rozdílu energií těchto hladin. V optické spektroskopii zjišťujeme tuto energii ve formě fotonu. Každý atom má charakteristickou elektronovou strukturu, z tohoto důvodu má každý atom spektrum o unikátních vlnových délkách.

Emisní spektrum se může použít k identifikaci prvku (kvalitativní analýza), lze také využít intenzity signálu k určení procentuálního zastoupení prvku v materiálu (kvantitativní analýza).

Metoda LIBS má díky svým nesporným výhodám velký potenciál pro využití v celé řadě aplikací napříč vědními obory (chemie, medicína, biologie, strojírenství). Jejím širokému využití zatím brání komplikace zejména ve fázi vyhodnocování spekter. Samotná identifikace prvků standardně probíhá porovnáváním vlnových délek naměřených spektrálních čar s databázemi atomových spektrálních čar. Pravděpodobně nejčastěji užívanou databází spektrálních čar pro vyhodnocování LIBS spekter je databáze sestavená Národním institutem pro standardy a technologie Spojených států Amerických (NIST) [1]. V mnoha případech však údaje v této databázi neodpovídají přesně s naměřenými hodnotami a je tedy obtížné danou spektrální čáru identifikovat [2]. Je to způsobeno zejména tím, že spektrální čáry v databázi jsou naměřeny za zcela jiných podmínek, než jaké panují při generování spekter pro LIBS. Také jsou spektrální čáry v databázi měřeny s jiným rozlišením. Velké množství čar obsažených v databázi NIST není pomocí metody LIBS pozorovatelné, což znesnadňuje orientaci v databázi.

V práci [2] bylo ukázáno, že pomocí databáze vytvořené přímo pomocí metody LIBS je identifikace spektrálních čar podstatně přesnější a rychlejší.

Laboratoř LIBS na VUT v Brně žádnou vlastní databázi atomových spektrálních čar nemá, proto bylo cílem mé bakalářské práce vytvořit vhodnou metodiku měření standardů a takovou databázi alespoň částečně sestavit

2 Teoretický základ metody LIBS

Spektroskopie laserem buzeného plazmatu (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS), občas také nazývána LIPS (Laser-Induced Plasma Spectroscopy) nebo LSS (Laser Spark Spectroscopy), je v posledních době velmi oblíbená a zkoumaná metoda, která je podrobně popsána v řadě publikací, např. [3–6].

Jak název napovídá, laserový paprsek je schopen při interakci se vzorkem vytvořit plazma tvořené prvky zkoumaného materiálu. Všechny prvky při přechodu z vyšší energetické hladiny do nižší emitují záření o charakteristických vlnových délkách. Tyto vlnové délky jsou pro každý prvek unikátní, jedná se o jakýsi „chemický otisk prstu“. Takto jsme schopni ze záření plazmatu určit složení vzorku.

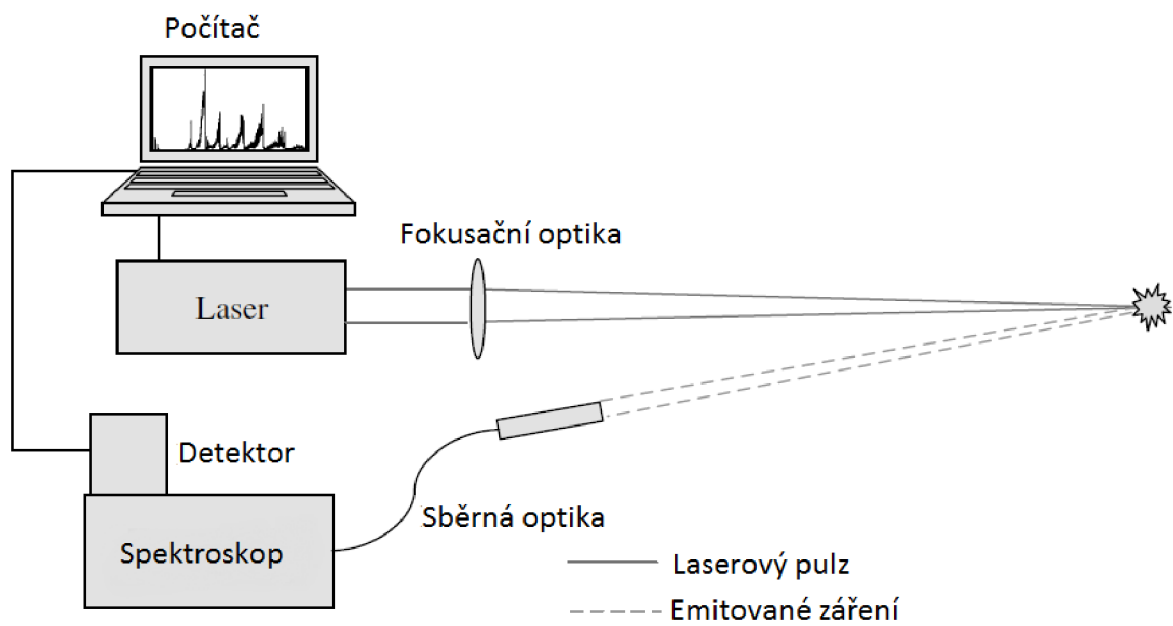
Důvodem ke stále častějšímu využívání této metody jsou její nesporné výhody. Mezi největší patří především rychlost analýzy, možnost zkoumat neupravené vzorky, které mohou být v pevném, kapalném či plynném skupenství. Také je možné provádět analýzu na dálku, což je výhodné např. v nepřístupném, nebo nebezpečném prostředí. Navíc vzorky lze zkoumat v atmosférických podmínkách, ve vakuu nebo i pod vodou. Mezi výhody se řadí i relativní jednoduchost aparatury a měření. Potenciál metody velmi dobře prezentuje její využití pro misi na Mars [7].

2.1 Obecné přístrojové vybavení

Tato metoda nejčastěji používá pulzní lasery o energii menší než 1 J [5]. Fokuzovaný laserový svazek (např. pomocí čoček) vyvine intenzitu záření řádově GW/cm^2 k ablaci malého množství materiálu měřeného vzorku. Ten je dalším působením laserového svazku zahříván, čímž se atomy excitují a ionizují, vzniká plazma [5].

Část záření plazmatu je pomocí sběrné optiky zachycena a přivedena (optickým kabelem) na spektrometr, který záření vyvolané excitovanými částicemi, převážně atomy, rozdělí na jednotlivé vlnové délky. Detektor (např. CCD čip) zaznamená intenzitu vlnových délek, z nichž lze určit základní složení vzorku.

Základní schéma aparatury pro metodu LIBS je zobrazeno na obr. 1.



Obr. 1 Schéma aparatury LIBS. Převzato a upraveno z [5]

2.2 Vznik a vlastnosti plazmatu

Plazma je lokální soustředění atomů, iontů a volných elektronů, ve kterém se nabitě částice často chovají kolektivně. Plazma je charakterizováno řadou parametrů. Tím nejzákladnějším je stupeň ionizace [5, 8, 9].

Ve slabě ionizovaném plazmatu je poměr elektronů k ostatním částicím menší než 10%. Druhý extrém je silně ionizované plazma, v tomto případě mohou být atomy zbaveny více elektronů, což vede k vysokému poměru elektronů k atomům/iontům. U metody LIBS se setkáváme převážně se slabě ionizovaným plazmatem [9].

Fokuseovaný laserový pulz zahájí na povrchu vzorku komplexní sekvenci událostí, které převážně závisí na trvání, vlnové délce, intenzitě záření laserového pulzu a na termálních vlastnostech vzorku. Intenzivní zahřívání způsobí náhlý lokální nárůst teploty rychlostí kolem 10^{10} K s^{-1} [8].

Jelikož používáme krátké nano- až pikosekundové pulzy (nekratší pulz v řádu desítek femtosekund), jsme schopni vytvořit vysoký příkon v řádu 10^1 MW na plochu menší než 1 mm^2 [10].

