



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

DETEKCE BRZDNÝCH STOP POMOCÍ SPEKTROMETRIE LASEREM INDUKOVANÉHO PLAZMATU (LIBS) A SPEKTROMETRIE LASEREM INDUKOVANÉ FLUORESCENCE (LIBS+LIFS)

DETECTION OF BRAKING TRACKS USING LASER-INDUCED BRAKEDOWN
SPECTROSCOPY (LIBS) AND LASER-INDUCED FLUORESCENCE SPECTROSCOPY
(LIBS+LIFS)

DOKTORSKÁ PRÁCE
DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Ing. DAVID PROCHAZKA

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

prof. Ing. Jozef Kaiser, Ph.D.

Klíčová slova:

Brzdná stopa, ABS, LIBS, spektrometrie

Keywords:

Braking track, ABS, LIBS, spectrometry

PROCHAŽKA, D. *Detekce brzdných stop pomocí spektrometrie laserem indukovaného plazmatu (LIBS) a spektrometrie laserem indukované fluorescence (LIBS + LIFS)*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2014. 87 s. Vedoucí dizertační práce prof. Ing. Jozef Kaiser, Ph.D.

Prohlašuji, že jsem tuto disertační práci vypracoval samostatně pod vedením prof. Ing. Jozefa Kaisera, Ph.D. a že veškerá použitá literatura je uvedena v seznamu zdrojů.

Ing. David Prochazka

Děkuji vedoucímu mé disertační práce prof. Ing. Jozefu Kaiserovi, Ph.D. za odborné vedení a konzultace v průběhu celého studia. Dále děkuji Mgr. Aleši Hrdličkovi, Ph.D. za odborné konzultace a podnětné připomínky během tvorby této práce. Za pomoc, cenné připomínky, poskytnutí vozidla a dalšího vybavení děkuji kolektivu z Ústavu soudního inženýrství na VUT v Brně zejména pak Ing. Martinu Bilíkovi. V neposlední řadě chci poděkovat svojí manželce Petře za provedení referenčního měření běhounu pneumatiky a za trpělivost v celém průběhu psaní této práce. Velký dík patří rodičům za jejich podporu po celou dobu studia.

Ing. David Prochazka

OBSAH

| | |
|--|----|
| Motivace..... | 3 |
| 1 Současný stav řešené problematiky | 5 |
| 1.1 Úvod do problematiky vzniku brzdných stop na vozovce | 5 |
| 1.2 Současný stav záznamu brzdných stop | 6 |
| 1.2.1 Vizuální identifikace..... | 6 |
| 1.2.2 Identifikace na základě chemického složení..... | 11 |
| 1.3 Bezpečnostní a brzdové systémy a asistenty (ABS, ESP) | 11 |
| 2 Cíle a metodický přístup k výzkumu | 13 |
| 3 Metody zpracování..... | 15 |
| 3.1 Spektrometrie laserem buzeného plazmatu (LIBS)..... | 15 |
| 3.1.1 Stručná teorie metody LIBS..... | 15 |
| 3.1.2 Fyzikální základy metody LIBS | 16 |
| 3.1.3 Plazma | 19 |
| 3.1.4 Teplota a elektronová hustota plazmatu | 22 |
| 3.1.5 Časový vývoj plazmatu a emisních spekter | 25 |
| 3.1.6 Kvalitativní analýza | 26 |
| 3.1.7 Kvantitativní analýza..... | 27 |
| 3.1.8 Zesílení LIBS signálu | 29 |
| 3.1.9 Dálková Spektrometrie laserem buzeného plazmatu (rLIBS)..... | 33 |
| 3.1.10 Chemické mapování | 35 |
| 4 Popis použitého experimentálního vybavení | 37 |
| 4.1 Laboratorní aparatura | 37 |
| 4.2 Aparatura pro měření mimo laboratoř (rLIBS)..... | 39 |
| 5 Využití metody LIBS pro identifikaci brzdných stop | 43 |
| 5.1 Vzorky | 43 |
| 5.1.1 Běhoun pneumatiky | 43 |
| 5.1.2 Vozovka | 44 |
| 5.1.3 Lepicí pásy..... | 45 |
| 5.2 Volba vhodné spektrální čáry | 47 |
| 5.2.1 Spektrální čára pro LIBS a DP LIBS | 47 |
| 5.2.2 Spektrální čára pro LIBS+LIFS..... | 51 |

| | | |
|-------|---|----|
| 5.3 | Optimalizace měřících parametrů..... | 53 |
| 5.3.1 | Optimalizace parametrů SP LIBS..... | 55 |
| 5.3.2 | Optimalizace parametrů DP LIBS | 60 |
| 5.3.3 | Optimalizace parametrů rLIBS | 62 |
| 5.4 | Brzdná stopa | 64 |
| 5.5 | Identifikace brzdné stopy pomocí pásky..... | 66 |
| 5.5.1 | Kalibrační křivka a limit detekce SP LIBS..... | 66 |
| 5.5.2 | Kalibrační křivka a limit detekce DP LIBS | 68 |
| 5.5.3 | Detekce skutečné brzdné stopy..... | 70 |
| 5.5.4 | Koncepce přístroje pro automatické vyhodnocování brzdné stopy pomocí pásek 71 | |
| 5.6 | Identifikace brzdné stopy na místě/rLIBS | 72 |
| 5.6.1 | Koncepce přístroje pro identifikaci brzdné stopy přímo na místě dopravní nehody 73 | |
| 6 | Závěr..... | 75 |
| | Přehled použitých značek a zkratk..... | 77 |
| | Literatura | 79 |
| | Seznam vlastních prací..... | 89 |

MOTIVACE

Dle statistik publikovaných Světovou zdravotnickou organizací (WHO) v roce 2013 přijde o život v důsledku dopravních nehod na celém světě ročně přibližně 1,3 milionu osob. Přibližně 50 milionů dalších osob je při nich zraněno. V Evropě je to pak zhruba 28 000 lidí a dalších cca 112 000 lidí je zraněno s doživotními následky. Ekonomické škody v Evropě dosahují cca 2 % HDP. Vyšetření příčiny vzniku dopravní nehody je důležité nejen z hlediska určení viníka, ale také z důvodu možnosti příčinu vzniku dopravní nehody analyzovat a vhodným způsobem působit na dopravní systém s cílem množství dopravních nehod minimalizovat.

Jedním z hlavních vstupních parametrů pro objasnění příčiny vzniku dopravní nehody je existence brzdných stop, zejména pak určení jejich polohy a délky. Pomocí brzdných stop je možné například určit oblast, ve které se vozidlo nacházelo při počátku maximálního brzdného účinku, rychlost před začátkem brzdění, místo střetu atd. [1]. V současné praxi je záznam polohy a délky brzdných stop podmíněn jejich vizuální identifikací. Se zaváděním moderních bezpečnostních a brzdových systémů a asistentů však dochází k situaci, že stopy vozidel zanechané na vozovce jsou pro člověka stále obtížněji rozpoznatelné a zadokumentovatelné. Z praxe je totiž známo, že vozidla vybavená těmito systémy brzdné stopy nezanechávají, resp. zanechávají natolik opticky nezřetelné brzdné stopy, že jsou často při ohledání místa dopravní nehody opomíjeny. Vzhledem k tomu, že dnes se již všechny automobily na evropském trhu vybavují protiblokovacími brzdovými systémy (*Anti-lock Braking System*) ABS a že Evropský parlament zavedl povinné vybavení systémem elektronické stability (*Electronic Stability Program*, ESP) pro všechny nové automobily od listopadu 2014, lze předpokládat, že problém s identifikací a lokalizací brzdných stop bude narůstat.

Je zřejmé, že současně s vývojem různých brzdových systémů a asistentů by měl jít i vývoj metod pro identifikaci vizuálně nezřetelných brzdných stop. Jednou z možností jak tyto stopy identifikovat je na základě jejich chemického složení. Pro tento účel je možné využít řadu metod. Díky svým vlastnostem, jako je rychlost analýzy, citlivost a relativní nenáročnost na přípravu byla jako nejvhodnější zvolena metoda Spektrometrie laserem buzeného plazmatu (*Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, LIBS) [2].

1 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

Tato kapitola vysvětluje podstatu brzdné stopy, základní mechanismy jejího vzniku a jakými stopami má smysl se zabývat. Dále kapitola představuje vybrané metody identifikace a zaměření brzdných stop používané v současné praxi.

1.1 ÚVOD DO PROBLEMATIKY VZNIKU BRZDNÝCH STOP NA VOZOVCE

Pneumatika kola vozidla přenáší síly (obvodové a boční) mezi vozidlem a vozovkou. Velikost sil, které je možné mezi vozidlem a vozovkou takto přenést, je omezena adhezí mezi pneumatikou a vozovkou. Součinitel adheze je závislý na mnoha parametrech jako jsou povrch vozovky, teplota, vlastnosti pneumatiky, apod. [3, 4].

Pokud na kolo působí obvodová síla při brzdění nebo akceleraci, je rychlost pohybu kola jiná, než je jeho obvodová rychlost. Poměr rychlosti kola a obvodové rychlosti je potom označován jako skluz. Skluz S je definován rovnicí (1.1) publikovanou např. v [4]

$$S = \left| \frac{v_o - v_k}{v_k} \right| \cdot 100 \%, \quad (1.1)$$

kde v_o je obvodová rychlost kola v $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ a v_k je rychlost kola v $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Pokud kolo není zatíženo obvodovou silou, je skluz 0 %, pokud dojde k zablokování kola je skluz 100 %. V praxi se v podstatě vždy vyskytuje určitý skluz, protože vozidlo musí i při plynulé jízdě překonávat např. vzdušný odpor.

Před samotnou identifikací brzdné stopy na vozovce je třeba zodpovědět otázku „Co je vlastně běžná brzdná stopa a proč je na vozovce viditelná?“. V této otázce se lze odvolat na literaturu, kde byla tato problematika zkoumána podrobněji. V disertační práci V. Rábka [5], zabývající se optickou detekcí brzdných stop, jsou na základě pozorování mikroskopem brzdné stopy rozděleny do dvou základních kategorií:

- Brzdné stopy od nákladních vozidel resp. těžších vozidel. Tyto stopy jsou způsobeny zejména stržením znečištěné povrchové vrstvy krytu vozovky. Principiálně takovouto stopu dokáže vytvořit i osobní vozidlo, dochází k tomu však nejčastěji při teplotách překračujících 30 °C.
- Brzdné stopy od osobních vozidel (při běžné teplotě). Tyto stopy jsou způsobeny drobným stržením vrcholů textury asfaltu resp. štěrku, který je obalen živicí – asfaltem. Dominantním jevem je však obrus elementů běhounu pneumatiky na těchto vrcholcích.

Na základě pozorování mikroskopem V. Rábek popisuje ve své disertační práci [5] obrus elementů běhounu pneumatiky jako výrazně zakroucené podlouhlé či velmi nepravidelné částice. Tyto částice se nachází těsně pod povrchem textury vozovky na straně směřující k místu, kde vozidlo počalo provádět brzdění. Dále je v práci uvedeno, že část těchto částic ulpívá na vozovce velmi silně a část lze volně „odfouknout“.

Tyto závěry potvrzuje i Gueissaz a kolektiv [6] a Ding a Liu a kolektiv [7], kteří ve své práci využívají částice běhounu pneumatiky pro identifikaci brzdné stopy pomocí pyrolýzy spojené s plynovou chromatografií a hmotnostní spektrometrií.

Lze předpokládat, že otěr běhounu pneumatiky je tím vyšší, čím větší je skluz pneumatiky. Při intenzivním brzdění z vyšších rychlostí dochází doslova k natavování pneumatiky na povrch vozovky.

Pro analýzu dopravních nehod mají význam zejména stopy, které vznikají při intenzivním brzdění vozidla. Při takovémto brzdění může dojít k zablokování kola a ke stoprocentnímu skluzu. V takovém případě jsou vzniklé brzdné stopy na vozovce dobře viditelné a v této práci nemá smysl se jimi zabývat. Při plném skluzu však ztrácí kolo schopnost přenášet boční síly a stává se neovladatelným. Z toho důvodu jsou vozidla vybavována systémy a asistenty zabraňujícími zablokování kola a tedy stoprocentnímu skluzu při brzdění. Tyto stopy jsou i při maximální brzdě síle vizuálně velmi obtížně rozpoznatelné, a proto je nutné najít metodu, pomocí které půjdou identifikovat.

1.2 SOUČASNÝ STAV ZÁZNAMU BRZDNÝCH STOP

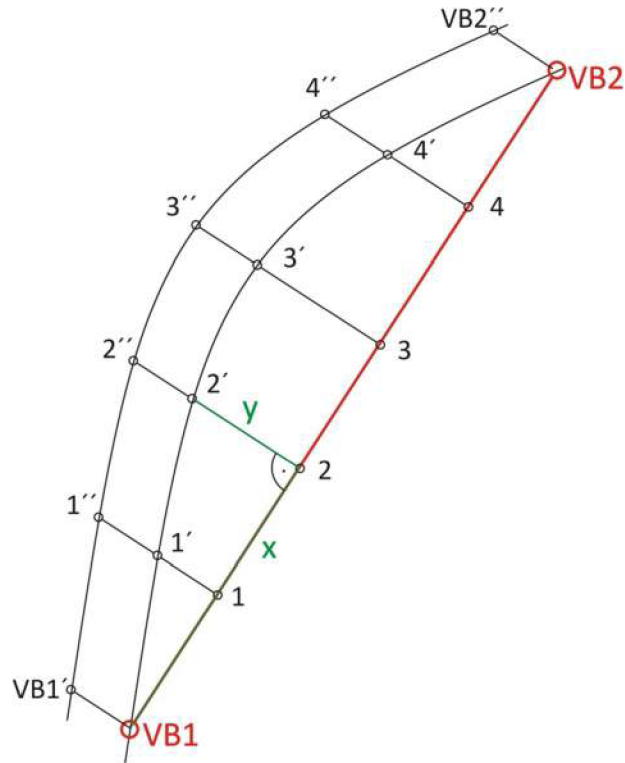
1.2.1 Vizualní identifikace

V současné praxi jsou pro identifikaci a dokumentaci brzdných stop na vozovce používány metody založené na vizuálním rozpoznání. Brzdné stopy jsou potom nejčastěji označeny pomocí spreje a jejich poloha a tvar je zaměřena jednou z níže uvedených metod. Příklad označení stop přímo na místě dopravní nehody je zobrazen na fotografii na Obr. 1.



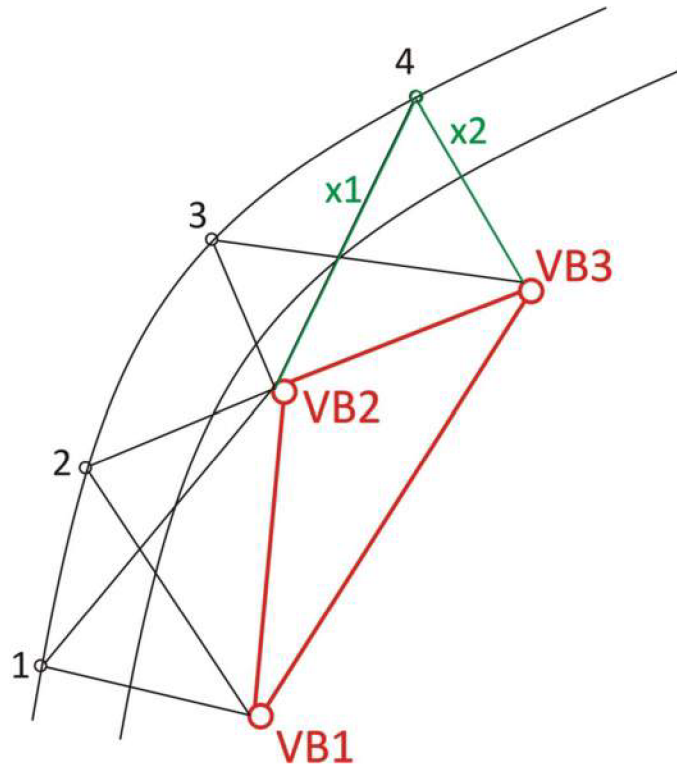
Obr. 1 Příklad vizuální identifikace brzdných stop a jejich označení pomocí spreje přímo na místě dopravní nehody.

Pravděpodobně v praxi nejčastěji užívanou metodou pro zaměření polohy a tvaru brzdné stopy je **metoda pravouhlého měření** (v zeměměřictví ortogonální metoda). Princip metody je založen na volbě dvou výchozích bodů, které jsou na místě činu dobře identifikovatelné (např. konec mostu, patník atp.). Mezi těmito body se vytyčí úsečka, která slouží jako základ pravouhlého souřadného systému. Princip metody je naznačen na Obr. 2



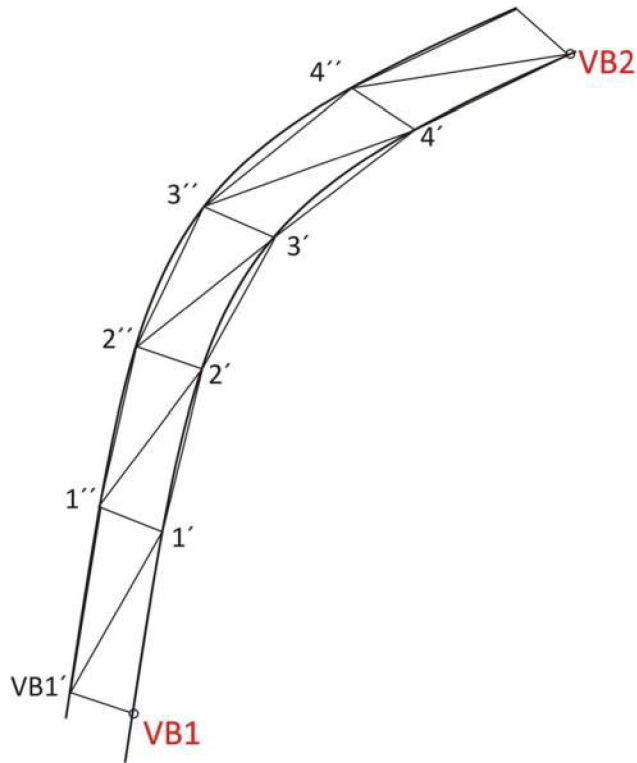
Obr. 2 Metoda pravouhlého měření (v zeměměřictví ortogonální metoda). VB1 a VB2 označují výchozí body. Tedy body, které jsou na místě dobře identifikovatelné a nemůžou snadno změnit polohu (např. výpusť kanalizace, konec mostu atp.). Mezi těmito body se vytyčí úsečka, která ustavuje pravouhlý souřadný systém. Odměřována je potom vzdálenost x tedy vzdálenost od VB1 směrem k VB2 a vzdálenost y kolmá k úsečce mezi body VB1 a VB2.

Další metodou využívanou pro zaměření polohy a tvaru brzdné stopy je **průsečná metoda** (v zeměměřictví metoda protínání vpřed z délek). Podobně jako u předchozí metody je třeba zvolit alespoň dva výchozí body. Zaměřovaný bod je potom zadán jako vzdálenost od těchto dvou bodů a polohou vpravo nebo vlevo od směru od prvního k druhému výchozímu bodu. Princip metody je naznačen na Obr. 3.



Obr. 3 Průsečná metoda (v zeměměřictví metoda protínání vpřed z délek). Body VB1, VB2 a VB3 označují výchozí body, které jsou na místě dopravní nehody dobře identifikovatelné a nemůžou snadno změnit polohu (např. výpusť kanalizace, konec mostu atp.). Zaměřovaný bod je potom zadán jako vzdálenost od dvou bodů a polohou vpravo nebo vlevo od směru od prvního k druhému výchozímu bodu.

Jednou z dalších metod, kterou lze využít pro zaměření polohy a tvaru brzdné stopy je **metoda trojúhelníkového řetězení** (v zeměměřictví řetězec trojúhelníků). Podobně jako u předchozích metod je nutné zvolit dobře identifikovatelný a zaznamenaný výchozí bod. Od tohoto bodu se posléze vytyčí trojúhelník s vrcholy v bodech zájmu. U tohoto trojúhelníku se zaměří délky všech stran. Dále se zaměří délky stran dalšího trojúhelníku s jednou stranou společnou s trojúhelníkem předchozím. Takto se pokračuje, až se pokryje celá požadovaná oblast. Poslední bod posledního trojúhelníku musí být opět dobře identifikovatelný a je označen jako výchozí bod dva. Princip metody je naznačen na Obr. 4

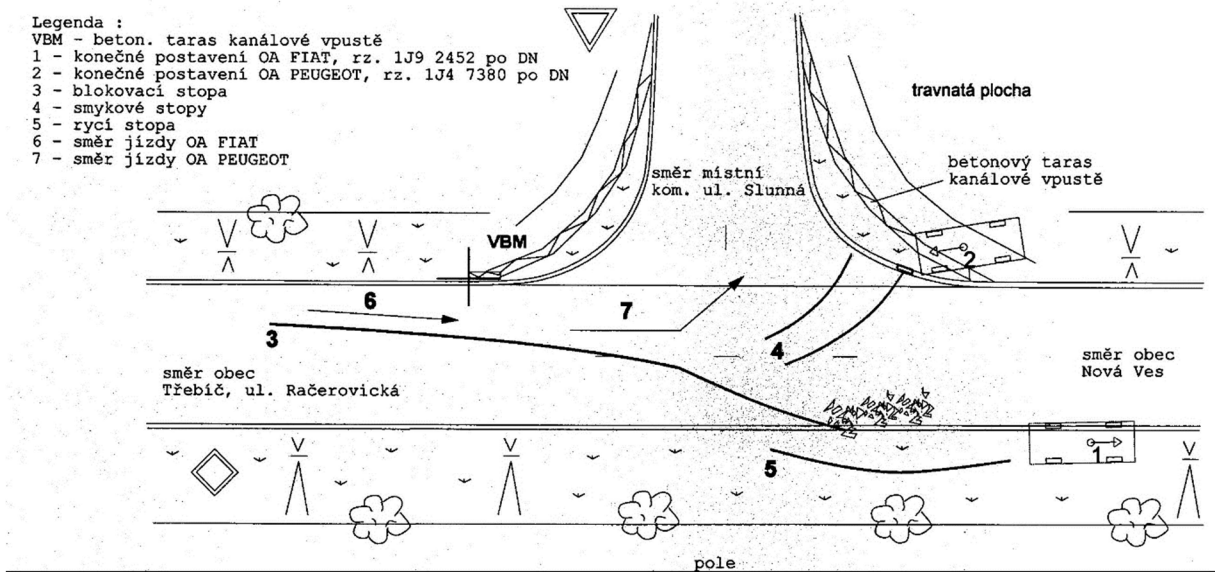


Obr. 4 Metoda trojúhelníkového řetězení (v zeměměřičství řetězec trojúhelníků). Podobně jako u předchozích metod je nutné zvolit dobře identifikovatelný a zaznamenaný výchozí bod. Od tohoto bodu se posléze vytyčí trojúhelník s vrcholy v bodech zájmu. U tohoto trojúhelníku se zaměří délky všech stran. Dále se zaměří délky stran dalšího trojúhelníku s jednou stranou společnou s trojúhelníkem předchozím. Takto se pokračuje, až se pokryje celá požadovaná oblast. Poslední bod posledního trojúhelníku musí být opět dobře identifikovatelný a je označen jako výchozí bod dva.

K měření vzdáleností u výše popsaných metod je možné využít několik základních přístrojů a pomůcek. V praxi se nejčastěji setkáváme s využitím měřického kolečka. Mezi jeho hlavní výhody patří možnost měření skutečné délky křivočarých stop, ovládání jedním pracovníkem a cenová dostupnost (1000 – 3000 Kč). Přesnost měřického kolečka je však poměrně nízká (výrobci uvádí 5 - 6 cm na 10 m délky). Přesnější měřicí pomůckou je měřické pásmo (udává se 8 mm na 10 m délky). K jeho obsluze je však potřeba dvou pracovníků a manipulace s ním je celkově náročnější (je třeba jej napínat přiměřenou silou, aby se neprověšovalo a při měření vzdálenosti větší než je délka pásma je nutné vytvářet značky označující mezibod). Velmi přesné a na obsluhu jednoduché jsou laserové dálkoměry. Jejich cena se pohybuje v závislosti na dosahu, přesnosti a výbavě přístroje v rozmezí jednotek až desítek tisíc Kč.

Typický plánec dopravní nehody je zobrazen na Obr. 5. Plánek vzniká na základě měření na místě nehody. Zapisování údajů do poznámek s následným přepisováním do plánu je možným zdrojem chyb. Na plánu je patrné zaznačení všech blokovacích a brzdných stop a dalších významných bodů.

1.2 Současný stav záznamu brzdných stop



Obr. 5 Typická ukázka plánu dopravní nehody se značenými blokovacími a smykovými stopami, konečnými polohami vozidel a dalších významných bodů.

Pro kompletní záznam místa dopravní nehody je také možné využít **Totální stanice** nebo **3D laserové skenery**. **Totální stanice** je přístroj pro současné měření vzdáleností, vodorovných směrů a výškových úhlů. Jedná se vlastně o teodolit, který je navíc vybavený dálkoměrem a je řízený jednouúčelovým počítačem. **3D laserové skenery** snímají prostor pomocí laserového paprsku, který zaznamená pro každý směr v prostoru vzdálenost a intenzitu odraženého světla. Na základě těchto informací je pak sestaven v podstatě trojrozměrný model místa. Při využití těchto metod je třeba všechny sledované body označit. Širšímu využití těchto zařízení doposud brání jejich vysoká pořizovací cena.

Pro zaměření průběhu stop je využívána také **jednosnímková fotogrammetrie**, kterou je možné spojit s automatickou analýzou obrazu, jak ve své práci provedl např. Wang a kolektiv [8]. Jasnou podmínkou pro tuto metodu je dostatečná zřetelnost a rozlišitelnost stopy od jejího okolí.

Viditelná stopa však většinou začíná vznikat až při plném brzdném účinku, je tedy kratší než dráha, na které vozidlo ve skutečnosti brzdilo. Vznik stopy je postupný, takže počátek stopy mohou různí pozorovatelé vidět na různých místech. Je tedy patrné, že značný význam pro co nejlepší dokumentaci má správná identifikace počátku stopy.

Se zaváděním moderních bezpečnostních systémů, zejména brzdových asistentů však dochází k situaci, že stopy vozidel zanechané na vozovce jsou pro člověka stále obtížněji rozpoznatelné a zadokumentovatelné.

Protože absence okem rozpoznatelných stop stále více zatěžuje analýzu příčin vzniku a průběhu dopravních nehod, byly rozpracovány metody, které by umožnily zvýraznit málo viditelné stopy, nebo umožnily detekovat stopy, které jsou mimo možnosti optické detekce. Tímto problémem se zabýval např. V. Rábek ve své disertační práci [5]. K detekci a identifikaci brzdných stop využil termokameru. Učinil tak na základě skutečnosti, že při brzdění (tření pneumatiky o vozovku) a jiných situacích dochází ke vzniku tepla či jeho přenosu a jeho následné

akumulaci ve vozovce. Jako stopy jsou pak vyznačeny oblasti s různou (vyšší) teplotou, než má jejich okolí. Tato metoda je však silně ovlivňována povětrnostními podmínkami. Navíc dochází k velmi rychlému vyrovnávání teplot (řádově v jednotkách až desítkách minut) a tím ke ztrátě informace o brzdě stopě.

1.2.2 Identifikace na základě chemického složení

Jednou z možností jak identifikovat pro lidské oko nezřetelnou brzdou stopu, je chemická analýza otěru běhounu pneumatiky na povrchu vozovky. Popis identifikace brzdových stop pro forensní účely pomocí chemické analýzy se v literatuře vyskytuje poměrně málo. Gueissaz a kolektiv [6] a Ding a Liu a kolektiv [7] využili pyrolýzu v kombinaci s plynovou chromatografií a hmotnostní spektrometrií k přiřazení brzdě stopy ke konkrétní pneumatice. K odběru otěru běhounu pneumatiky z vozovky využili daktyloskopickou fólii, ze které následně odebrali částici pneumatiky pinzetou. Nezabývali se však pozicí ani délkou brzdě stopy.

To, že je chemická identifikace částic běhounu pneumatiky možná, dokazuje velké množství publikací zabývajících se detekcí těchto částic v životním prostředí, zejména pak v půdách a v ovzduší [9–12]. Jako identifikátor byl ve všech případech zvolen zinek, konkrétně jeho organická forma, která je pro pneumatiky typická. Nejčastějšími analytickými metodami použitými pro identifikaci a kvantifikaci zinku byly atomová absorpční spektroskopie (AAS), hmotnostní spektrometrie indukčně vázaného plazmatu (ICP-MS), elektronová mikrosonda (EP) a neutronová aktivační analýza (NA). Přehled využití jednotlivých metod lze nalézt v [12]. Určitou nevýhodou všech těchto metod je nutnost přípravy vzorku a jejich přeprava do laboratoře. V této studii je navržena pro identifikaci částic běhounu pneumatiky využití Spektroskopie laserem buzeného plazmatu (LIBS). V době vzniku této práce, není autorovi známa žádná práce zabývající se detekcí brzdových stop pomocí metody LIBS.

1.3 BEZPEČNOSTNÍ A BRZDOVÉ SYSTÉMY A ASISTENTY (ABS, ESP)

První protiblokovací brzdové systémy (*Anti-lock Brake System*, ABS) použité v automobilech byly adaptovány ze systému vyvinutého pro letecký průmysl. Tento systém měl zabránit defektu kola způsobenému smykem v průběhu přistávání a jeho princip byl plně mechanický. Fungoval na principu odstředivé brzdy tak, že brzdový účinek se snižoval se snižující se obvodovou rychlostí brzděného kola.

Pro automobilový průmysl byl však takovýto systém příliš drahý a nespolehlivý. Moderní systémy využívají centrální elektronickou kontrolní jednotku, rychlostní senzor na všech kolech a nejméně dva hydraulické ventily v hydraulickém brzděném systému. Centrální elektronická kontrolní jednotka pomocí senzorů monitoruje obvodovou rychlost každého kola a v případě, že zaznamená výrazné rozdíly, zvýší brzdovou sílu na rychlejší kolo, resp. sníží brzdovou sílu na kolo pomalejší.

Vozidlo vybavené ABS ve srovnání s vozidlem vybaveným konvenčním¹ brzděným systémem má kratší brzdovou dráhu na mokré vozovce, při brzdění je směrově stabilnější – nestáčí se kolem svislé osy a dochází k zamezení vzniku blokovacích brzděných stop. Velikost zpomalení na suché vozovce je u vozidla vybaveného ABS v průběhu celého brzdění přibližně stejná. U starších typů ABS (rok 1986) lze pozorovat přerušované brzděné stopy. Novější elektronické systémy ABS s vysokým stupněm regulace (úzké pásmo skluzů jako meze regulačního napětí) potlačují vznik viditelných brzděných stop

¹ Konvenčním brzděným systémem se myslí jakýkoliv brzděný systém, který není řízen elektronicky.

v podstatě úplně. Moderní elektronické řídicí jednotky ABS regulují skluz jednotlivých kol v rozmezí cca 10-15 %. To zaručuje dostatečný brzdný účinek a současně zachování bočních vodících sil na pneumatikách pro směrovou ovladatelnost vozidla. Tento rozsah skluzů kol však v drtivé většině případů zamezí vzniku viditelných brzdných stop.



Obr. 6 Brzdné stopy automobilu, který není vybaven ABS (vlevo) a automobilu vybaveného ABS (vpravo). Oba automobily brzdily z rychlosti $58 \text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$ maximální brzdou silou.

Dalším vývojovým stupněm ABS je např. Elektronická kontrola stability (*Electronic Stability Control, ESC*) nazývaná také elektronický program stability (*Electronic Stability Program, ESP*), nebo dynamická kontrola stability (*Dynamic Stability Control, DSC*). Elektronická jednotka ESC průběžně kontroluje směr řízení a směr pohybu vozidla. V případě, že ESC zaznamená rozdíl mezi těmito směry, vyhodnotí směr smyku a cíleným asymetrickým zvyšováním brzdného účinku na jednotlivá kola působí torzní silou vzhledem k vertikální ose vozidla proti směru smyku. Navíc systém může snížit kroutící moment motoru, aby vozidlo zpomalil. Na tomto základním principu je vyvinuto velké množství sofistikovaných metod, které zvyšují účinnost brzdění a směrovou stabilitu motorových vozidel [13–15].

Vzhledem k tomu, že vznik stop závisí na více faktorech, jak bylo popsáno výše, není možné obecně určit přesnou hranici skluzu, při kterém viditelná stopa na vozovce vznikne. Z praxe je však známo, že brzdné stopy od vozidel vybavených pokročilými brzdovými asistenty jsou pro pozorovatele vizuálně velmi obtížně rozeznatelné či úplně nezřetelné. Porovnání stop vzniklých při brzdění z rychlosti $58 \text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$ od automobilu vybaveného ABS a automobilu bez ABS je na Obr. 6.

2 CÍLE A METODICKÝ PŘÍSTUP K VÝZKUMU

Hlavním cílem práce je ověřit potenciál spektrometrie laserem buzeného plazmatu (LIBS) a spektrometrie laserem buzeného plazmatu v kombinaci se spektrometrií laserem indukované fluorescence (LIBS+LIFS) pro identifikaci vizuálně nezřetelných brzdných stop a navrhnout směry a možnosti, které by v budoucnu mohly vést k praktickému využití metody.

Prvním krokem je nalezení vhodného prvku resp. spektrální čáry prvku, pomocí které bude možné brzdnou stopu identifikovat.

Dalším postupným krokem je optimalizace měřících parametrů (např. energie laserového pulzu dopadající na vzorek, zpoždění počátku snímání detektoru vzhledem k laserovému pulzu atd.), pro co nejlepší poměr signálu k šumu. S optimálními měřícími parametry jsou určeny limity detekce pro zvolený prvek – tedy minimální obsah prvku v ablatovaném objemu vzorku. Prakticky tedy jde o určení obsahu částic běhounu pneumatiky na ploše brzdné stopy. Důležitým krokem je také určení vhodné metodiky pro měření brzdné stopy.

Podstatným bodem práce je potom ověření funkčnosti na reálné brzdné stopě vytvořené za přesně definovaných podmínek. Zejména pak určení zda je možné identifikovat počátek brzdné stopy, resp. její délku.

3 METODY ZPRACOVÁNÍ

Tato kapitola se zabývá metodami použitými pro identifikaci opticky nezřetelné brzdě stopy. Zejména se pak věnuje Spektroskopii laserem buzeného plazmatu (LIBS), popisuje základní principy a mechanismy metody a poukazuje na její přednosti a limity. Čtenář by měl na základě této kapitoly pochopit, proč byla autorem této práce zvolena jako optimální pro identifikaci brzdě stop.

