



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

MAPOVANIE NEHOMOGENNÝCH VZORIEK KOMBINÁCIOU LIBS A KOMPLEMENTÁRNYCH METÓD

MAPPING OF NON-HOMOGENEOUS SAMPLES IN COMBINATION OF LIBS AND COMPLEMENTARY
METHODS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

VALÉRIE ZIMMERMANNOVÁ

VEDOUĆÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. JAKUB BUDAY

BRNO 2023

Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav fyzikálního inženýrství
Studentka: **Valérie Zimmermannová**
Studijní program: Fyzikální inženýrství a nanotechnologie
Studijní obor: bez specializace
Vedoucí práce: **Ing. Jakub Buday**
Akademický rok: 2022/23

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

Mapovanie nehomogénnych vzoriek kombináciou LIBS a komplementárnych metód

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Mapovanie pri LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) experimente umožňuje zobrazit' plošné rozloženie špecifických elementoch vo vzorke na základe analýzy emisného spektra. Tento spôsob je vhodný hlavne pri nehomogénnych vzorkách, ako napríklad biologické vzorky, pri ktorých chceme vedieť plošné zastúpenie špecifických kovov, čo môže následne poslúžiť k analýze.

K samotnému LIBS je možné pridávať aj dodatočné metódy, ktoré môžu poslúžiť k zlepšeniu analytických schopností merania. V prípade tejto problematiky to môže byť napríklad priame zobrazovanie plazmy alebo zvukový signál, ktorý vzniká samotnou abláciou vzorky. Tieto dodatočné signály by mohli následne poslúžiť napríklad k zlepšeniu limitu detekcie, čo by v prípade biologických vzoriek prinieslo zlepšenie analýzy.

Ciele bakalářské práce:

Cieľom tejto práce je literárna rešerš v oblasti LIBS, zobrazovanie plazmy a ich možná kombinácia v prípade mapovania vzorky. Študent / študentka by mala na základe získaných informácií z dostupnej literatúry navrhnúť, previesť a analyzovať základný experiment v tejto oblasti.

Seznam doporučené literatury:

MIZIOLEK, A. W., PALLECHI, V. a SCHECHTER, I. Laser Induced Breakdown Spectroscopy. 1. vydání. Cambridge: Cambridge University Press, 2006. ISBN 978-051-1541-261.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2022/23

V Brně, dne

L. S.

prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jiří Hlinka, Ph.D.
děkan fakulty

Abstrakt

Tato práce se zabývá mapováním zejména heterogenních, ale i homogenních vzorků metodou Spektroskopie laserem buzeného plazmatu (LIBS) a pomocí jiných komplementárních metod. Cílem je prověřit souvislosti mezi daty získanými těmito metodami a jejich možné společné použití. Použity byly vzorky homogenního hliníku, dále vzorek betonu a myší kosti. Všechny vzorky byly zmapovány metodou LIBS i zobrazováním laserem indukovaného plazmatu. Pro homogenní vzorek byla použita data získaná komplementární metodou pro zlepšení relativní odchylky spektrálních dat. U heterogenních vzorků byly zkoumány souvislosti mezi získanými daty.

Summary

This thesis focuses on mapping of mostly heterogeneous samples using a Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) and other complementary methods. The aim is to examine the relations between the obtained data and their common potential application. The samples used were homogeneous aluminum, a concrete sample and a mouse bone. All samples were mapped using the LIBS method and laser-induced plasma imaging. For the homogeneous sample, complementary data were employed to improve the relative deviation of spectral data. In case of the heterogeneous samples, relationships between the obtained data were investigated.

Klíčová slova

LIBS, plazma, mapování, zobrazování plazmatu, elementární mapy

Keywords

LIBS, plasma, mapping, plasma imaging, elemental maps

ZIMMERMANNOVÁ, V. *Mapovanie nehomogénnych vzoriek kombináciou LIBS a komplementárnych metód*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2023. 50 s. Vedoucí Ing. Jakub Buday.

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně s použitím odborné literatury, vědeckých článků a dalších zdrojů, všech citovaných na konci této bakalářské práce.