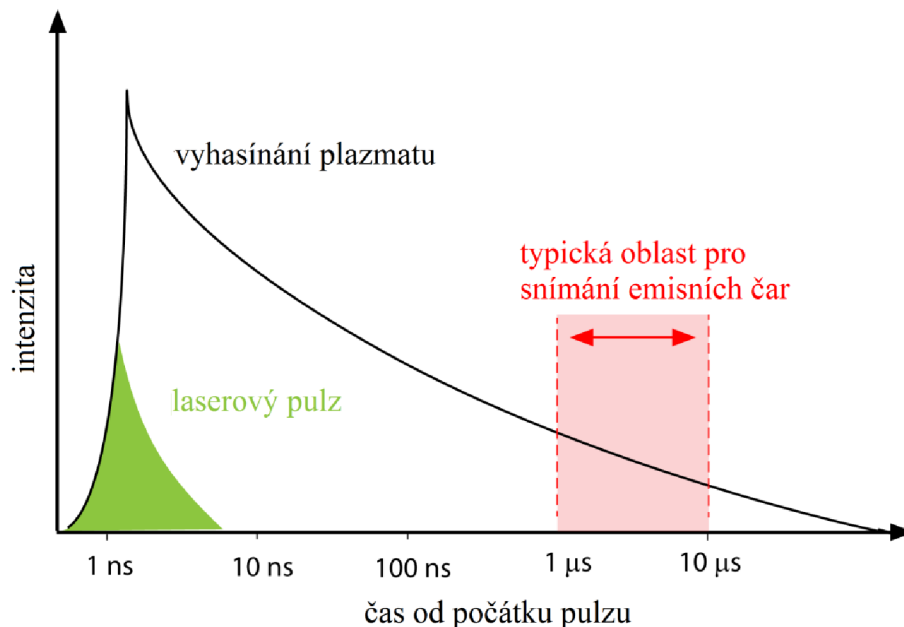
Tak vysoká plošná hustota způsobí roztrhání vazeb mezi atomy, dojde k průrazu (breakdown) a vznikne plazma.

Krátce po dopadu laserového pulzu je ionizace plazmatu vysoká, počáteční rychlost expanze plazmatu je až 10^5 ms^{-1} . V tuto dobu převládá kontinuální záření, které je však rychleji utlumeno, než záření spektrálních čar [5].

Toto kontinuální záření je primárně způsobeno brzdným zářením (bremsstrahlung) a procesem rekombinace. Brzdné záření vzniká zpomalováním či zrychlováním elektronů během nárazu.

Rekombinací nazýváme proces, kdy dojde ke spojení buď elektron-iont, anebo iont-iont. Poté vzniknou neutrální atomy, molekuly. Během zachycení elektronu iontem se kinetická energie elektronu vyzáří ve formě fotonu [4].

Časový přehled vývoje plazmatu je ukázán na obr. 2.



Obr. 2 Časový průběh emise mikroplazmatu. Převzato z [10]

Je tedy vhodné určit správný časový interval detekce záření plazmatu. Důležitá je doba mezi dopadem laserového pulzu a začátkem snímání spektrálních čar (tzv. gate delay), také můžeme optimalizovat dobu snímání záření plazmatu (tzv. gate width).

Čárová emise iontů je využitelná řádově 10^2 ns po dopadu pulzu. V časech 10^0 - 10^1 μ s se snímají atomové čáry [10].

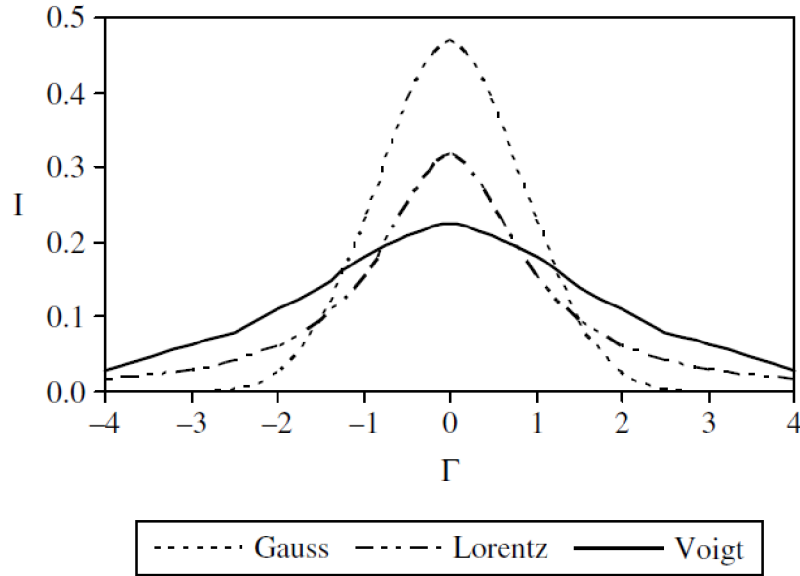
Cílem této metody je vytvořit opticky tenké plazma, které je v termodynamické rovnováze a jehož složení je stejné jako složení vzorku.

2.2.1 Spektrální čáry a čárové profily

Hlavním způsobem zkoumání plazmatu je určení vztahu mezi vlastnostmi plazmatu a charakteristikou spektrálních čar. Šířka čar je závislá na teplotě plazmatu a elektronové hustotě [5].

Profily spektrálních čar jsou určeny dominantním rozšiřujícím mechanismem. Vliv Dopplerova rozšíření vede na Gausův profil. Jiné efekty, jako přirozené rozšíření a kolizní rozšíření, dávají symetrický Lorenzův profil [4].

Konvolucí obou vzniká Voigtův profil, který závisí na relativním zastoupení obou efektů. Znázornění všech tří profilů na obr. 3.



Obr. 3 Typy profilů spektrálních čar. Převzato z [5]

Výraz kolizní rozšíření je často užíván k popisu vlivu srážek neutrálních atomů nebo molekul. Srážky iontů a elektronů vyústí ve Starkovo rozšíření, jež je způsobeno rozštěpením energetických hladin vlivem elektrického pole. Starkovo rozšíření bývá často nesymetrické, ale pokud nedojde k velkému rozštěpení energetických hladin, dá se rozšíření považovat za symetrické [5].

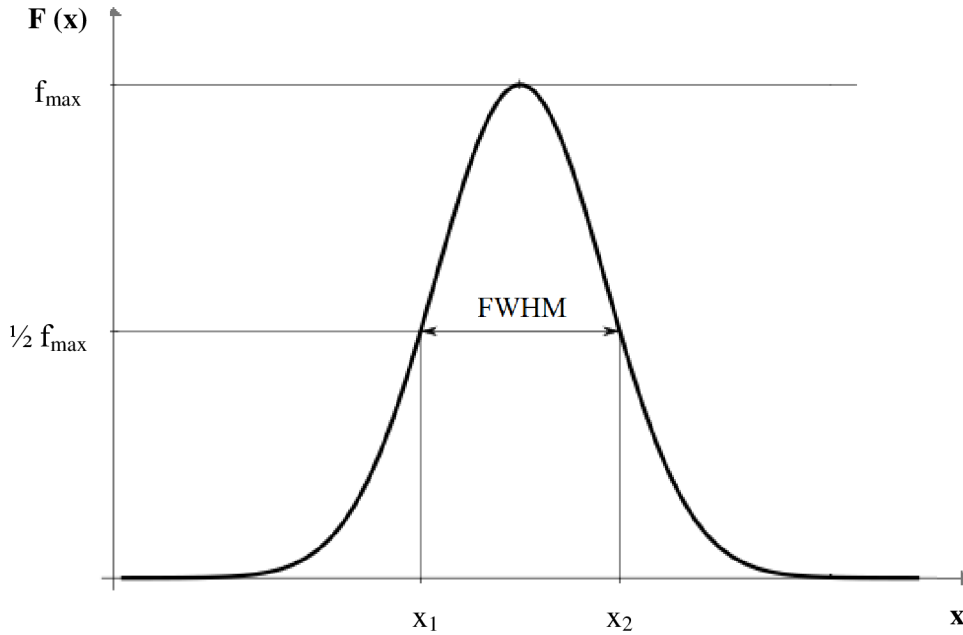
2.2.2 Určení elektronové hustoty z šířky spektrální čáry

Za normálních podmínek mají největší vliv na šířku spektrální čáry Dopplerův a Starkův jev [4].

Dopplerovo rozšíření závisí pouze na absolutní teplotě a atomové hmotnosti emitující částice. Tuto šířku v polovině maxima spektrální čáry (FWHM, znázornění na obr. 4) lze vyjádřit následovně [5] str. 27

$$\Delta\lambda_D = 7,2 \times 10^{-7} \sqrt{\frac{T}{M}} \lambda_0,$$

kde M je atomová hmotnost, T je teplota plazmatu a λ_0 centrální vlnová délka spektrální čáry.



Obr. 4 Znáornění pološířky spektrální čáry (FWHM)

Starkovo rozšíření je nejdominantnější v plazmatu s vysokou elektronovou hustotou. Elektrické pole, které zapříčiní Starkův jev, je vytvořeno kolizemi emitujících částic s elektrony a částečně také s ionty [5].