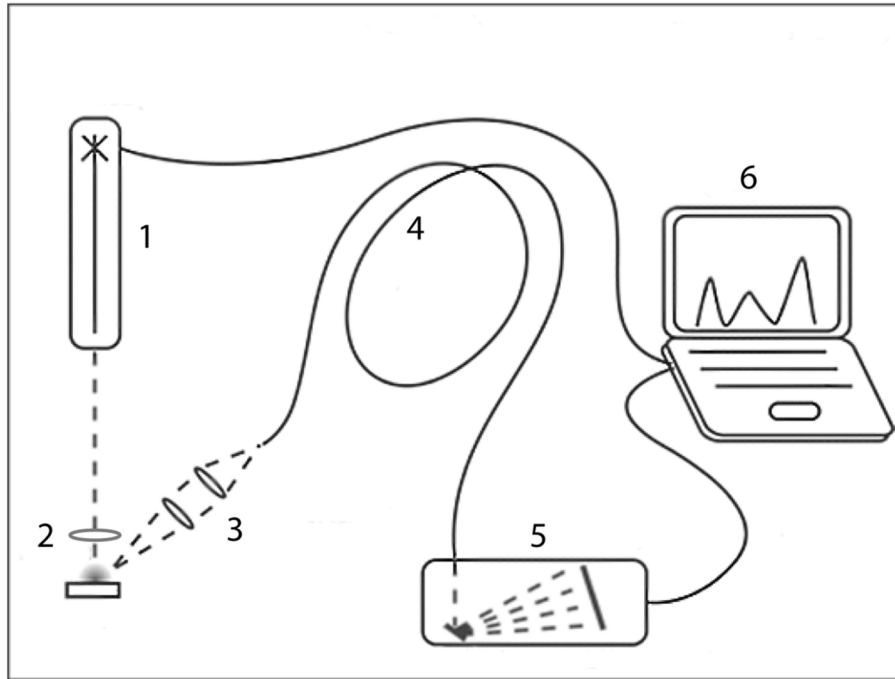
3.1 SPEKTROMETRIE LASEREM BUZENÉHO PLAZMATU (LIBS)

Základní myšlenka metody LIBS je poměrně jednoduchá, avšak fyzikální a chemické procesy potřebné k jejímu pochopení jsou komplikované a vyžadují alespoň základní znalosti z oblastí termodynamiky a kvantové fyziky. Cílem této práce není detailní popis principů metody LIBS. Publikací zabývajících se všemi aspekty metody, od vzniku a vlastností plazmatu přes vyhodnocování emisních spekter až po přístrojové vybavení je velké množství. Jako příklad lze uvést např. [16–24] a celou řadu odkazů uvedených tamtéž. Na druhou stranu, s ohledem na mezioborový charakter této práce považuji za vhodné základy metody popsat do té míry, aby byla srozumitelná i pro čtenáře neseznámeného s problematikou metod atomové emisní spektrometrie, resp. s metodou LIBS.

3.1.1 Stručná teorie metody LIBS

Spektrometrie laserem buzeného plazmatu (z anglického *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy* - LIBS) vznikla krátce po objevení prvního laseru, k jejímu rozmachu však došlo až začátkem 80. let minulého století. Od té doby prochází intenzivním vývojem a pole jejích aplikací se dodnes neustále rozšiřuje napříč vědními obory [16, 18]. Velký potenciál této metody demonstruje její využití od analýzy biomasy [25] až po nasazení při misi na Mars [26].

LIBS je kvazinedestrktivní metoda, založená na principu atomové emisní spektrometrie (AES) – laserový svazek o vysoké plošné hustotě výkonu (typicky $\text{GW}\cdot\text{cm}^{-2}$) fokusovaný na povrch vzorku postupně ohřeje, roztaví, odpaří, atomizuje, excituje a ionizuje malou část vzorku (ng- μg /pulz) – dochází k tzv. optickému průrazu (*breakdown*). Celý tento komplexní proces vyústí ve vznik zářícího mikroplazmatu. Určitá část záření takto vzniklého mikroplazmatu je potom pomocí sběrné optiky a optického kabelu přivedena na vstup spektrometru, kde je rozložena na jednotlivé vlnové délky, zaznamenána na detektor a zpracována v počítači. Schéma základního uspořádání LIBS experimentu je na Obr. 7.



Obr. 7 Základní uspořádání LIBS experimentu. 1) Pulzní laser, 2) fokusační optika, 3) sběrná optika, 4) optický kabel, 5) spektrometr, 6) počítač. Převzato a upraveno z [27]

Z takto vzniklého emisního spektra je možné určit prvkové složení ablatované části vzorku. K hlavním výhodám metody LIBS patří:

- rychlost (spektrum je dostupné prakticky okamžitě),
- multielementární analýza (jediným měřením lze v principu určit kompletní složení ablatované části vzorku),
- minimální nároky na přípravu vzorku (vzorek není v zásadě nutné nijak připravovat, případné nečistoty je možné z povrchu odstranit přípravným pulzem),
- schopnost analyzovat vzorek v jakémkoliv skupenství (od pevných vzorků jako jsou slitiny a půdy přes směsi plynů nebo kapalin),
- schopnost analyzovat vzorek v různých prostředích (např. ponořené v kapalinách [28, 29]) a za různých tlaků [30],
- možnost analyzovat vzorek na velké vzdálenosti (měření lze provádět až do vzdálenosti 100 m [31]),
- kvazi-nedestruktivnost (ze vzorku jsou odpařeny řádově jednotky μg materiálu),
- měření s velkým plošným rozlišením (plošné rozlišení je limitováno pouze velikostí ablačního kráteru, který má typickou velikost řádově v desítkách μm [32])
- možnost hloubkového profilování [33]
- nízké provozní náklady.

3.1.2 Fyzikální základy metody LIBS

Jak je z popisu výše patrné, princip metody LIBS je v porovnání s většinou dalších analytických technik zkoumajících prvkové složení vzorků relativně jednoduchý. Samotné fyzikální a chemické procesy probíhající při analýze jsou však poměrně složité. Pro lepší popis mechanismů vzniku plazmatu můžeme proces rozdělit do několika fází znázorněných na Obr. 8:



Obr. 8 Schématický proces vzniku plazmatu.

Zahřívání a tavení vzorku – na vzorek dopadá krátký laserový pulz ($\sim ns$) o vysoké plošné hustotě výkonu (řádově GW/cm^2) v podobě proudu fotonů. Absorpce fotonů laserového pulzu probíhá procesem inverzního brzdného záření (inverse *Bremsstrahlung*) zahrnujícího srážky mezi fotony, elektrony a atomy nebo molekulami [34]. Tímto mechanismem se začne povrch vzorku zahřívat vysokou rychlostí (přibližně $10^{10} Ks^{-1}$) a dochází k jeho **tavení**.

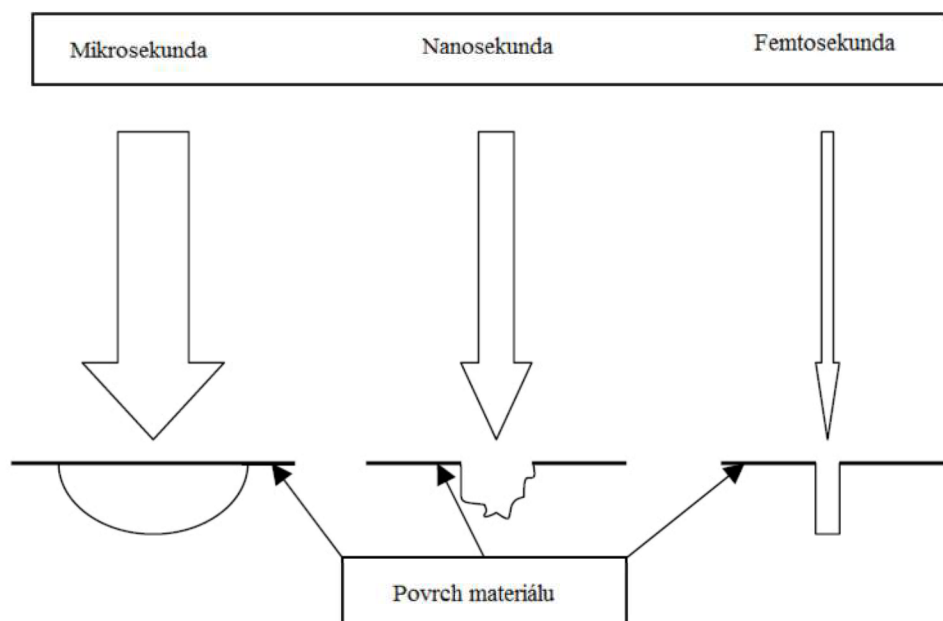
Odpařování, Atomizace (Ablace) – Proces ablace je závislý na mnoha parametrech včetně vlastností ablatovaného materiálu a vlastnostech použitého laseru. Obecně však po překročení skupenského tepla varu daného materiálu dojde k jeho odpaření. Materiál se může ablatovat ve formě atomů, molekul nebo částic v závislosti na materiálu, vlnové délce laserového záření a délce trvání pulzu. Minimální plošná hustota zářivého toku I_{min} , která způsobí odpaření vzorku je dána vztahem (3.1) převzatým z [35]:

$$I_{min} = \rho L_v \sqrt{\frac{\kappa}{\Delta t}}, \quad (3.1)$$

kde ρ je hustota ablatovaného materiálu, L_v je skupenské teplo varu, κ je koeficient termodifúze a Δt je délka laserového pulzu. Mechanismus ablace nejběžněji používanými lasery (délky pulzu $\sim 10^0 ns$) a při typických plošných hustotách výkonu ($GW.cm^{-2}$) probíhá explozivně – vzorek je ohříván vysokou rychlostí (přibližně $10^{10} K.s^{-1}$) a za vysokých tlaků na povrchu. Díky tomu teplota na povrchu vzorku mnohonásobně překročí skupenské teplo varu všech materiálů obsažených ve vzorku. V důsledku toho můžeme oprávněně předpokládat, že všechny prvky jsou v plazmatu zastoupeny ve stejných poměrech jako je tomu v ablatované části vzorku.

Použitím laserů s kratší dobou pulzu (řádově od ps až fs) se stane převládajícím mechanismem ablace coulombovská exploze (*coulomb explosion*). Elektrony při coulombovské explozi nemají dostatek času předat termální energii mřížce a jsou mechanismy multifotonové ionizace uvolněny z materiálu. Pokud nejsou rychle nahrazeny, vzorek se na povrchu v daném místě kladně nabije a ionty jsou z mřížky vytlačeny pomocí coulombovských sil. Jejich energie se pohybuje řádově v $10^2 eV$. Tento jev nastává častěji u dielektrických vzorků, kde není dostatek volných elektronů, které by mohly dostatečně rychle nahrazovat uvolněné elektrony. Tvary kráterů pro různé délky pulzů jsou naznačeny na Obr. 9.

Vztahy charakterizující základní vlastnosti laserového svazku, od rozdělení plošné hustoty zářivého výkonu, přes jeho vlastnosti šíření až po vlastnosti při zaostřování jsou shrnuty v tabulce 2 na straně 339A v [16]. Ve stejné publikaci v tabulce 3 na straně 341A jsou potom shrnuty vztahy podílející se na mechanismu ablace.



Obr. 9 Tvary kráterů pro různé délky trvání pulzu. Převzato a upraveno z [36].

Excitace/ionizace a průraz (breakdown) - Při porovnání energií vazeb molekul většiny látek s energiemi fotonů laserů v rozsahu od blízké UV až do blízké IR oblasti je zřejmé, že by zde za normálních podmínek nemohlo k průrazu a k fotodestrukci plynů vůbec dojít. Např. ionizační potenciál molekuly O_2 resp. N_2 je 12,2 resp. 15,6 eV. Vlnovým délkám nejčastěji užívaného Nd:YAG laseru (1064; 532 a 266 nm) odpovídá energie 1,25; 2,33 a 4,7 eV. Musí zde tedy docházet k multifotonovým procesům a lavinové ionizaci [36]. Proces multifotonové ionizace je popsán vztahem (3.2) z [36]



kde M je atom, n je počet fotonů s frekvencí ν , h je Planckova konstanta, e^- je elektron a M^+ je jednou ionizovaný atom. Vlivem multifotonové ionizace tedy dojde k pohlcení n fotonů, což způsobí uvolnění elektronu. Část takto uvolněných elektronů bude mít dostatečnou energii (dáno Maxwellovým rozdělením), aby ionizovala další neutrální atomy či molekuly. Tento proces bude probíhat dle vztahu (3.3) popsaného v [36].



kde M je atom, e^- je elektron a M^+ je jednou ionizovaný atom.

Volné elektrony jsou dále urychlovány elektromagnetickým polem laserového svazku a elektrickým polem iontů a získávají energii trojnými srážkami s neutrály a fotony mechanismy inverzního brzděného záření (při urychlení v elektrickém poli iontů elektrony emitují fotony a současně v přítomnosti externího pole absorbují fotony laserového záření, pokud v daném časovém rámci celková přijatá energie překročí vyzářenou, mluvíme o inverzním brzděném záření (*inverse Bremsstrahlung*)[37]).

Termalizací elektronů vlivem mnohačetných srážek se jejich distribuce energie posouvá k vyšším hodnotám a mohou tak ionizovat další částice – nastává lavinová ionizace. Jakmile

dosáhne četnost výše popsaných jevů nadkritickou hranici, dochází k průrazu atmosféry. Obvykle tento jev nastává ještě v době záření laseru (od 1 ns).

Stanovit přesnou hodnotu energie průrazu je velmi obtížné. Tato hodnota závisí zejména na vlastnostech zkoumané látky, ale také na vlastnostech laserového pulzu (délka trvání pulzu, vlnová délka laseru).

3.1.3 Plazma

Plazma je definováno jako lokální seskupení atomů, iontů a volných elektronů vykazující kolektivní chování a kvazineutralitu. Kolektivním chováním se rozumí, že je plazma schopné jako celek reagovat na externí elektrické, nebo magnetické pole a že je dokáže samo generovat. Kvazineutralitou se míní přibližná rovnost koncentrací kladného a záporného náboje v oblasti plazmatu, kde všechny tři lineární rozměry jsou podstatně větší než Debyeova stínící délka². Plazma je charakterizováno množstvím parametrů, základními jsou stupeň ionizace, frekvence, elektronová hustota a teplota. Cílem metody LIBS je vytvoření opticky tenkého plazmatu (viz rovnice (3.6)), které je v termodynamické rovnováze a jehož prvkové složení odpovídá složení vzorku.

3.1.3.1 Poprůrazové jevy na površích pevných látek

Pokud je plošná hustota výkonu laserového pulzu dostatečná, dojde k zahřátí, roztavení, odpaření, atomizaci, excitaci a ionizaci části vzorku a vznikne plazma. Na počátku vzniku plazmatu se stupeň ionizace uvádí menší než 10 %. To znamená, že laserový svazek může prostupovat až na povrch vzorku – plazma je pro něj „průhledné“. Při dostatečně vysoké energii laserového pulzu se však může stát, že se plazma stane pro laserový pulz „neprůhledným“. Laserové záření je potom absorbováno (a částečně i odraženo) tenkou částečně ionizovanou vrstvou mezi povrchem a oblakem odpařené látky. Energie laserového záření už se tedy na povrch vzorku dostává pouze zprostředkovaně pomocí mikroplazmatu.

Tento jev může nastat ve dvou případech – pokud frekvence plazmatu bude vyšší než frekvence záření laseru, nebo když elektronová hustota částečně ionizované vrstvy překročí jistou kritickou mez. Vztah (3.4) pro kritickou elektronovou hustotu n_c z [36] je

$$n_c \sim \left(\frac{10^{21}}{\lambda^2} \right) / \text{cm}^3, \quad (3.4)$$

kde λ je vlnová délka laseru v mikrometrech. Záření laseru je v parách plazmatu absorbováno mechanismem inverzního brzdného záření. To způsobuje ohřev plazmatu, jeho rozpínání a tím i snížení jeho elektronové hustoty. Pokud se elektronová hustota dostane pod kritickou mez n_c laserový pulz opět dopadá na povrch vzorku a odpařuje další materiál. Tím dojde ke zvýšení hustoty plazmatu. Tento děj se opakuje po dobu trvání laserového pulzu a plazma expanduje kolmo k povrchu vzorku rychlostí cca $10^6 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$. Takto velká expanzní rychlost působí na povrchu vzorku vysoké tlaky, což způsobuje, že k odpařování materiálu dochází při teplotách výrazně převyšujících normální bod varu materiálu. Dochází k tvorbě ablačního kráteru o hloubce řádově několik mikrometrů. Současně se vytvoří rázová vlna šířící se okolní atmosférou. To způsobí

² Debyeova stínící délka je typická vzdálenost v plazmatu, kde je potenciál nepohyblivého bodového náboje odstíněn v poměru $1/e$.

ohřátí a změny tlaku okolního plynu. Může dojít k ionizaci plynu a následné rekombinaci elektronů s ionty v plazmatu. Modely, které berou v úvahu chemické reakce plazmatu s okolním plynem, jsou popsány v [38].

3.1.3.2 Optická hustota plazmatu, stínění

Obecně lze říci, že pro spektroskopickou analýzu je vhodné opticky „tenké“ plazma. Jako opticky „tenké“ plazma označujeme takové plazma, ze kterého se šíří záření se zanedbatelnou absorpcí a rozptylem. Intenzita záření emitovaného plazmatem je dána rovnicí (3.5) převzatou z [36]:

$$I(\lambda) = \left[\frac{\varepsilon(\lambda)}{\alpha(\lambda)} \right] \{1 - \exp[-\alpha(\lambda)L]\}, \quad (3.5)$$

Kde $\varepsilon(\lambda)$ je emisivita, $\alpha(\lambda)$ je absorpční koeficient (cm^{-1}) a L je tloušťka vrstvy plazmatu směrem k detektoru. Pokud je $\alpha(\lambda)$ malé celá rovnice může být redukována do tvaru:

$$I(\lambda) = \left[\frac{\varepsilon(\lambda)}{\alpha(\lambda)} \right] [\alpha(\lambda)L] \sim \varepsilon(\lambda)L, \quad (3.6)$$

což je současně podmínka pro opticky „tenké“ plazma.

Existuje několik základních způsobů jak optickou hustotu plazmatu ověřit:

- Silné charakteristické spektrální čáry prvků mají tabelované relativní intenzity (některé zjištěné experimentálně, některé teoreticky). Pokud v plazmatu dochází k významné samoabsorpci (*selfabsorbition*), pozorované intenzity spektrálních čar se odchýlí od očekávaných hodnot. Nejintenzivnější spektrální čáry budou vykazovat plochý vrchol, nebo v extrémních případech dokonce v místě centrální vlnové délky propad, neboli samozvrat.
- Dalším experimentálním přístupem jak detekovat samoabsorpci je umístění sférického zrcadla za plazma a porovnávat intenzitu vybrané spektrální čáry s a bez zrcadla [39].

Nejčastěji dochází k samoabsorpci u spektrálních čar prvků s vyšším zastoupením ve vzorku. Energie emitovaného fotonu odpovídá energii konkrétního přechodu v prvku, tyto energie jsou kvantovány, a proto je vyšší pravděpodobnost, že foton bude absorbován atomem stejného prvku. Záření z vnitřní, žhavější části plazmatu je tedy absorbováno vnějším, chladnějším obalem. V chladnějším obalu plazmatu je více atomů a iontů v základním stavu a jsou tedy schopné absorbovat foton.

Největším problémem je samoabsorpce při kvantitativní LIBS analýze. I mírná samoabsorpce způsobuje problémy v určení závislosti intenzit spektrálních čar na koncentraci daného prvku ve zkoumaném vzorku. Proto vždy když je to možné, při analýze spektra volíme spektrální čáry, u kterých je samoabsorpce minimální. To znamená zejména nepoužívat rezonanční čáry (čáry, které odpovídají přechodu na základní energetickou hladinu). Téma kvantitativní analýzy je více diskutováno v kapitole 3.1.7.

3.1.3.3 Termodynamická rovnováha plazmatu (LTE)

Při popisu stavu plazmatu a určení jeho základních fyzikálních parametrů se snažíme spíše o charakterizaci seskupení atomů, molekul, elektronů a iontů než o popis samostatných částic. Aby

stav a fyzikální parametry plazmatu mohly být popsány pomocí jediného parametru - teploty, musí se plazma nacházet v termodynamické rovnováze. Vzhledem k tomu, že z plazmatu uniká energie v podobě elektromagnetického záření, celková termodynamická rovnováha se v něm vyskytovat nemůže. Vyzářená energie je však v porovnání vůči energiím, které se v systému vymění ostatními procesy, zanedbatelná. Dalším problémem je nerovnoměrné rozložení energie od středu plazmatu k jeho okraji. Zavádí se proto aproximace - lokální termodynamická rovnováha (*Local Thermodynamic Equilibrium*, LTE). Jediným požadavkem na LTE je aby termodynamická rovnováha byla v určitých malých oblastech prostoru, přičemž mezi těmito oblastmi vzájemně termodynamická rovnováha panovat nemusí. Aproximace uspokojivá pro LTE většinou nastane po tom, co dojde k dostatečnému počtu srážek, aby se plazma termalizovalo. To znamená, že srážkami dojde k rozšíření energie v plazmatu napříč objemem a částicemi. K vyrovnání energie částic při srážkách dochází tím rychleji, čím blíže je jejich hmotnost. To znamená, že k vyrovnání energií lehkých částic (elektronů) a těžkých částic (iontů a atomů) dojde mnohem rychleji mezi samotnými elektrony, resp. ionty a až později mezi elektrony a ionty.

Byla vyvinuta celá řada způsobů pro zjištění přítomnosti (lokální) termodynamické rovnováhy. Pravděpodobně nejjednodušší test porovnává relativní intenzitu vybraných atomových spektrálních čar se základní teorií. Ne vždy jsou však ve spektru k dispozici vhodné atomové spektrální čáry, které navíc nevykazují samoabsorpci nebo interferenci s jinou blízkou spektrální čarou.

Pravděpodobně nejčastěji užívanou metodou je McWhirterovo kritérium. Toto kritérium udává prahovou hodnotu elektronové hustoty v plazmatu. Pokud je tato hodnota překročena předpokládá se přítomnost LTE. Hodnota elektronové hustoty n_e pro McWhirterovo kritérium je dána rovnicí (3.7) popsané v [23]:

$$n_e \geq 1,6 \cdot 10^{12} \sqrt{T} (\Delta E)^3, \quad (3.7)$$

kde T je teplota plazmatu v Kelvinech a ΔE je maximální rozdíl energie mezi jednotlivými hladinami v eV. O správnosti tohoto kritéria obšírně pojednává [23].

Pokud je toto kritérium splněno, rozdělení veličin, včetně rychlosti elektronů a populace energetických hladin nebo ionizačních stavů, je závislé pouze na jedné veličině – teplotě. Rozdělení rychlosti částic potom popisuje Maxwellova distribuční funkce f_M popsaná například v [36]:

$$f_M = \left(\frac{m_e}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(\frac{-m_e v^2}{2kT} \right), \quad (3.8)$$

kde m_e je hmotnost elektronu a v je rychlost elektronu, T je teplota v Kelvinech a k je Boltzmannova konstanta. Relativní populace atomových i molekulárních energetických hladin, jsou popsány Boltzmannovou distribucí. Rovnice (3.9) uvedená například v [36] popisuje Boltzmannovu distribuci vzhledem k základnímu stavu:

$$\frac{N_j}{N_0} = \left(\frac{g_j}{g_0} \right) \exp \left(\frac{-E_j}{kT} \right), \quad (3.9)$$

a rovnice (3.10) potom pro relativní populaci obecných hladin i, j :

$$\frac{N_j}{N_i} = \left(\frac{g_j}{g_i}\right) \exp\left[\frac{-(E_j - E_i)}{kT}\right], \quad (3.10)$$

kde N_0 je celková populace emitujících částic (atomů/iontů), N_{ij} jsou populace hladin s energií E_{ij} , g_{ij} je statistická váha (stupeň degenerace) hladin E_{ij} a Z je partiční funkce (stavová suma) pro danou teplotu v Kelvinech. Sahaova rovnice (3.11) udává relativní počet atomů ve dvou ionizačních stavech jako funkci elektronové hustoty n_e a teploty T . Rovnice je převzata a upravena z [40]:

$$\frac{n_{r+1}}{n_r} = \frac{Z_{r+1} g_e (2\pi m_e kT)^{3/2}}{Z_r} \exp\left(-\frac{\chi_r}{kT}\right), \quad (3.11)$$

kde n_r a n_{r+1} jsou hustoty populací iontů ve stavech r resp. $r+1$ (např. pokud je pro r atom zbaven 4 elektronů pak pro $r+1$ je zbaven 5), n_e je elektronová hustota plazmatu, Z_r a Z_{r+1} jsou partiční funkce příslušných stavů, $g_e=2$ je statistická váha elektronu, m_e je hmotnost elektronu a χ_r je ionizační potenciál ze stavu r do stavu $r+1$.

M. Capitelli ve své práci [40] dokázal jak teoreticky tak experimentálně, že při typickém LIBS experimentu (plošná hustota zářivého výkonu řádově v $\text{GW}\cdot\text{cm}^{-2}$) indukované plazma podmínky LTE dokonale nespĺňuje. Zavádí pojem kvazi-rovnováha. Tyto odchylky od rovnovážného stavu mohou být způsobeny poklesem teploty plazmatu způsobeným expanzí. To nastane v případě, že typický čas poklesu teploty je menší nebo roven času pro ustavení ionizační rovnováhy (popsáno rovnicí (10) a (11) v [40]). Dalším problémem je vzájemný vztah mezi ionizačními procesy a změnami v teplotě plazmatu. V rovnovážném stavu jsou ionizační a rekombinační procesy v rovnováze a neovlivňují elektronovou teplotu. V kvazi-rovnovážném stavu jeden z těchto procesů převládá. Ionizační nerovnováha vede ke spotřebě energie a rekombinační nerovnováha naopak k jejímu uvolňování. Tyto mechanismy přispívají k dosažení rovnovážného stavu a měli by se brát v úvahu v odpovídajících rovnicích.

3.1.4 Teplota a elektronová hustota plazmatu

Důležitými parametry popisujícími vlastnosti plazmatu jsou jeho teplota a elektronová hustota. Experimentálně lze určit teplotu a elektronovou hustotu plazmatu např. Langmuirovou sondou³. Vzhledem k tomu, že v praktické části této práce se elektronovou hustotou a teplotou plazmatu nebudeme zabývat, omezíme se v popisu pouze na nejběžněji používanou metodu – určení elektronové hustoty a teploty plazmatu z šířky resp. intenzity spektrálních čar. Jasným předpokladem pro určení elektronové hustoty i teploty plazmatu je jeho lokální termodynamická rovnováha.

3.1.4.1 Spektrální čáry a čárové profily

Základní způsob vyšetření plazmatu spojuje parametry plazmatu s charakteristikou spektrálních čar. Šířka čar souvisí s teplotou plazmatu i elektronovou hustotou. Tvar a posun spektrálních čar může prozradit převažující mechanismus rozšíření. K rozšíření spektrálních čar dochází v důsledku několika vlivů:

³ Langmuirova sonda je zařízení pojmenované po Irvingovi Langmuirovi sloužící pro určení elektronové hustoty, teploty a potenciálu plazmatu. Pracuje na principu vložení jedné nebo více elektrod do plazmatu a měření toku a potenciálu v tomto systému.

Prvním je **přirozená šířka čáry** vlivem rozptylu/neurčitosti v energiích přechodů mezi stavy podle Heisenbergova principu neurčitosti. Lze snadno dokázat, že z pohledu LIBS experimentu i ostatních optických metod⁴ může být toto rozšíření zanedbáno [36].

Rezonanční rozšíření se vyskytuje při srážkách mezi stejnými atomy nebo ionty, pokud je jedna z hladin dipólově spjata se základním stavem. I toto rozšíření je zanedbatelné.

Van der Waalovo rozšíření je způsobené interakcí excitovaného atomu s atomem v základním stavu, na kterém je indukovaný dipól. Jako u dvou předchozích vlivů i u tohoto lze snadno dokázat, že jeho příspěvek k rozšíření spektrální čáry je možné zanedbat [36].

Dopplerovo rozšíření je způsobeno pohybem emitujících částic vzhledem k detektoru a vede na gaussovský profil. Jeho velikost závisí pouze na teplotě a hmotnosti emitující částice. Závislost pološířky (FWHM)⁵ spektrální čáry pro vlnovou délku je vyjádřena rovnicí (3.12):

$$\Delta\lambda = 2 \sqrt{2 \ln 2} \frac{kT}{c^2 m_0} \lambda_0, \quad (3.12)$$

kde m_0 je atomová hmotnost prvku, λ_0 je centrální vlnová délka spektrální čáry, k je Boltzmannova konstanta a c je rychlost světla. Z rovnice je patrné, že pro částice s větší hmotností je dopplerovský efekt menší. Pro typické teploty plazmatu pro LIBS (cca 10^4 K) a vlnové délky ve viditelném spektru, případně blízkém UV spektru vychází velikost Dopplerova rozšíření řádově v tisícinách nm. To je hodnota hluboko pod rozlišení spektrometrů běžně užívaných při LIBS experimentech, a proto obvykle můžeme toto rozšíření zanedbat. V případě plazmatu s vícenásobnou ionizací (vysokou teplotou plazmatu) a nízkou hustotou je však již jeho příspěvek nutno brát v úvahu [41].

Starkovo rozšíření je způsobeno kolizemi emitujících částic s elektrony a v menší míře i s ionty. Nejvýraznější je tento jev v plazmatu s vysokou elektronovou hustotou. V jeho důsledku dochází k rozšíření spektrálních čar a k posunu jejich centrální vlnové délky. Podle typu emitující částice mluvíme buď o lineárním Starkově jevu (systémy s jedním elektronem) nebo o kvadratickém Starkově jevu (systémy se dvěma a více elektrony). Pro lineární Starkův jev (vodík a vodíkové ionty) lze použít rovnici (3.13) převzatou z [21]:

$$n_e = C(n_e, T) \Delta\lambda_s^{3/2}, \quad (3.13)$$

kde $\Delta\lambda_s$ je FWHM spektrální čáry a $C(n_e, T)$ je koeficient, který vykazuje pouze slabou závislost na elektronové hustotě a teplotě plazmatu. Kvadratický Starkův jev je potom popsán rovnicí (3.14) popsanou v [42]:

$$w_{total} \approx [1 + 1,75A(1 - 0,75r)] w \frac{n_e}{n_{ref}}, \quad (3.14)$$

kde w_{total} je naměřená polovina šířky v polovině maxima spektrální čáry (HWHM), w je HWHM spektrální čáry způsobená elektronovou hustotou, A je parametr příspěvku iontů, r je poměr

⁴ U rentgenových metod je však toto rozšíření podstatné a je třeba jej brát v úvahu.

⁵ Pološířka označuje šířku spektrální čáry v polovině její maximální intenzity. FWHM je z anglického *Full Width at Half Maximum*.

průměrné vzdálenosti mezi ionty k Debyově stínící vzdálenosti, n_e je elektronová hustota v plazmatu a n_e^{ref} je referenční elektronová hustota, obvykle v řádu 10^{16} cm^{-3} . Posun maximální intenzity spektrální čáry d_{total} způsobený Starkovým jevem popisuje rovnice (3.15) z [42]:

$$d_{total} \approx \left[\frac{d}{w} \pm 2,00A(1 - 0,75r) \right] w \frac{n_e}{n_e^{ref}}, \quad (3.15)$$

kde d je parametr vlivu elektronů na posuv, w je HWHM⁶ spektrální čáry způsobená elektronovou hustotou, A je parametr příspěvku iontů, r je poměr průměrné vzdálenosti mezi ionty k Debyově stínící vzdálenosti, n_e je elektronová hustota v plazmatu a n_e^{ref} je referenční elektronová hustota, obvykle v řádu 10^{16} cm^{-3} .

Instrumentální rozšíření je způsobeno vlivem spektrometru a v principu je pro každou aparaturu rozdílné. Zjistit instrumentální rozšíření je možné použitím referenčního spektra (např. rtuťové, nebo argonové výbojky, u nichž lze šířky čar vzhledem k instrumentálnímu rozšíření zanedbat). Instrumentální rozšíření způsobuje Gaussovský tvar spektrální čáry.

3.1.4.2 Určení teploty plazmatu

Teplotu plazmatu je možné určit několika způsoby, pravděpodobně nejpoužívanější je metoda Boltzmannova grafu. Tato metoda je založena na znalosti intenzit alespoň dvou spektrálních čar stejného prvku a odpovídající hodnoty energie excitovaného stavu. Intenzita spektrální čáry I je dána rovnicí (3.16) popsané v [36]:

$$I = \frac{h\nu g A N}{4\pi} = \left(\frac{hc N_0 g A}{4\pi \lambda Z} \right) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (3.16)$$

Poměr intenzit dvou spektrálních čar je potom:

$$\frac{I'}{I} = \frac{\lambda g' A'}{\lambda' g A} \exp\left[-\frac{E' - E}{kT}\right], \quad (3.17)$$

kde I je energie vyzářená za jednotku času do jednotkového prostorového úhlu ($\text{W}\cdot\text{sr}^{-1}$), ν je frekvence spektrální čáry, A je pravděpodobnost přechodu (Einsteinův koeficient), g je statistická váha odpovídající hladiny, Z je partiční funkce, N_0 je celková hustota populace emitujících částic a N je hustota částic na odpovídající hladině. Pokud zvolíme čáry, pro které jsou známé hodnoty E , g , A a vlnové délky a určíme jejich relativní intenzitu, budeme schopni vypočítat teplotu plazmatu T .

Přesnějším způsobem určení teploty plazmatu je využití většího množství spektrálních čar současně a provedení grafické analýzy. Rovnici (3.16) můžeme upravit do tvaru:

$$\ln\left(\frac{I\lambda}{gA}\right) = \frac{-E}{kT} - \ln\left(\frac{4\pi Z}{hcN_0}\right). \quad (3.18)$$

Což je rovnice přímky se směrnici $-1/kT$. Pokud vyneseme hodnotu levé strany rovnice (3.18) v závislosti na energii excitovaného stavu E a pokud zde platí Boltzmannova distribuce, bude možné tyto body proložit přímkou (současně je linearita těchto vynesených bodů kontrolu pro LTE viz rovnice (3.9) a (3.10)). Zásadními faktory pro získání dobrého Boltzmannova grafu jsou

⁶ HWHM je *Half Width at Half Maximum* – tedy polovina šířky spektrální čáry v polovině jejího maxima.

přesné a správné intenzity spektrálních čar, přesné pravděpodobnosti přechodů a dobře rozložené energie excitovaných stavů. Čím dále od sebe budou energie excitovaných stavů, tím přesnější bude určení směrnice přímků.

3.1.4.3 Určení elektronové hustoty plazmatu

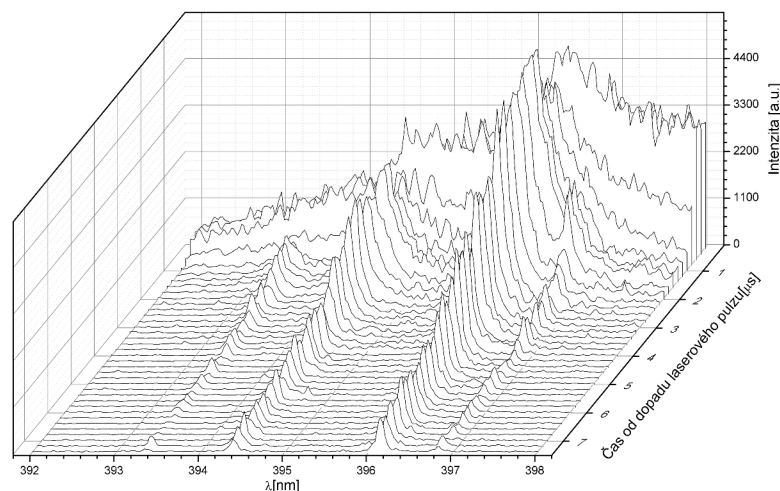
Určit elektronovou hustotu je možné z šířky charakteristických spektrálních čar. Na rozšiřování spektrálních čar se podílí několik mechanismů, které současně mění i jejich profil (viz kapitola 3.1.4.1).