Valérie Zimmermannová

Ráda bych poděkovala svému vedoucímu práce Ing. Jakobovi Budayovi za jeho odborné vedení, konzultace, trpělivost a cenné rady. Dále bych chtěla poděkovat své rodině a přátelům za velkou podporu, kterou mi bezmezně poskytovali během psaní této bakalářské práce.

Valérie Zimmermannová

Obsah

Úvod	2
1 Spektroskopie laserem buzeného plazmatu	3
1.1 Historie	3
1.2 Fáze vývoje plazmatu	5
1.2.1 Iniclace plazmatu	7
1.2.2 Ablace	7
1.2.3 Chladnutí a tvorba kráteru	8
1.2.4 Dvojitý pulz	9
1.3 Charakteristiky plazmatu	11
1.3.1 Oblasti plazmatu	11
1.3.2 Spektrální čáry	11
1.3.3 Matriční efekt a okolní prostředí	14
1.3.4 Optická hustota	15
1.3.5 Teplota a elektronová hustota	15
1.4 Experimentální sestavy	16
1.5 Analýza výsledných dat	17
1.5.1 Kvalitativní a kvantitativní analýza	17
1.5.2 Normalizace a úprava dat	17
1.6 Využití	18
2 Morfologie plazmatu	19
2.1 Parametry laseru v souvislosti s morfologií	19
2.2 Okolní prostředí a aparatura	21
2.3 Zobrazování plazmatu	22
2.3.1 Fotografování	22
2.3.2 Jiné experimentální metody zobrazování	23
3 Mapování	24
4 Experimentální část	27
4.1 Experimentální sestava	27
4.2 Použité vzorky a zpracování dat	28
4.3 Výsledky a diskuze	29
4.3.1 Hliník	29
4.3.2 Beton	32
4.3.3 Myší kost	37
Závěr	43
Literatura	44

Úvod

Spektroskopie laserem buzeného plazmatu (LIBS) je mikro-destruktivní analytická metoda, využívající atomová emisní spektra. Hlavními výhodami této metody jsou vysoká rychlost a proveditelnost za téměř každých experimentálních podmínek, na široké škále vzorků. Vzorky analyzované pomocí metody LIBS vyžadují většinou téměř nulovou úpravu.

LIBS existuje od 60. let 20. století a v poslední době se těší velmi velkému rozkvětu. Neustále se vyvíjejí vylepšení experimentálních aparatur, další aplikace této metody a zdokonalují se úpravy a způsoby normalizace získaných dat pro dosažení co nejpřesnějších výsledků. Metoda se využívá například pro chemickou analýzu vzorků, k zjištění koncentrací přítomných prvků a k celkovému i elementárnímu mapování. I přes svůj rychle pokračující vývoj je LIBS stále metodou, která vyžaduje další zdokonalování, jelikož některé její hlavní problémy, jako je například matriční efekt, nebyly dosud zcela eliminovány ani pochopeny.

Komplementární metodou k metodě LIBS je například přímé fotografování vzniklého laserem indukovaného plazmatu a následná analýza takto získaných morfologických dat. Samotná plazma může nést mnoho informací nejen o složení vzorku, ale i o jeho celkových charakteristikách a parametrech. Poslední dobou se čím dál více publikací zaměřuje na způsoby použití těchto dat právě pro normalizaci dat spektrálních, za účelem získání co nejvíce přesných experimentálních výsledků.

Cílem této práce je provést rešerši literatury v oblasti LIBS a mapování pomocí této metody a jiných komplementárních metod. Dále také provedení a analyzování základního experimentu v oblasti mapování. Pro účel ověření fluktuací samotné metody LIBS bude základní experiment proveden na jednom homogenním vzorku. Zmapovány budou poté dva heterogenní vzorky. Dalším cílem je nalezení souvislostí mezi spektrálními a morfologickými daty získanými z experimentu a jejich možná vzájemná použití například pro normalizaci spekter a analýzu parametrů materiálu vzorku.

Tato bakalářská práce je rozdělena na čtyři části. První část je zaměřena zejména na rešerši literatury a vědeckých článků v oblasti metody LIBS. Je zde uvedena historie metody LIBS, její základní charakteristiky i metody analýzy dat. Druhá část se zabývá morfologickými daty laserem indukovaného plazmatu, příslušnými parametry a metodami, kterými mohou být tato data získávána. V třetí části je uveden úvod do problematiky mapování a čtvrtá část je zaměřena na konkrétní experiment, získané výsledky a jejich diskuzi. V závěru je shrnuta interpretace výsledků experimentu a jsou zde diskutovány potenciální směry dalšího výzkumu.