Ze znalosti Starkova rozšíření můžeme určit elektronovou hustotu plazmatu. Platí následující rovnice [5] str. 28

$$w_{\text{total}} = [1 + 1,75A(1 - 0,75r)] \left(\frac{n_e}{10^{16} \text{cm}^{-3}} \right) w,$$

kde w_{total} je celkové rozšíření spektrální čáry (FWHM), w je pološířka spektrální čáry dané Starkovým jevem v závislosti na elektronové hustotě, A parametr zohledňující vliv iontů, r je střední vzdálenost mezi ionty a n_e je elektronová hustota.

2.2.3 Optická hustota plazmatu

Vlastnosti emitovaného záření také ovlivňuje optická hustota plazmatu. V našem případě je ideální opticky tenké plazma, které záření výrazně nerozptyluje ani nepohlcuje.

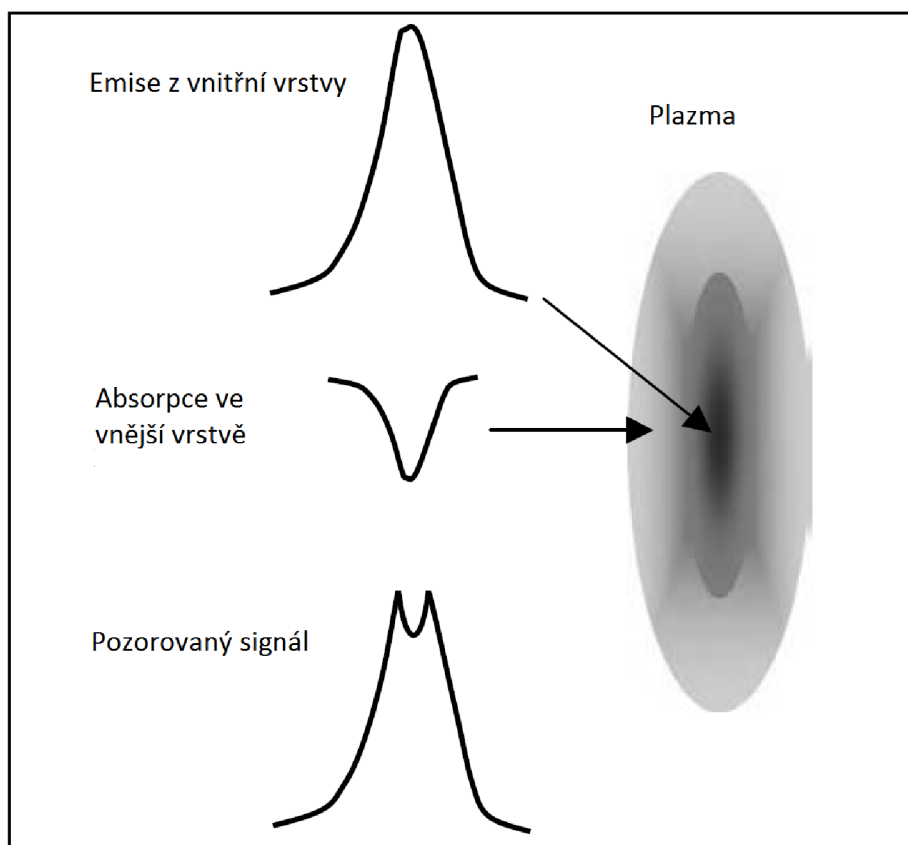
Intenzita záření emitovaného z plazmatu je dána rovnicí [5] str. 30

$$I(\lambda) = \left[\frac{\varepsilon(\lambda)}{\alpha(\lambda)} \right] \{1 - \exp[-\alpha(\lambda)L]\},$$

kde $\varepsilon(\lambda)$ je emisivita, $\alpha(\lambda)$ je absorpční koeficient (cm^{-1}) a L je tloušťka plazmatu ve směru k pozorovateli. Pokud je $\alpha(\lambda)$ malé, což je podmínkou pro opticky tenké plazma, pak dostaneme:

$$I(\lambda) \sim \left[\frac{\varepsilon(\lambda)}{\alpha(\lambda)} \right] [\alpha(\lambda)L] = \varepsilon(\lambda)L$$

Zvýšená absorpce může způsobit zploštění nejintenzivnějších spektrálních čar, v extrémních případech až k propadu spektrální čáry (self-absorption) viz obr. 5.



Obr. 5 Schéma vzniku samoabsorpce. Převzato a upraveno z [5]

2.2.4 Teplota a termodynamická rovnováha

K popisu a určení parametrů plazmatu (jako je populace energiových stavů a rozdělení rychlosti částic atd.), lze dojít ze znalosti teploty plazmatu. Teplotu však můžeme zavést pouze, když dosáhneme termodynamické rovnováhy. Jelikož z plazmatu uniká energie, plazma může být v termodynamické rovnováze pouze teoreticky, v praxi se s tímto jevem nesetkáváme [5].

Proto zavádíme pojem lokální termodynamická rovnováha. Tato aproximace požaduje termodynamickou rovnováhu v malé části plazmatu, tyto oblasti se však mohou od sebe lišit [5].

Zavedení lokální termodynamické rovnováhy je komplexní problém, který je mnohem podrobněji popsán v [5], [7].

2.2.5 Matriční efekt

Fyzikální a chemické vlastnosti vzorku ovlivňují složení vytvořeného plazmatu, tomuto jevu se říká matriční efekt. Interakce mezi laserovým paprskem a vzorkem je dána právě těmito vlastnostmi, proto intenzita pozorovaných spektrálních čar je funkcí jak koncentrace zkoumaného prvku, tak i matrice, ve které je obsažený [11].

Kompozice plazmatu nezávisí pouze na složení vzorku, ale také na parametrech laseru, na vlastnostech povrchu, i na termálních a optických vlastnostech vzorku [3, 5, 8, 11].

Matriční efekt je největší překážkou, pokud porovnáváme mezi sebou koncentrace prvku v různých materiálech. Nejvhodnější je proto porovnávat intenzitu spektrálních čar prvku se signálem získaným ze standardu, mající podobnou matici [11].

2.3 DP LIBS

Jednopulzní LIBS (SP LIBS) používá jediný laserový svazek k ablaci a excitaci plazmatu. Nevýhodou je nemožnost kontrolovat ablaci a excitaci nezávisle, což je největší motivací k zavedení metody dvoupulzního LIBSu (DP LIBS) [3].

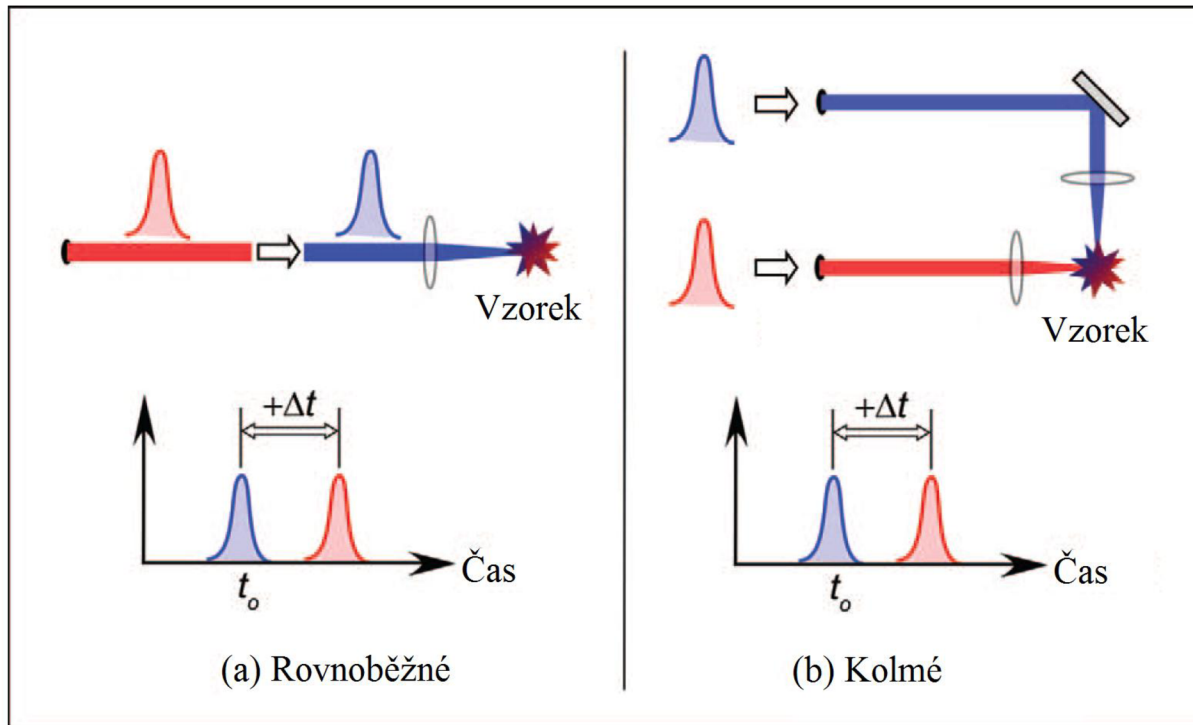
Jeden z paprsků slouží k ablaci materiálu a druhý k dodání energie a zahřátí již vytvořeného plazmatu.