Pološířku spektrálních čar získáme jejich proložením vhodnou funkcí. Tato hodnota je součtem příspěvků od Dopplerova, Starkova a instrumentálního rozšíření. Elektronová hustota přispívá zejména ke Starkovu rozšíření, a proto je od pološířky spektrální čáry nejprve potřeba odečíst Dopplerovo a instrumentální rozšíření. Elektronovou hustotu je potom možné vyjádřit pomocí rovnic (3.13) a (3.14) v kapitole 3.1.4.1. Ukázku výpočtu elektronové hustoty plazmatu lze nalézt např. v [36]. Určením elektronové hustoty s využitím spektrální čáry vodíku H_{α} se zabývá například A.M. El Sherbini a kolektiv v práci [41].

3.1.5 Časový vývoj plazmatu a emisních spekter

Vlastnosti plazmatu indukovaného laserem se v čase rychle mění. Krátce po dopadu laserového pulzu na vzorek (\sim ns) je stupeň ionizace plazmatu vysoký (přesnější popis v kapitole 3.1.3). V záření plazmatu proto převládá kontinuální záření způsobené především brzdným zářením a rekombinací. Po čase odpovídajícím stovekám ns začnou v plazmatu převládat procesy relaxace excitovaných atomů a iontů. Ve spektru se začínají objevovat ostré spektrální čáry. Tyto dvě fáze se v průběhu života plazmatu vzájemně překrývají.

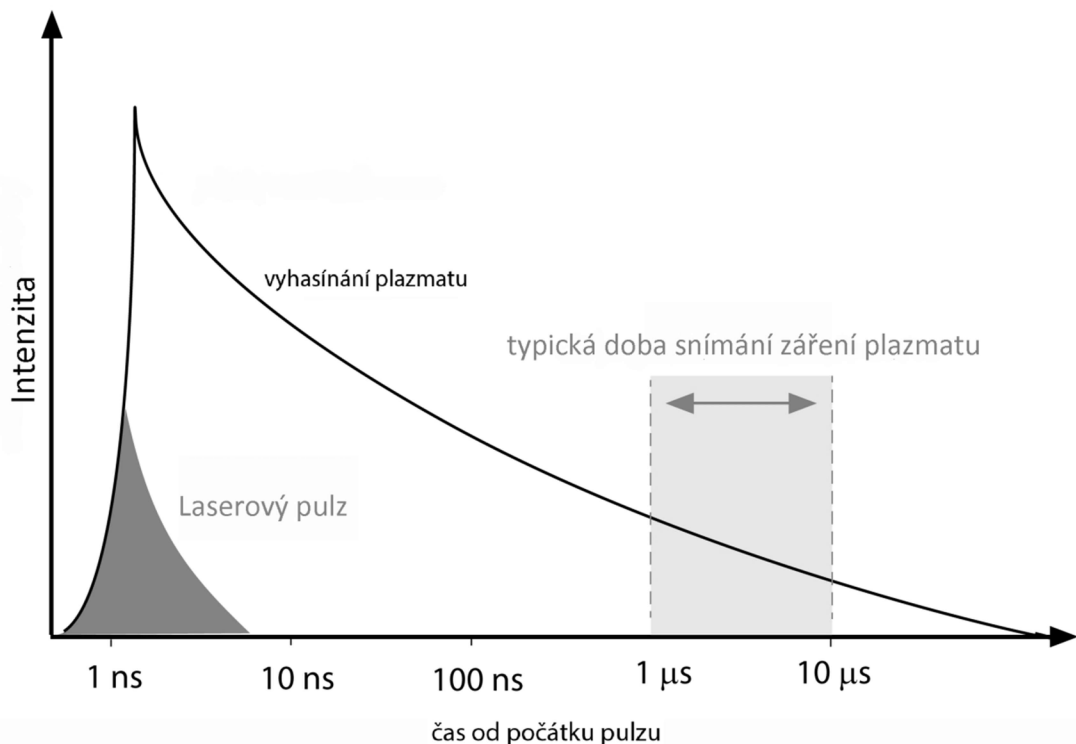
Právě správné načasování snímání plazmatu je pro LIBS experimenty zásadní. Zejména zpoždění počátku snímání záření plazmatu vzhledem k výstřelu laseru (*gate delay*) je důležitým parametrem. Pokud je tento čas příliš krátký, jsou spektrální čáry „utopeny“ v kontinuálním záření. Po příliš dlouhé době zase dochází k jejich vyhasnutí a jejich intenzita je slabá. Vývoj emisního spektra v závislosti na zpoždění snímání je zobrazen na Obr. 10.



Obr. 10 Vývoj LIBS spekter v závislosti na zpoždění detektoru od počátku laserového pulzu. Na obrázku je spektrum duralu. Spektra byla nasnímána postupně s krokem $0,1 \mu\text{s}$ od $0 \mu\text{s}$ až po $7,2 \mu\text{s}$ a expoziční dobou $0,5 \mu\text{s}$.

Délka doby snímání je rovněž důležitým parametrem. Je třeba nastavit ji tak, aby snímání bylo dostatečně dlouhé, aby se zaznamenalo co nejvíce záření příslušejícího spektrálním čarám. Na druhou stranu příliš dlouhé snímání (po vyhasnutí plazmatu) zbytečně zvyšuje šum na detektoru. Příklad závislosti intenzity optického signálu na čase je naznačen na Obr. 11.

Optimální parametry zpoždění a délky snímacího okénka se liší v závislosti na vlastnostech vzorku, použitém laserovém záření (na energii, vlnové délce a délce trvání pulzu) a tlaku okolní atmosféry. Obecně lze říci, že je vhodné pro každý experimentem tyto parametry optimalizovat.



Obr. 11 Typický vývoj intenzity optického signálu plazmatu buzeného laserem v závislosti na čase.

3.1.6 Kvalitativní analýza

Jak bylo popsáno výše, podstatou metody LIBS je analýza záření plazmatu. Toto záření obsahuje informace o prvkovém složení vzorku a uživateli je zobrazeno ve formě emisního spektra. Poloha každé spektrální čáry v emisním spektru je charakteristická pro každý prvek resp. pro konkrétní přechod v atomu/iontu daného prvku. Emisní spektrum každého prvku je tedy jakýsi jeho „chemický otisk prstu“. Samotná identifikace prvku ve spektru pak běžně probíhá na základě porovnávání vlnových délek spektrálních čar ve spektru se spektrálními čarami zapsanými v databázi. Příkladem takovéto databáze dostupné online je databáze Národního institutu pro standardy a technologie Spojených států amerických (NIST) [43]. Jsou zde zapsány vlnové délky spektrálních čar, relativní intenzity, stupeň ionizace a pro některé případy i Einsteinovy koeficienty. Jiným příkladem je kniha vydaná v roce 1956 sestavená pod vedením George R. Harrisona na Massachusettském institutu pro technologie (MIT) [40]. Spektrální čáry v těchto databázích však vznikaly za velmi odlišných experimentálních podmínek, než jaké panují při generování spekter pro LIBS. Dalším podstatným rozdílem je vyšší rozlišení spektrálních čar v databázi. Rozšíření spektrálních čar v důsledku jevů popsaných v kapitole 3.1.4.1 tak může způsobit, že pro jednu spektrální čáru v LIBS spektru najdeme v databázi více kandidátů. Určitou

možností je využití databáze vytvořené přímo metodou LIBS, jak to bylo provedeno S. Rockem a kolektivem v [45]. Obecně však identifikace prvků v LIBS spektru vyžaduje určitou kombinaci vědy a zkušeností. Při vyhodnocování spekter je vhodné vzít v úvahu následující fakta popsaná v [36]:

1. *Jistá znalost vzorku* – analýza je podstatně jednodušší, pokud máme alespoň základní představu o složení vzorku.
2. *Relativní intenzita spektrálních čar* – relativní intenzity spektrálních čar z tabulek mohou sloužit jako ukazatele při identifikaci spektrálních čar v naměřených emisních spektrech. Je však třeba pamatovat na to, že relativní intenzita spektrálních čar závisí na zdroji plazmatu a současné tabulky nejsou vytvořeny pomocí laseru.
3. *Stupeň ionizace* – máme-li ve vzorku dva prvky, jejichž spektrální čáry interferují, přičemž jedna z čar odpovídá neutrální částici a druhá jednou, dvakrát nebo třikrát ionizované, je pravděpodobnější, že čára bude příslušet neutrální částici.
4. *Podmínky měření* – Určité experimentální podmínky nám mohou napovědět, jaké můžeme očekávat spektrální čáry. Např. za atmosférického tlaku běžně pozorujeme atomové čáry a čáry jednou ionizovaného železa. Ve vakuu lze pozorovat i dvakrát ionizované železo. Dalším parametrem, který může ovlivnit získané emisní spektrum je např. plošná hustota zářivého výkonu laseru, zpoždění snímání spektra vzhledem k výstřelu laseru a délka snímání záření plazmatu.
5. *Charakteristické spektrální čáry* – Mnoho prvků má několik silných charakteristických spektrálních čar, a pokud detekujeme jednu z nich, měly by být ve spektru i další.

V poslední době bylo publikováno několik prací zabývajících se automatickou nebo poloautomatickou analýzou spekter. Mateo a kolektiv ve své práci [46] použil vlnovou délku a relativní intenzitu spektrálních čar z databáze k vytvoření modelu emisního spektra. Rozšíření spektrálních čar a jejich skutečná relativní intenzita se zadává manuálně. Samotná identifikace spočívá v mechanickém porovnání modelu s experimentálními daty.

Podobný přístup zvolil Labutin a kolektiv [47]. Podobně jako v předchozím případě vytváří model spektra na základě databáze, avšak porovnání s naměřenými daty neprovádí manuálně, ale korelací.

Jiný postup zvolil Amato a kolektiv [48], k identifikaci spektrálních čar využil algoritmus pro prohledávání textu. Prvek je zde substituován jako „dokument“ a spektrální čáry jako „slova“ vzorek je potom „požadavek“. V tomto algoritmu se dále zavádí parametr „váhy“ definovaný jako hodnota přímo úměrná intenzitě spektrální čáry a nepřímo úměrná počtu čar v bezprostřední blízkosti zkoumané čáry. Pro spektra s velkou hustotou čar není tento algoritmus příliš účinný.

3.1.7 Kvantitativní analýza

Kvantitativní analýza se zabývá obsahem vybraných prvků ve zkoumaném vzorku. Pokud vezmeme v úvahu celý proces měření metodou LIBS od dopadu laserového svazku na vzorek až po záznam záření na detektoru, je zřejmé, že kvantitativní analýza je problematická. Závislost intenzity signálu vybrané spektrální čáry na koncentraci prvku X ve vzorku lze popsat jako:

$$S_X = f(c_X), \quad (3.19)$$

kde S_X je intenzita signálu od prvku X registrovaného na detektoru (pro konkrétní vlnovou délku) a c_X je obsah zkoumaného prvku X ve vzorku. Tato funkce však závisí na celé řadě parametrů v této posloupnosti:

$$c_X \rightarrow N_X \rightarrow N_X^* \rightarrow J \rightarrow Q \rightarrow I_X \rightarrow S_X, \quad (3.20)$$

kde N_X je počet atomů prvku X v plazmatu, N_X^* je počet atomů prvku X v excitovaném stavu, J je celková intenzita záření emitovaného prvkem X , Q je část intenzity tohoto záření vstupující do spektroskopu, I_X je intenzita spektrální čáry prvku X na konkrétní vlnové délce a konečně S_X je intenzita signálu od této spektrální čáry zaznamenaná na detektoru. Dále by v této posloupnosti mohla být zahrnuta změna intenzity signálu způsobená samoabsorpcí (viz kapitola 3.1.3.2), která při kvantitativní analýze způsobuje pravděpodobně největší problémy. Předejít vlivu samoabsorpce je do určité míry možné volbou vhodných parametrů experimentu (jako je energie laserového pulzu, zpoždění počátku snímání atd.) a vhodných spektrálních čar. Pokud je to možné volíme v emisním spektru čáry, které neodpovídají přechodu ze základního stavu (rezonanční čáry). Také bývá výhodné nevybírat si nejintenzivnější čáry, u kterých je pravděpodobnost samoabsorpce vyšší.

Známe-li relativní intenzitu spektrální čáry, případně spektrálních čar zvoleného prvku, můžeme určit jeho koncentraci vytvořením kalibrační křivky. Kalibrační křivka je v podstatě závislost intenzity vybrané spektrální čáry na koncentraci prvku ve vzorku. Na vytvoření této křivky využijeme kalibračních standardů, tedy vzorků se známou koncentrací vybraného prvku a stejnou maticí jakou má zkoumaný vzorek. Do grafu tedy vynášíme intenzitu vybrané spektrální čáry v závislosti na koncentraci příslušného prvku. Tyto body následně proložíme vhodnou funkcí. V ideálním případě se bude jednat o přímku (zejména pro nízké koncentrace zkoumaného prvku) obecně se však může jednat o různé funkce. O vlivu různých efektů (samoabsorpce, matriční jev atd.) na průběh kalibračních křivek se pojednává např. v [17]. Pomocí této funkce pak můžeme přiřadit intenzitě spektrální čáry ve zkoumaném vzorku příslušnou koncentraci zkoumaného prvku.

Abychom zamezili nepřesnostem vznikajícím např. fluktuací energie laseru, nebo nepřesností v zaostření na vzorek, můžeme provést tzv. vnitřní standardizaci. Vnitřní standardizace je obecně proces, kdy intenzitu spektrální čáry zkoumaného prvku vztáhneme k jiné hodnotě související s parametry měření. Takovouto hodnotou může být intenzita spektrální čáry dominantního prvku ve vzorku (makro prvku), případně plocha pod celým emisním spektrem a podobně. Pokročilejšími způsoby standardizace se zabývají např. [49–52].

V celé řadě případů však nejsou kalibrační standardy k dispozici (např. u archeologických vzorků). Je tedy snaha vyvinout metody kvantifikace zkoumaného prvku ve vzorku bez kalibrace tzv. *calibration-free* LIBS (CF-LIBS). Základní princip většiny popsanych metod vychází z několika předpokladů: prvním je, že složení plazmatu odpovídá složení vzorku; dále se předpokládá, že v době snímání je plazma v lokální termodynamické rovnováze; plazma je opticky tenké. Při splnění těchto podmínek může být zaveden vztah (3.21) převzatý z [53] mezi intenzitou spektrální čáry a odpovídajícím přechodem mezi energiovými hladinami.

$$\overline{I_\lambda^{ki}} = FC_S A_{ki} \frac{g_k \exp\left(-\frac{E_k}{kT}\right)}{Z_S}, \quad (3.21)$$

kde $\overline{I_\lambda^{kl}}$ představuje intenzitu spektrální čáry zaznamenanou na detektoru, C_s je koncentrace emitujících částic, F je experimentální parametr, který v sobě skrývá účinnost sběrného a detekčního systému, hustotu a objem plazmatu, A_{ki} je Einsteinův koeficient, g_k je statistická váha (stupeň degenerace) hladiny E_k , k je Boltzmannova konstanta, T je teplota plazmatu a Z_s je partiční funkce pro emitující částice v příslušném stavu. Ze směrnice Boltzmannova grafu (viz kapitola 3.1.4.2) je možné určit teplotu plazmatu T a pomocí této teploty poté určit partiční funkci Z_s . Průsečík Boltzmannova grafu s osou y je potom proporcionální s logaritmem koncentrace daného prvku. Podrobnější popis CF-LIBSu je možné nalézt např. v [53–55]. Podrobný přehled použití CF-LIBSu napříč aplikacemi je možné nalézt v [54].

3.1.7.1 Limity detekce

Nejčastěji se pro limit detekce využívá definice vydaná Mezinárodní unií pro čistou a užitou chemii (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) [56]. Limit detekce je definovaný jako koncentrace c_L odvozená od nejmenšího naměřeného signálu x_L , který může být pro danou analytickou metodu detekován s rozumnou jistotou. Signál x_L je definován rovnicí

$$x_L = \bar{X}_B + k s_B, \quad (3.22)$$

kde \bar{X}_B je průměr signálu blanku⁷, s_B je směrodatná odchylka signálu blanku a k je faktor vyjadřující požadovanou hodnotu jistoty.

Vzhledem k tomu, že vztah mezi signálem a koncentrací je dán směrnici kalibrační přímky rovnice pro limit detekce může být vyjádřena jako

$$LOD = k \left(\frac{s_B}{\bar{X}_B} \right) \left(\frac{\bar{X}_B}{b} \right), \quad (3.23)$$

kde nejčastěji užívanou hodnotou $k=3$ (3*směrodatná odchylka v sobě zahrnuje 95 % všech naměřených bodů blanku, proto co je nad tuto hodnotu se považuje za signál analytu), s_B je směrodatná odchylka signálu pozadí vzorku s nejnižší koncentrací, případně signálu blanku, \bar{X}_B je průměrná intenzita signálu pozadí, případně signálu blanku, a b je směrnice lineární části kalibrační křivky. Člen v první závorce popisuje relativní směrodatnou odchylku (*Relative Standard Deviation*, RSD) a člen v druhé závorce popisuje koncentraci odpovídající úrovni signálu pozadí (*Background Equivalent Concentration*, BEC). Správnost této rovnice je diskutována např. E. Voigtmanem v [57] a její používání je doporučeno v přehledové práci D. Hahna [17].

3.1.8 Zesílení LIBS signálu

Metoda LIBS má nesporně celou řadu kladných vlastností diskutovaných výše (viz kapitola 3.1). Ve srovnání s dalšími spektroskopickými metodami však dosahuje relativně nízké citlivosti a vysokých limitů detekce (LOD) [58]. Možností jak citlivost metody zvýšit existuje celá řada. Jako příklad lze uvést zesílení pomocí nanočástic aplikovaných na povrch vzorku (*Nano Enhanced LIBS*, NELIBS) [59, 60], rezonančně zesílený LIBS (*Resonance Enhanced LIBS*, RELIBS) [61], LIBS s asistencí elektrického výboje (*Laser Ablation and Fast Pulse Discharge Plasma Spectroscopy*,

⁷ Jako blank je označován vzorek se stejnou maticí jako analyzovaný vzorek, ale bez přítomnosti zkoumaného stopového prvku.

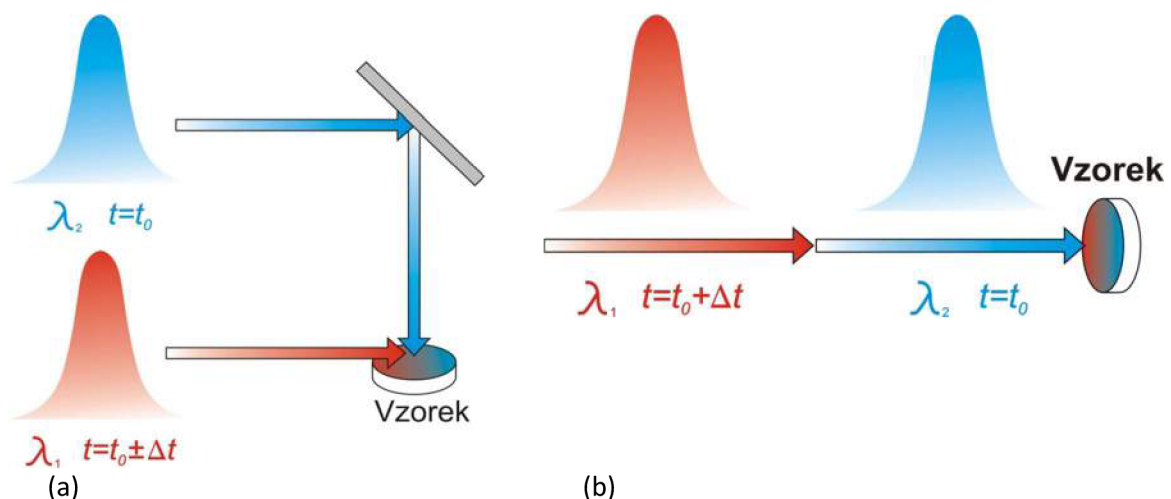
LA-FPDPS) [62] a LIBS zesílený plamenem [63]. Nejčastěji používaným přístupem je ale jednoznačně využití dvou časově rozlišených laserových pulzů (DP LIBS) [64].

3.1.8.1 DP LIBS

Možností uspořádání a načasování DP LIBS experimentů je několik. Základní rozdělení můžeme provést na základě geometrického uspořádání. Nejčastěji se můžeme setkat s kolineárním a ortogonálním uspořádáním.

U kolineárního uspořádání dopadají oba laserové pulzy na povrch vzorku ze stejného směru (viz Obr. 12 b). První pulz vytvoří plazma a druhý pulz vzniklé plazma opětovně ohřeje. Určitou nevýhodou kolineárního uspořádání je, že sekundární pulz může dopadat skrz plazma až na vzorek a znovu ho ablatovat. Tím dochází ke zvětšování ablačního kráteru, což může být v některých případech nežádoucí (např. pokud má vzorek malé rozměry, je vzácný anebo pokud požadujeme vysoké plošné rozlišení).

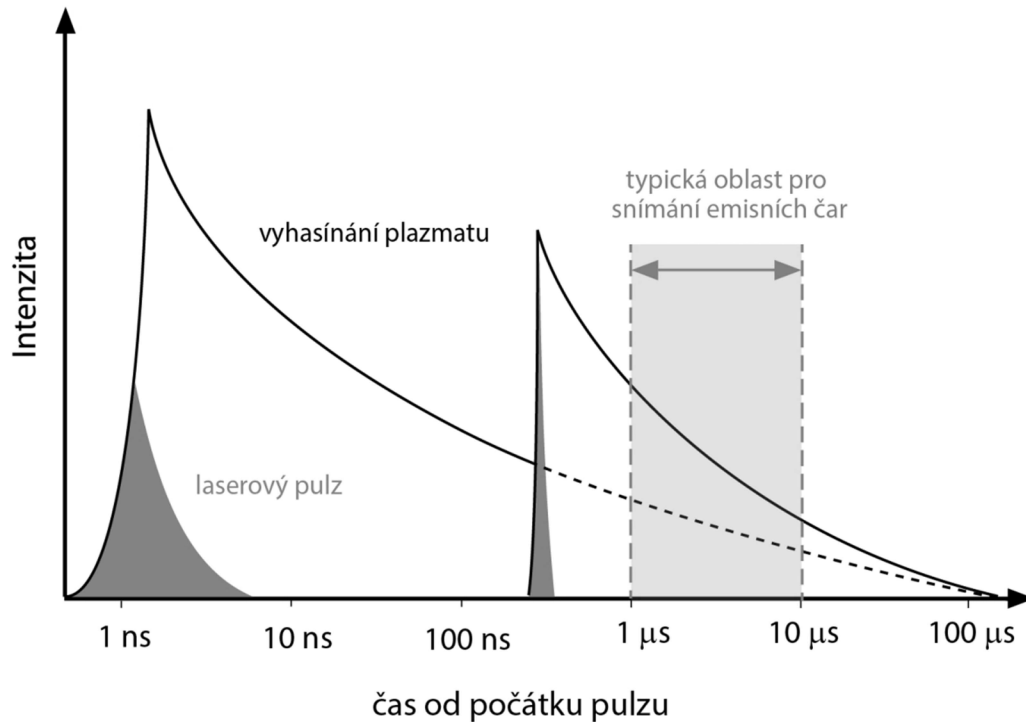
U ortogonálního uspořádání jeden laserový pulz dopadá na povrch vzorku kolmo a druhý rovnoběžně s jeho povrchem (viz Obr. 12 a). Pořadí pulzů u ortogonálního uspořádání je možné dvojí. Pokud primární pulz bude rovnoběžný s povrchem vzorku, dojde k přehřátí okolního plynu a snížení tlaku v místě, kde dopadne sekundární pulz. Sekundární pulz potom snáze ablatuje materiál, vzniklé plazma bude větší, bude mít delší dobu života a vyšší teplotu (viz kapitola 3.1.3.1). Pokud primárním pulzem bude pulz kolmý na vzorek, dojde nejprve k ablaci. Sekundární pulz potom vzniklé plazma opětovně ohřeje, což zvýší jeho teplotu a dobu života. Průběh optické intenzity plazmatu v čase je ilustrován na Obr. 13.



Obr. 12 a) Ortogonální uspořádání dvoupulzní metody LIBS, b) Kolineární uspořádání metody LIBS

Dalším volitelným parametrem experimentu je volba vlnových délek laserových pulzů a jejich doba trvání. Obecně platí, že je výhodné pokud má sekundární pulz větší vlnovou délku [65].

Všechny výše popsané postupy povedou na zesílení signálu a snížení limitů detekce. Hodnotami zvýšení signálu pro ortogonální uspořádání se zabývá např. [58]. Celkový přehled použití DP LIBSu je uveden v [64].



Obr. 13 Převzato s laskavým svolením autora z [66]

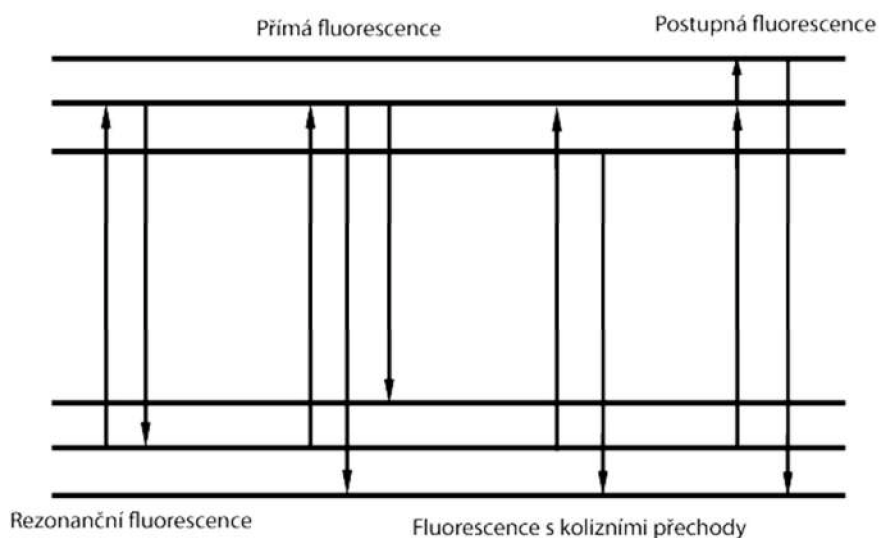
V případě, že se zajímáme pouze jeden konkrétní prvek je možné jednu jeho vybranou spektrální čáru zesílit pomocí spektrometrie laserem indukované fluorescence v plazmatu buzeném laserem (LIBS+LIFS).

3.1.8.2 LIBS+LIFS

Podobně jako DP LIBS i spektrometrie laserem indukovaného plazmatu v kombinaci se spektrometrií laserem indukované fluorescence (*Laser-Induced Breakdown Spectroscopy + Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy*) využívá pro zesílení emisního signálu dvou laserových pulzů. Zásadním rozdílem mezi oběma metodami je, že sekundární pulz má přesně stanovenou vlnovou délku tak aby v atomu vybraného prvku excitoval konkrétní přechod. Po velmi krátké době τ_r , řádově v jednotkách až desítkách nanosekund, dochází ke spontánní emisi, tedy návratu atomu do základního anebo metastabilního stavu a k vyzáření fotonu [67]. Počet fotonů emitovaných jediným atomem závisí na poměru ozařovacího času Δt_r a doby trvání přechodu rezonanční hladiny τ_r (předpokládáme saturaci rezonanční hladiny). Při srovnání doby života plazmatu s τ_r je patrné, že těchto emisí může být velké množství. Za ideálních podmínek (např. dostatečně dlouhý pulz sekundárního laseru, dostatečně citlivý detektor atd.) je možné v plazmatu detekovat i jediný atom. Fluorescenci můžeme rozdělit v závislosti na vztahu mezi excitovaným a zářivým přechodem na několik typů (Obr. 14):

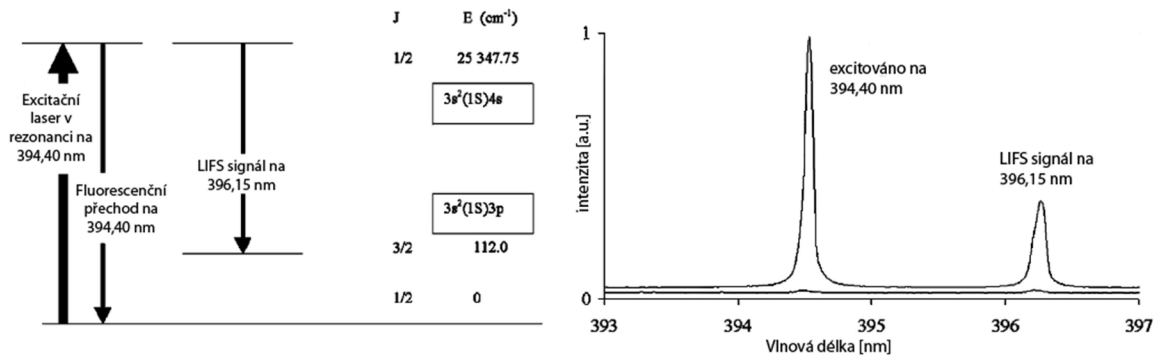
- Rezonanční fluorescence – excitace a vyzáření probíhá na stejném přechodu. Pro dvouhladinové atomy je to jediný možný proces a může být využit i v jiných případech. Jeho nevýhodou je, že měření je silně ovlivněno interferencí signálu fluorescence s rozptýleným excitačním svazkem.

- **Přímá fluorescence** – fluorescence pochází z hladiny, na kterou byla excitována laserem, ale spontánní emise na původní hladině nekončí, ale končí na jiné hladině, na kterou je povolena spontánní emise. Tato možnost je velmi častá, protože brání interferencím signálu fluorescence s rozptýleným excitačním svazkem.
- **Fluorescence s kolizními (nezářivými) přechody** – nezářivý přechod vyvolaný změnami energie, které jsou způsobeny srážkami, dostane atom ze stavu excitovaného laserem na jinou hladinu, ze které je povolena spontánní emise. Nejčastěji je tento typ fluorescence využíván v molekulové spektrometrii.
- **Postupná fluorescence** – atom je sekvenčně excitován do stavu, z něhož probíhá spontánní emise. Nevýhodou je nutnost použití dvou laserů.



Obr. 14 Typy fluorescence v závislosti na vztahu mezi excitovaným a zářivým přechodem. Převzato a upraveno z [68].

Pravděpodobnost spontánní emise je pro jednotlivé přechody dána Einsteinovými koeficienty A_{ji} . K volbě vhodných přechodů u daných atomů prvků se dají využít Grotrianovy diagramy. V těchto diagramech je graficky znázorněn přehled atomových termů podle energie a dovolených přechodů mezi nimi. Na Obr. 15 je zobrazen parciální Grotrianův diagram (vlevo) s vyznačeným excitačním přechodem a fluorescenčními přechody v atomu hliníku a odpovídající emisní spektrum se spektrálními čarami příslušejícími rezonanční fluorescenci (a rozptýlenému laserovému záření – 394,40 nm) a přímé fluorescenci (396,15 nm).



Obr. 15 Vlevo – typická ukázka parciálního Grotrianova diagramu. Vpravo -příslušné emisní spektrum. Fluorescenční čára přísluší hliníku. Převzato a upraveno z [69].

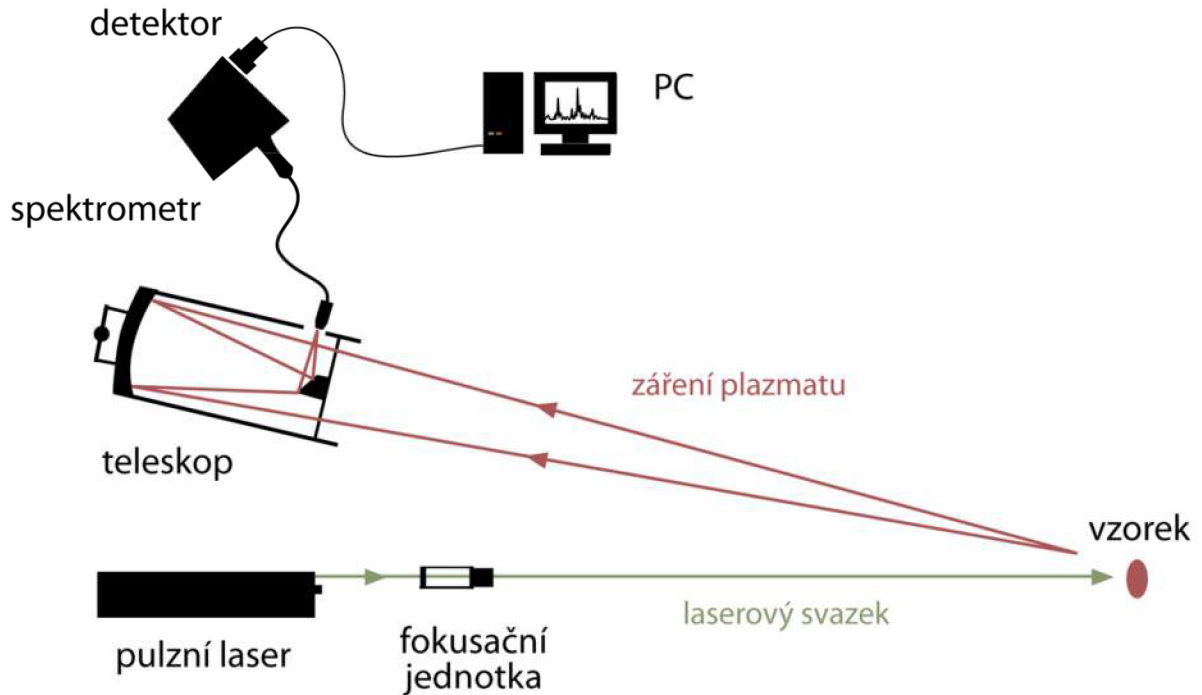
Spektrální čáry pro jednotlivé prvky jsou tabelovány. Velmi dobrým nástrojem pro vyhledávání spektrálních čar a vykreslení Grotrianových diagramů, včetně informace o Einsteinových koeficientech A_{ji} a označení zářivých přechodů, je databáze NIST dostupná na stránkách <http://physics.nist.gov> [43].

3.1.9 Dálková Spektrometrie laserem buzeného plazmatu (rLIBS)

Jednou z hlavních výhod metody LIBS ve srovnání s většinou dalších analytických metod je její schopnost mobilní dálkové analýzy. To umožňuje její nasazení i na místech, která jsou těžko přístupná anebo nebezpečná [70]. Rozdíl mezi laboratorní aparaturou a dálkovou aparaturou je zejména v použité fokusační a sběrné optice. Takto modifikovaná aparatura se potom v závislosti na provedení nazývá *Remote LIBS*, *Stand-off LIBS*, *Portable LIBS*. Toto označení je převzato z přehledového článku F.J. Fortese a J.J. Laserny [71].

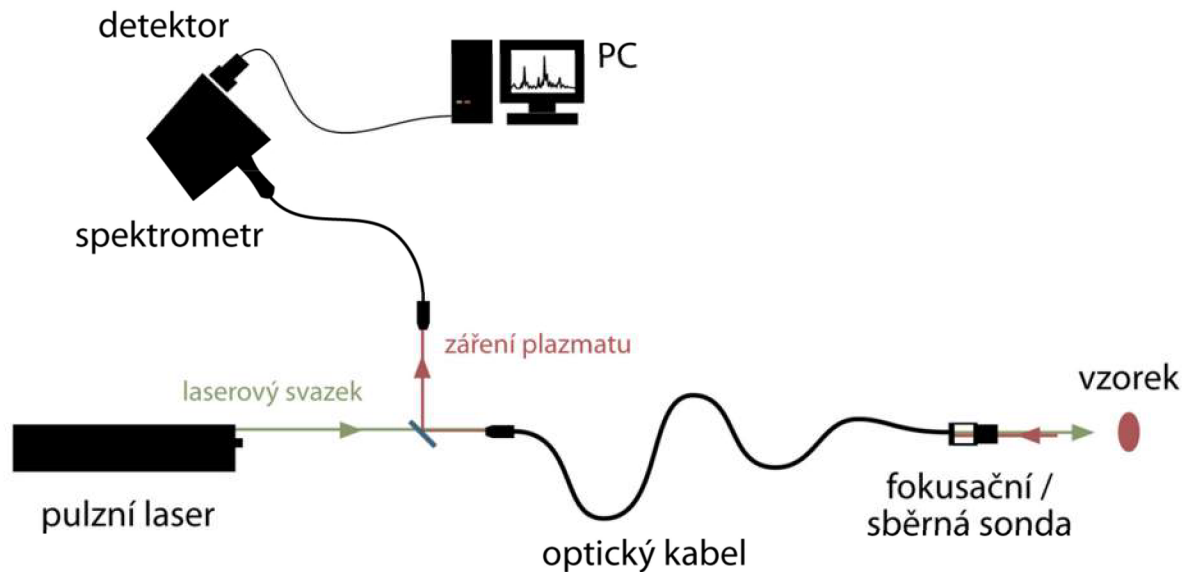
Stand-off LIBS – je označení pro případ, kdy se laserový pulz i záření plazmatu šíří okolním prostředím (vzduch, voda, vakuum, atd.). Toto uspořádání se využívá zejména v situacích, kdy ke vzorku není přístup, nebo se nachází v nebezpečném prostředí. *Stand-off LIBS* využívá fokusační optiku pro zaostření laseru na požadovanou vzdálenost v okolním prostředí. Fokusační optika musí být schopná vytvořit v požadované vzdálenosti dostatečně vysokou plošnou hustotu výkonu, aby došlo k vybuzení plazmatu, a současně nesmí překročit nadkritickou hodnotu pro průraz v okolním prostředí ještě před dopadem na vzorek. Obvykle se využívá dalekohled Galileova typu [66].

Optickou soustavu pro sběr záření tvoří obvykle teleskop nejčastěji Schmidtova-Cassegrainova typu, případně Newtonova typu. Množství zachyceného světla je pak přímo úměrné velikosti primárního zrcadla teleskopu. Příklad schematického uspořádání *Stand-off LIBS*u je zobrazen na Obr. 16.



Obr. 16 Schematické uspořádání *Stand-off* LIBS aparatury. Laserový svazek je pomocí fokusační jednotky (např. dalekohledu Galileova typu) zaostřen na vzdálený vzorek. Záření vzniklého plazmatu je snímáno sběrnou optikou (např. teleskopem Newtonovy typu) a pomocí optického kabelu je přivedeno na vstup spektrometru. Získaný signál je zpracován a zobrazen v počítači. Převzato s laskavým svolením autora z [66]

Remote LIBS – je označení pro uspořádání aparatury, kdy je laserový svazek veden ke vzorku optickým kabelem a stejně tak záření plazmatu je vedeno na vstup detektoru optickým kabelem (může, a nemusí se jednat o tentýž optický kabel). Pokud je celá aparatura přenosná, mluvíme o *Portable* LIBSu. Příklad možného uspořádání je na Obr. 17. Tímto způsobem může být laserový pulz dopraven na nepřístupná místa a přitom fokusován až těsně před vzorkem. Optická soustava pro fokusaci tak může mít krátké ohnisko a malou hloubku ostrosti, díky tomu dosáhne malé ablační stopy.



Obr. 17 Schematické uspořádání *Remote LIBS* aparatury. Laserový pulz je pomocí optického kabelu přiveden ke vzorku, na který je zaostřen pomocí fokusační optiky. Záření plazmatu je pomocí sběrné sondy navedeno do optického kabelu (může a nemusí se jednat o stejný kabel, který přivedl laserový pulz) a přivedeno na vstup spektrometru. Získaný signál je zpracován a zobrazen v počítači. Převzato s laskavým svolením autora z [66]

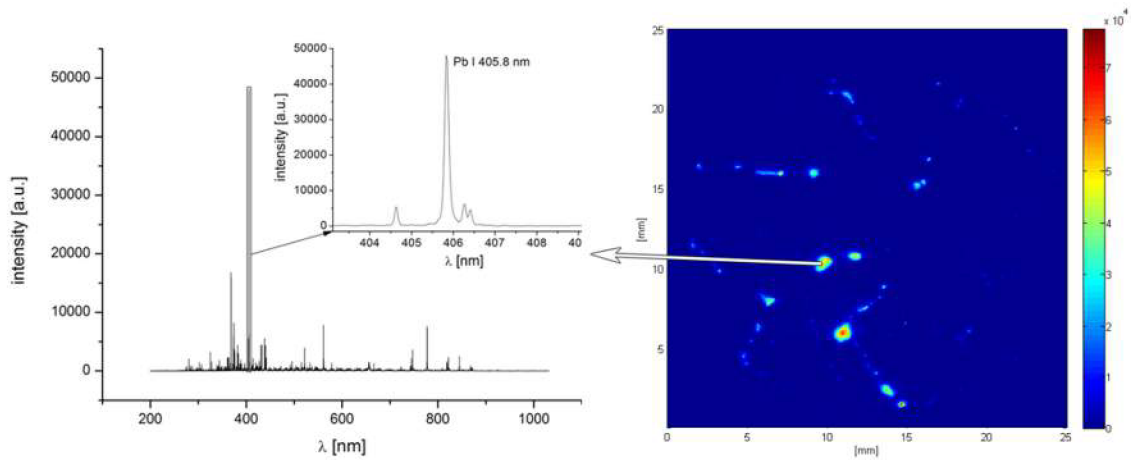
Aplikace *Stand-off LIBS* v obdobném uspořádání, jak je popsáno výše byly publikovány skupinou pod vedením J.J. Laserny [71–73]. Tato skupina současně provedla analýzu na nejvyšší vzdálenost - 120 m. Další možnou aplikací *Stand-off LIBS* v kombinaci s neuronovými sítěmi je automatická identifikace materiálů. V publikaci [74] byly takto rozlišovány biominerály.

3.1.10 Chemické mapování

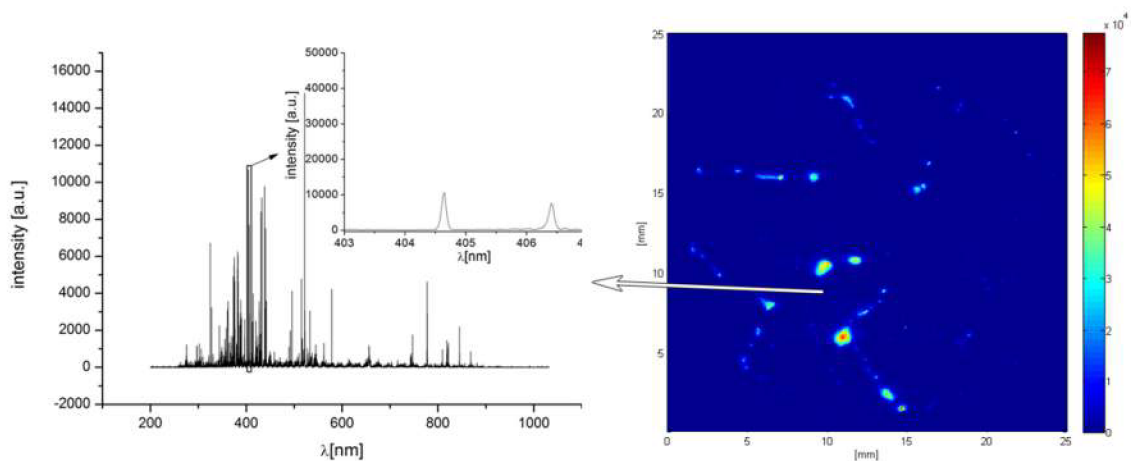
Metoda LIBS dokáže v reálném čase provést kompletní prvkovou analýzu vybraného bodu na vzorku. Velikost takového bodu závisí na použité energii laseru, na vlnové délce laseru, na délce pulzu, na fokusační optice a na vlastnostech vzorku, řádově se však pohybuje od jednotek do stovek μm . Pokud je však nutné analyzovat nehomogenní vzorek, není takováto informace dostatečná.

V případě nehomogenního vzorku je užitečnou informací prostorové rozložení zkoumaného prvku ve vzorku. Právě toto dvojrozměrné, případně trojrozměrné rozložení zkoumaných prvků ve vzorku nazýváme pojmy, jako je chemická mapa nebo prvková mapa. Každému bodu takovéto mapy potom odpovídá intenzita, nebo plocha vybrané spektrální čáry zkoumaného prvku. Při využití spektrometru s širším rozsahem vlnových délek (typicky v uspořádání echelle) je po jednom změření vzorku v principu možné vytvořit chemickou mapu pro libovolný prvek. Na Obr. 18, resp. Obr. 19 je chemická mapa olova v geologickém vzorku. Na Obr. 18 je potom zobrazeno spektrum příslušející místu, kde bylo detekováno olovo. Ve spektru je přibližena oblast, ve které se nachází spektrální čára olova Pb I 405,8 nm, jejíž intenzita byla použita pro sestavení chemické mapy. Na Obr. 19 je potom spektrum z místa, kde olovo detekováno nebylo. Prostorové rozlišení takovéto mapy je potom limitováno pouze velikostí ablačního kráteru. Informace v této mapě udává pouze relativní koncentraci daného prvku v každém místě. Pokud je pro danou analýzu

důležitá i informace o absolutní koncentraci daného prvku, je možné informaci doplnit i kvantitativně - viz kapitola 3.1.7.



Obr. 18 Chemická mapa plošného rozložení olova (na spektrální čáře Pb I 405,8 nm) vytvořená metodou LIBS. Každému bodu na chemické mapě odpovídá intenzita spektrální čáry Pb I 405,8 nm. Spektrum vlevo odpovídá místu na chemické mapě označené koncem šipky.



Obr. 19 Chemická mapa plošného rozložení olova (na spektrální čáře Pb I 405,8 nm) vytvořená metodou LIBS. Každému bodu na chemické mapě odpovídá intenzita spektrální čáry Pb I 405,8 nm. Spektrum vlevo odpovídá místu na chemické mapě označené koncem šipky.

Díky své rychlosti, jednoduchosti a relativně vysokému rozlišení je LIBS pro mapování využíván v celé řadě aplikací. Přehled využití metody LIBS pro mapování, včetně použité vlnové délky laseru, energie a dosaženého rozlišení, je v tabulce 1 přehledového článku [32]. Identifikace vizuálně nezřetelných brzdných stop má ambice rozšířit možnosti využití této metody.

4 POPIS POUŽITÉHO EXPERIMENTÁLNÍHO VYBAVENÍ

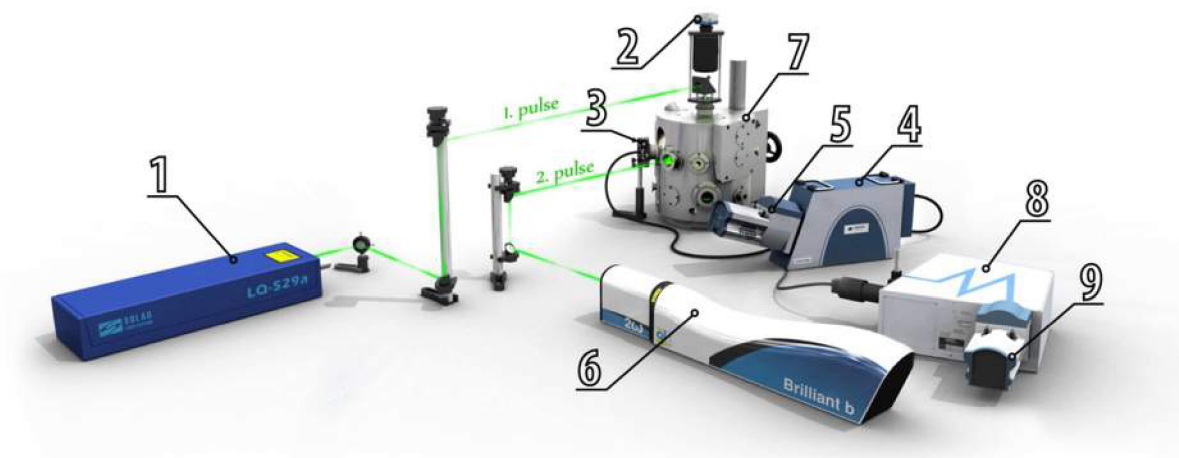
Laboratoř laserové spektroskopie na Ústavu fyzikálního inženýrství Fakulty strojního inženýrství Vysokého učení technického v Brně je vybavena modulární stolní LIBS aparaturou a zařízením pro dálkovou LIBS analýzu rLIBS.

Stolní aparatura umožňuje:

- základní jednopulzní měření (SP LIBS),
- dvoupulzní modifikaci (DP LIBS),
- fluorescenci indukovanou laserem v plazmatu buzeném laserem (LIBS+LIFS)
- měření za volitelných tlaků a atmosfér okolních plynů
- automatické mapování vzorků s vysokým plošným rozlišením
- jednopulzní i dvoupulzní měření kapalin a kapalných suspenzí
- snímání pomocí dvou spektrometrů současně.

Aparatura pro dálkovou analýzu dovoluje provádět měření mimo laboratoř. V režimu *Stand-off* LIBS dovoluje provádět měření ve vzdálenosti 6 – 20 m, umožňuje přechod do režimu *Remote* LIBS a díky speciálnímu modulu dovoluje provádět analýzu podložky.

4.1 LABORATORNÍ APARATURA



Obr. 20 Experimentální sestava v laboratoři laserové spektroskopie na VUT v Brně. 1) primární laser Solar LQ-529, 2) náhledová CCD kamera, 3) achromatický zrcadlový kolimátor ANDOR CC52, 4) spektrometr ANDOR Mechelle 5000, 5) iCCD kamera ANDOR iStar 734i, 6) Sekundární laser Quantell Brilliant b, 7) interakční komora, 8) spektrometr Lot Oriel 260I, 9) iCCD kamera ANDOR iStar 734i

Stolní experimentální LIBS sestava v laboratoři Laserové spektroskopie na Ústavu fyzikálního inženýrství Fakulty strojního inženýrství na Vysokém učení technickém v Brně je zobrazena na Obr. 20. Celá sestava se skládá ze dvou pulzních Nd:YAG⁸ laserů, interakční komory a dvou

⁸ Nd:YAG je označení pro izotropní krystal Ytrium Aluminium Granátu dopovaného ionty Neodymu.

spektrometrů. Interakční komora je vybavena dvěma sběrnými optikami a náhledovou kamerou pro kontrolu vzorku.

Primární laser Solar LQ-529 (na Obr. 20 číslo 1) pracuje s opakovací frekvencí 10 Hz a na vlnové délce 532 nm s délkou pulzu ~ 10 ns. Maximální energie laserového pulzu je 200 mJ na pulz. Profil jeho svazku odpovídá *flat-top*⁹ rozložení. Svazek tohoto laseru je pomocí zrcadel naveden do interakční komory z horní strany (kolmo k povrchu vzorku) a zaostřen na vzorek pomocí skleněného tripletu¹⁰ o ohniskové vzdálenosti 32 mm.

Sekundární laser Quantell Brilliant b (na Obr. 20 číslo 6), pracuje rovněž s opakovací frekvencí 10 Hz, jeho vlnová délka odpovídá první harmonické (1064 nm) a délka pulzu ~ 6 ns. Profil svazku je gaussovský. Maximální energie laseru je 400 mJ na pulz. Svazek sekundárního laseru je naveden do komory pomocí zrcadel paralelně s povrchem vzorku a zaostřen pomocí plankonvexní čočky o ohniskové délce 40 mm. Jedná se tedy o ortogonální uspořádání.

Vzorek se umísťuje na manipulátor uvnitř interakční komory (na Obr. 20 číslo 7) s trojosým posuvem s vysokým rozlišením (krok 2 μm) a jeho pozice a místo analýzy jsou ovládány z počítače a kontrolovány pomocí náhledové CCD kamery (na Obr. 20 číslo 2).

Záření plazmatu je zachycováno pomocí dubletu¹¹ a pomocí optického kabelu o průměru 1000 μm je přivedeno na vstup spektrometru Lot Oriel 260I v uspořádání Czerny-Turner (na Obr. 20 číslo 8). Jako detektor se používá iCCD kamera ANDOR iStar 734i (na Obr. 20 číslo 9). Další sběrnou optikou je achromatický zrcadlový kolimátor ANDOR CC52 (na Obr. 20 číslo 3), připojený pomocí optického kabelu o průměru 50 μm na vstup spektrometru v uspořádání echelle ANDOR Mechelle 5000 (na Obr. 20 číslo 4).

Zpoždění počátku snímání záření plazmatu vzhledem k výstřelu laseru (t_d) a délka snímání spektra (t_w) se nastavují pomocí generátoru pulzů Stanford Research System DG535 a speciální elektroniky vyvinuté v laboratoři laserové spektroskopie na Vysokém učení technickém v Brně. Díky vzájemné synchronizaci lze obě iCCD kamery spouštět současně anebo s volitelným vzájemným zpožděním. Všechna zařízení popsaná výše jsou řízena pomocí počítače. Díky náhledové kameře (na Obr. 20 číslo 2), která pozoruje vzorek přes optiku sloužící současně k fokusaci laseru a algoritmu pro automatické zaostření [75] je možné provádět automatické mapování vzorku s výškově rozdílným povrchem.

Sestavu je možné doplnit o laser s laditelnou vlnovou délkou Solar Carat LX325. Jedná se o laser se safírovým krystalem dopovaným titanem (Ti:Sa). Pro buzení se využívá původně primární laser Solar LQ-529. Ti:Sa laser umožňuje změnu vlnové délky v rozsahu 345-980 nm. Energie dosahuje v závislosti na vlnové délce hodnot od jednotek po desítky mJ na pulz. Pulz o požadované vlnové délce je pomocí zrcadel naveden do interakční komory z pravé strany. Původně sekundární laser Quantell Brilliant b se v tomto uspořádání stává primárním (albačným).

⁹ *Flat-top* profil znamená, že intenzita laserového svazku je stejná v 70% jeho průřezu.

¹⁰ Triplet je tříčočkový objektiv sestavený tak, aby korigoval zobrazovací vady (v tomto případě achromatické).

¹¹ Dublet je označení pro objektiv sestavený ze dvou čoček tak, aby korigoval zobrazovací vady.

Stolní sestava je dále vybavena peristaltickou pumpou umožňující cirkulaci kapalin anebo kapalných suspenzí a nádobou z plexiskla vybavenou sběrnou a fokusační optikou a tryskou. Tryska vyrobená v laboratoři tak vytváří tenký proud kapaliny, na kterém je možné provádět měření LIBS případně DP LIBS. Pořadí laserů zůstává stejné, jako při měření v komoře. Laserové pulzy jsou nasměrovány do nádoby pomocí zrcadel umístěných na magnetických držácích a pomocí harmonického separátoru (Eksma Optics, Litva) je jejich optická dráha před čočkou sjednocena. Oba laserové pulzy prochází přes čočku s ohniskovou délkou 85 mm a jsou fokusovány do proudu kapaliny. Jedná se tedy o kolineární uspořádání.

Celá sestava je ovládána pomocí počítače vybaveného softwarem navrženým a vytvořeným v Laboratoři laserové spektrometrie. Software byl navržen tak, aby splňoval veškeré požadavky kladené na měření pomocí metody LIBS a všech jejích variací. Je tedy schopen přesně volit místo na vzorku, které chceme měřit, ovládat energie obou laserů a jejich vzájemné zpoždění. Program dále dokáže automaticky rastrovat povrch vzorku [76] a díky funkci automatického ostření dokáže v různých pozicích opakovaně zaostřovat.

4.2 APARATURA PRO MĚŘENÍ MIMO LABORATOŘ (rLIBS)

Sestava pro mobilní dálkovou Spektrometrii laserem buzeného plazmatu (rLIBS) byla navržena v laboratoři laserové spektroskopie na Ústavu fyzikálního inženýrství Fakulty strojního inženýrství Vysokého učení technického v Brně Ing. Janem Novotným Ph.D. v rámci jeho disertační práce [66]. Konstrukční řešení bylo navrženo Ing. Michalem Bradou v rámci jeho diplomové práce [77] a elektronika Ing. Michalem Petrilakem také v rámci jeho diplomové práce [78]. Od té doby aparatura rLIBS prochází neustálým vývojem. V době vzniku této práce je základem rLIBSu Nd:YAG laser Quantell CFR-400 pracující s opakovací frekvencí 20 Hz na vlnové délce 532 nm. Pro tuto vlnovou délku je schopen dosáhnout maximální energie 200 mJ na jeden pulz. Ve *Stand-off* uspořádání k jeho fokusaci na vzorek slouží dalekohled Galileova typu s ohniskovou vzdáleností nastavitelnou od 6 do 20 m.

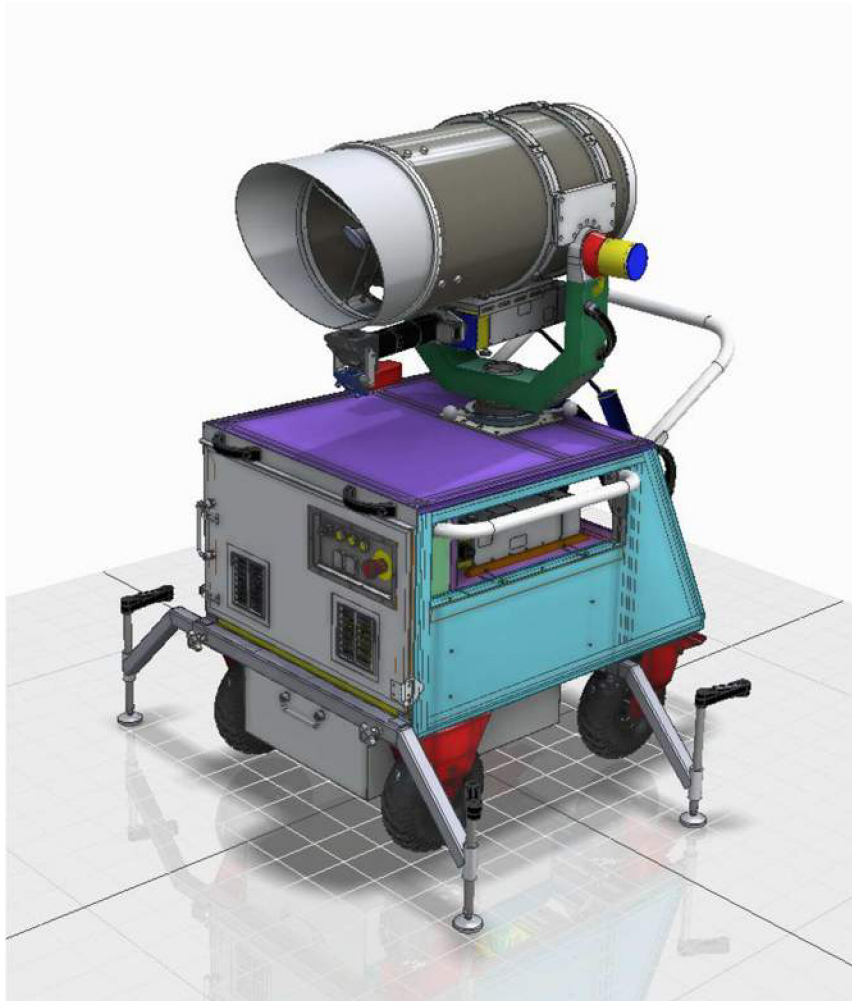
Základem sběrné optiky je speciálně navržené sférické zrcadlo o průměru 30,8 cm (12") zasazené do teleskopu Newtonova typu. Velikost sekundárního zrcadla teleskopu byla optimalizována pro maximalizaci sběru záření plazmatu. Pomocí optického kabelu o průměru jádra 600 μm je záření plazmatu přivedeno na vstup spektrometru v uspořádání echelle Catalyna Scientific EMU-65 vybaveného EMCCD¹² kamerou Raptor Falcon blue. Synchronizaci laseru a kamery zajišťuje generátor pulzů Quantum composers 9200 Sapphire.

Umístění laserové hlavy v sestavě rLIBSu je možné dvojí, základní - *Stand-off* uložení je pod teleskopem, kdy fokusovaný laserový svazek je vyveden pomocí zrcadla do osy teleskopu. Stejnou optickou dráhu současně využívá i laserový paprsek dálkoměru. Optomechanické řešení rLIBSu je patentováno. Na základě informace získané z dálkoměru (vzdálenost ke vzorku) je nastavena pozice fokusační i sběrné optiky a je upraven náklon náhledové kamery umístěné na teleskopu z pravé strany. Druhá možnost umístění laserové hlavy je v šachtě vozíku. To

¹² EMCCD je označení pro Electron Multiplied Charge Coupled Device. Jedná se o CCD čip vybavený zesilovačem.

umožňuje využití rLIBSu pro případy, kdy je nutná analýza mimo laboratoř, ale není nutné analýzu provádět na dálku. Vizualizace rLIBSu je na Obr. 21.

Množství získané intenzity záření plazmatu je pro danou vzdálenost přímo úměrné velikosti plochy primárního zrcadla teleskopu. Nebo naopak pro danou plochu zrcadla je úměrné převrácené hodnotě čtverce vzdálenosti od zdroje. To znamená, že pokud je naším cílem maximální zisk intenzity záření plazmatu je výhodné využít co největší zrcadlo a být co nejbližší k plazmatu. Z toho důvodu byl rLIBS vybaven speciálním modulem, který je vyfocen na Obr. 22.



Obr. 21 Vizualizace aktuální verze rLIBSu.

Tento modul pomocí zrcadel směřuje laserový svazek z šachty pro laser ve vozíku kolmo k zemi. Na povrch vozovky je pak svazek fokusován pomocí čočky o ohniskové vzdálenosti 85 mm umístěné v klecovém systému s posuvem. Sběrná optika byla umístěna pod úhlem 45° vzhledem k laserovému svazku.

Modul pro analýzu povrchu vozovky vlastně nastoluje podmínky pro měření na velmi podobné úrovni, jako panují v interakční komoře – fokusační optika má menší hloubku ostrosti a sběrná optika je blízko u plazmatu.



Obr. 22 rLIBS s modulem pro analýzu povrchu vozovky. V horní části obrázku je vidět umístění laserové hlavy a optika pro vyvedení laserového svazku kolmo k povrchu vozovky.

5 VYUŽITÍ METODY LIBS PRO IDENTIFIKACI BRZDNÝCH STOP

Tato kapitola popisuje potenciál metody LIBS pro identifikaci brzdných stop. Zabývá se složením běhounu pneumatiky a vozovky a volbou vhodného prvku resp. vhodné spektrální čáry. U vybraných spektrálních čar zvoleného prvku je diskutována možnost zesílení intenzity jejich signálu pomocí laserem indukované fluorescence v plazmatu (LIBS+LIFS). Je zde také popsána optimalizace parametrů jednotlivých modifikací metody LIBS pro co nejlepší poměr signálu k šumu pro vybranou spektrální čáru. Dále jsou v této kapitole popsány dva rozdílné přístupy pro identifikaci brzdné stopy, které byly provedeny

- odběr částic běhounu z pneumatiky na adhezni povrch pásky a následná analýza na laboratorní sestavě
- a přímá analýza povrchu vozovky pomocí mobilní LIBS aparatury (rLIBS).

U měření pomocí pásek byla provedena volba nejvhodnější pásky a byly sestaveny kalibrační křivky pro jednopulzní i dvoupulzní uspořádání LIBS aparatury. Pomocí těchto křivek byly následně určeny limity detekce (LOD). Na skutečných odběrech částic běhounu pneumatiky z brzdné stopy je potom zjištěna míra využitelnosti metody.

U měření pomocí mobilní aparatury je provedeno demonstrační měření reálné brzdné stopy mimo laboratoř.

5.1 VZORKY

5.1.1 Běhoun pneumatiky

Chemické složení běhounu pneumatiky se u jednotlivých výrobců liší, obecně se však dá říct, že základem je přírodní, nebo syntetický kaučuk, případně jejich kombinace. Při vulkanizaci se do struktury kaučuku přidávají další látky jako oxid zinku, síra, plniva, ztužovadla, změkčovadla, antioxidanty a antiozonanty. Druhy a dávkování jednotlivých přísad bývají výrobním tajemstvím výrobců pneumatik. Jako plnivo se používají technické saze, nebo silika (oxid křemíku) v různých kombinacích a poměrech [10, 79, 80].

Pro detekci částic běhounu pneumatiky na vozovce bylo nutné stanovit vhodný prvek, který splňuje následující kritéria:

- Nachází se v pneumatice v množství detekovatelném zvolenou metodou
- Je nepravděpodobné, že se nachází na vozovce v detekovatelném množství
- Metoda je na tento prvek citlivá

Jako nejvhodnější prvek byl vybrán zinek. Oxid zinku se do běhounu pneumatiky přidává jako činidlo pro usnadnění vulkanizace. Obsah zinku v pneumatikách se v patentech i v analýzách popsaných v literatuře liší v rozsahu od 0,04 do 2,5 hmotnostních %, ale modus i aritmetický průměr se pohybují v okolí 1 hmotnostního % [12]. LIBS je obecně schopný detekovat těžké kovy (např. Zn) v rozmezí jednotek až desítek $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (v závislosti na prvku a matici). Přehled

analyticky určených obsahů zinku v různých pneumatikách, včetně metody, přípravy vzorku a odkazu na příslušnou literaturu je v Tab. 1.

Tab. 1 Obsah zinku zjištěný v různých běhounech pneumatiky různými analytickými metodami.

| Obsah Zn [mg.kg ⁻¹] | Analytická metoda | příprava vzorku | Odkaz |
|------------------------------------|-------------------|-------------------------------------|-------|
| 8 400 | NA | | [81] |
| 8 400 | AAS | 500 °C/4 h; 0,01 M HNO ₃ | [9] |
| 10 000 | NA | | [82] |
| 10 000 | NA | | [83] |
| 10 200 | AAS | 550 °C; HCL+HF | [84] |
| 12 600 | ICP-OES | mikrovlňný rozklad | [12] |
| 15 500 | ICP-OES | rozpuštěno v HNO ₃ | [85] |

Pro experimenty v této práci byla použita pneumatika Matador Prima F, 185/60 R 14. Jako referenční metoda pro ověření obsahu zinku v této pneumatice byla využita hmotnostní spektrometrie indukčně vázaného plazmatu (ICP-MS). Vzorky pneumatiky byly naváženy na analytických váhách (rozsah navážky byl 0,0639 – 0,0709 g). Zvážené vzorky pneumatiky byly převedeny do plastových tub a poté k nim byly přidány 4 ml kyseliny dusičné pro stopovou analýzu (Sigma-Aldrich, puriss. p.a., ≥ 69 %). Plastové tuby byly uzavřeny a podrobeny mikrovlňnému rozkladu. Celý proces trval 25 min a maximální teplota dosahovala 180 °C. Po skončení tohoto procesu byly vzorky zfiltrány a kvantitativně převedeny do odměrných baněk o obsahu 100 ml.

Pro samotnou analýzu byl použit ICP spektrometr 7700x Agilent ICP-MS s použitím kolizní cely (helium). Signál byl stanoven na izotopech 66Zn a 68Zn s korekcí na vnitřní standard 72Ge. Zjištěný obsah zinku v pneumatice je (3 500±240) mg.kg⁻¹.

5.1.2 Vozovka

Z konstrukce vozovky je pro LIBS analýzu důležitý pouze její kryt. Kryty vozovek se dělí na základě použitého stavebního materiálu na:

- asfaltové,
- cementové,
- štěrkové,
- ze stabilizovaných zemin,
- zvláštní.

Na vozovkách všech tříd se pak nejčastěji setkáváme s asfaltovým krytem, a proto se jím zabýváme i v této práci.

Asfaltová směs se skládá přibližně z 95 % kameniva a 5 % asfaltu. Asfalt je živičnatá látka, složená z uhlíku, vodíku, kyslíku a někdy dusíku. V přírodě se nalézá přirozeně. Pro zpevnování vozovky se však využívají zbytky po vakuové destilaci ropy. Dále je možné dělit kryty vozovek na

základě křivky zrnitosti kameniva¹³, to však není z hlediska chemického složení důležité. Požadavky na kamenivo pro asfaltové směsi a povrchové úpravy silnic, letišť a jiných dopravních ploch je specifikováno evropskou normou ČSN EN 13043. Konkrétní chemické složení kameniva závisí na jeho původu. Přítomnost zinku v detekovatelných koncentracích je však vysoce nepravděpodobná. V rámci této práce bylo otestováno 10 povrchů vozovek z různých oblastí a přítomnost zinku nebyla prokázána v žádné z nich.

Z pohledu příspěvku emisního signálu od povrchu vozovky má tedy význam se zabývat spíše nečistotami nanesenými na povrch než samotným krytem vozovky. Tímto problémem je však nutné se zabývat vždy individuálně.

5.1.3 Lepicí pásky

Pro sběr částic běhounu pneumatiky z brzdné stopy přímo na místě dopravní nehody má velký potenciál klasická lepicí páska, případně daktyloskopická fólie. Brzdná stopa, jak bylo popsáno výše, se skládá z malých částic běhounu pneumatiky, které ulpívají na výčnělících povrchu vozovky. Lepicí páska je schopná tyto částice přenést na sebe a umožnit tak jejich transport do laboratoře k analýze.

Využití lepicí pásky pro manipulaci s práškovými vzorky na LIBS analýzu bylo popsáno např. v [86], kde byl adhesní povrch pásky využit pouze jako nosič práškového vzorku kvůli lepší manipulaci. Naproti tomu v [87] byla lepicí páska využita pro odběr povýstřelových residuí z rukou. Použití daktyloskopické fólie pro sběr částic běhounu pneumatiky z povrchu vozovky je popsáno např. v [6]. Zde byly částice pneumatiky z povrchu fólie následně odebrány a analyzovány pomocí plynové chromatografie.

Abychom určili nejvhodnější volně dostupnou pásku, bylo otestováno několik typů pásek. Hlavním požadavkem pro pásku bylo, aby neobsahovala zinek, případně prvek, který by měl spektrální čáru potenciálně interferující s vybranými čarami zinku. Dalším požadavkem bylo, aby příspěvek signálu od pásky byl pokud možno co nejmenší (viz kapitola 5.2).

Byly otestovány 4 běžně dostupné lepicí pásky a daktyloskopická fólie – na základě výše popsaných požadavků byla jako nejvhodnější vybrána průhledná kancelářská páska. Spektra lepicích pásek a daktyloskopické fólie v oblasti výskytu atomových čar Zn jsou na Obr. 27. Srovnání spektra průhledné lepicí pásky a spektra pneumatiky je na Obr. 28.