2.3.1 Instrumentace

Existuje několik metod generace plazmatu a geometrie DP LIBS, nejčastěji používané jsou:

1. oba pulzy vytvořené jedním laserem;
2. rovnoběžné svazky ze dvou laserů fokusované do stejného místa;
3. kolmé svazky, obvykle jeden dopadá kolmo na vzorek a druhý směřuje rovnoběžně:
 - a. první pulz, kolmý k povrchu, vytvoří plazma
 - b. druhý pulz, rovnoběžný s povrchem, ohřívá (reexcituje) materiál ablatovaný prvním pulzem.

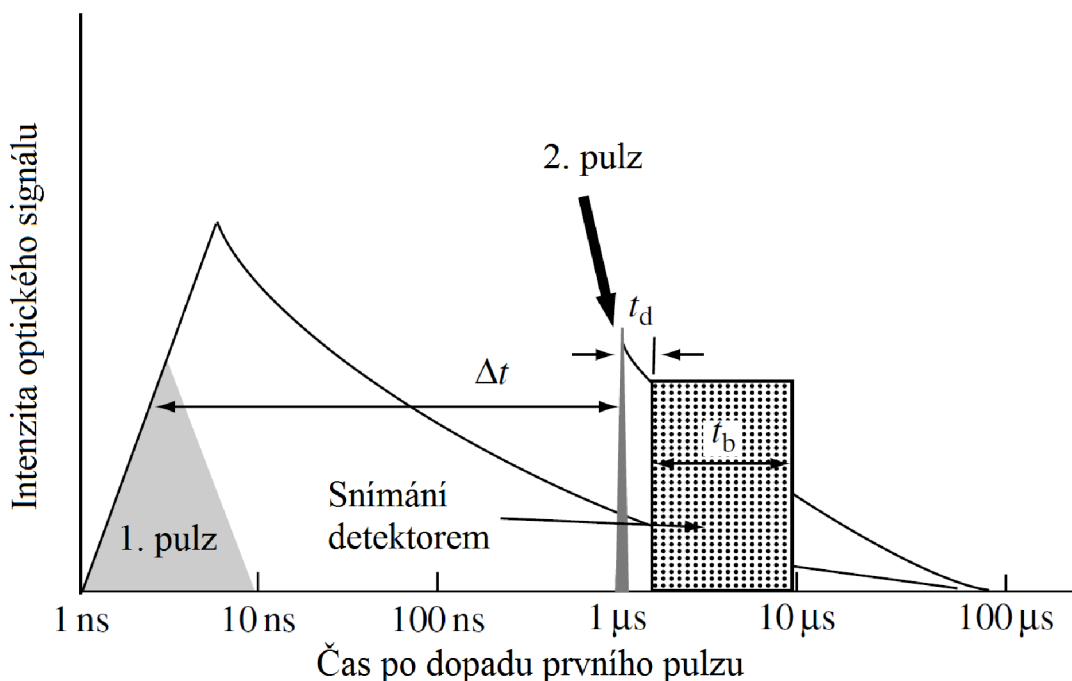
Schéma rovnoběžné a kolmé geometrie je zobrazeno na obr. 6.



Obr. 6 Ilustrace rovnoběžné a kolmé geometrie DP LIBS. Převzato a upraveno z [4]

Rovnoběžná geometrie není tak univerzální jako kolmá, je však jednodušší na přípravu, takže je vhodnější na měření mimo laboratoř.

Časový průběh DP LIBS a vývoj plazmatu je znázorněn na obr. 7.



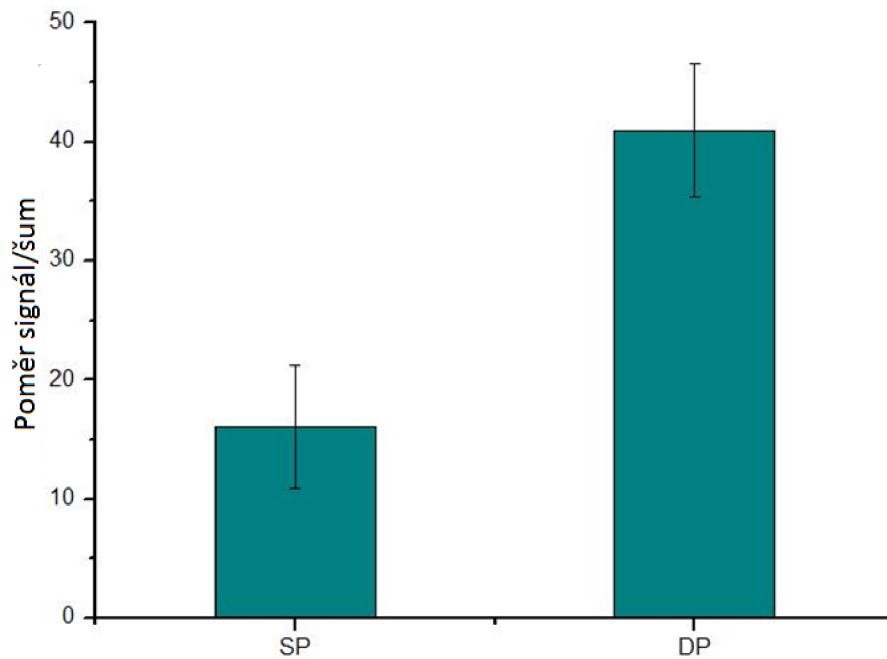
Obr. 7 Vývoj plazmatu u DP LIBS. Δt je zpoždění mezi pulzy, t_d označuje dobu mezi 2. pulzem a začátkem detekce a t_b je interval detekce signálu. Převzato a upraveno z [5]

Pro optimalizaci měření lze kombinovat lasery s rozdílnými vlnovými délkami a energiemi, měnit interval zpoždění pulzů, natáčet dopadající laserové paprsky atd. První (ablační) pulz mívá nižší energii než druhý (excitační). K dosažení stejné intenzity ve srovnání s SP LIBS stačí odpaření menšího množství materiálu, tudíž má menší destruktivní účinky na vzorek [9].

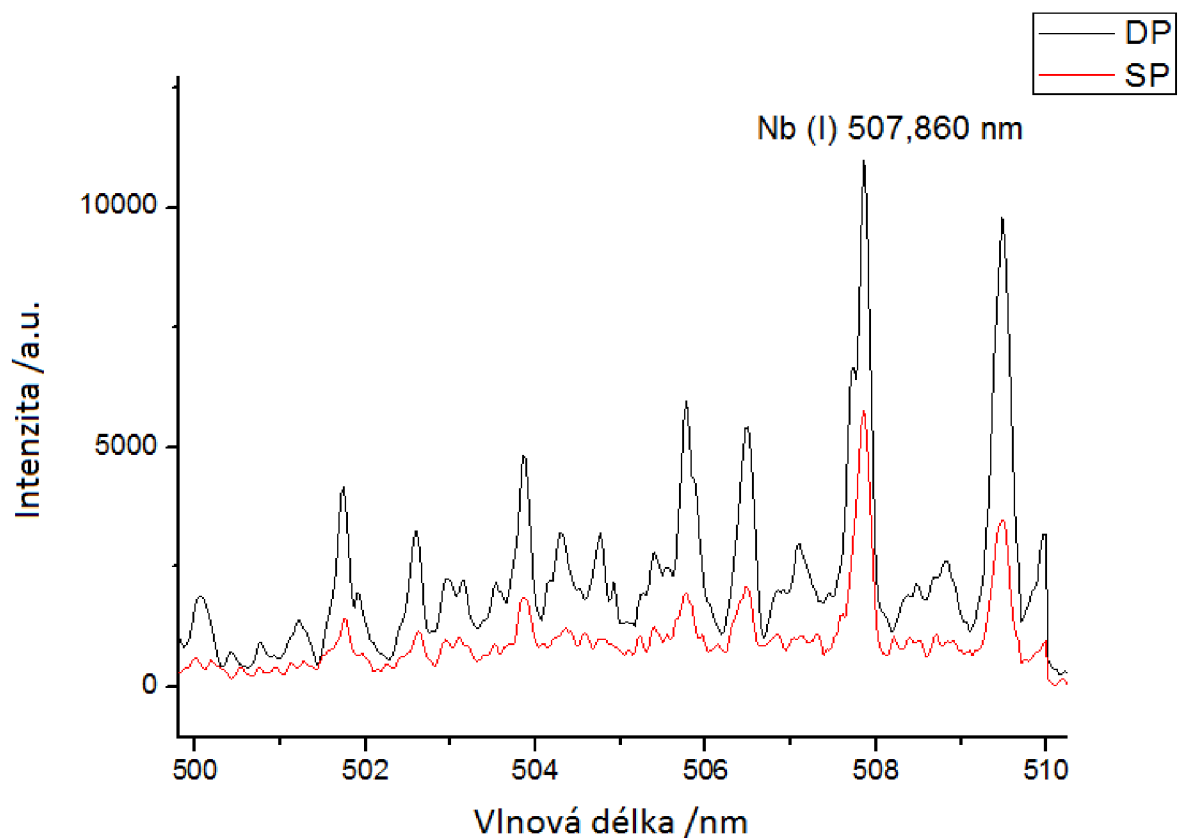
2.3.2 Princip zesílení signálu

Plazma vytvořené metodou DP LIBS má vyšší teplotu než plazma SP LIBS a uchová si energii delší dobu. Záření plazmatu je mnohem intenzivnější a trvá delší dobu a díky tomu dokážeme snížit limity detekce, což pomůže zjistit i stopové prvky v materiálu [4].

Průkazně je to vidět na měření vzorku niobu. Poměr signálu k šumu je na nejintenzivnější čáře (Nb (I) 405,888 nm) u dvoupulzní metody přibližně dvakrát větší, než jednopulzní (znázorněno na obr. 8). Na obr. 9 je porovnána část spektra niobu vytvořená metodami SP LIBS a DP LIBS.



Obr. 8 Porovnání naměřeného poměru signálu k šumu u obou metod na standardu niobu (Nb (I) 405,888 nm)



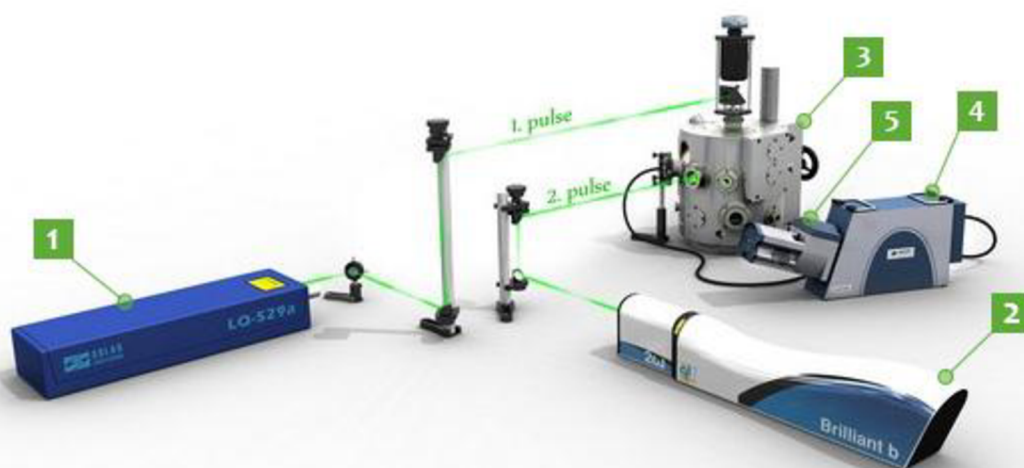
Obr. 9 Porovnání spekter niobu měřených jednopulzní a dvoupulzní metodou LIBS.

Na druhou stranu DP LIBS klade vyšší nároky na aparaturu. Laserové svazky je nutné vhodně fokusovat a měření je náročnější na obsluhu [10].

2.4 Experimentální sestava

2.4.1 Použité zařízení

Experimentální sestava použitá pro níže popsaná měření je zobrazena na obr. 10. Tato aparatura byla využita pro techniku jednoho pulzu (SP LIBS) i pro techniku dvou pulzů (DP LIBS).



Obr. 10 Měřicí aparatura. 1) Ablací laser Lq 529a, 2) excitační laser Quantell Brilliant B, 3) komora LM Tescan, 4) spektrometr Andor Mechelle 5000, 5) ICCD kamera Andor iStar 734. Převzato z [12]

Pro obě techniky byl použit laser LQ 529a. Jedná se o pevnolátkový pulzní laser, jehož aktivní prostředí tvoří izotropní krystal yttrium aluminium granátu dopovaný ionty neodymu (Nd:YAG). Tento laser je buzen xenonovou výbojkou o frekvenci 10 Hz, také je vybaven Q-spínačem. Díky tomu lze vytvořit krátké laserové pulzy (~10 ns) o vysokém výkonu. Základní vlnovou délku 1064 nm je možné zkrátit pomocí modulů pro generaci druhé (532 nm), třetí (355 nm) a čtvrté harmonické (266 nm) frekvence. Laser je schopen vyvinout maximální energii pulzu 500/280 mJ pro vlnové délky 1064/532 nm [12].

Za zdroj sekundárního laserového pulzu u metody DP LIBS posloužil laser Quantell Brilliant B. Také je to stejně jako v předchozím případě, pevnolátkový (Nd:YAG) pulzní laser s Q-spínačem, který je buzen xenonovou výbojkou o frekvenci 10 Hz, jehož maximální energie je 850/400 mJ pro vlnové délky 1064/532 nm [12].

U metody DP LIBS dopadal pulz prvního (ablačního) laseru kolmo na vzorek a druhý pulz (neexcitační) směřoval rovnoběžně se vzorkem, kolmo k prvnímu paprsku.

Vzorek byl umístěn ve speciálně upravené komoře LM od společnosti Tescan. Manipulátor uvnitř komory je schopen pohybu do tří stran s krokem 2 μm , také umožňuje rotovat se vzorkem. Horní vstup do komory je vybaven objektivem s variabilní ohniskovou vzdáleností (zoom objektiv) s CCD kamerou. Obraz z kamery slouží nejen pro náhled na vzorek, ale taky jako zdroj dat pro autofokusační algoritmus [12]. Objektiv náhledové kamery je zaostřen do nekonečna a pozoruje vzorek přes čočku sloužící pro fokusační optiku laseru. Pokud vzorek leží v ohniskové rovině fokusační optiky pro laser, pak je obraz na náhledové kameře ostrý.

Záření plazmatu je vně komory zachyceno sběrnou optikou a optickým kabelem přivedeno do spektrometru. Používá se spektrometr Andor Mechelle 5000, který patří mezi spektrometry typu echelle. Výhodou tohoto typu spektrometru je schopnost zaznamenat jedním měřením spektrum v rozsahu 200-975 nm [12]. Pomocí rtuťovo-argonové lampy byla provedena kalibrace.

Světlo plazmatu, které je rozložené spektrometrem, zaznamenává ICCD kamera Andor iStar 734. Ta má možnost časování s přesností v jednotkách nanosekund, což je nezbytně nutné pro metodu LIBS. CCD čip je chlazen na $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, aby byl šum co nejvíce minimalizován [12].

2.4.2 Parametry použité pro měření

Naším cílem bylo naměřit co největší množství spektrálních čar u každého prvku, proto bylo vhodné pro každý standard optimalizovat parametry měření pro co nejvyšší poměr signálu k šumu.

Rozhodli jsme se standardy měřit metodou SP LIBS a to z těchto důvodů. DP LIBS ve srovnání se SP LIBS nemění vlnovou délku ani poměr atomových spektrálních čar, ale pouze ovlivňuje poměr signálu k šumu. Při měření čistých prvků také nevyužijeme lepší detekci stopových prvků ve vzorku, což je další výhoda DP LIBS oproti SP LIBS. Dalším důvodem k měření metodou SP LIBS byla mnohem jednodušší optimalizace parametrů měření u této metody.

Zesílení CCD kamery bylo u všech měření nastaveno na hodnotu 120. Energie laserového pulzu, zpoždění snímání od dopadu ablačního laseru a doba snímání jsou uvedeny pro každý měřený standard v tabulce 1.

Tabulka 1 Parametry měření pro jednotlivé vzorky

Standard	Doba snímání /μs	Zpoždění snímání /μs	Energie pulzu /mJ
Ag	16	1,6	46
Ta	15	1	68
Co	15	1	68
Ti	15	1,5	46
Fe	15	1,5	46
Cr	15	1,5	46
Ca	15	1,5	46
Au	15	1,5	46
Al	15	1,5	46
Pt	16	1,6	46
Nb	15	1,6	24
Te	15	1,6	24
Cu	10	2,5	46
Zn	16	1,5	46

3 Analýza spektra

3.1 Kvalitativní analýza

Jak již bylo zmíněno, metoda LIBS získává veškerou informaci o materiálu ze záření plazmatu. Každý materiál má své originální spektrum obsahující charakteristické vlnové délky o různých intenzitách. Pomocí těchto znalostí jsme schopni určit přítomnost prvku v materiálu, a právě tím se zabývá kvalitativní analýza.