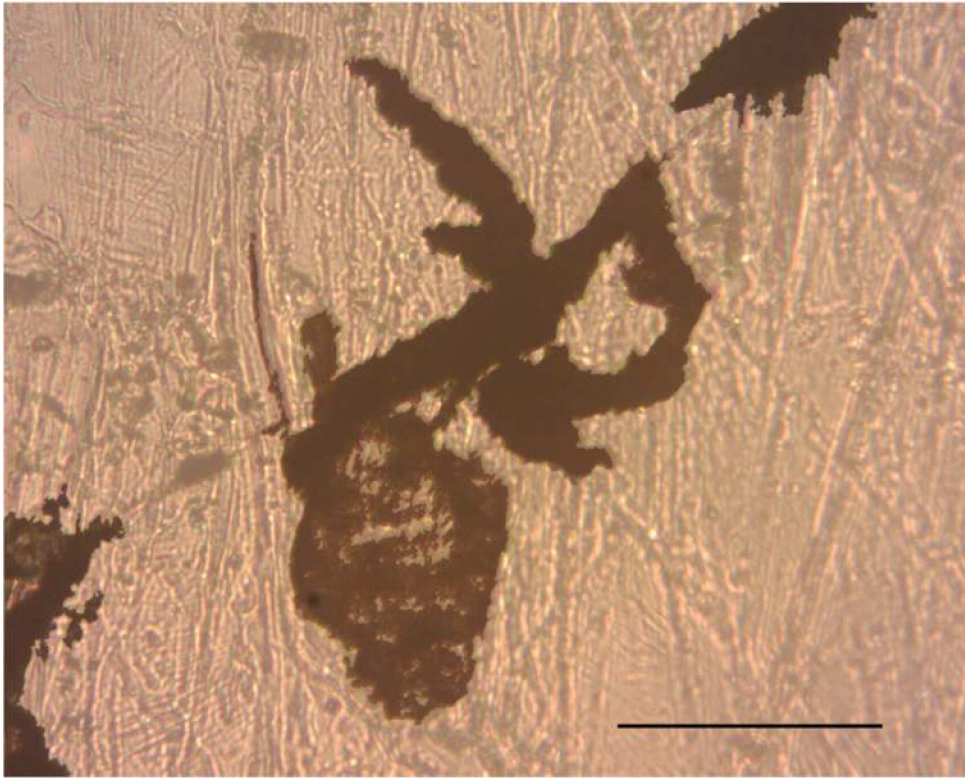
5.1.3.1 Kalibrační standardy

K určení limitu detekce (LOD) a kvantifikaci plošného obsahu částic běhounu pneumatiky přenesené z povrchu vozovky na lepicí pásku, byly připraveny vzorky se známou plošnou koncentrací částic běhounu pneumatiky na lepicí pásce.

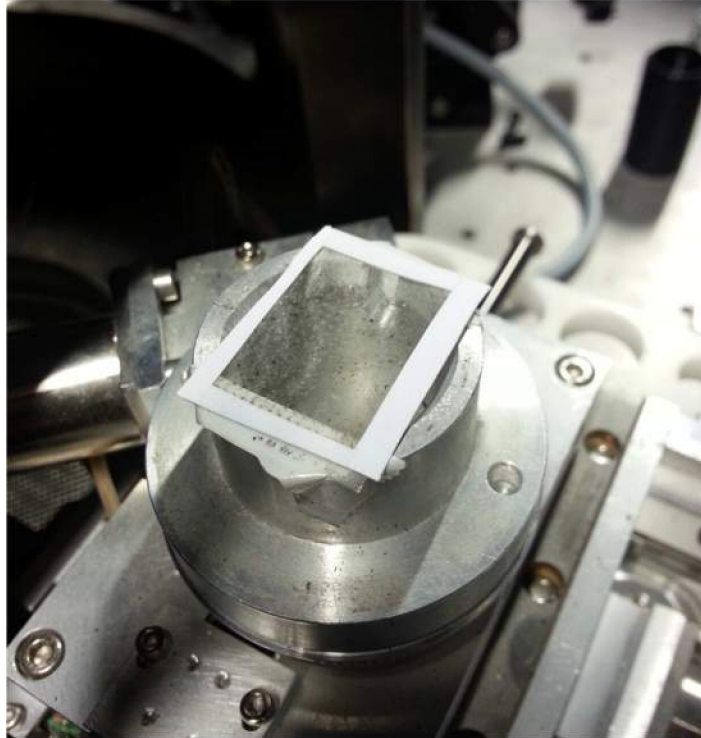
Částice pneumatiky byly připraveny mechanickým broušením běhounu pneumatiky ocelovým pilníkem. Velikost částic byla změřena pomocí optického mikroskopu a pohybovala se v rozsahu od 10 μm do 100 μm . Tvar částic běhounu pneumatiky se shodoval s popisem V. Rábka v jeho disertační práci i s částicemi pozorovanými při vlastních experimentech. Částice běhounu

¹³ Křivka zrnitosti popisuje závislost procentuálního propadu kameniva na síto vzhledem k velikosti ok síta.

pneumatiky měli podobu podlouhlých či kulatých svitků. Zvětšená částice pneumatiky na pásce je na Obr. 23. Délka úsečky na obrázku je 100 μm . Tato velikost přibližně odpovídá částicím, které ulpívají na silnici při intenzivním brzdění. Takto připravené částice byly zváženy na analytických vahách a rozprostřeny na lepicí pásku o rozměru 20 x 15 mm². Aby se udržela stejná plocha všech vzorků, byla lepicí páska umístěna na papírovou masku s přesnými rozměry. Vzorek na manipulačním stolku po měření je na Obr. 24.



Obr. 23 Částice pneumatiky na lepicí pásce. Délka úsečky je 100 μm .



Obr. 24 Kalibrační standard na manipulátoru uvnitř interakční komory.

5.1.3.2 *Sběr vzorků brzdné stopy na pásce*

Vzorky byly sbírány v několika vzdálenostech od konečné pozice vozidla směrem k místu, kde vozidlo začalo brzdit. Vzdálenosti byly zvoleny: 0 m (pozice těsně za předními koly vozidla); 0,5 m; 1 m; 3 m; 5 m; 10 m; 22 m. V každé pozici byla lepicí páska pečlivě přiložena k povrchu vozovky a poté umístěna na fólii pro snadný transport do laboratoře. V laboratoři byla páska z každé zvolené pozice rozdělena na pět stejných částí o rozměru 20 x 15 mm² stejně jako vzorky použité pro vytvoření kalibrační křivky.

5.2 VOLBA VHODNÉ SPEKTRÁLNÍ ČÁRY

Chemické rozlišení brzdné stopy na vozovce pomocí jakékoliv spektroskopické metody předpokládá nalezení prvku, který se nachází v běhounu pneumatiky (resp. v jeho otěru na vozovce) a s nejvyšší pravděpodobností se nenachází na povrchu vozovky. Je zřejmé, že tato podmínka je nutná nikoliv však dostačující. U spektroskopických metod je dále nutné zvolit takovou spektrální čáru daného prvku, která nebude interferovat se spektrální čarou žádného jiného prvku přítomného ve spektru. Jak je popsáno v kapitole 5.1.1, jako vhodný prvek byl zvolen zinek.

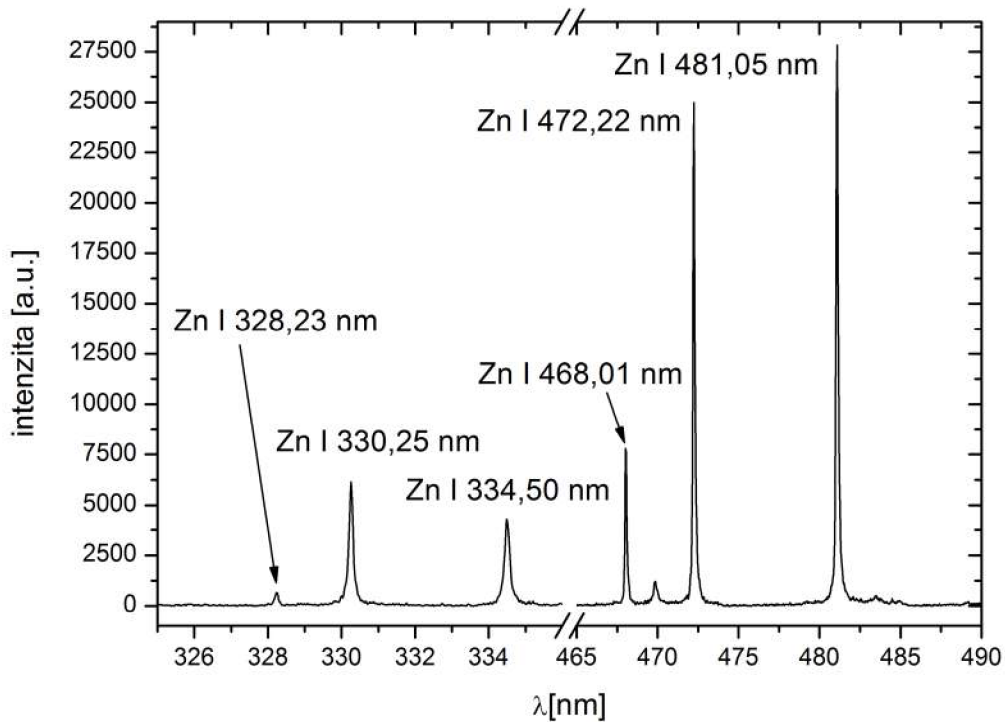
5.2.1 *Spektrální čára pro LIBS a DP LIBS*

Volba vhodné spektrální čáry pro detekci běhounu pneumatiky byla rozdělena do tří postupných úrovní. V prvním stupni výběru, byly čáry z databáze NIST [43] porovnány s LIBS spektrem čistého zinku. Seznam relevantních spektrálních čar vybraných z databáze NIST je v Tab. 2. Vybrané oblasti ze spektra zinku ze spektrometru v uspořádání echelle jsou na Obr. 25. Bylo zjištěno, že nejintenzivnější spektrální čáry jsou na vlnových délkách 330,25; 334,5; 468,01; 472,21 a 481,05 nm. Naopak například iontová čára 491,16 nm se ve spektru neobjevila.

Tab. 2 Vybrané spektrální čáry zinku z databáze NIST [43]. Římská I u značky prvku znamená spektrální čáru excitovaného atomu, II znamená spektrální čáru jednou ionizovaného atomu.

| Stupeň ionizace | Vlnová délka [nm] | Relativní intenzita [a.u.] | Einsteinův koeficient [s^{-1}] |
|-----------------|-------------------|----------------------------|------------------------------------|
| Zn I | 213,856 | 800 | $7,09 \cdot 10^8$ |
| Zn I | 328,233 | 500 | $9,0 \cdot 10^7$ |
| Zn I | 330,258 | 800 | $1,2 \cdot 10^8$ |
| Zn I | 330,294 | 700 | $6,7 \cdot 10^7$ |
| Zn I | 334,502 | 800 | $1,7 \cdot 10^8$ |
| Zn I | 468,014 | 400 | $1,553 \cdot 10^7$ |
| Zn I | 472,215 | 400 | $4,576 \cdot 10^7$ |
| Zn I | 481,053 | 400 | $7,004 \cdot 10^7$ |
| Zn II | 491,162 | 800 | $1,6 \cdot 10^8$ |
| Zn I | 636,234 | 1000 | $4,74 \cdot 10^7$ |

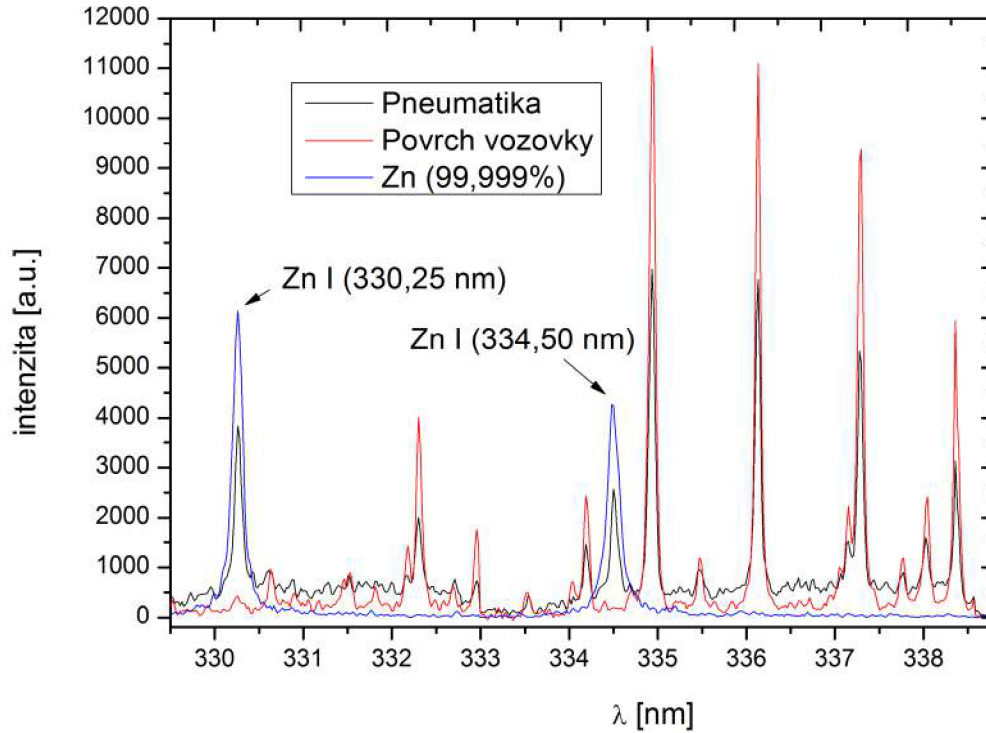
Dalším stupněm bylo porovnání spektrálních čar nalezených v čistém zinku se spektrálními čarami zinku nalezenými v pneumatice. Zřejmě vlivem matričního efektu došlo k rapidnímu snížení intenzity spektrálních čar zinku v oblasti nad 460 nm. Jako vhodné spektrální čáry pro identifikaci pneumatiky tedy zbyly spektrální čáry na vlnových délkách 330,25 a 334,5 nm.



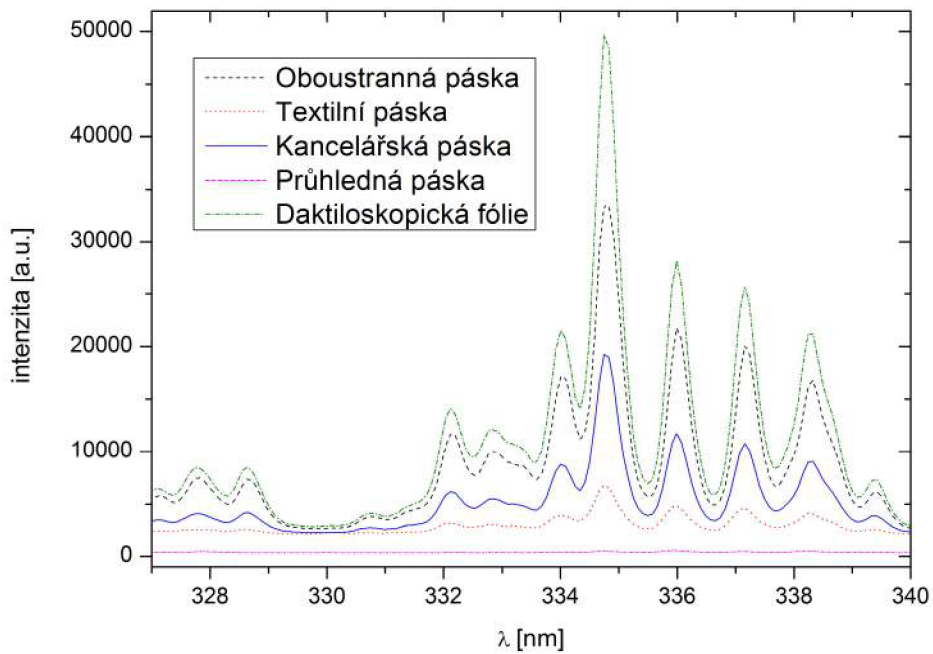
Obr. 25 Vybrané oblasti emisního spektra zinkového standardu.

Dalším stupněm byla kontrola, jestli jedna z vybraných čar nebude interferovat s případnými spektrálními čarami z vozovky. Za tímto účelem bylo změřeno několik druhů vozovky (viz kapitola 5.1.2). Ve vybrané oblasti emisního spektra byl výsledek vždy v podstatě stejný. S poměrně velkou mírou jistoty můžeme prohlásit, že pro spektrální čáru zinku Zn I 330,25 nm nehrozí interference se spektrální čarou jiného prvku nacházejícího se na povrchu vozovky. Porovnání emisních spekter standardu zinku s pneumatikou a vozovkou je na Obr. 26.

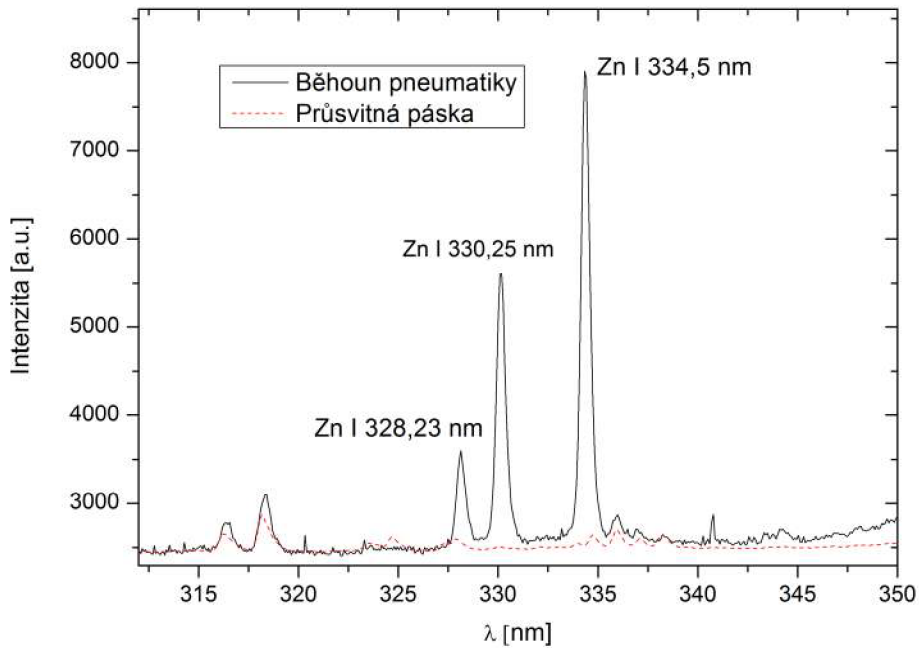
Posledním krokem byla kontrola, zda nedochází k interferenci spektrální čáry zinku se spektrální čarou příslušející prvku nacházejícímu se v lepicí pásce. Za tímto účelem byly otestovány 4 volně dostupné lepicí pásky a daktyloskopická fólie. Vybrané okno emisního spektra těchto pásek je na Obr. 27. Ze spektra je patrné, že v oblasti zvolené spektrální čáry Zn I 330,25 nm, se nenachází spektrální čára jiného prvku, která by mohla potenciálně interferovat. Srovnání vybraného okna emisního spektra pro zvolenou lepicí pásku je potom na Obr. 28.



Obr. 26 Srovnání vybrané oblasti emisních spekter standardu zinku, povrchu vozovky a pneumatiky.



Obr. 27 LIBS spektrum vybraných lepicích pásek a daktyloskopické fólie. Parametry měření se pro jednotlivé vzorky neměnily. Energie laseru byla 90 mJ na pulz, zpoždění snímání iCCD kamery od výstřelu laseru 1,6 μ s a doba záznamu záření plazmatu byla 9 μ s.



Obr. 28 Srovnání spektra běhounu pneumatiky a průhledné lepicí pásky. Parametry měření pro oba vzorky byly stejné. Energie laseru byla 90 mJ na pulz, zpoždění snímání iCCD kamery od výstřelu laseru 1,6 μ s a doba záznamu záření plazmatu byla 9 μ s. Je patrné, že průhledná páška má ve vybrané oblasti podstatně nižší signál a ani neobsahuje prvky s emisními spektrálními čárami, které by mohly interferovat se zinkem.

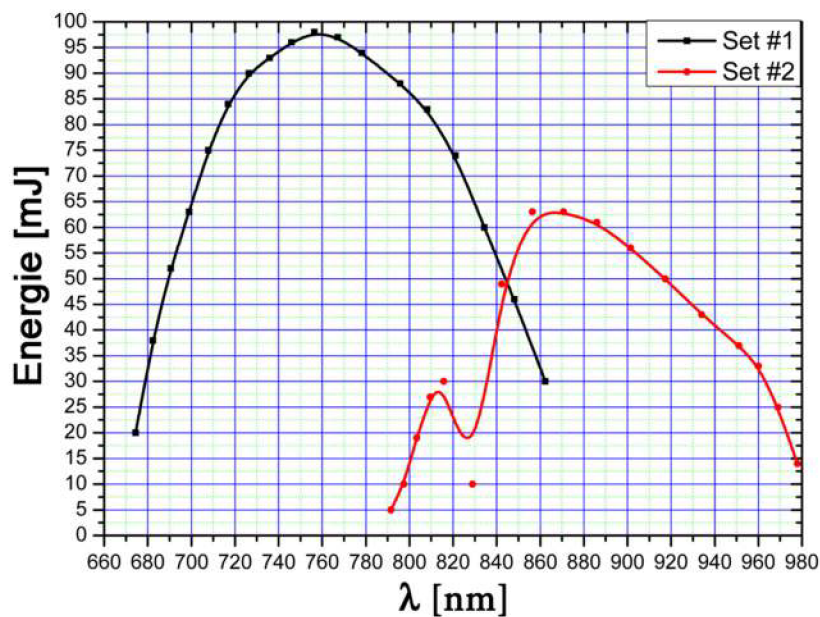
5.2.2 Spektrální čára pro LIBS+LIFS

LIBS+LIFS se využívá zejména v případech, kdy dochází k interferenci mezi hledaným prvkem a maticí, případně v případech, kdy má emisní spektrum velkou hustotu spektrálních čar a hledaná spektrální čára je málo intenzivní.

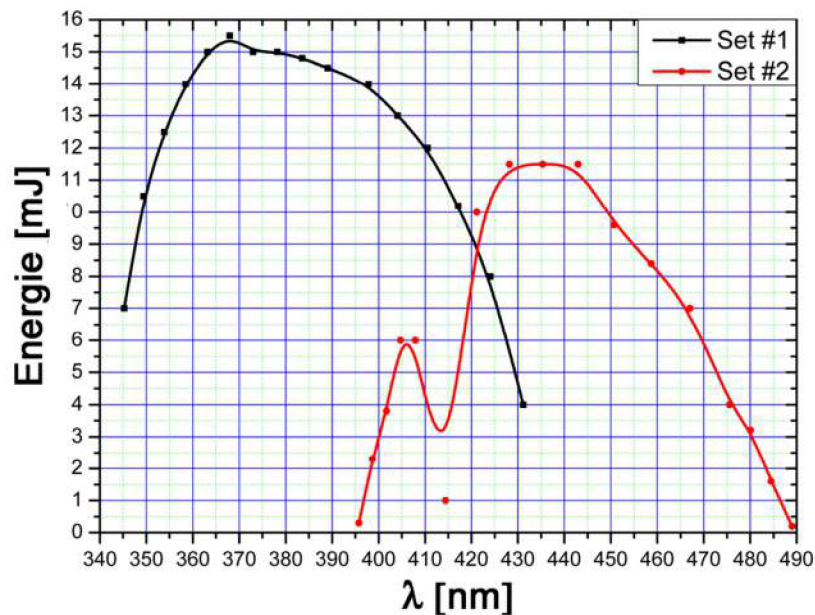
Typicky se používá nastavení experimentu s takovým zpožděním mezi ablačním a reexcitačním pulzem, kdy v plazmatu převládají atomy v základním stavu. V emisním spektru plazmatu po takovémto čase už nebývají patrné ostré emisní čáry prvků. V plazmatu je potom vybuzen konkrétní přechod laditelným laserem. V emisním spektru je v závislosti na typu přechodu pozorována rezonanční spektrální čára a fluorescenční spektrální čára resp. čáry (viz Obr. 14).

Relaxační doba většiny přechodů se pohybuje v řádech jednotek až desítek ns, a proto je nutné počátek snímání plazmatu nastavit současně s pulzem reexcitačního laseru. Z toho důvodu však není možné použít přímo rezonanční přechod, ale je nutné najít takové excitačně fluorescenční schéma, kdy je pozorována jiná spektrální čára, než která je buzená laserem (viz kapitola 3.1.8.2). Je zřejmé, že pro buzení rezonančního fluorescenčního přechodu je nutné použít nižší vlnovou délku než pro pozorovanou spektrální čáru. Zde jsme limitováni rozsahem nastavitelných vlnových délek použitého Ti:Sa laseru. Pro první harmonickou je k dispozici rozsah

670-980 nm (Obr. 29) a pro druhou harmonickou 345-490 nm (Obr. 30). Spektrální čárou použitou pro klasický LIBS tedy nebude možné použít.



Obr. 29 Závislost energie laserového pulzu na nastavené vlnové délce laditelného Ti:Sa laseru. Nastavení pro první harmonickou.



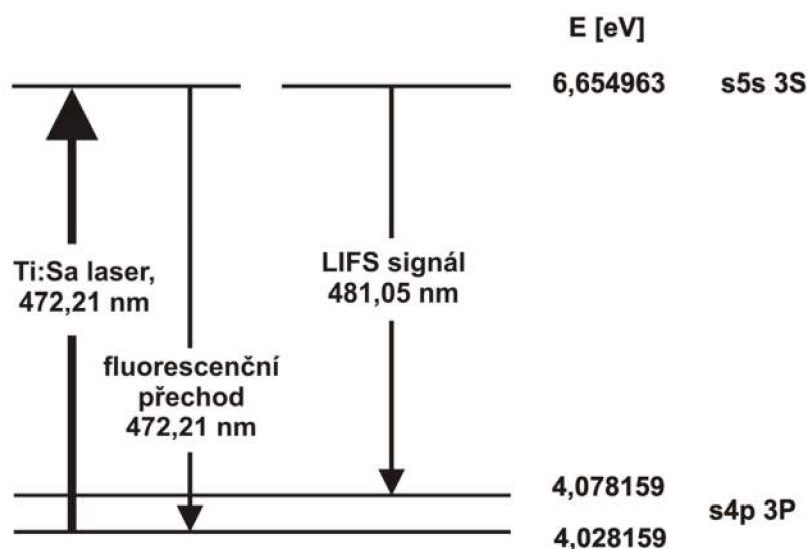
Obr. 30 Závislost energie laserového pulzu na nastavené vlnové délce laditelného Ti:Sa laseru. Nastavení pro druhou harmonickou.

Jediné identifikované excitačně-fluorescenční schéma použitelné při současné konfiguraci laboratorní aparatury je zobrazeno pomocí parciálního Grotrianova diagramu na Obr. 31. Energie Ti:Sa laseru pro vlnovou délku 472,21 nm v ideálním stavu odpovídá zhruba 5 mJ. Počet fotonů emitovaných jediným atomem závisí na poměru ozařovacího času Δt , a doby trvání přechodu

rezonanční hladiny τ_r (předpokládáme saturaci rezonanční hladiny). Doba τ_r tohoto stavu řádově odpovídá délce trvání laserového pulzu Ti:Sa laseru. Při opakovací frekvenci laseru 10 Hz je zřejmé, že za dobu života plazmatu dojde pro daný přechod pouze k jednomu fluorescenčnímu přechodu.

Vzhledem k výsledkům publikovaným v literatuře [68, 69, 88] a výše popsaným skutečností je zřejmé, že zesílení zvolené spektrální čáry nebude významné. V situaci kdy existuje spektrální čára, která neinterferuje s jiným prvkem a je velmi dobře rozlišitelná, se jeví použití LIBS+LIFS jako neopodstatněné.

Pro použití v mobilním zařízení je současné stolní vybavení zcela nepoužitelné. U laboratorní aparatury je přínos použití LIBS+LIFS vzhledem k vysoké instrumentální (a tedy finanční) náročnosti diskutabilní. Vzhledem ke snaze navrhnout postup, který by bylo možné aplikovat v praxi, metoda LIBS+LIFS nebyla v dalších experimentech využita a pozornost byla zaměřena na LIBS a DP LIBS. Je nutno poznamenat, že praktické použití této metody bude pravděpodobně přístupnější s rozšířením diodami buzených pevnolátkových laserů.



Obr. 31 Parciální Grotrianův diagram pro Zn.

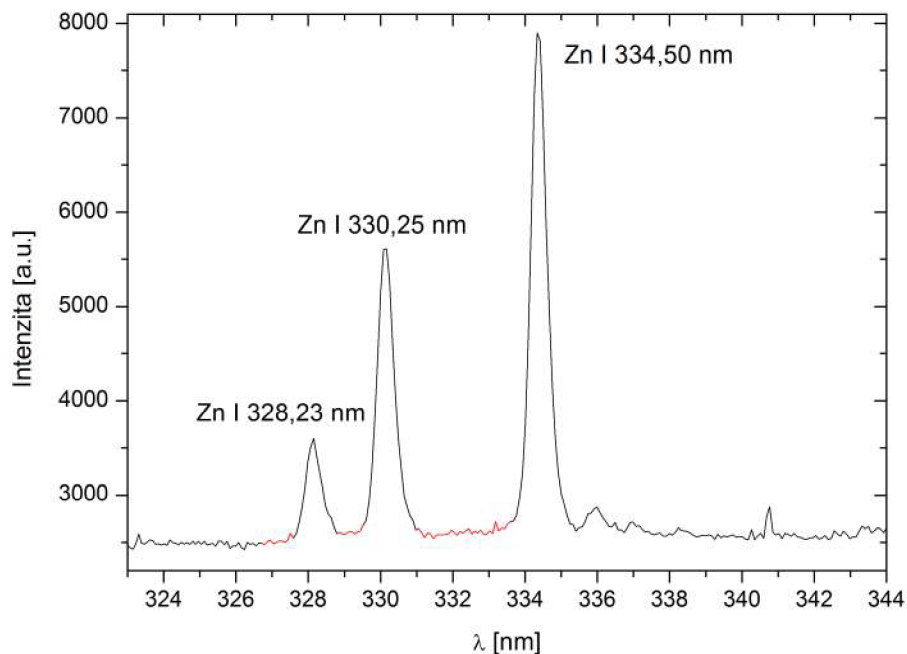
5.3 OPTIMALIZACE MĚŘICÍCH PARAMETRŮ

Optimálními parametry rozumíme takové, kdy intenzita spektrální čáry (signál) má co nejvyšší poměr vzhledem k šumu (případně k pozadí) emisního spektra.

Celková odezva detektoru při měření LIBS spekter je součtem emisního signálu vzorku a kontinuálního záření plazmatu způsobeného rekombinací a brzdným zářením (pro zjednodušení zanedbáváme příspěvek k signálu způsobený šumem detektoru). Protože kontinuální záření neneso žádnou informaci o složení vzorku, je snaha jeho příspěvek minimalizovat časováním

snímání detektoru (viz Obr. 11 a Obr. 13 kapitola 3.1.5). Jak je popsáno v [17] a referencích uvedených tamtéž, nejdůležitějším parametrem popisujícím citlivost metody LIBS je poměr signálu k šumu (S/N) a signálu k pozadí (S/B). Intenzitou spektrální čáry se v této práci popisuje jakýkoliv bod vybrané spektrální čáry, který koreluje s její plochou a od jehož hodnoty je odečten aritmetický průměr pozadí měřeného v blízkém okolí této čáry. V tomto případě bylo zvoleno maximum spektrální čáry Zn I 330,25 nm. Na Obr. 32 je červeně vyznačeno zvolené okolí této spektrální čáry pro výpočet pozadí a šumu. Vzhledem k tomu, že pro každé nastavení byl vzorek měřen opakovaně, jako intenzita spektrální čáry je popisován aritmetický průměr maxima vybraných spektrálních čar přes všechny měřená spektra pro konkrétní nastavení. Jako pozadí je potom popisován aritmetický průměr blízkého okolí emisní čáry přes všechny měřená spektra pro konkrétní nastavení. Šum je pak definován jako směrodatná odchylka od průměru pozadí přes všechny měřená spektra pro konkrétní nastavení.

K dosažení statisticky významných a robustních výsledků bylo pro každé nastavení provedeno 100 měření.



Obr. 32 Emisní spektrum pneumatiky s označenými spektrálními čarami zinku a červeně vyznačenou oblastí zvoleného pozadí pro spektrální čáru Zn I 330,25 nm.

Důležitými parametry měření, které je vhodné optimalizovat pro maximální poměr signálu k šumu, jsou:

- Energie laserového pulzu dopadající na vzorek.
- Zpoždění snímání detektoru vzhledem k výstřelu laserového pulzu (*gate delay*).
- Šířka snímacího okénka detektoru (délka expozice detektoru).

- Velikost ablačního kráteru (velikost ablačního kráteru se odvíjela pouze od použité intenzity laserového pulzu dopadajícího na vzorek).

Pro dvoupulzní uspořádání přibývá ještě:

- Energie sekundárního pulzu.
- Časový odstup mezi pulzy.
- Vlnová délka a doba trvání pulzů (pokud to experimentální sestava dovoluje).

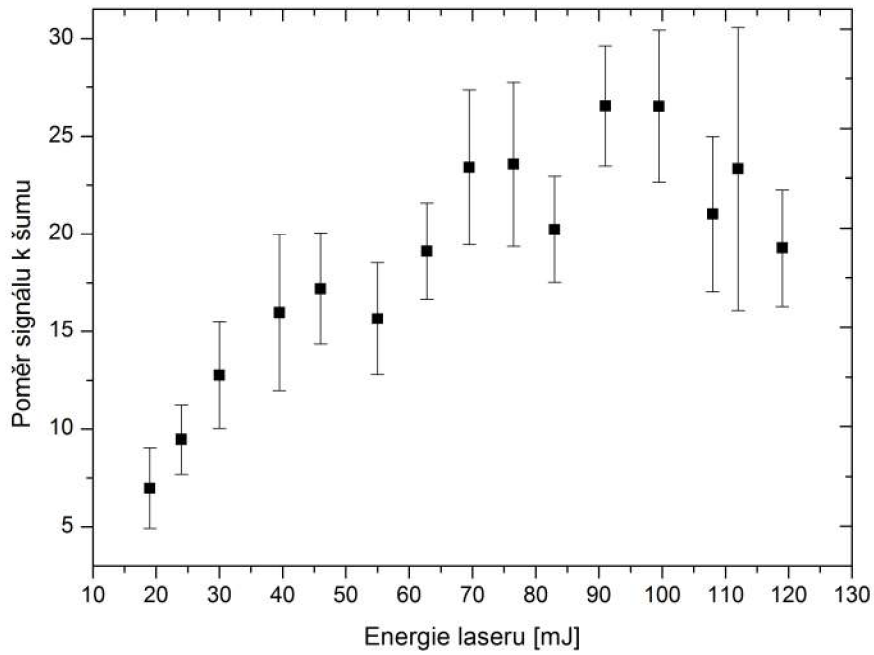
Optimalizace byla provedena zvláště pro všechny použité modifikace metody LIBS tedy pro jednopulzní LIBS (SP LIBS), dvoupulzní LIBS (DP LIBS) a mobilní LIBS aparaturu (rLIBS).

5.3.1 Optimalizace parametrů SP LIBS

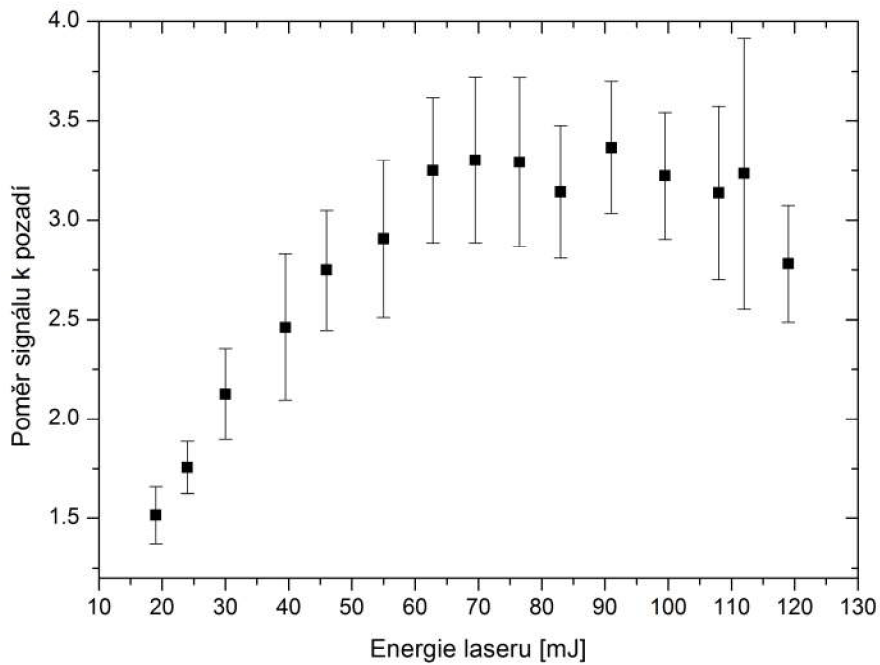
Jak je popsáno výše, použitá laboratorní experimentální sestava je vybavena dvěma spektrometry rozdílného typu. Jedním spektrometrem echelle (Mechelle 5000, Andor) a jedním Czerny-Turner (260I, Lot Oriel). Spektrometr echelle v porovnání se spektrometrem typu Czerny-Turner nabízí větší rozsah měřených vlnových délek (od 200 do 850 nm), ale nižší citlivost. Protože cílem měření, bylo získat co nejnižší limity detekce pro konkrétní prvek resp. konkrétní emisní čáru prvku, byl spektrometr Mechelle 5000 využit pouze pro prvotní měření za účelem určení vhodných emisních čar. Další optimalizace a měření už byly provedeny na spektrometru Lot Oriel 260I.

Prvním optimalizovaným parametrem jednopulzního měření byla energie laserového pulzu dopadající na vzorek. Rozsah energií byl zvolen od 20 do 120 mJ na pulz. Velikost ablačního kráteru resp. fokusace (vzdálenost čočky sloužící pro zaostření laserového svazku) byly pomocí algoritmu pro automatické zaostření na vzorek [75] ponechány v průběhu celého experimentu konstantní. Zpoždění počátku snímání záření plazmatu od laserového pulzu (t_d) a délka snímání záření plazmatu (t_w) byly ponechány pro všechny energie laseru konstantní a jejich hodnoty byly zvoleny s ohledem na předešlé zkušenosti s LIBS měřením na $t_d=1,5 \mu\text{s}$ a $t_w=10 \mu\text{s}$.

Výsledné grafy ukazující poměr signálu k šumu resp. signálu k pozadí v závislosti na energii laseru jsou zobrazeny na Obr. 33 resp. Obr. 34. Z průběhu obou grafů lze usoudit, že optimální energie laseru se bude pohybovat v rozsahu 80 až 100 mJ na pulz. Pro měření byla zvolena energie 90 mJ na pulz. Průměr ablačního kráteru pro tuto energii změřený pomocí optického mikroskopu byl přibližně 60 μm .

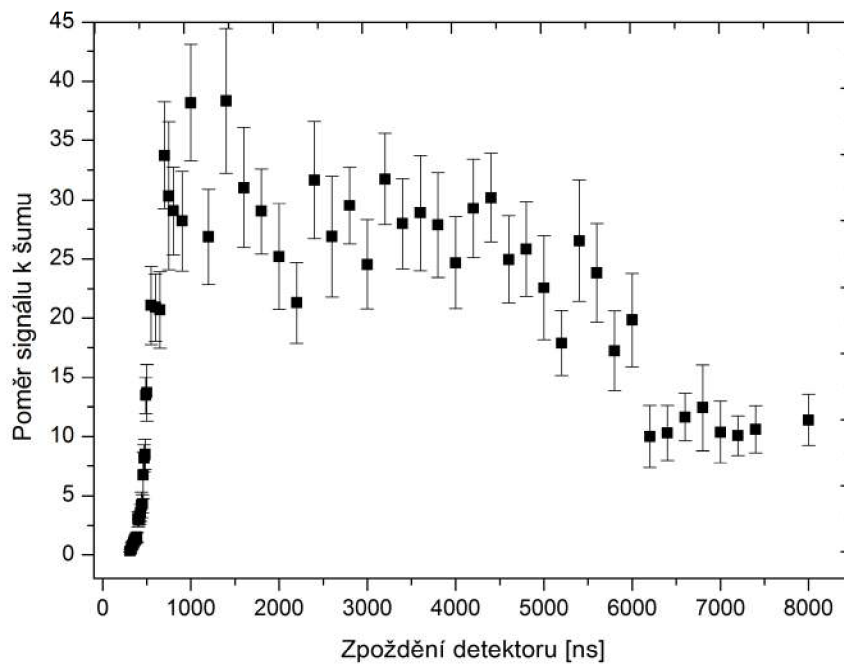


Obr. 33 Závislost poměru signálu k šumu na energii laseru. Z průběhu grafu lze určit, že rozsah použitelných energií je 80 až 100 mJ na pulz. Zvolená energie byla 90 mJ.

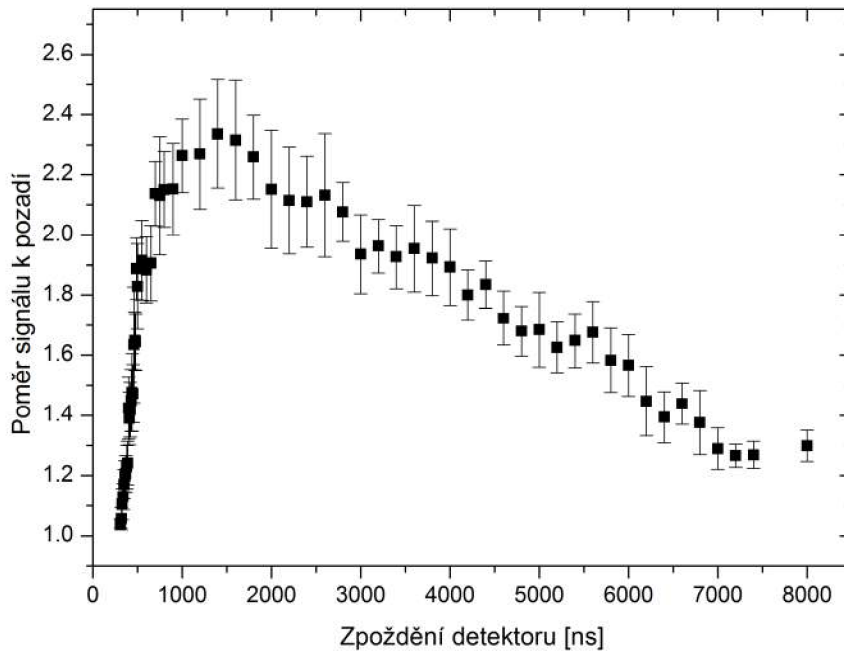


Obr. 34 Závislost poměru signálu k pozadí na energii laseru. Podobně jako v předchozím grafu je patrné, že od 80 mJ na pulz už nedochází k dalšímu zvyšování poměru signálu k pozadí. Naopak od 100 mJ dochází ke snižování tohoto poměru.

Dalším optimalizovaným parametrem bylo zpoždění počátku snímání spektrometru od laserového pulzu. Závislost poměru signálu k šumu resp. signálu k pozadí na zpoždění počátku snímání spektrometru od laserového pulzu je zobrazena na Obr. 35 resp. na Obr. 36. Rozsah použitých časů a vzorkovací frekvence byly zvoleny tak, aby co nejlépe zmapovaly průběh závislostí. V rozsahu od 310 ns do 500 ns byl zvolen krok 10 ns, protože v této oblasti dochází k rychlému chladnutí plazmatu a snižování intenzity kontinuálního záření a začínají být vidět emisní čáry. Od 500 ns do 800 ns byl krok zvýšen na 50 ns a od 800 ns až do 7400 ns byl krok opět zvýšen na 200 ns. Poslední měření bylo provedeno s odstupem pro hodnotu 8000 ns. Z grafů na Obr. 35 a Obr. 36 je patrné, že optimální hodnoty zpoždění snímání záření plazmatu se pohybují v rozsahu od 1000 ns do 2000 ns. Jako optimální hodnota byl zvolen čas 1600 ns a byl použit pro všechna následující měření.

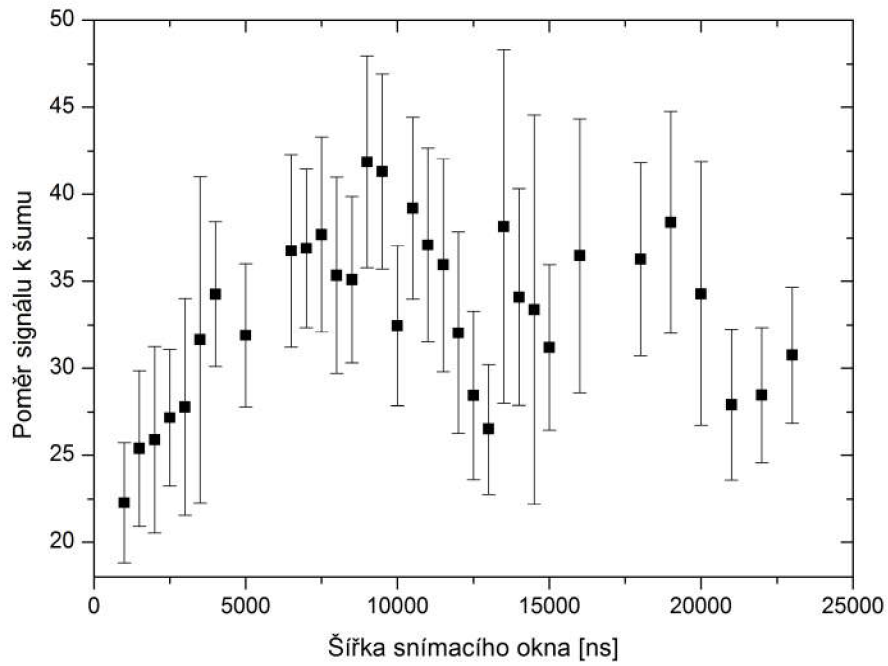


Obr. 35 Závislost poměru signálu k šumu na zpoždění detektoru vzhledem k laserovému pulzu. Z průběhu grafu je patrné, že optimální hodnota se bude pohybovat v okolí 1,5 μ s.

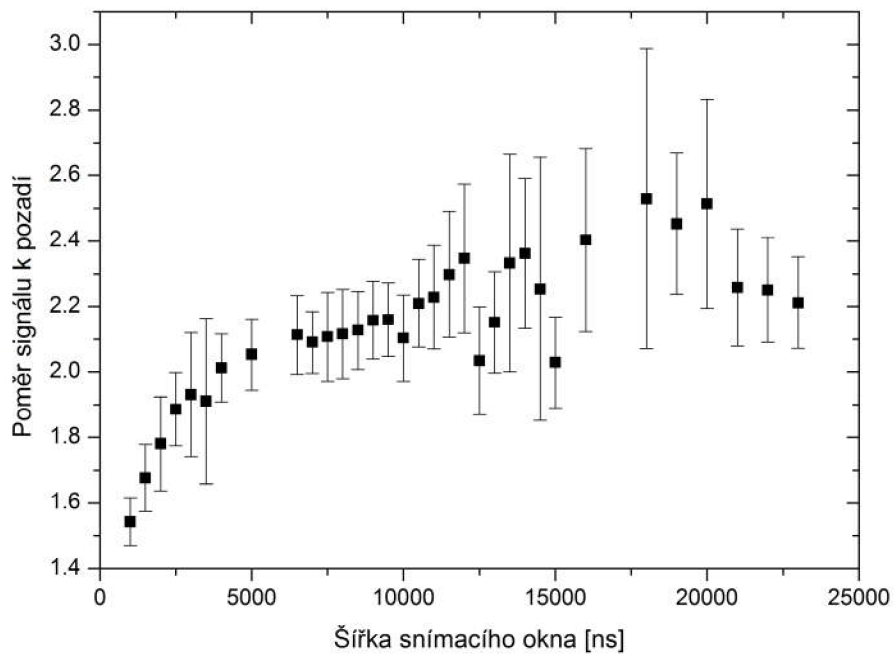


Obr. 36 Závislost poměru signálu k pozadí na zpoždění detektoru vzhledem k laserovému pulzu. Z průběhu grafu je patrné, že optimální hodnota se bude pohybovat v okolí 1,5 μ s.

Posledním optimalizovaným parametrem byla doba, po kterou je záření plazmatu zaznamenáváno na detektor. Závislost poměru signálu k šumu a signálu k pozadí na době záznamu na detektor je zobrazena na Obr. 37 resp. Obr. 38. Rozsah použitých hodnot byl od 1 μ s do 15 μ s s krokem 0,5 μ s a od 15 μ s do 23 μ s s krokem 1 μ s. Z grafů je patrné, že doba snímání záření plazmatu má na poměr signálu k šumu o dva řády menší vliv než zpoždění počátku snímání. Změna od minimální k maximální hodnotě poměru signálu k šumu pro zpoždění počátku snímání záření byla více než stonásobná, pro délku snímání záření byla méně než dvojnásobná. To je způsobeno postupným vyhasínáním plazmatu s přibývajícím časem po dopadu laserového paprsku. Po určité době je příspěvek od atomové emise zanedbatelný a dochází pouze k zesilování šumu na detektoru. Z grafů na Obr. 37 resp. Obr. 38 lze soudit, že tento čas bude v rozmezí 8 až 10 μ s. Pro následující měření byl zvolen čas 9 μ s.



Obr. 37 Závislost poměru signálu k šumu na šířce snímacího okna detektoru.



Obr. 38 Závislost poměru signálu k pozadí na šířce snímacího okna detektoru.

Z teorie popsané v kapitole 3.1.7 je zřejmé, že nejpodstatnějším parametrem popisujícím citlivost metody je poměr signálu k šumu. Z grafů na Obr. 33, Obr. 35 a Obr. 37 je zase patrné, že

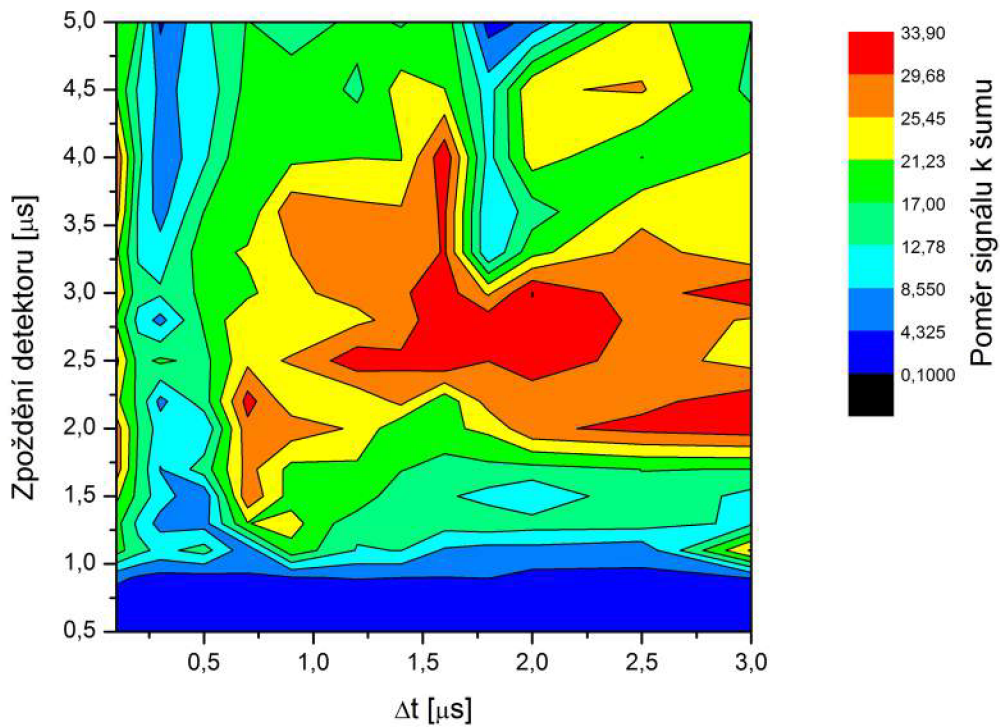
nejvýznamnějším parametrem, který má vliv na poměr signálu k šumu, je zpoždění snímání detektoru vzhledem k laseru.

5.3.2 Optimalizace parametrů DP LIBS

U dvoupulzní modifikace metody LIBS je situace poněkud složitější. Je zde nutné optimalizovat hned pět parametrů, které jsou vzájemně více či méně závislé. Ideálním postupem by bylo změřit všechny kombinace všech parametrů s dostatečně jemným krokem. Takovéto měření by však bylo časově náročné a vzhledem k slabému vlivu některých parametrů na poměr signálu k šumu i neefektivní. Pokud bychom zvolili pro každý parametr pouze 10 hodnot a pro každou kombinaci pouze jedno měření, bylo by nutné provést 100 000 měření. Celá situace se poněkud zjednoduší, pokud si zvolíme pevně poměr energií laseru. V tomto ohledu je možné čerpat v početné literatuře [29, 58, 65, 89–91] a z vlastních dlouholetých zkušeností s měřením na sestavě DP LIBS. Nejčastěji volený poměr energií primárního pulzu k sekundárnímu pro DP LIBS je 1:2. Pro vysokou hodnotu energie primárního pulzu už nedochází k významnému zesilování intenzity signálu sekundárním pulzem, a proto byla energie primárního pulzu ve srovnání s jednopulzním uspořádáním snížena na hodnotu 60 mJ. Energie sekundárního pulzu byla potom nastavena na 120 mJ. Průměr ablačního kráteru pro tuto energii byl změřen pomocí optického mikroskopu a jeho velikost byla přibližně 50 μm .

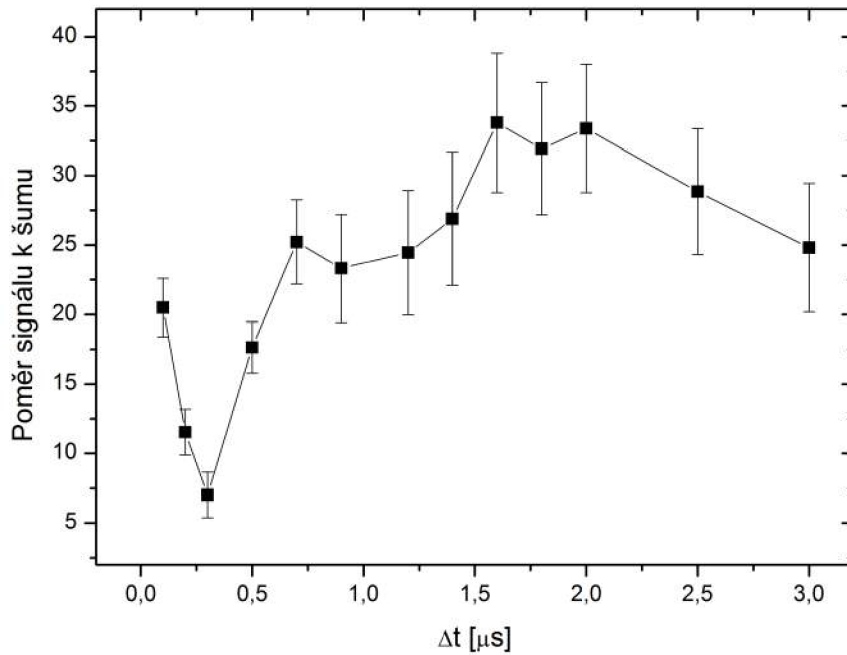
Dále můžeme využít toho, že na šířce snímacího okna detektoru je poměr signálu k šumu závislý pouze slabě. Z teorie popsané v kapitole 3.1.8.1 je jasné, že tento čas bude zřejmě poněkud delší než pro jednopulzní LIBS. Pro následující měření byly otestovány časy v rozmezí 10 až 30 μs s krokem 2 μs . Jako optimální byl stanoven čas 16 μs .

Zbývají tedy dva parametry, které budou pro optimalizaci experimentu zásadní – zpoždění mezi pulzy Δt a zpoždění detektoru vzhledem k sekundárnímu pulzu. Poměr signálu k šumu, v závislosti na vzájemném zpoždění laserových pulzů Δt a zpoždění počátku snímání detektoru vzhledem k sekundárnímu pulzu, je vyneseno v grafu na Obr. 39.



Obr. 39 Závislost poměru signálu k šumu na zpoždění mezi laserovými pulzy Δt a zpoždění detektoru vzhledem k sekundárnímu laserovému pulzu t_d .

Z tohoto grafu je patrné, že nejvyšší hodnoty poměru signálu k šumu se nachází v rozmezí 2,5 – 3 μs pro zpoždění detektoru vzhledem k sekundárnímu pulzu t_d a 1,5 – 2 μs pro vzájemné zpoždění pulzů Δt . Pro zpoždění detektoru byl zvolen čas 2,8 μs , a pro tuto hodnotu byl vynesena průběh poměru signálu k šumu v závislosti na zpoždění mezi pulzy do grafu na Obr. 40. Jako optimální čas pro vzájemné zpoždění pulzů Δt byla na základě tohoto grafu zvolena hodnota 1,6 μs .

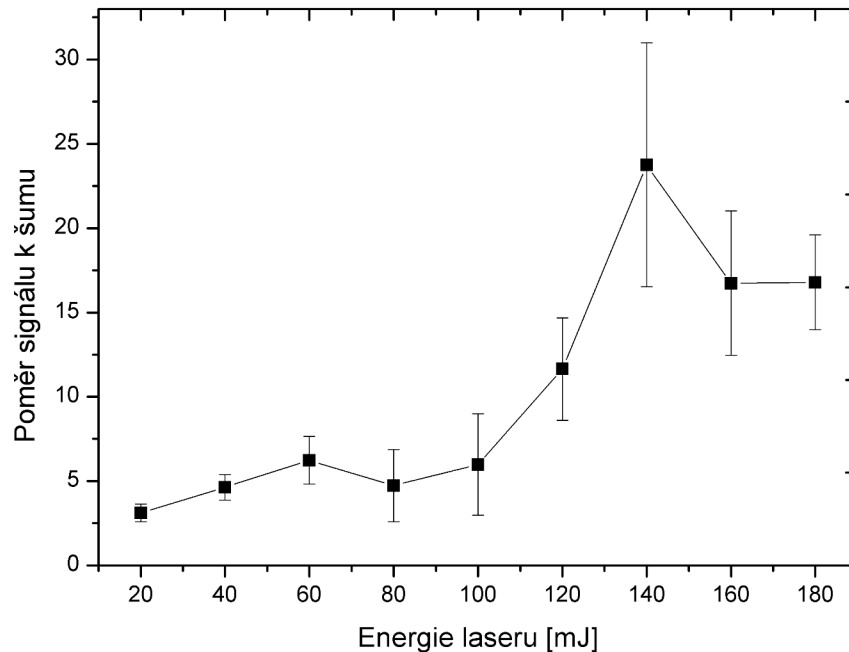


Obr. 40 Graf závislosti signálu na šumu pro vzájemné zpoždění laserových pulzů Δt . Měřeno pro zpoždění detektoru vzhledem k sekundárnímu pulzu $t_d=2,8 \mu\text{s}$.

5.3.3 Optimalizace parametrů rLIBS

U mobilní LIBS aparatury je situace v podstatě stejná jako v prvním případě pro stolní aparaturu SP LIBS. Zásadním rozdílem je použití jiného detektoru a fokusační optiky (viz kapitola 4.2). Podobně jako u stolní aparatury SP LIBS byla prvním optimalizovaným parametrem energie laserového pulzu dopadající na vzorek. Rozsah energií byl zvolen od 20 do 180 mJ na pulz. Ostatní parametry jako vzdálenost čočky sloužící pro zaostření laserového svazku od vzorku, zpoždění snímání vzhledem k laserovému svazku a šířka snímacího okna byly ponechány v průběhu optimalizace energie konstantní. Jejich hodnoty byly pevně zvoleny $t_d=1,5 \mu\text{s}$ a $t_w=20 \mu\text{s}$.

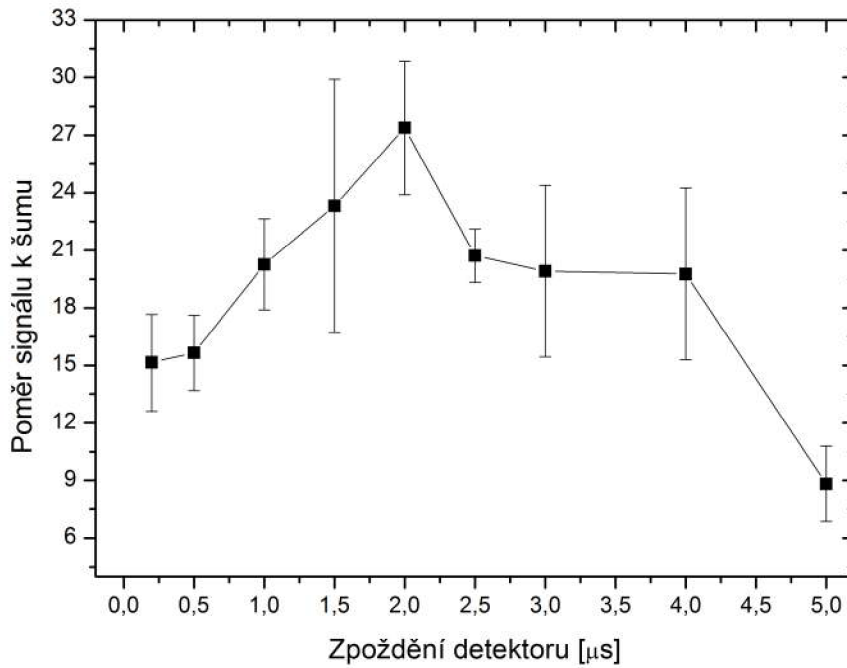
Graf na Obr. 41 zobrazuje závislost poměru signálu k šumu na energii laseru dopadajícího na vzorek. Z průběhu grafu je patrné, že pro rostoucí energii dochází ke zvyšování poměru signálu k šumu. V určité fázi se však již signál nezvyšuje a naopak dochází k zesilování šumu. V tomto případě k tomuto jevu došlo v okolí energie 140 mJ na pulz. Průměr ablačního kráteru pro tuto energii byl pomocí optického mikroskopu stanoven na $130 \mu\text{m}$. Tato energie byla použita pro všechna další měření.



Obr. 41 Závislost poměru signálu k šumu na energii laseru dopadající na vzorek.

Dalším významným parametrem podrobeným optimalizaci bylo zpoždění počátku snímání detektoru vzhledem k laserovému pulzu. Rozsah časů byl zvolen od 0,2 do 5 μs . Poměr signálu k šumu v závislosti na zpoždění počátku snímání detektoru je vyneseno v grafu na Obr. 42. Z průběhu grafu je patrné, že optimální hodnota času zpoždění počátku snímání detektoru bude v blízkém okolí 2 μs . Tato hodnota byla ponechána pro všechny následující měření konstantní.

Šířka snímacího okna detektoru byla testována v rozmezí od 10 do 30 μs , s krokem 2 μs . Vzhledem k tomu, že od 15 μs výše nebyla pozorována výrazná změna v poměru signálu k šumu, byl pro všechny následující experimenty zvolen čas 20 μs .



Obr. 42 Závislost poměru signálu k šumu na zpoždění detektoru vzhledem k sekundárnímu laseru.

5.4 BRZDNÁ STOPA

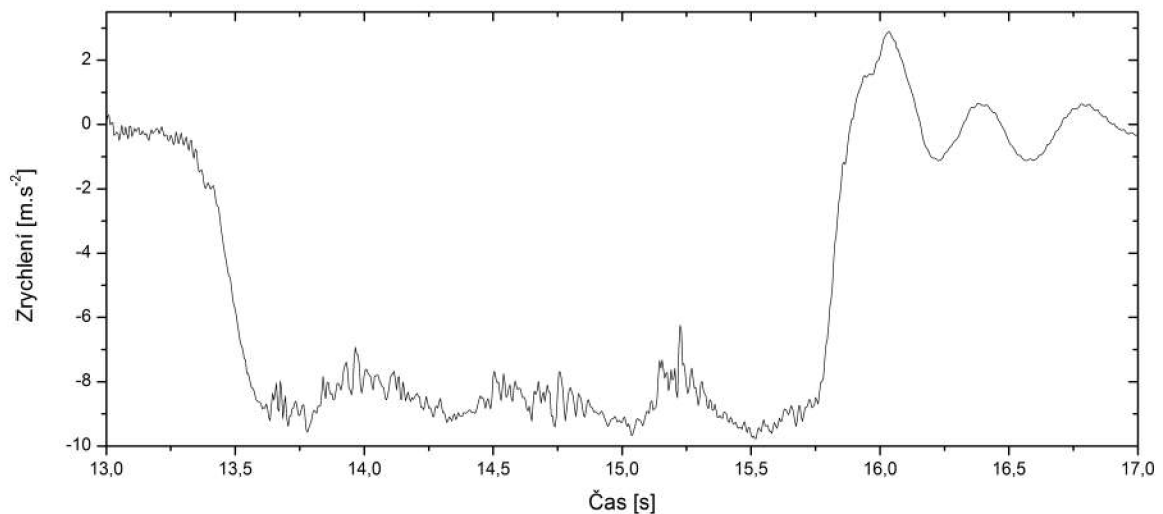
Pro testování reálné schopnosti metody LIBS identifikovat brzdou stopu, bylo třeba provést testovací měření na brzdě stopě vytvořené za přesně definovaných a zdokumentovaných podmínek. Za tímto účelem byl osobní automobil (Volkswagen Bora) vybaven zařízením pro měření zrychlení ve dvou osách s obchodním názvem XL Meter™ 100. Toto zařízení je schopné měření pozitivního i negativního zrychlení do úrovně 2 g. Zařízení bylo pevně spojeno pomocí vakuové přísavky s čelním sklem vozidla.



Obr. 43 Brzdná stopa vytvořená vozidlem Volkswagen Bora brzdícího maximálním brzdným účinkem z počáteční rychlosti $72 \text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$. Délka vzniklé brzdné stopy je 24,34 m a celková doba brzdění byla 2,72 s. Průběh zpomalení byl zaznamenán pomocí akcelerometru XL Meter™ 100. Fotografie je pořízena směrem od místa kde započalo brzdění ke konečné poloze automobilu.

Toto vozidlo bylo zrychleno na $72 \text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$ a poté maximální brzdou silou zpomaleno až do úplného zastavení. Vzniklá brzdná stopa byla označena a její délka byla změřena pomocí zeměměřického kolečka. Následně byla celková délka brzděné stopy stanovena pomocí XL Meter™ 100 na 24,34 m a celková doba brzdění na 2,72 s. Průběh zpomalení v závislosti na čase je zobrazen v grafu na Obr. 44. Z grafu je patrné, že zpomalení je v průběhu celé doby brzdění přibližně stejné.

Teplota vzduchu v době experimentu dosahovala hodnoty $32 \text{ }^\circ\text{C}$ a teplota vozovky $48 \text{ }^\circ\text{C}$. Povrch vozovky se skládal z klasického asfaltu – tedy kameniva obalovaného asfaltem. Sklon vozovky byl zanedbatelný. Na Obr. 43 je fotografie povrchu vozovky a vzniklé brzdné stopy.



Obr. 44 Průběh zrychlení testovacího automobilu v závislosti na čase. Z průběhu grafu je patrné, že s ABS je velikost zpomalení po celou dobu průběhu brzdění stejná.

5.5 IDENTIFIKACE BRZDNÉ STOPY POMOCÍ PÁSKY

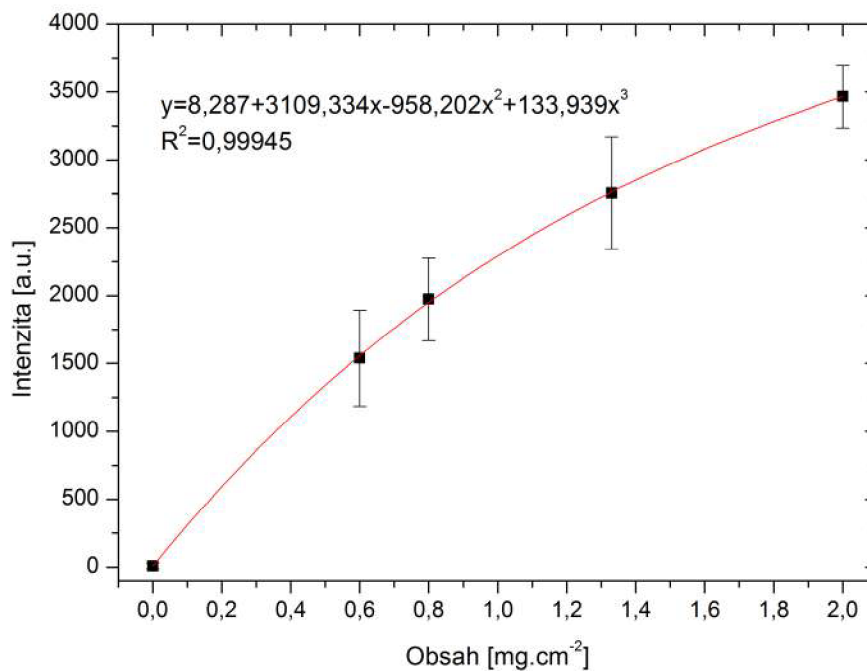
Jednou z možností jak identifikovat brzdou stopu na vozovce je odebrání vzorku z povrchu vozovky a určení plošného obsahu částic běhounu pneumatiky ve vztahu k jednotlivým místům odběru. Tento postup má zřejmé výhody v tom, že bude možné jednoduše využít laboratorní zařízení bez významných úprav. Jedno takové zařízení bude stačit pro širší oblast – nebude nutné zařízení vozit k místu nehody, ale vzorky se budou moci vyhodnocovat postupně. Další výhodou je, že tato metoda umožní kvantifikovat plošný obsah částic běhounu pneumatiky na brzděné stopě, což umožní i odlišný přístup analýzy brzděných stop. Takovéto zařízení může mít vyšší citlivost ve srovnání s mobilní aparaturou a ve forenzní laboratoři může být využíváno i k jiným účelům [92].