Určení úplného složení však není jednoduché. Je zapotřebí určitá dávka znalostí, zkušeností a citu. Při posuzování složitých spekter je vhodné řídit se následujícím postupem [5]:

1. *Jistá znalost vzorku:*

Vždy je jednodušší, pokud víme, které prvky můžeme očekávat. Velice obtížné je určit nečekané stopové prvky, jejichž spektrální čáry jsou blízko vlnových délek nejintenzivnějších čar hlavních prvků.

2. *Relativní intenzity čar z tabulky vlnových délek:*

Tabulka vlnových délek nám může pomoci při identifikaci spektrálních čar, ale je nutné vzít v úvahu, že relativní intenzita závisí na zdroji a současné tabulky vlnových délek nejsou vytvořeny pomocí laseru.

3. *Ionizace prvku:*

Předpokládejme, že se ve vzorku nalézají dva stejně zastoupené prvky. Pokud oba prvky mají čáry, které vzájemně interferují, a jedna patří neutrální částici a druhá patří dvakrát či třikrát ionizované částici, pak to je s největší pravděpodobností spektrální čára neutrální částice.

4. *Podmínky měření:*

Jisté experimentální podmínky mohou pomoci při určování prvků. Například na vzduchu je pozorováno záření Fe(I) a Fe(II) s ionizačním potenciálem Fe (I) 7,87 eV, ale ve vakuu lze také naměřit Fe (III) s ionizačním potenciálem 16,18 eV.

5. *Pozorování výrazných čar:*

Hodně prvků má několik výrazných spektrálních čar, pokud se v naměřeném spektru jedna objeví, pak by tam ostatní měly být také.

Bylo vyvinuto několik postupů, jak zjednodušit identifikaci spektrálních čar [13]:

Mateo a kolektiv [14] publikoval software SALIPS (Semi-automatic Laser-Induced Plasma Spectroscopy) pro poloautomatickou identifikaci spektra. Program používá relativní intenzitu spektrálních čar, převzatou z databáze NIST [1] ke konstrukci modelu spektra. Rozšíření spektrálních čar a jejich skutečnou relativní intenzitu je nutno dodat manuálně. Identifikace spočívá ve vizuálním porovnání modelového spektra s experimentálním.

Jiný úhel pohledu na problém zvolil tým kolem Amata [15], který využil třídící algoritmus pro prohledávání textu. Substituoval prvek jako "dokument", čáry jako "slova" a vzorek jako "požadavek". Autor zavedl novou charakteristiku "váhu", ta je přímo úměrná intenzitě čáry a nepřímo úměrná počtu čar v bezprostřední blízkosti zkoumané čáry. Tento přístup je

nepoužitelný u matic s velkou hustotou čar (např. železo), protože "váha" je příliš redukována.

Další postup automatické identifikace popsal Labutin a kolektiv [13], který použil databázi NIST k vytvoření modelu spektra. Do tohoto modelu je nutné dodat teplotu plazmatu a elektronovou hustotu. Poté určoval míru korelace mezi modelem a reálným spektrem.

Problém s automatickou identifikací spektra je podrobněji popsán např. v [13] a odkazech uvedených tamtéž.

3.1.1 Databáze NIST (National Institute of Standards and Technologies)

Databáze spektrálních čar NIST (National Institute of Standards and Technologies) [1] obsahuje data zářivých přechodů a energiových hladin atomů a iontů. Nalezneme zde tyto informace pro většinu známých prvků od vodíku až po einsteinium ($Z = 1-99$). Čáry obsahují informaci o vlnové délce, pravděpodobnosti přechodu, relativní intenzitě a energiových hladinách.

Relativní intenzita je ze všech informací nejproblematictější a je nutné přistupovat k naměřeným výsledkům s opatrností. Relativní intenzita spektrálních čar každého prvku totiž záleží na světelném zdroji a podmínkách excitace. Tedy, i když budeme měřit stejný vzorek vícekrát, tak obecně získáme jiné relativní intenzity než v předchozích měřeních na stejné aparatuře. Navíc pokud jsou dvě čáry blízko sebe, je obtížné určit intenzitu každé z nich [16].

V databázi NIST se nacházejí relativní intenzity neutrálních a ionizovaných atomů pozorované např. na stejnosměrném obloukovém výboji mezi dvěma měděnými elektrodami o proudu 10 A a napětí 220 V [16].

Tvorba atomové spektrální databáze NIST je plně popsána v [16].

3.2 Měření a vyhodnocení spekter

Každý standard jsme měřili tímto způsobem:

Všechna spektra využitá k tvorbě databáze spektrálních čar byla naměřena metodou jednopulzní LIBS.

Nejprve se proměřil vzorek při různých měřících parametrech jako je zpoždění snímání detektoru od výstřelu laseru, délka snímání záření plazmatu na detektor a energie laserového pulzu. Parametry měření toho „nejlepšího“ spektra se použily i během hlavního měření, tyto parametry jsou uvedeny pro každý standard v tabulce 1. „Nejlepším“ spektrem se myslí spektrum s nejlepším poměrem signálu k šumu, ve kterém se nevyskytují „rozšípnuté“ samoabsorpční čáry a s co nejmenší přítomností čar patřících nečistotám z povrchu vzorku.

Když jsme zjistili nejvhodnější parametry, začalo se měřit reprezentativní spektrum. Nejprve jsme na vhodném místě laserovým pulzem očistili povrch a poté provedli pět měření a přesunuli se na další místo a celý postup zopakovali. Celkově jsme měřili na čtyřech místech a dostali dvacet samostatných spekter. Spektra se zprůměrovala, aby se potlačil šum a náhodné vlivy měření (např. fluktuace energie laseru, nebo nečistoty na povrchu vzorku).

Získaná data se pomocí programu Origin (verze 8.6) proložila Voigtovým profilem a z něj byla určena výška, pološířka, střed čáry atd. Vybraly se všechny spektrální čáry, které svojí velikostí intenzity převyšovaly 10% velikosti nejintenzivnější čáry. Výběrové kritérium 10% je pouze průměrné, u každého standardu se měnilo v závislosti na celkovém počtu a průměrné intenzitě spektrálních čar, pokud jich bylo příliš mnoho, tak se zvýšilo, v opačném případě zase snížilo. Tabulka 2 obsahuje výběrové kritérium pro každý standard a celkový počet čar splňující tuto podmínku.

Tabulka 2 Kritérium výběru čar a celkový počet čar u naměřených prvků

Standard	Výběrové kritérium	Počet čar
Ag	1 %	16
Ta	25 %	24
Co	10 %	73
Ti	25 %	64
Fe	10 %	116
Cr	15 %	54
Ca	5 %	55
Au	5 %	24
Al	2 %	12
Pt	10 %	59
Nb	24 %	71
Te	17 %	15
Cu	6 %	8
Zn	6 %	6

Následně jsme získané čáry porovnali s databází NIST, abychom se vyvarovali zápisu čar, které nepatří standardu. Tyto čáry mohou patřit prvkům nacházejících se v atmosféře, anebo na standardu ulpěly díky nevhodné manipulaci. Také se pomocí databáze NIST přiřadil stupeň ionizace ke každé spektrální čáře.