5.5.1 Kalibrační křivka a limit detekce SP LIBS

Metoda LIBS umožňuje určit relativní obsah vybraných prvků v různých vzorcích, případně v různých částech heterogenního vzorku. Pro určení absolutního obsahu vybraného prvku je třeba sestavit kalibrační křivku pomocí standardů se známým obsahem zvoleného prvku. Jedná

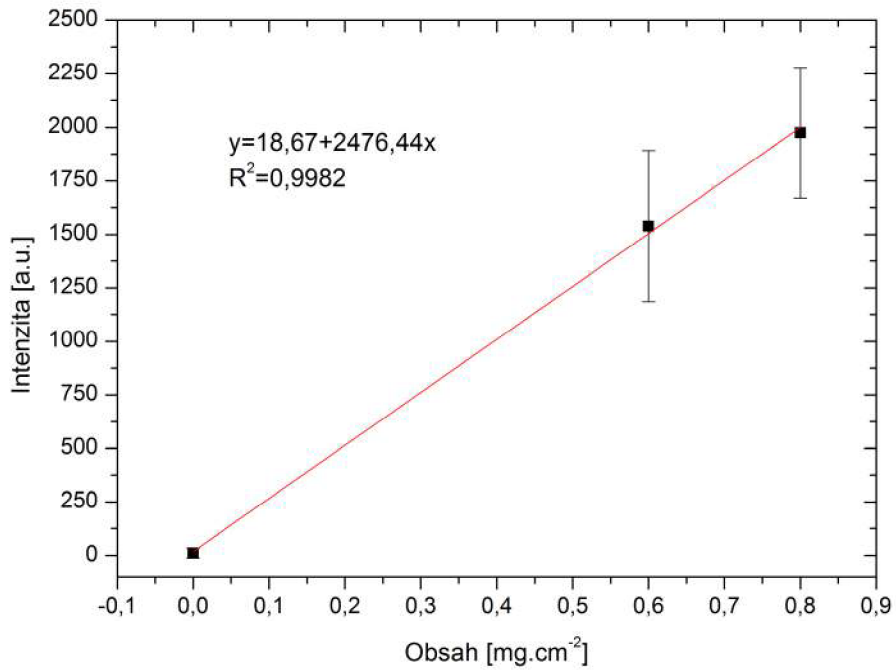
se vlastně o závislost intenzity zvolené spektrální čáry na obsahu daného prvku ve vzorku (viz kapitola 3.1.7).

Pro určení plošného obsahu částic pneumatiky na vozovce a určení teoretických limitů detekce byly vytvořeny kalibrační standardy popsané výše. Pro každý plošný obsah bylo vytvořeno 5 vzorků a každý vzorek byl změřen po celé ploše $20 \times 15 \text{ mm}^2$ s krokem 1 mm v obou směrech. Průměrný signál spektrální čáry Zn I 330,25 nm byl potom brán jako hodnota intenzity. Závislost intenzity spektrální čáry Zn I 330,25 nm na plošném obsahu částic běhounu pneumatiky pro jednopulzní uspořádání je zobrazeno na Obr. 45.



Obr. 45 Závislost intenzity spektrální čáry Zn I 330,25 nm na plošném obsahu částic běhounu pneumatiky.

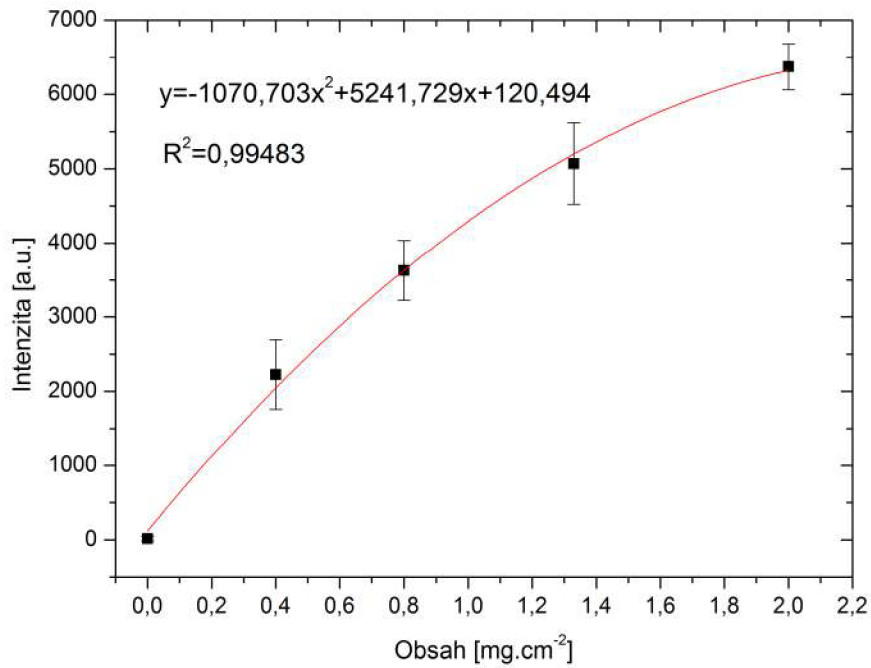
Limit detekce byl spočítán pomocí vzorce (3.23). Lineární část kalibrační křivky je zobrazena na Obr. 46. Směrnice této přímky je $b=2476,44$ a šum blanku je $s_B=151,03$. Limit detekce vypočtený z těchto hodnot je pak přibližně $0,18 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$.



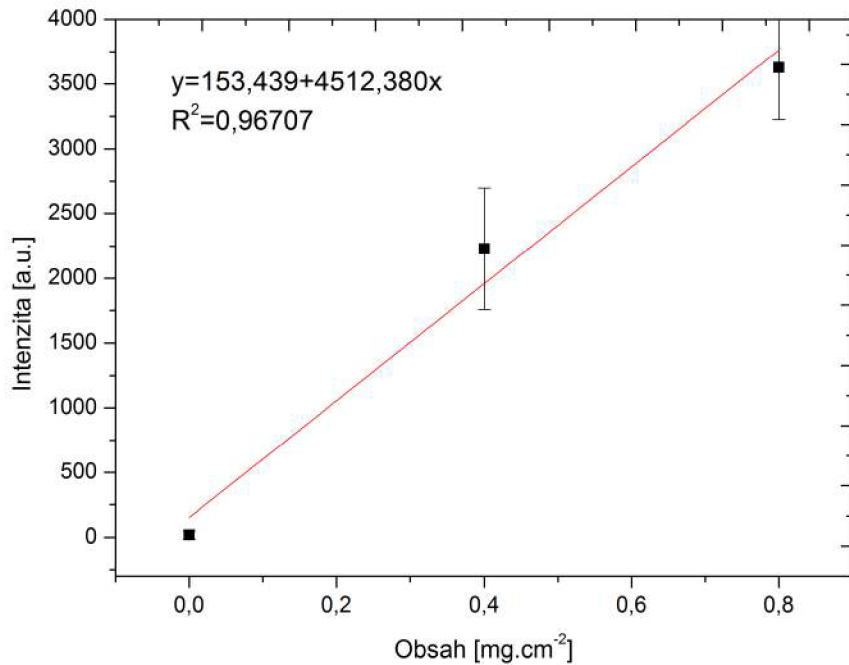
Obr. 46 Lineární část kalibrační křivky z grafu na Obr. 45.

5.5.2 Kalibrační křivka a limit detekce DP LIBS

Postup měření u dvoupulzní modifikace metody LIBS probíhal stejně jako v případě jednopulzního uspořádání. Pomocí připravených kalibračních standardů byla sestavena kalibrační křivka (Obr. 47) a pomocí její lineární části (Obr. 48) byl určen limit detekce.



Obr. 47 Závislost intenzity spektrální čáry Zn I 330,25 nm na plošném obsahu částic běhounu pneumatiky.



Obr. 48 Lineární část kalibrační křivky z obrázku Obr. 47.

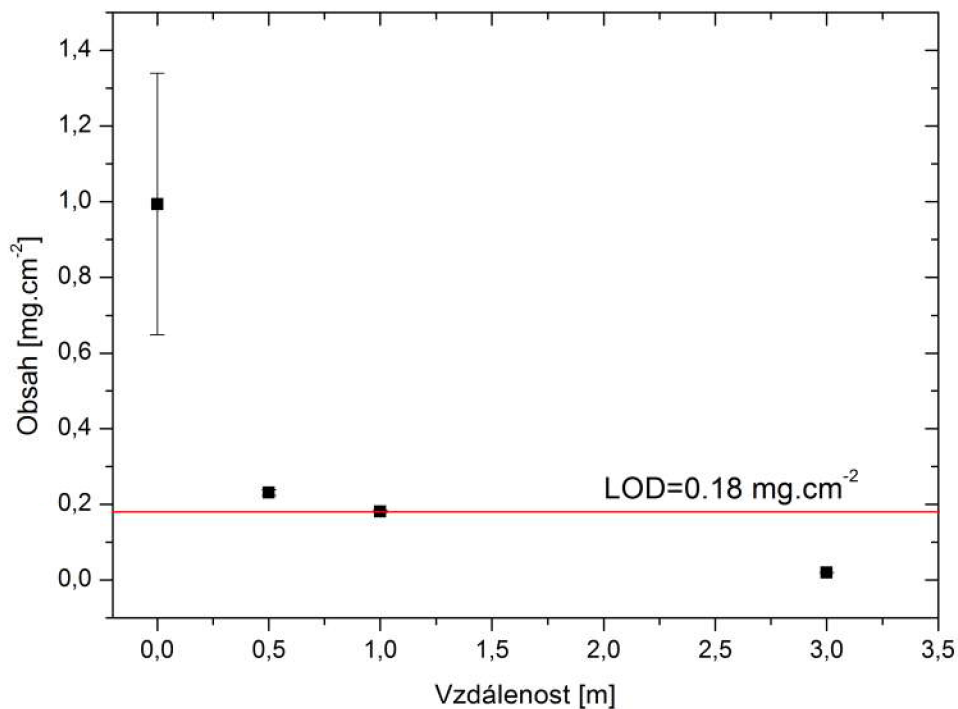
Směrnice lineární části kalibrační křivky pro DP LIBS je $b=4512,38$ a šum blanku je $s_B=165,45$. Limit detekce vypočtený z těchto hodnot je pak přibližně $0,11 \text{ mg.cm}^{-2}$.

5.5.3 Detekce skutečné brzdné stopy

Vzorky odebrané v různých pozicích brzdné stopy jak je popsáno výše, byly změřeny a vyhodnoceny stejným způsobem jako kalibrační standardy. Na základě lineární části kalibračních přímk (pro SP LIBS a DP LIBS viz Obr. 46 a Obr. 48) byly z naměřených intenzit určeny plošné obsahy částic běhounu pneumatiky přenesených na lepicí pásku.

5.5.3.1 SP LIBS

Pro SP LIBS byl na konci brzdné stopy detekován plošný obsah částic $0,99 \text{ mg.cm}^{-2}$, ve vzdálenosti 0,5 m od konečné pozice automobilu pak byl zjištěn plošný obsah $0,23 \text{ mg.cm}^{-2}$, ve vzdálenosti 1 m pak byl zjištěn obsah na hranici teoretického limitu detekce $0,18 \text{ mg.cm}^{-2}$. Ve všech vyšších vzdálenostech nebyla emisní čára zinku detekována, zřejmě se zde plošná koncentrace pohybuje pod limity detekce. Závislost plošné koncentrace na vzdálenosti od konečné pozice automobilu je vynesena do grafu na Obr. 49. Červenou čarou je v obrázku vyznačena hranice limitu detekce.

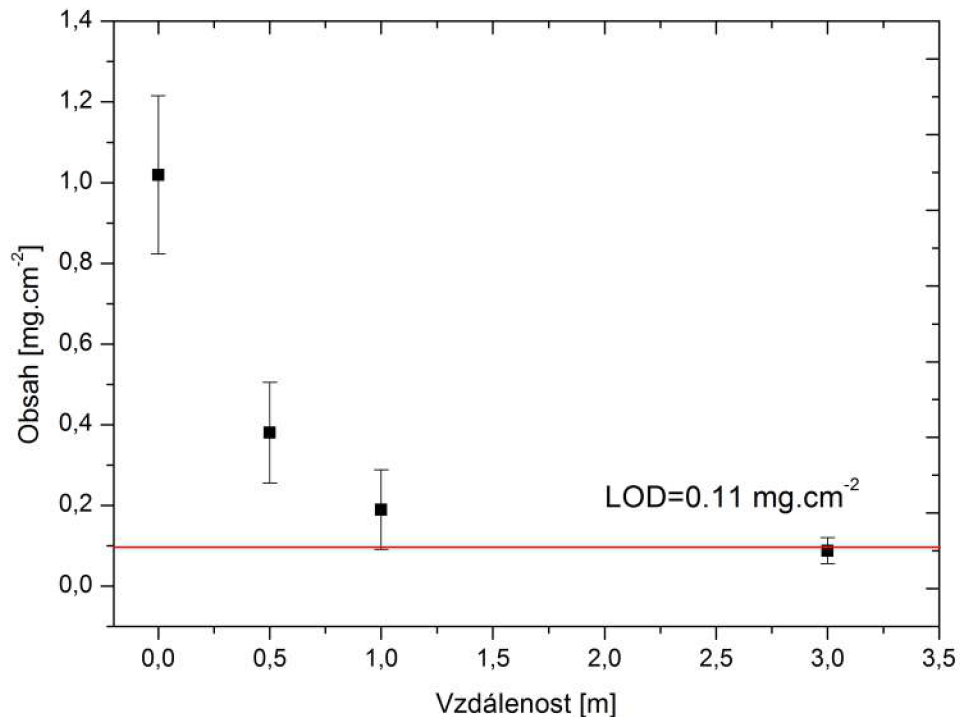


Obr. 49 Plošný obsah částic běhounu pneumatiky v závislosti na vzdálenosti od konečné pozice vozidla. Červenou čarou je označen limit detekce stanovený pomocí lineární části kalibrační křivky z Obr. 46. Chybové úsečky se nalézají u všech bodů, jejich velikost u bodů ve vzdálenosti 0,5; 1,0 a 3,0 m je pro zobrazení v tomto měřítku příliš malá.

5.5.3.2 DP LIBS

Pro DP LIBS byl na konci brzdné stopy detekován plošný obsah částic $1,02 \text{ mg.cm}^{-2}$, ve vzdálenosti 0,5 m od konečné pozice automobilu pak byl zjištěn plošný obsah $0,38 \text{ mg.cm}^{-2}$, ve vzdálenosti 1 m pak byl zjištěn obsah $0,18 \text{ mg.cm}^{-2}$ a ve vzdálenosti 3 m od konečné pozice byl

stanoven obsah $0,8 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$. Ve všech vyšších vzdálenostech nebyla emisní čára zinku detekována, zřejmě se zde plošná koncentrace pohybuje pod limity detekce. Závislost plošné koncentrace na vzdálenosti od konečné pozice automobilu je pro DP LIBS vynesena do grafu na Obr. 50. Červenou čarou je v obrázku vyznačena hranice limitu detekce.



Obr. 50 Plošný obsah částic běhounu pneumatiky v závislosti na vzdálenosti od konečné pozice vozidla. Červenou čarou je označen limit detekce stanovený pomocí lineární části kalibrační křivky z Obr. 48.

Zvyšující se množství částic běhounu pneumatiky v průběhu brzdné stopy směrem ke konečné pozici vozidla, je pravděpodobně způsobeno zvyšující se teplotou pneumatik. Při vyšší teplotě mají tyto částice tendenci více ulpívat na povrchu vozovky. Z principu činnosti brzdných systémů a asistentů popsaných výše je totiž patrné, že skluz mezi pneumatikou a vozovkou bude po celou dobu brzdění přibližně stejný.

5.5.4 Koncepce přístroje pro automatické vyhodnocování brzdné stopy pomocí pásek

Na základě výsledků popsaných výše je zřejmé, že citlivost jednopulzní ani dvoupulzní metody LIBS není dostatečná, aby byla schopna odhalit počátek stopy na základě naměřených dat sebraných pomocí lepicí pásky. Přístup identifikace brzdné stopy by se v tomto případě musel ubírat jiným směrem. Je možné využít faktu, že na páskách jsme schopni plošný obsah částic pneumatiky kvantifikovat. Limit kvantifikace (LOQ) je roven $3,3\text{LOD}$. Pro výše uvedené případy jsme tedy schopni kvantifikovat plošný obsah částic pneumatiky.

Přístroj tedy bude vlastně pouze standardní laboratorní LIBS aparatura, která bude mít upraven pouze manipulátor. Identifikace brzdné stopy pomocí adhesních pásek by mohla

probíhat tak, že pro místo odběru v blízkosti konečné pozice vozidla by byl stanoven plošný obsah částic běhounu pneumatiky. S ohledem na to, že zásadní pro analýzu dopravní nehody je určení počátku brzdné stopy, resp. její délky a pozice, bude nutné informaci získanou pomocí metody LIBS doplnit vztahem, který dá do souvislosti zjištěný plošný obsah částic běhounu pneumatiky a délku brzdné stopy.

Výhodou tohoto řešení je, že stolní LIBS aparatura může být využívána skupinami z větší spádové oblasti – není nutné přístroj vozit sebou a jednou sebrané vzorky nedegradují. Současně je možné LIBS ve forensní laboratoři využívat i k dalším účelům jako je například analýza povýstřelových zplodin z rukou podezřelých, jak bylo popsáno M. Rosenbergem a kol. v [87] a pro mnoho dalších účelů jak je diskutováno v [92].

5.6 IDENTIFIKACE BRZDNÉ STOPY NA MÍSTĚ/rLIBS

V situacích, kdy neexistuje vodičko alespoň pro přibližné určení polohy brzdné stopy, je sběr vzorků a zaměřování poloh pomocí pásky značně nevýhodné. Ideální pro takovéto situace by bylo zařízení schopné identifikovat a vizualizovat brzdnou stopu přímo na místě a v reálném čase. Pro takovéto zařízení jsou vlastnosti metody LIBS výhodné. Kombinací laseru s detektorem s vysokou opakovací frekvencí implementovaného do zařízení schopného snímat polohu by vzniklo zařízení schopné identifikovat a zaměřit brzdnou stopu. Podmínkou však je, aby citlivost zařízení byla dostatečná, pro identifikaci zinku v otěrech pneumatiky na vozovce.

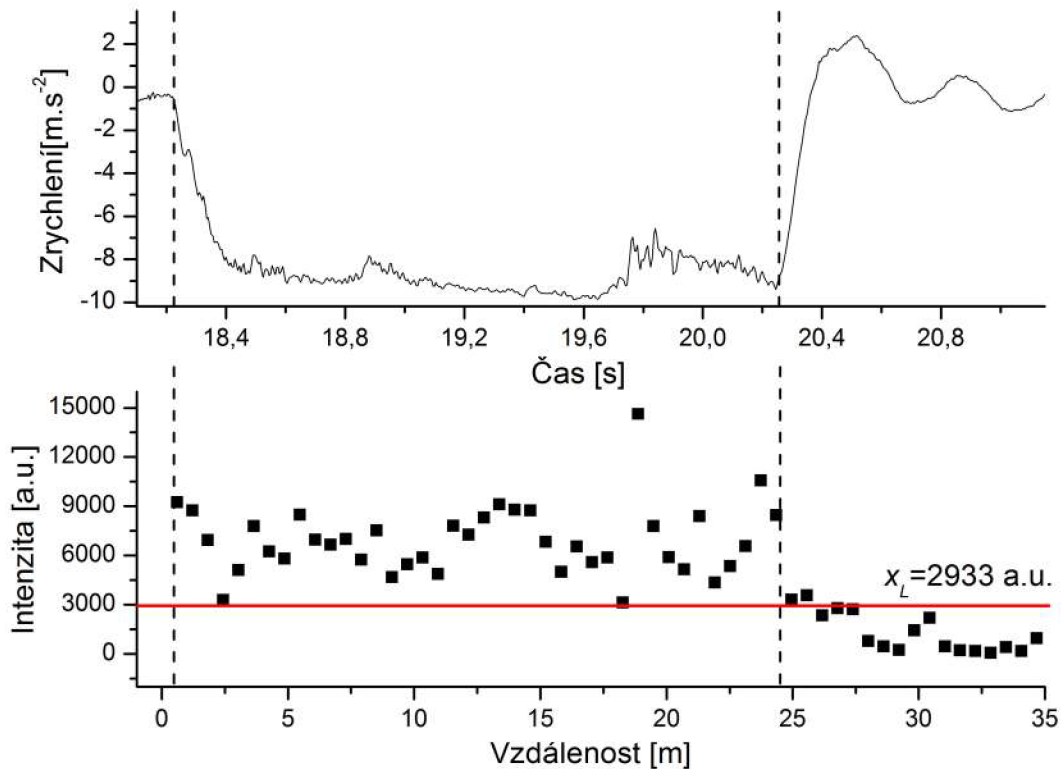
Určení LOD pro pneumatiku na vozovce je v jistém ohledu komplikovanější než u adhesních pásek. Jedním z problémů je rovinnost vozovky. Jak je popsáno v kapitole 5.3, jedním z parametrů ovlivňujících poměr signálu k šumu je velikost ablačního kráteru. Pro vzorky měřené v laboratoři je tento parametr poměrně dobře kontrolovatelný pomocí náhledové kamery. U mobilního zařízení použitého na reálné silnici není možné udržet tento parametr konstantní. Dalším problémem je příprava kalibračních standardů, tedy vzorků o známé plošné hustotě částic pneumatiky na povrchu vozovky.

Absolutní koncentrace částic pneumatiky však naštěstí není pro identifikaci brzdné stopy zásadní. Ve skutečnosti nám stačí binární informace, zda pneumatika přítomná je anebo není. Prahová hodnota intenzity signálu x_L , při kterém rozhodneme, že pneumatika přítomná je, může být vyjádřena pomocí blanku (povrchu vozovky bez částic pneumatiky) pomocí rovnice (3.22). Pro $k=3$ všechny hodnoty vyšší než x_L s pravděpodobností 95 % přísluší spektrální čáře zinku.

Naměřená směrodatná odchylka blanku z 16 nezávislých měření vozovky vyšla $s_B=638,15$ a průměr signálu blanku (pozadí) $\bar{X}_B=1017$. Z těchto hodnot vychází prahová hodnota intenzity pro detekci zinku na povrchu vozovky přibližně $x_L=2933$.

Měření brzdné stopy bylo provedeno při opakovací frekvenci laseru i detektoru 20 Hz. Každý bod v grafu na Obr. 51 je průměrem z deseti výstřelů laseru. V horním grafu na Obr. 51 je zobrazen průběh zpomalení v závislosti na čase. Tyto údaje byly získány z akcelerometru XL Meter™ 100. Toto zařízení současně poskytuje údaje o celkové dráze brzdné stopy a celkovém čase brzdění. Celková dráha měřila 24,34 m a celková změřená dráha byla 34,9 m. Celkový čas

brzdění byl 2,72 s. Jak je ze srovnání grafů patrné brzdná stopa byla pomocí rLIBSu detekována po celé své délce.



Obr. 51 Závislost intenzity spektrální čáry Zn I 330,25 nm na vzdálenosti na brzdné stopě od konečné pozice automobilu směrem k místu, kde začalo brzdění (spodní graf). Každý bod je průměrem z deseti měření. Vodorovná červená čára označuje prahovou intenzitu. Pokud intenzita spektrální čáry překročí tuto hodnotu, předpokládáme že se jedná o brzdnou stopu (resp. o spektrální čáru Zn I 330,25 nm).

Čárkované svislé čáry označují počátek a konec brzdění. Horní graf označuje průběh zpomalení v závislosti na čase. Dráha od seběhové po náběhovou hranu zrychlení odpovídá 24,34 m.

5.6.1 Koncepce přístroje pro identifikaci brzdné stopy přímo na místě dopravní nehody

Z výše popsaných skutečností je patrné, že LIBS je schopný detekovat brzdnou stopu přímo na místě dopravní nehody. Při navrhování konceptu přístroje pro tuto konkrétní aplikaci je současně možné zvýšit účinnost a snížit cenu. Základem přístroje musí být laser s poměrně vysokým výkonem (alespoň 100 mJ/pulz) a s co nejvyšší opakovací frekvencí. Jako analyzátor by však mohl sloužit spektrometr v uspořádání Czerny-Turner naladěný na vybranou spektrální čáru, vybavený „pouze“ fotonásobičem. Díky tomu by bylo možné dosáhnout vysoké citlivosti a současně vysoké opakovací frekvence měření. Dále by bylo vhodné zařízení vybavit snímačem polohy. Takovéto zařízení vybavené vhodným softwarem by bylo schopné zobrazovat brzdnou stopu online.

6 ZÁVĚR

V rámci práce byl několika způsoby ověřen potenciál Spektrometrie laserem buzeného plazmatu (LIBS) pro identifikaci opticky nezřetelných brzdných stop. Brzdná stopa byla definována jako otěr běhounu pneumatiky o výčnělky povrchu vozovky. Na základě chemického složení pneumatiky byl jako vhodný prvek pro identifikaci pneumatiky zvolen zinek. Obsah zinku v rozsáhlém souboru pneumatik byl změřen pomocí různých chemických analytických metod a uveřejněn v publikacích pojednávajících o vlivu otěru běhounu pneumatik na životní prostředí (viz Tab. 1). Bylo zjištěno, že modus i aritmetický průměr obsahu zinku v pneumatikách se pohybuje v okolí $10\,000\text{ mg.kg}^{-1}$. Obsah zinku v pneumatikách použitých v této práci byl ověřen pomocí hmotnostní spektrometrie indukčně vázaného plazmatu (ICP-MS), jeho hodnota byla stanovena na $(3\,500\pm 230)\text{ mg.kg}^{-1}$. Z emisních LIBS spekter pneumatiky a jejich potenciálních nosičů (adhesní pásky a povrchu vozovky), byla určena vhodná spektrální čára, která neinterferuje s žádnou spektrální čarou prvku potenciálně se vyskytujícího v nosiči. Jako v podstatě jediná vhodná byla vybrána spektrální čára na vlnové délce $330,25\text{ nm}$.

Na základě výsledků publikovaných v literatuře a možností současného experimentálního vybavení bylo využití LIBS+LIFS vyhodnoceno jako neopodstatněné.

K identifikaci stopy bylo přistoupeno dvěma způsoby. Prvním byl sběr částic běhounu pneumatiky z brzdné stopy pomocí adhesní pásky. Nejvhodnější páska, z několika běžně dostupných, byla vybrána na základě jejich emisních spekter. Základním požadavkem bylo, aby páska neobsahovala zinek, případně jiný prvek, který by měl spektrální čáru potenciálně interferující s vybranou čarou zinku. Dalším požadavkem bylo, aby příspěvek k emisnímu spektru byl pokud možno co nejmenší. Na základě těchto požadavků byla zvolena průhledná kancelářská páska. Analýza pásek v laboratoři pak byla provedena jak jednopulzní tak dvoupulzní modifikací metody LIBS. Pomocí těchto pásek byly připraveny kalibrační standardy a na jejich základě byl stanoven limit detekce pro SP LIBS $0,18\text{ mg.cm}^{-2}$ a DP LIBS $0,11\text{ mg.cm}^{-2}$.

Dalším přístupem bylo přímé měření povrchu vozovky pomocí mobilní aparatury (rLIBS). Za tímto účelem byla použita mobilní aparatura, která je v laboratoři laserové spektroskopie na ÚFI FSI VUT v Brně dlouhodobě vyvíjena. Tato aparatura byla vybavena modulem, který umožňuje měření vzorků na podložce. Spojuje tak výhody laboratorního zařízení jako je nízká hloubka ostrosti a tedy malý ablační kráter, sběrná optika blízko u plazmatu tudíž sběr velkého množství světla, s výhodami mobilní aparatury. Díky konstrukci modulu je tedy možné provádět přímou analýzu povrchu vozovky s citlivostí srovnatelnou s laboratorní aparaturou.

Pro všechny varianty měření byla provedena optimalizace parametrů měření na základě podmínky maximálního poměru signálu k šumu. Bylo zjištěno, že hlavními parametry, které ovlivňují poměr signálu k šumu jsou zpoždění počátku snímání detektoru vzhledem k laserovému pulzu a energie laserového pulzu dopadající na vzorek. Pro dvoupulzní uspořádání experimentu je to potom také vzájemné zpoždění pulzů. Optimální parametry pro jednotlivé experimenty jsou shrnuty v Tab. 3.

Tab. 3 Tabulka optimálních parametrů pro LIBS experimenty. E_1 je energie primárního (ablačního) pulzu, t_d je zpoždění začátku snímání detektoru vzhledem k laserovému pulzu, t_b je šířka snímacího okna detektoru, Δt je zpoždění mezi laserovými pulzy a E_2 je energi sekundárního pulzu.

| Metoda/Para metr | E_1 [mJ] | t_d [μ s] | t_b [μ s] | Δt [μ s] | E_2 [mJ] |
|---------------------|------------|------------------|------------------|-----------------------|------------|
| SP LIBS | 90 | 1,6 | 9 | - | - |
| DP LIBS | 60 | 2,8 | 16 | 1,6 | 120 |
| rLIBS | 140 | 1,7 | 20 | - | - |

Pro ověření potenciálu metody byla vytvořena brzdná stopa pomocí automobilu vybaveného protiblokovacím brzdovým systémem (ABS). Počáteční rychlost vozidla, ze které bylo brzděno, byla $72 \text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$. Do vozidla byl instalován dvouosý akcelerometr pro záznam průběhu jeho zpomalení.

Pomocí pásky byl v přesně definovaných vzdálenostech proveden odběr částic běhounu pneumatiky z brzdné stopy. Vzdálenosti od konečné pozice vozidla směrem k počátku brzdění byly zvoleny 0 m (pozice těsně za předními koly vozidla); 0,5 m; 1 m; 3 m; 5 m; 10 m; 22 m. Na základě plošného obsahu částic běhounu pneumatiky v různých vzdálenostech a kalibračních křivek bylo zjištěno, že pro SP LIBS jsme schopni detekovat brzdnou stopu pouze 1 m od finální pozice vozidla (Obr. 49) a pro DP LIBS 3 m (Obr. 50). Intenzity v těsné blízkosti za konečnou pozici vozidla jsou však dostatečné, aby bylo možné plošný obsah částic kvantifikovat. Takováto informace může potom dále sloužit pro určení délky brzdné stopy resp. počáteční rychlosti vozidla. Toto však není předmětem této práce.

Dalším experimentem bylo měření provedené pomocí mobilní aparatury vybavené speciálním modulem pro analýzu povrchu vozovky. Prahová intenzita spektrální čáry Zn I 330,25 nm, pro kterou prohlásíme, že jde o signál, byla stanovena pomocí měření blanku (tedy povrchu vozovky bez brzdné stopy). Hodnota intenzity tohoto signálu byla stanovena na 2933 a.u. (Obr. 51 dole). Brzdná stopa byla analyzována směrem od konečné pozice vozidla k místu, kde začalo brzdění. V grafech na Obr. 51 je srovnání intenzity spektrální čáry v závislosti na poloze (dolní graf) s průběhem zpomalení v závislosti na čase (horní graf). Z grafů je zřejmé, že brzdná stopa byla identifikována po celé svojí délce.

Vytyčené cíle práce byly splněny. Podařilo se dokázat, že metoda LIBS je vhodná pro identifikaci opticky nezřetelných brzdných stop na vozovce. Pro zavedení metody do praxe je však třeba provést další experimenty a vytvořit jednotnou metodiku.

PŘEHLED POUŽITÝCH ZNAČEK A ZKRATEK

| Symbol | Význam | Použito |
|----------------|--|------------------------|
| VB | výchozí body pro zaměřování zeměměřickými metodami | obr. 2, obr. 3, obr. 4 |
| ABS | <i>Antilock-breaking systém</i> , protiblokovací brzdový systém | kapitola 1.2 |
| ESP | <i>Electronic stability program</i> , Elektronický stabilizační systém | kapitola 1.2 |
| ESC | <i>Electronic stability control</i> , Elektronický stabilizační systém | kapitola 1.2 |
| DSC | <i>Dynamic stability control</i> , Elektronický stabilizační systém | kapitola 1.2 |
| LIBS | <i>Laser-Induced Breakdown Spectroscopy</i> , Spektrometrie laserem buzeného plazmatu | kapitola 3 |
| h | Planckova konstanta = $6,6260693 \cdot 10^{-34}$ J.s | (3.2) |
| LTE | <i>Local thermodynamic equilibrium</i> , Lokální termodynamická rovnováha | kapitola 3.1 |
| FWHM | <i>Full width at half maximum</i> , pološířka – plná šířka spektrální čáry v polovině jejího maxima | kapitola 3.1 |
| HWHM | <i>Half width at half maximum</i> , polovina šířky spektrální čáry v polovině jejího maxima | kapitola 3.1 |
| H_{α} | Spektrální čára vodíku na vlnové délce 656,28 nm | kapitola 3.1 |
| NIST | <i>National Institut for Standards and Technology</i> , Národní institut pro standardy a technologii | kapitola 3.1 |
| MIT | <i>Massachusetts Institute of Technology</i> , Masachusetský technologický institut | kapitola 3.1 |
| CF-LIBS | <i>Calibration Free LIBS</i> , Kvantitativní Spektrometrie laserem buzeného plazmatu bez kalibrace | kapitola 3.1 |
| LOD | <i>Limits of Detection</i> , limity detekce | kapitola 3.1 |
| DP LIBS | <i>Double pulse LIBS</i> , Spektrometrie laserem buzeného plazmatu využívajícího dvou laserových pulzů | kapitola 3.1 |
| SP LIBS | <i>Single Pulse LIBS</i> , Spektrometrie laserem buzeného plazmatu využívající jednoho laserového pulzu | kapitola 3.1 |
| NELIBS | <i>Nano Enhanced LIBS</i> , Spektrometrie laserem buzeného plazmatu zesílená pomocí nanočástic na povrchu vzorku | kapitola 3.1 |
| RELIBS | <i>Resonance Enhanced LIBS</i> , Spektrometrie laserem buzeného plazmatu zesílená rezonančně | kapitola 3.1 |
| LA-FPDPS | <i>Laser Ablation and Fast Pulse Discharge Plasma Spectroscopy</i> , Spektrometrie laserem buzeného plazmatu s asistencí elektrického výboje | kapitola 3.1 |
| LIBS+LIFS | Spektrometrie laserem buzeného plazmatu v kombinaci s fluorescencí v plazmatu indukovanou laserem | kapitola 3.1 |
| r LIBS | Všeobecné označení pro dálkovou Spektroskopii laserem buzeného plazmatu | kapitola 3.1 |
| Remote LIBS | Označení pro dálkovou Spektroskopii laserem buzeného plazmatu, kde laserový svazek i záření plazmatu jsou vedeny optickým kabelem | kapitola 3.1 |
| Stand-off LIBS | Označení pro dálkovou Spektroskopii laserem buzeného plazmatu, kde laserový svazek i záření plazmatu je vedeno okolním prostředím | kapitola 3.1 |
| Portable LIBS | Všeobecné označení pro dálkovou Spektroskopii laserem buzeného plazmatu uzpůsobenou do přenosného přístroje | kapitola 3.1 |
| ICP-MS | Inductively coupled plasma – mass spectrometry, Hmotnostní | kapitola |

| | | |
|---------------|---|------------------|
| | spektrometrie indukčně vázaného plazmatu | 5.1.1 |
| <i>ICCD</i> | Intensified Charge-coupled device, CCD detektor s multikanálovým zesilovačem | kapitola 4.1 |
| <i>EMCCD</i> | Electron Multiplying Charge Coupled Device, CCD detektor se zesilovačem | kapitola 4.2 |
| <i>Nd:YAG</i> | Yttrium Aluminium Granán dopovaný neodymem | kapitola 4.1 |
| <i>AAS</i> | Atomic absorbtion spektroskopie, Atomová absorbční spektrometrie | kapitola 1.1 |
| <i>ICP-MS</i> | Inductively coupled plasma –mass spektrometry, hmotnostní spektrometri indukčně vázaného plazmatu | kapitola 1.1 |
| <i>EP</i> | Electron mikroprobe, Elektronová mikrosonda | kapitola 1.1 |
| <i>NA</i> | Neutron activation, neutronová aktivace | kapitola 1.1 |
| <i>AES</i> | Atomic emission spectroscopy, atomová emisní spektrometrie | Kapitola 3.1.1 |
| <i>RSD</i> | Relative standard deviation, relativní směrodatná odchylka | kapitola 3.1.7.1 |
| <i>BEC</i> | Background equivalent concentration, intenzita signálu odpovídající pozadí | kapitola 3.1.7.1 |
| <i>IUPAC</i> | International Union of Pure and Applied Chemistry, Mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii | kapitola 3.1.7.1 |

LITERATURA

- [1] HEINRICHS, B. E., ALLIN, B. D., BOWLER, J. J. a SIEGMUND, G. P. Vehicle speed affects both pre-skid braking kinematics and average tire/roadway friction. Accident; analysis and prevention [online]. 2004, vol. 36, no. 5, pp. 829–40 [accessed. 31. January 2014]. ISSN 0001-4575. Retrieved z: doi:10.1016/j.aap.2003.08.002
- [2] PROCHAZKA, D., BILIK, M., PROCHAZKOVÁ, P., PETRILAK, M., POŘÍZKA, P., NOVOTNÝ, J., NOVOTNÝ, K., BRADÁČ, A., SEMELA M., a KAISER, J. Detection of Visually Unrecognizable Braking Tracks Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, odesláno. 2014.
- [3] GOUDIE, D. W., BOWLER, J. J., BROWN, C. A., HEINRICHS, B. E. a SIEGMUND, G. Tire Friction during Locked Wheel Braking [online] [accessed. 25. February 2014]. Retrieved z: <http://trid.trb.org/view.aspx?id=871201>
- [4] VLK, F. Dynamika motorových vozidel. Brno: Vlk, 2000.
- [5] RÁBEK, V. Optické metody detekce nezřetelných stop na vozovce při znalecké analýze silničních nehod. B.m., 2003. Brno University of Technology.
- [6] GUEISSAZ, L. a MASSONNET, G. Tire traces - discrimination and classification of pyrolysis-GC/MS profiles. Forensic science international [online]. 2013, vol. 230, no. 1-3, pp. 46–57 [accessed. 3. February 2014]. ISSN 1872-6283. Retrieved z: doi:10.1016/j.forsciint.2012.10.013
- [7] JUN-KAI, D. a HAI-SHAN, L. A study of identification of trace rubber residues in marks from rubber-soled shoes and tyres by Py-GC. Forensic Science International [online]. 1989, vol. 43, no. 1, pp. 45–50. ISSN 0379-0738. Retrieved z: doi:[http://dx.doi.org/10.1016/0379-0738\(89\)90121-7](http://dx.doi.org/10.1016/0379-0738(89)90121-7)
- [8] WANG, YW. A tire mark localization method for forensic image analysis. Journal of the Eastern Asia Society for Transportation [online]. 2007, vol. 7, pp. 2881–2890 [accessed. 20. November 2013]. Retrieved z: <http://ci.nii.ac.jp/naid/130000087552/>
- [9] FAUSER, P., TJELL, J. C., MOSBAEK, H. a PILEGAARD, K. Quantification of Tire-Tread Particles Using Extractable Organic Zinc as Tracer. Rubber Chemistry and Technology [online]. 1999, vol. 72, no. 5, pp. 969–977. ISSN 0035-9475. Retrieved z: doi:10.5254/1.3538846
- [10] HILDEMANN, L. M, GREGORY, M., a GLEN, C. Chemical composition of emissions from urban sources of fine organic aerosol. Environmental Science & [online]. 1991, vol. 759, no. 2, pp. 744–759 [accessed. 17. July 2014]. Retrieved z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es00016a021>
- [11] ADACHI, K. a TAINOSHO, Y. Characterization of heavy metal particles embedded in tire dust. Environment international [online]. 2004, vol. 30, no. 8, pp. 1009–17 [accessed. 17. July 2014]. ISSN 0160-4120. Retrieved z: doi:10.1016/j.envint.2004.04.004

-
- [12] COUNCELL, T. B., DUCKENFIELD, K. U., LANDA, E. R. a CALLENDER, E. Tire-wear particles as a source of zinc to the environment. *Environmental science & technology* [online]. 2004, vol. 38, no. 15, pp. 4206–14. ISSN 0013-936X. Retrieved z: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15352462>
- [13] BROWN, G. E. Anti-lock braking system [online]. B.m.: Google Patents. 1991. Retrieved z: <https://www.google.com/patents/EP0364438B1?cl=en>. EP Patent 0,364,438
- [14] CHOI, S B a MILOT, D. Anti-lock braking system [online]. B.m.: Google Patents. 2005. Retrieved z: <https://www.google.com/patents/WO2004078544B1?cl=en>. WO Patent App. PCT/US2004/005,970
- [15] ASANO, K. C. O. T. C. K., ONO, E. T. C. K., SUGAI, M. T. C. K, UMENO, T. C. O. T. C. K. a YAMAGUCHI, H. T. C. K. Anti-lock braking system [online]. B.m.: Google Patents. 1998. Retrieved z: <https://www.google.com/patents/EP0825080A3?cl=en>. EP Patent App. EP19,970,114,089
- [16] HAHN, D. W. a OMENETTO, N. 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* [online]. 2010, vol. 64, no. 12, pp. 335–66. ISSN 1943-3530. Retrieved z: doi:10.1366/000370210793561691
- [17] HAHN, D. W. a OMENETTO, N. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part II: Review of Instrumental and Methodological Approaches to Material Analysis and Applications to Different Fields. *Applied spectroscopy* [online]. 2012, vol. 66, no. 4, pp. 347–419 [accessed. 6. April 2012]. ISSN 1943-3530. Retrieved z: doi:10.1366/11-06574
- [18] RADZIEMSKI, L. J. a CREMERS, D. A. A brief history of laser-induced breakdown spectroscopy: From the concept of atoms to LIBS 2012. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [online]. 2013 [accessed. 30. July 2013]. ISSN 05848547. Retrieved z: doi:10.1016/j.sab.2013.05.013
- [19] CREMERS, D. A. a RADZIEMSKI, L. J. *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. 2nd ed. B.m.: Wiley, 2013. ISBN 978-1119971122.
- [20] RUSSO, R, E., MAO, X, GONZALEZ, J. J., ZORBA, V. a YOO, J. Laser Ablation in Analytical Chemistry. *Analytical chemistry* [online]. 2013. ISSN 1520-6882. Retrieved z: doi:10.1021/ac4005327
- [21] SIMEONSSON, J. B. a WILLIAMSON, L. J. Characterization of laser induced breakdown plasmas used for measurements of arsenic, antimony and selenium hydrides. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [online]. 2011, vol. 66, no. 9-10, pp. 754–760 [accessed. 19. April 2012]. ISSN 05848547. Retrieved z: doi:10.1016/j.sab.2011.08.003
- [22] NYGA, R a NEU, W. Double-pulse technique for optical emission spectroscopy of ablation plasmas of samples in liquids. *Optics letters* [online]. 1993, vol. 18, no. 9, pp. 747–9. ISSN 0146-9592. Retrieved z: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19802260>

- [23] CRISTOFORETTI, G., DE GIACOMO A., DELL'AGLIO, M., LEGNAIOLI, S., TOGNONI, E., PALLESCHI, V. a OMENETTO, N. Local Thermodynamic Equilibrium in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Beyond the McWhirter criterion. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [online]. 2010, vol. 65, no. 1, pp. 86–95 [accessed. 14. February 2014]. ISSN 05848547. Retrieved z: doi:10.1016/j.sab.2009.11.005
- [24] LOPER-MORENO, C., AMPONSAH-MANAGER, K., SMITH, B. W., GORNUSHKIN, I. B., OMENETTO, N., PALANCO, S., LASERNA, J. J. a WINEFORDNER, J. D. Quantitative analysis of low-alloy steel by microchip laser induced breakdown spectroscopy [online]. 2005. Retrieved z: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2005/ja/b419173k/unauth>
- [25] POŘÍZKA, P., PROCHAZKA, D., PILÁT, Z., KRAJCAROVÁ, L., KAISER, J., MALINA, R., NOVOTNÝ, J., ZEMÁNEK, P., JEŽEK, J., ŠERÝ, M., BERNATOVÁ, S., KRZYŽÁNEK, V., DOBRANSKÁ, K., NOVOTNÝ, K., TRTÍLEK, M. a SAMEK., O. Application of laser-induced breakdown spectroscopy to the analysis of algal biomass for industrial biotechnology. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [online]. 2012, vols. 74–75, no. 0, pp. 169–176. ISSN 0584-8547. Retrieved z: doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2012.06.014
- [26] DYAR, M. D., TUCKER, J. M., HUMPHRIES, S., CLEGG, S. M., WIENS, R. C. a LANE, M. D. Strategies for Mars remote Laser-Induced Breakdown Spectroscopy analysis of sulfur in geological samples. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [online]. 2011, vol. 66, no. 1, pp. 39–56 [accessed. 3. December 2012]. ISSN 05848547. Retrieved z: doi:10.1016/j.sab.2010.11.016
- [27] MIROV, S. B., PITT, R. E., DERGACHEV, A., LEE, W., MARTYSHKIN, D. V., MIROV, O. D., RANDOLPH, J. J., DELUCAS, L. J., BROUILLETTE, C. G., BASIEV, T. T., ORLOVSKII, Y. V., ALIMOV, O. K. a VOROB'EV, I. N. A novel laser breakdown spectrometer for environmental monitoring. In: ML LEONELLI, J AND ALTHOUSE, ed. AIR MONITORING AND DETECTION OF CHEMICAL AND BIOLOGICAL AGENTS II [online]. 1000 20TH ST, PO BOX 10, BELLINGHAM, WA 98227-0010 USA: SPIE-INT SOC OPTICAL ENGINEERING, 1999, p. 34–41. PROCEEDINGS OF THE SOCIETY OF PHOTO-OPTICAL INSTRUMENTATION ENGINEERS (SPIE). ISBN 0-8194-3448-5. Retrieved z: doi:10.1117/12.371277
- [28] PICHAHCHY, A. E., CREMERS, D. A. a FERRIS, M. J. Elemental analysis of metals under water using laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [online]. 1997, vol. 52, no. 1, pp. 25–39. ISSN 05848547. Retrieved z: doi:10.1016/S0584-8547(96)01575-3
- [29] DE GIACOMO, A., DELL'AGLIO, M., DE PASCALE, O., LONGO, S. a CAPITELLI, M. From single pulse to double pulse ns-Laser Induced Breakdown Spectroscopy under water: Elemental analysis of aqueous solutions and submerged solid samples. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [online]. 2007, vol. 62, no. 8, pp. 721–738 [accessed. 30. November 2012]. ISSN 05848547. Retrieved z: doi:10.1016/j.sab.2007.06.008
- [30] EFFENBERGER, A. J. a SCOTT, J. R. Effect of atmospheric conditions on LIBS spectra. *Sensors (Basel, Switzerland)* [online]. 2010, vol. 10, no. 5, pp. 4907–25 [accessed. 13. December 2013]. ISSN 1424-8220. Retrieved z: doi:10.3390/s100504907

-
- [31] PALANCO, S. a LASERNA, J. Remote sensing instrument for solid samples based on open-path atomic emission spectrometry. *Review of Scientific Instruments* [online]. 2004, vol. 75, no. 6, p. 2068 [accessed. 1. August 2013]. ISSN 00346748. Retrieved z: doi:10.1063/1.1753675
- [32] PINON, V., MATEO, M. P., NICOLAS, G. a PIÑON, V. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Chemical Mapping of Materials. *APPLIED SPECTROSCOPY REVIEWS* [online]. 2013, vol. 48, no. 5, pp. 357–383. ISSN 0570-4928. Retrieved z: doi:10.1080/05704928.2012.717569
- [33] HRDLIČKA, A., ZAORÁLKOVÁ, L., GALIOVÁ, M., ČTVRTNÍČKOVÁ, T., KANICKÝ, V., OTRUBA, V., NOVOTNÝ, K., KRÁSENSKÝ, P., KAISER, J., MALINA, R. a PÁLENÍKOVÁ, K. Correlation of acoustic and optical emission signals produced at 1064 and 532 nm laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) of glazed wall tiles. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [online]. 2009, vol. 64, no. 1, pp. 74–78 [accessed. 23. April 2012]. ISSN 05848547. Retrieved z: doi:10.1016/j.sab.2008.10.043
- [34] KAWATA, S., MARUYAMA, T., WATANABE, H. a TAKAHASHI, I. Inverse-bremsstrahlung electron acceleration. *Physical review letters* [online]. 1991, vol. 66, no. 16, pp. 22–25 [accessed. 8. July 2014]. Retrieved z: <http://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.66.2072>
- [35] MOENKE-BLANKENBURG. *Laser Microanalysis*. 1989.
- [36] CREMERS, D. A. a RADZIEMSKI, L. J. *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. New York (USA): John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
- [37] MOLL, M., SCHLANGES, M., Th BORNATH a KRAINOV, V. P. Inverse bremsstrahlung heating beyond the first Born approximation for dense plasmas in laser fields. *New Journal of Physics* [online]. 2012, vol. 14, no. 6, p. 065010 [accessed. 18. July 2014]. ISSN 1367-2630. Retrieved z: doi:10.1088/1367-2630/14/6/065010
- [38] COLONNA, G. a CASAVOLA, A. Modelling of LIBS plasma expansion. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic* [online]. 2001, pp. 567–586 [accessed. 27. April 2012]. Retrieved z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0584854701002300>
- [39] BEKEFI, G. *Principles of laser plasmas*. 1976.
- [40] CAPITELLI, M., CAPITELLI, F. a ELETSKII, A. Non-equilibrium and equilibrium problems in laser-induced plasmas. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [online]. 2000, vol. 55, no. 6, pp. 559–574. ISSN 05848547. Retrieved z: doi:10.1016/S0584-8547(00)00168-3
- [41] EL SHERBINI, A.M., HEGAZY, H. a EL SHERBINI, Th.M. Measurement of electron density utilizing the H α -line from laser produced plasma in air. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [online]. 2006, vol. 61, no. 5, pp. 532–539 [accessed. 12. July 2014]. ISSN 05848547. Retrieved z: doi:10.1016/j.sab.2006.03.014

- [42] GRIEM, H R. Spectral line broadening by plasmas [online]. B.m.: New York ; London : Academic Press, 1974. Pure and Applied Physics Series. ISBN 9780123028501. Retrieved z: <http://books.google.cz/books?id=Nhp5AAAAIAAJ>
- [43] National Institute of Standards and Technology [online]. Retrieved z: <http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm>
- [44] HARRISON, G. R. Wavelength Tables. B.m.: John Wiley & Sons, Ltd, 1956.
- [45] ROCK, S., MARCANO, A., MARKUSHIN, Y., SABANAYAGAM, C. a MELIKECHI, N. Elemental analysis of laser induced breakdown spectroscopy aided by an empirical spectral database [online]. 2008, vol. 47, no. 31, pp. 99–104. Retrieved z: [http://physics.fme.vutbr.cz/LIBS/ref/lib/LIBS/Elemental analysis of laser induced breakdown spectroscopy.pdf](http://physics.fme.vutbr.cz/LIBS/ref/lib/LIBS/Elemental%20analysis%20of%20laser%20induced%20breakdown%20spectroscopy.pdf)
- [46] MATEO, M. P., NICOLÁS, G., PIÑÓN, V., ALVAREZ, J.C., RAMIL, A. a YÁÑEZ, A. Versatile software for semiautomatic analysis and processing of laser-induced plasma spectra. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [online]. 2005, vol. 60, no. 7-8, pp. 1202–1210 [accessed. 14. August 2013]. ISSN 05848547. Retrieved z: [doi:10.1016/j.sab.2005.05.010](https://doi.org/10.1016/j.sab.2005.05.010)
- [47] LABUTIN, T. A., ZAYTSEV, S. M. a POPOV, A. M. Automatic Identification of Emission Lines in Laser-Induced Plasma by Correlation of Model and Experimental Spectra. *Analytical chemistry* [online]. 2013 [accessed. 1. August 2013]. Retrieved z: <http://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/ac303270q>
- [48] AMATO, G., CRISTOFORETTI, G., LEGNAIOLI, S., LORENZETTI, G., PALLESCHI, V., SORRENTINO, F. a TOGNONI, E. Progress towards an unassisted element identification from Laser Induced Breakdown Spectra with automatic ranking techniques inspired by text retrieval. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [online]. 2010, vol. 65, no. 8, pp. 664–670 [accessed. 14. August 2013]. ISSN 05848547. Retrieved z: [doi:10.1016/j.sab.2010.04.019](https://doi.org/10.1016/j.sab.2010.04.019)
- [49] FENG, J., WANG, Z., LI, Z. a NI, W. Study to reduce laser-induced breakdown spectroscopy measurement uncertainty using plasma characteristic parameters. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [online]. 2010, vol. 65, no. 7, pp. 549–556 [accessed. 28. August 2013]. ISSN 05848547. Retrieved z: [doi:10.1016/j.sab.2010.05.004](https://doi.org/10.1016/j.sab.2010.05.004)
- [50] HOU, Z., WANG, Z., LUI, S., YUAN, T., LI, L., LI, Z. a NI, W. Improving data stability and prediction accuracy in laser-induced breakdown spectroscopy by utilizing a combined atomic and ionic line algorithm. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* [online]. 2013, vol. 28, no. 1, p. 107 [accessed. 8. August 2013]. ISSN 0267-9477. Retrieved z: [doi:10.1039/c2ja30104k](https://doi.org/10.1039/c2ja30104k)
- [51] WANG, Z., LI, L., WEST, L., LI, Z. a NI, W. A spectrum standardization approach for laser-induced breakdown spectroscopy measurements. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic*

-
- Spectroscopy [online]. 2012, vol. 68, pp. 58–64 [accessed. 28. August 2013]. ISSN 05848547. Retrieved z: doi:10.1016/j.sab.2012.01.005
- [52] LI, L., WANG, Z., YUAN, T., HOU, Z., LI, Z. a NI, W. A simplified spectrum standardization method for laser-induced breakdown spectroscopy measurements. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* [online]. 2011, vol. 26, no. 11, p. 2274 [accessed. 28. August 2013]. ISSN 0267-9477. Retrieved z: doi:10.1039/c1ja10194c
- [53] CIUCCI, A., CORSI, M., PALLESCHI, V., RASTELLI, S., SALVETTI, A. a TOGNONI, E. New Procedure for Quantitative Elemental Analysis by Laser-Induced Plasma Spectroscopy. *Applied Spectroscopy* [online]. 1999, vol. 53, no. 8, pp. 960–964. ISSN 00037028. Retrieved z: doi:10.1366/0003702991947612
- [54] TOGNONI, E., CRISTOFORETTI, G., LEGNAIOLI, S. a PALLESCHI, V. Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: State of the art. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [online]. 2010, vol. 65, no. 1, pp. 1–14 [accessed. 7. February 2014]. ISSN 05848547. Retrieved z: doi:10.1016/j.sab.2009.11.006
- [55] GAUDIUSO, R., DELL'AGLIO, M., DE PASCALE, O., LOPERFIDO, S., MANGONE, A. a DE GIACOMO, A. Laser-induced breakdown spectroscopy of archaeological findings with calibration-free inverse method: Comparison with classical laser-induced breakdown spectroscopy and conventional techniques. *Analytica Chimica Acta* [online]. 2014, vol. 813, pp. 15–24 [accessed. 14. February 2014]. ISSN 00032670. Retrieved z: doi:10.1016/j.aca.2014.01.020
- [56] LONG, GL. Limit of detection. A closer look at the IUPAC definition. *Analytical Chemistry* [online]. 1983, vol. 55, no. 7, p. 712A–724A [accessed. 29. July 2012]. Retrieved z: doi:10.1021/ac00258a001
- [57] VOIGTMAN, E. Limits of detection and decision. Part 4. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [online]. 2008, vol. 63, no. 2, pp. 154–165 [accessed. 9. April 2014]. ISSN 05848547. Retrieved z: doi:10.1016/j.sab.2007.11.014
- [58] GAUTIER, C., FICHET, P., MENUT, D., LACOUR, J-L., L'HERMITE, D. a DUBESSY, J. Quantification of the intensity enhancements for the double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy in the orthogonal beam geometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [online]. 2005, vol. 60, no. 2, pp. 265–276 [accessed. 10. July 2014]. ISSN 05848547. Retrieved z: doi:10.1016/j.sab.2005.01.006
- [59] DE GIACOMO, A., GAUDIUSO, R., KORAL, C., DELL'AGLIO, M. a DE PASCALE, O. Nanoparticle Enhanced Laser Induced Breakdown Spectroscopy: Effect of nanoparticle deposited on sample surface on laser ablation and plasma emission. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [online]. 2014. Retrieved z: http://ac.els-cdn.com/S0584854714000871/1-s2.0-S0584854714000871-main.pdf?_tid=3be20190-fc5a-11e3-8036-00000aab0f27&acdnat=1403695203_53cfa2e338e947709eb517dcb926749a

- [60] DE GIACOMO, A., GAUDIUSO, R., KORAL, C., DELL'AGLIO, M. a DE PASCALE, O. Nanoparticle-Enhanced Laser-Induced Breakdown Spectroscopy of Metallic Samples. *Analytical chemistry* [online]. 2013, vol. 85, no. 21, pp. 10180–7 [accessed. 18. December 2013]. ISSN 1520-6882. Retrieved z: doi:10.1021/ac4016165
- [61] GOUEGUEL, C., LAVILLE, S., VIDAL, F., SABSABI, M. a CHAKER, M. Investigation of resonance-enhanced laser-induced breakdown spectroscopy for analysis of aluminium alloys. *Journal of Analytical ...* [online]. 2010, pp. 635–644 [accessed. 10. June 2014]. Retrieved z: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2010/ja/b927013b>
- [62] KEXUE, L. I., ZHOU, W., SHEN, Q., SHAO, J. and QIAN, H. Signal enhancement of lead and arsenic in soil using laser ablation combined with fast electric discharge. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [online]. 2010, pp. 420–424. Retrieved z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0584854710001175>
- [63] LIU, L., LI, S., HE, X. N., HUANG, X., ZHANG, C. F., FAN, L. S., WANG, M. X., ZHOU, Y. S., CHEN, K., JIANG, L., SILVAIN, J. F. a LU, Y. F. Flame-enhanced laser-induced breakdown spectroscopy. *Optics express* [online]. 2014. Retrieved z: <http://www.opticsinfobase.org/oe/abstract.cfm?uri=oe-22-7-7686>
- [64] BABUSHOK, V.I., DE LUCIA, F.C., GOTTFRIED, J.L., MUNSON, C.a. a MIZIOLEK, A.W. Double pulse laser ablation and plasma: Laser induced breakdown spectroscopy signal enhancement. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [online]. 2006, vol. 61, no. 9, pp. 999–1014 [accessed. 24. March 2012]. ISSN 05848547. Retrieved z: doi:10.1016/j.sab.2006.09.003
- [65] COONS, R. W., HARILAL, S. S., HASSAN, S. M. a HASSANEIN, A. The importance of longer wavelength reheating in dual-pulse laser-induced breakdown spectroscopy. *Applied Physics B* [online]. 2012, vol. 107, no. 3, pp. 873–880 [accessed. 10. October 2012]. ISSN 0946-2171. Retrieved z: doi:10.1007/s00340-012-4997-6
- [66] NOVOTNÝ, Jan. Dálkově řízená laserová spektroskopie (LIBS). B.m., 2012. Vysoké Učení Technické v Brně.
- [67] TELLE, H H, MORRIS, G W a SAMEK, O. Sensitive and selective spectrochemical analysis of metallic samples : the combination of laser-induced breakdown spectroscopy and laser-induced fluorescence. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2001, vol. 56, no. October 2000, pp. 947–960.
- [68] LIDE, D. R. *CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data* [online]. B.m.: CRC Press, 2004. ISBN 9781420090840. Retrieved z: doi:10.1021/ja906434c
- [69] DAILY, JW. Laser induced fluorescence spectroscopy in flames. *Progress in energy and combustion science* [online]. 1997, vol. 23, no. 97, pp. 133–199 [accessed. 10. May 2012]. Retrieved z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360128597000087>

-
- [70] WHITEHOUSE, A. I., YOUNG, J., BOTHEROYD, I. M., LAWSON, S., EVNAS, C. P. a WRIGHT, J. Remote material analysis of nuclear power station steam generator tubes by laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [online]. 2001. Retrieved z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0584854701002324>
- [71] FORTES, F. J. a LASERNA, J. J. The development of fieldable laser-induced breakdown spectrometer: No limits on the horizon. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [online]. 2010, vol. 65, no. 12, pp. 975–990 [accessed. 15. March 2012]. ISSN 05848547. Retrieved z: doi:10.1016/j.sab.2010.11.009
- [72] MOROS, J., LORENZO, J. A., LUCENA, P., TOBARIA, L. M. a LASERNA, J. J. Simultaneous Raman Spectroscopy–Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Instant Standoff Analysis of Explosives Using a Mobile Integrated Sensor Platform. *Analytical Chemistry* [online]. 2010. Retrieved z: <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ac902470v>
- [73] SHARMA, S. K., MISRA, A. K., LUCEY, P. G. a LENTZ, R. C. F. A combined remote Raman and LIBS instrument for characterizing minerals with 532 nm laser excitation. *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy* [online]. 2009, vol. 73, no. 3, pp. 468–76 [accessed. 29. July 2012]. ISSN 1873-3557. Retrieved z: doi:10.1016/j.saa.2008.08.005
- [74] VÍTKOVÁ, Gabriela, NOVOTNÝ, Karel, PROKEŠ, Lubomír, HRDLIČKA, Aleš, KAISER, Jozef, NOVOTNÝ, Jan, MALINA, Radomír a PROCHAŽKA, David. Fast identification of biominerals by means of stand-off laser-induced breakdown spectroscopy using linear discriminant analysis and artificial neural networks. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [online]. 2012, vol. 73, pp. 1–6 [accessed. 30. December 2013]. Retrieved z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0584854712001279>
- [75] NOVOTNÝ, J., MALINA, R., KAISER, J., LIŠKA, M., GALIOVA, M. a NOVOTNÝ, K. Implementation of an autofocus algorithm based on searching the best in-focus image into a table-top laser-induced breakdown spectroscopy setup. *Optical Engineering* [online]. 2009, vol. 48, no. 10, p. 103604 [accessed. 21. November 2012]. ISSN 0091-3286. Retrieved z: doi:10.1117/1.3250206
- [76] KAISER, J, NOVOTNY, K , HRDLICKA, A., MALINA, R., NOVOTNY, J., PROCHAŽKA, D., PETRILAK, M., KRAJCAROVA, L., VITKOVA, G. a KUCEROVA, P. Utilization of selected laser-ablation based diagnostic methods for study of elemental distribution in various solid samples. In: MULLEROVA, J AND SENDERAKOVA, D AND JURECKA, S, ed. 17TH SLOVAK-CZECH-POLISH OPTICAL CONFERENCE ON WAVE AND QUANTUM ASPECTS OF CONTEMPORARY OPTICS [online]. 2010. Proceedings of SPIE. ISBN 978-0-81948-236-5. Retrieved z: doi:10.1117/12.881148
- [77] BRADA, M. Polohovací jednotka pro laserovou spektroskopii. B.m., 2012. Vysoké učení technické v Brně.
- [78] PETRILAK, M. ŘÍDICÍ SYSTÉM PRO DÁLKOVOU LASEROVOU SPEKTROSKOPII. B.m., 2013. b.n.

- [79] MROCKOWSKI, T S. Tire tread rubber composition [online]. B.m.: Google Patents. 1992. Retrieved z: <https://www.google.com/patents/US5162409>. US Patent 5,162,409
- [80] YOUNG, D. G. Composition for tire treads (E-235) [online]. 5 063 268. 1991. [accessed. 27. May 2012]. Retrieved z: [http://www.google.com/patents?hl=en&lr=&vid=USPAT5063268&id=abwfAAAAEBAJ&oi=fnd&dq=Composition+for+tire+treads+\(E-235\)&printsec=abstract](http://www.google.com/patents?hl=en&lr=&vid=USPAT5063268&id=abwfAAAAEBAJ&oi=fnd&dq=Composition+for+tire+treads+(E-235)&printsec=abstract)
- [81] FUKUZAKI, N., YANAKA, T. a URUSHIYAMA, Y. Effects of studded tires on roadside airborne dust pollution in Niigata, Japan. *Atmospheric Environment* (1967) [online]. 1986, vol. 20, no. 2, pp. 377–386 [accessed. 18. July 2014]. ISSN 00046981. Retrieved z: doi:10.1016/0004-6981(86)90041-7
- [82] PIERSON, W R a BRACHACZEK, W. W. Airborne Particulate Debris from Rubber Tires. *Rubber Chemistry and Technology* [online]. 1974, vol. 47, no. 5, pp. 1275–1299. ISSN 0035-9475. Retrieved z: doi:10.5254/1.3540499
- [83] ONDOV, J. M. a WEXLER, A. S. Where Do Particulate Toxins Reside? An Improved Paradigm for the Structure and Dynamics of the Urban Mid-Atlantic Aerosol. *Environmental Science & Technology* [online]. 1998, vol. 32, no. 17, pp. 2547–2555. ISSN 0013-936X. Retrieved z: doi:10.1021/es971067y
- [84] LEGRET, M. a PAGOTTO, C. Evaluation of pollutant loadings in the runoff waters from a major rural highway. *Science of The Total Environment* [online]. 1999, vol. 235, no. 1-3, pp. 143–150 [accessed. 18. July 2014]. ISSN 00489697. Retrieved z: doi:10.1016/S0048-9697(99)00207-7
- [85] HANDRECK, K. A. Zinc toxicity from tire rubber in soilless potting media. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* [online]. 1996, vol. 27, no. 13-14, pp. 2615–2623 [accessed. 18. July 2014]. ISSN 0010-3624. Retrieved z: doi:10.1080/00103629609369726
- [86] POUZAR, M., KRATOCHVÍL, T., CAPEK, L., SMOLÁKOVÁ, L., CERNOHORSKÝ, T., KREJCOVÁ, A. a HROMÁDKO, L. Quantitative LIBS analysis of vanadium in samples of hexagonal mesoporous silica catalysts. *Talanta* [online]. 2011, vol. 83, no. 5, pp. 1659–64 [accessed. 8. January 2014]. ISSN 1873-3573. Retrieved z: doi:10.1016/j.talanta.2010.11.047
- [87] ROSENBERG, M. B. a DOCKERY, C. R. Determining the lifetime of detectable amounts of gunshot residue on the hands of a shooter using laser-induced breakdown spectroscopy. *Applied spectroscopy* [online]. 2008, vol. 62, no. 11, pp. 1238–41. ISSN 0003-7028. Retrieved z: doi:10.1366/000370208786401473
- [88] HILBK-KORTENBRUCK, F., NOLL, R. a WINTJENS, P. Analysis of heavy metals in soils using laser-induced breakdown spectrometry combined with laser-induced fluorescence. *B: Atomic Spectroscopy*. 2001, no. October 2000, pp. 933–945.

-
- [89] RAI, V. N, YUEH, F-Y. a SINGH, J. P. Study of laser-induced breakdown emission from liquid under double-pulse excitation. *Applied optics* [online]. 2003, vol. 42, no. 12, pp. 2094–101. ISSN 0003-6935. Retrieved z: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12716150>
- [90] GALIOVÁ, M., KAISER, J., NOVOTNÝ, K., IVANOV, M., NÝVLTOVÁ FISÁKOVÁ, M., MANCINI, L., TROMBA, G., VACULOVIC, T., LISKA, M. a KANICKÝ, V. Investigation of the osteitis deformans phases in snake vertebrae by double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy. *Analytical and bioanalytical chemistry* [online]. 2010, vol. 398, no. 2, pp. 1095–107 [accessed. 30. December 2013]. ISSN 1618-2650. Retrieved z: [doi:10.1007/s00216-010-3976-1](https://doi.org/10.1007/s00216-010-3976-1)
- [91] MILDNER, J., SARPE. C., GÖTTE, N., WOLLENHAUPT, M. a BAUMERT, T. Emmision signal enhancement of laser ablation of metals (aluminum and titanium) by time delayed femtosecond double pulses from femtoseconds to nanoseconds. *Applied Surface Science* [online]. 2014. Retrieved z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433213017789>
- [92] BUSH, L. LIBS in Forensics. *Spectroscopy* [online]. 2011, vol. 26, no. 4, pp. 34–35. ISSN 08876703. Retrieved z: <http://search.ebscohost.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/login.aspx?direct=true&db=a9h&AN=60145171&lang=cs&site=ehost-live>

SEZNAM VLASTNÍCH PRACÍ

PROHAZKA, D., BILIK, M., PROHAZKOVÁ, P., PETRILAK, M., POŘÍZKA, P., NOVOTNÝ, J., NOVOTNÝ, K., BRADÁČ, A., SEMELA M., a KAISER, J. Detection of Visually Unrecognizable Braking Tracks Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, odesláno. 2014.

POŘÍZKA, P., PROHAZKA, D., PILÁT, Z., KRAJCAROVÁ, L., KAISER, J., MALINA, R., NOVOTNÝ, J., ZEMÁNEK, P., JEŽEK, J., ŠERÝ, M., BERNATOVÁ, S., KRZYŽÁNEK, V., DOBRANSKÁ, K., NOVOTNÝ, K., TRTÍLEK, M. a SAMEK, O. Application of laser-induced breakdown spectroscopy to the analysis of algal biomass for industrial biotechnology. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [online]. 2012, vols. 74–75, no. 0, pp. 169–176. ISSN 0584-8547. Retrieved z: doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2012.06.014>

VÍTKOVÁ, G., NOVOTNÝ, K., PROKEŠ, L., HRDLIČKA, A., KAISER, J., NOVOTNÝ, J., MALINA, R. a PROHAZKA, D. Fast identification of biominerals by means of stand-off laser-induced breakdown spectroscopy using linear discriminant analysis and artificial neural networks. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [online]. 2012, vol. 73, pp. 1–6 [accessed. 30. December 2013]. Retrieved z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0584854712001279>

GALIOVÁ, M., KAISER, J., NOVOTNÝ, K., HARTL, M., KIZEK, R. a BABULA, P. Utilization of laser-assisted analytical methods for monitoring of lead and nutrition elements distribution in fresh and dried *Capsicum annum* l. leaves. *Microscopy research and technique* [online]. 2010, vol. 852, no. December 2010, pp. 845–852. Retrieved z: doi:10.1002/jemt.20967