3.2.1 Tvorba databáze

Databázi jsme vytvořily ve formě tabulky v programu Excel (ukázka databáze na obr. 11). Každý standard obsahuje informaci o názvu prvku, jeho atomovém čísle a matici. Dále obsahuje všechny čáry, které úspěšně prošly vyřazovacím procesem, jejich relativní intenzitu a jim odpovídající spektrální čáry z databáze NIST.

atomové číslo	jmeno prvku	vlnová délka	ionizace	skupenství	matrice	odpovídající NIST [nm]	relativní intenzita	normovaná relativní intenzita
78	Pt	262,78371	I	pevné	Pt standard	262,803	791,40355	179
78	Pt	264,67816	I	pevné	Pt standard	264,689	574,4162	130
78	Pt	265,0617	I	pevné	Pt standard	265,086	640,2337	145
78	Pt	265,93049	I	pevné	Pt standard	265,945	1908,336	432
78	Pt	269,8181	I	pevné	Pt standard	269,843	606,84505	137
78	Pt	270,22468	I	pevné	Pt standard	270,24	1202,23905	272
78	Pt	271,89017	I	pevné	Pt standard	271,904	885,9369	201
78	Pt	272,96537	I	pevné	Pt standard	272,992	539,6195	122
78	Pt	273,37591	I	pevné	Pt standard	273,396	1657,8055	376
78	Pt	275,4709	I	pevné	Pt standard	275,492	811,70325	184
78	Pt	277,14632	I	pevné	Pt standard	277,167	768,9683	174
78	Pt	277,45819	II	pevné	Pt standard	277,477	735,45425	167
78	Pt	279,40545	II	pevné	Pt standard	279,421	1578,9355	358
78	Pt	280,31355	I	pevné	Pt standard	280,324	620,5077	141
78	Pt	283,01803	I	pevné	Pt standard	283,03	1001,724	227

Obr. 11 Ukázka databáze spektrálních čar

Jelikož není jednoduché porovnávat relativní intenzity měřených vzorků mezi sebou (více v kapitole o databázi NIST), proto jsme se rozhodli přidat do databáze další údaj o relativní intenzitě v rámci jednoho standardu (normovaná relativní intenzita). Nejintenzivnější čáře spektra jsme přiřadili hodnotu intenzity 1000 a zbylým čarám jsme určili hodnotu intenzity přímo úměrnou vůči té nejintenzivnější.

V době odevzdání této práce databáze obsahuje 14 prvků o celkovém počtu 597 spektrálních čar.

3.2.2 Identifikace neznámého vzorku pomocí sestavené databáze

Abychom potvrdili užitečnost sestavené databáze, otestujeme ji na neznámém vzorku (vedoucí práce znal složení vzorku).

Změřili jsme spektrum neznámého vzorku metodou SP LIBS a z něj vybrali nejintenzivnější spektrální čáry. Tyto čáry jsme porovnali s vytvořenou databází a přiřadili jim odpovídající čáry naměřených čistých prvků. Poté už bychom měli určit složení prvku. Naměřené spektrální čáry s relativními intenzitami a přiřazenými prvky z databáze jsou vypsány v tabulce 3.

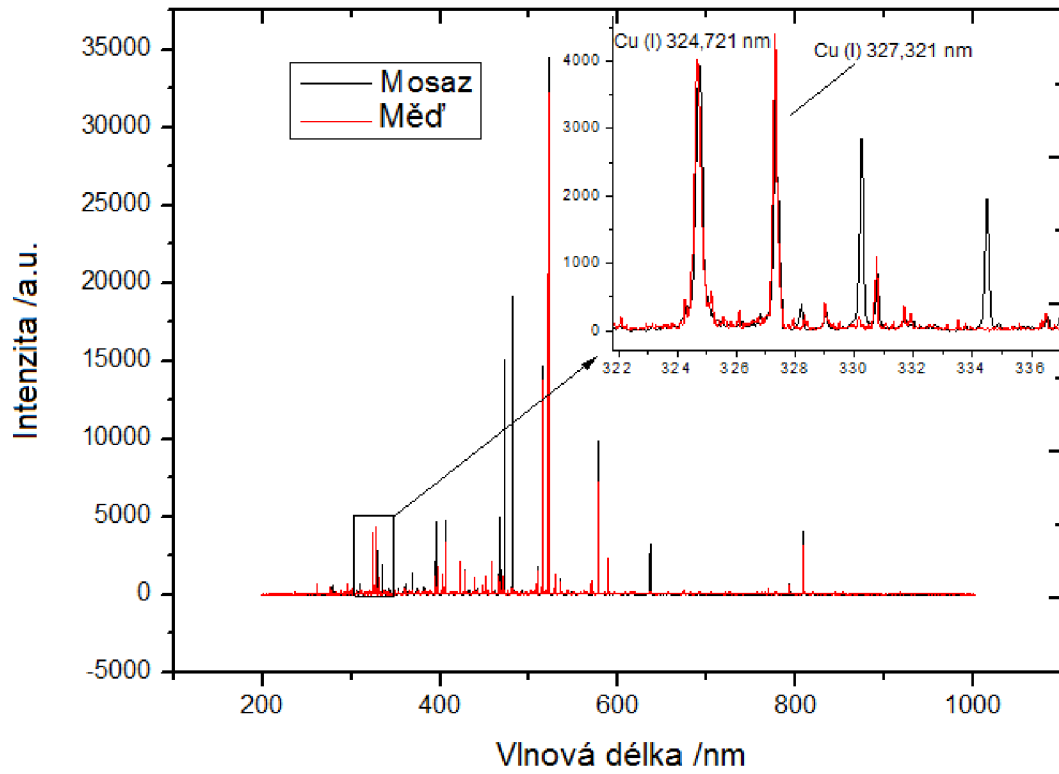
Tabulka 3 Přiřazení prvků z databáze k jednotlivým naměřeným spektrálním čarám

Čáry neznámého vzorku /nm	Normovaná relativní intenzita neznámého vzorku	Odpovídající čára v databázi /nm	Jméno čistého prvku	Normovaná relativní intenzita čistého prvku
324,752	114	324,721	Cu	124
327,351	115	327,361	Cu	136
330,237	83	330,237	Zn	156
396,140	136	396,161	Al	1000
405,787	140	Pb (naše databáze neobsahuje Pb)		
406,291	97	406,266	Cu	103
468,019	145	467,989	Zn	331
472,210	438	472,181	Zn	871
481,040	557	481,010	Zn	1000
515,308	424	515,293	Cu	427
521,821	1 000	521,806	Cu	1000
578,206	288	578,183	Cu	225
636,226	96	636,187	Zn	253
809,245	118	809,245	Cu	97

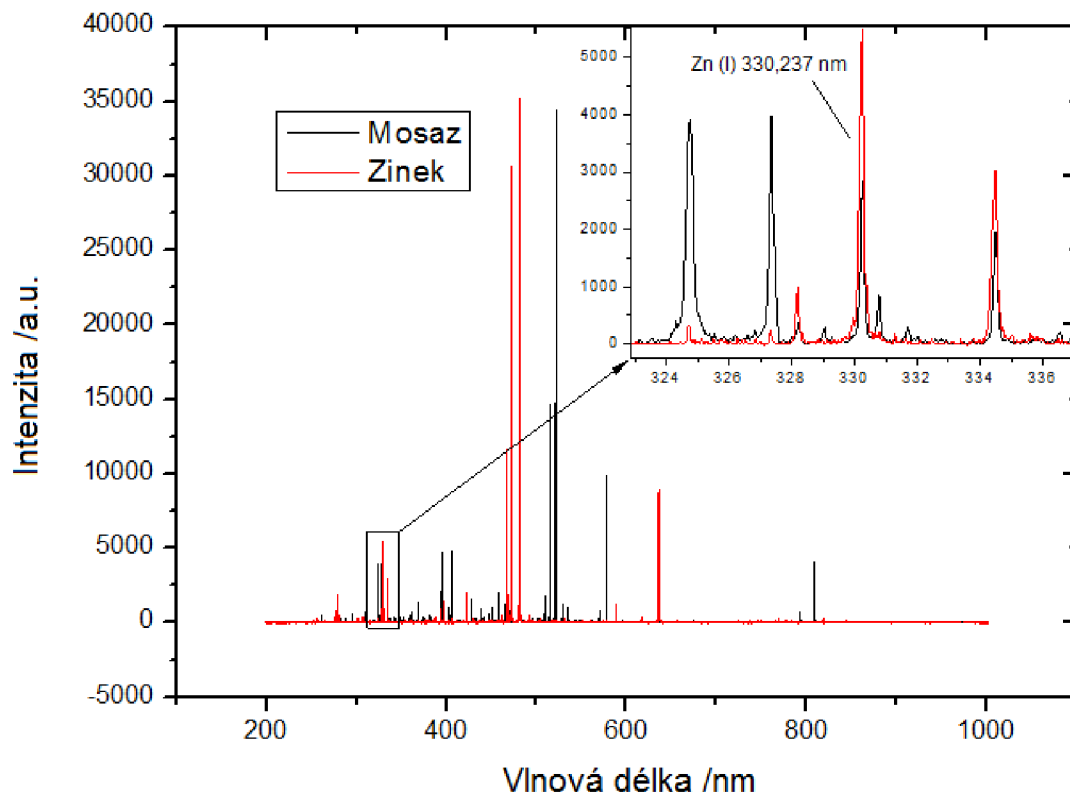
Z výsledků lze říci, že se vzorek skládá převážně z mědi a zinku. Ve spektru se objevily také spektrální čáry odpovídající hliníku a olovu. V tomto případě se pravděpodobně jedná o nečistoty na povrchu vzorku. Můžeme si také povšimnout toho, že normované relativní intenzity neznámého vzorku a čistých prvků si přibližně odpovídají. Na první pohled je to vidět u mědi, jejíž nejintenzivnější čára je normou u neznámého vzorku.

Ze získaných informací můžeme prohlásit, že jsme měřili vzorek mosazi, což bylo následně potvrzeno vedoucím práce.

Porovnání spektra mosazi se spektry mědi a zinku je ukázáno na obr. 12 a 13.



Obr. 12 Porovnání spektra mosazi se spektrem mědi



Obr. 13 Porovnání spektra mosazi se spektrem zinku

4 Závěr

V této bakalářské práci jsme se zabývali sestavením databáze spektrálních čar vybraných standardů. Naměřili jsme emisní spektrum čtrnácti standardů, které se nacházejí v laboratoři LIBS na VUT v Brně. Všechny standardy jsme měřili jednopulzní metodou LIBS. Pro každý standard jsme optimalizovali parametry měření, abychom získali co nejvyšší poměr signálu k šumu.

Optimalizovaly se tři hlavní parametry měření: energie ablačního pulzu, zpoždění snímání záření plazmatu od dopadu pulzu a doba snímání záření. Energie ablačního pulzu se pohybovala v rozmezí od 24 do 68 mJ, zpoždění snímání bylo v intervalu od 1 do 2,5 μ s a doba snímání od 10 do 16 μ s. Konkrétní parametry pro jednotlivé vzorky jsou v tabulce 1 v kapitole Parametry použité pro měření.

Každý standard se měřil stejným způsobem. Nejprve se na vhodném místě laserovým pulzem očistil povrch, a poté se provedlo pět měření a přesunulo se na další místo a celý postup se zopakoval. Celkově se měřilo na čtyřech místech, dostali jsme dvacet spekter. Z nich se udělal průměr. Každá spektrální čára byla proložena v programu Origin Voigtovým profilem a byly získány údaje popsané v kapitole Měření a vyhodnocení spekter.

Naměřené spektrální čáry jsme srovnávali a kontrolovali s databází NIST. Čáry, které se pro daný prvek neshodovaly s databází NIST, se odstranily. Pravděpodobně se jednalo o čáry patřící prvkům nacházejících se v atmosféře, anebo na standardu ulpěly nevhodnou manipulací.

Vytvořená databáze obsahuje tyto informace:

- název prvku a jeho atomové číslo
- vlnovou délku naměřených spektrálních čar
- jejich relativní intenzitu (normovanou a nenormovanou)
- stupeň ionizace
- odpovídající vlnovou délku spektrálních čar z databáze NIST
- konkrétní matrici

Databáze je sestavena ve formě tabulky v programu Excel. To umožňuje vytvoření programu v téměř libovolném vývojovém prostředí, který umožní rychlé, automatické vyhledávání na základě různých požadavků. Tento program bude dalším krokem k jednodušší analýze složení materiálu.

Sestavená databáze byla otestována na neznámém vzorku. Porovnáním spektra neznámého vzorku s databází se nám podařilo úspěšně určit jeho složení, což potvrdilo užitečnost této databáze.

Vytvořili jsme metodiku, pomocí níž lze jednoduše vytvořit databázi spektrálních čar pro libovolné vzorky a současně byly naměřeny nejpoužívanější standardy čistých prvků.

Tato databáze by měla zjednodušit a urychlit analýzu složení materiálu pomocí metody LIBS.

Databáze čar se nachází v příloze 1 této práce.

5 Literatura

- [1] KRAMIDA, A., RALCHENKO, Yu., READER, J. and NIST ASD Team. NIST Atomic Spectra Database (version 5.1), *National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD*. [Online]. 2013 [cit. 11. 5. 2014] Dostupné z: <http://physics.nist.gov/asd>
- [2] ROCK, Steven, Aristides MARCANO, Yuri MARKUSHIN, Chandran SABANAYAGAM, Nouredine MELIKECHI a S. ROY. Elemental analysis of laser induced breakdown spectroscopy aided by an empirical spectral database: a review of principles and applications. *Applied Optics*. 2008, vol. 47, issue 31, G99-. DOI: 10.1364/AO.47.000G99. Dostupné z: <http://www.opticsinfobase.org/abstract.cfm?URI=ao-47-31-G99>
- [3] HAHN, David W. a Nicolás OMENETTO. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part I: Review of Basic Diagnostics and Plasma–Particle Interactions. *Applied Spectroscopy*. 2010-12-01, vol. 64, issue 12, s. 335-366. DOI: 10.1366/000370210793561691.
- [4] 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.
- [5] CREMERS, David A a Leon J RADZIEMSKI. *Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy*. Second edition. xvii, 407 pages. ISBN 978-111-9971-122.
- [6] ADRAIN, R S a J WATSON. Laser microspectral analysis: a review of principles and applications. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1984-10-14, vol. 17, issue 10, s. 1915-1940. DOI: 10.1088/0022-3727/17/10/004. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/0022-3727/17/i=10/a=004?key=crossref.f25015fc802b313a60f5c0886592cca2>
- [7] DYAR, M. Darby, Jonathan M. TUCKER, Seth HUMPHRIES, Samuel M. CLEGG, Roger C. WIENS a Melissa D. LANE. Strategies for Mars remote Laser-Induced Breakdown Spectroscopy analysis of sulfur in geological samples: a review of principles and applications. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2011, vol. 66, issue 1, s. 39-56. DOI: 10.1016/j.sab.2010.11.016. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0584854710003034>
- [8] COLONNA, G., A. CASAVOLA, M. CAPITELLI, Samuel M. CLEGG, Roger C. WIENS a Melissa D. LANE. Modelling of LIBS plasma expansion: a review of principles and applications. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2001, vol. 56, issue 6, s. 567-586. DOI: 10.1016/S0584-8547(01)00230-0. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0584854701002300>

- [9] TRAVAILLÉ, G., O. PEYRUSSE, B. BOUSQUET, L. CANIONI, K. Michel-Le PIERRES a S. ROY. Local thermodynamic equilibrium and related metrological issues involving collisional-radiative model in laser-induced aluminum plasmas: a review of principles and applications. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2009, vol. 64, issue 10, s. 931-937. DOI: 10.1016/j.sab.2009.07.028. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0584854709002377>
- [10] NOVOTNÝ, Karel, Jozef KAISER, Aleš HRDLIČKA, Radomír MALINA, Tomáš VÉMOLA, David PROCHAZKA, Jan NOVOTNÝ and Viktor KANICKÝ. Spektrometrie laserem buzeného plazmatu. *Československý časopis pro fyziku*. 2010, vols. 4-5, pp. 280–285.
- [11] MOHAMED, Walid Tawfik Y and Askar ABEER. Study of the matrix effect on the plasma characterization of six elements in aluminum alloys using LIBS with a portable echelle spectrometer. *The Free Library* [online]. 2007, vol. 1, pp. 46–52 [cit. 22. 5. 2014]. Dostupné z: [http://www.thefreelibrary.com/Study of the matrix effect on the plasma characterization of six...-a0161129329](http://www.thefreelibrary.com/Study+of+the+matrix+effect+on+the+plasma+characterization+of+six...-a0161129329)
- [12] LIBS Lab, VUT Brno (2009), Metody LIBS na VUT v Brně [online]. Poslední revize 10. 3. 2013 [cit. 11. 5. 2014] Dostupné z: <http://libs.fme.vutbr.cz/>
- [13] LABUTIN, Timur A., Sergey M. ZAYTSEV a Andrey M. POPOV. Automatic Identification of Emission Lines in Laser-Induced Plasma by Correlation of Model and Experimental Spectra. *Analytical Chemistry*. 2013-02-19, vol. 85, issue 4, s. 1985-1990. DOI: 10.1021/ac303270q. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac303270q>
- [14] MATEO, M.P., G. NICOLAS, V. PINON, J.C. ALVAREZ, A. RAMIL, A. YANEZ. *Spectrochimica acta. Part B: Atomic spectroscopy*. ISSN 0584-8547
- [15] AMATO, G., G. CRISTOFORETTI, S. LEGNAIOLI, G. LORENZETTI, V. PALLESCHI, F. SORRENTINO, E. TOGNONI. *Spectrochimica acta. Part B: Atomic spectroscopy*. ISSN 0584-8547
- [16] SANSONETTI, J.E., W.C. MARTIN, S.L. YOUNG. Handbook of Basic Atomic Spectroscopic Data (version 1.1.2). *National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD*. [Online]. 2005 [cit. 11. 5. 2014] Dostupné z: <http://physics.nist.gov/Handbook>

Seznam příloh

- **Příloha 1** Databáze spektrálních čar
- **Příloha 2** Spektra naměřených prvků