1. Spektroskopie laserem buzeného plazmatu

Spektroskopie laserem buzeného plazmatu je spektroskopická metoda založena na principu atomové emisní spektrometrie (AES). Nejprve je vypálen fokusovaný laserový pulz o vysoké svítivosti na vzorek. Takový pulz část vzorku velmi rapidně zahřeje, roztaví a odpaří. Elektronky ve vzorku se díky multifotonové absorpci dostávají do volného stavu a emitují souvislé záření, zároveň se pohybují a ztrácejí energii. Tím se dostávají zpět na nižší hladiny energie a jejich záření se stává diskretním. V závislosti na konkrétních hladinách přechodů emitují elektrony světlo, které následně může být analyzováno. Nejprve tedy vidíme emisní spektrum kontinua, při dalším ochlazování poté emise jednotlivých prvků. Ve finální části se na vzorku vytvoří kráter. Níže na obrázku 1.4 jsou popsány hlavní události chronologicky. Jeden celý proces může trvat od 10 μs až do 100 μs , v závislosti na parametrech vzorku a podmínkách experimentu.

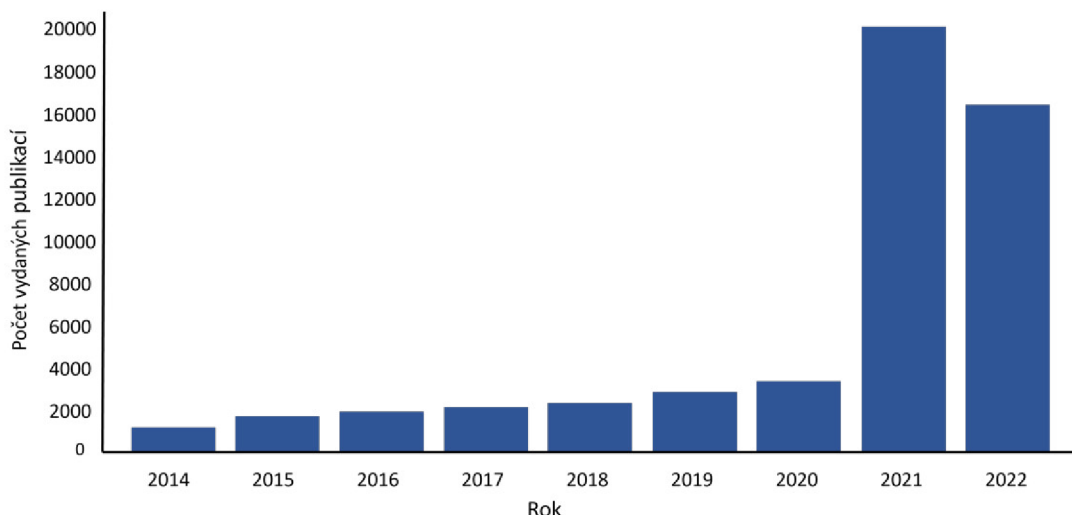
1.1. Historie

První laserem indukované plazma bylo pozorováno krátce po vynalezení rubínového laseru v 60. letech 20. století. Tehdejší lasery měly ale nízký výkon, dalo se tedy pozorovat plazma pouze velmi malé velikosti. Vůbec první publikovaný článek zmiňující laserem indukované plazma na povrchu vydali F. Brech a L. Cross v roce 1962 [1]. Vývoj pokračoval vynalezením Q-spínání, které umožňovalo zvýšit výkon laseru pro krátké pulzy. Mezi lety 1964–1967 byly představeny první přístroje využívající laserovou ablací v Německu, Japonsku i USA. Během 70. a 80. let přibývaly nápady na využití LIBS při misích do vesmíru, kde by možné dálkové analýzy umožňovaly provádění experimentů i bez nutnosti přistání na povrchu. Dále se začaly více zkoumat aerosoly, kapaliny nebo také projevy prachových částic v dráze laserového pulzu a začal se hojněji používat dvojitý pulz.



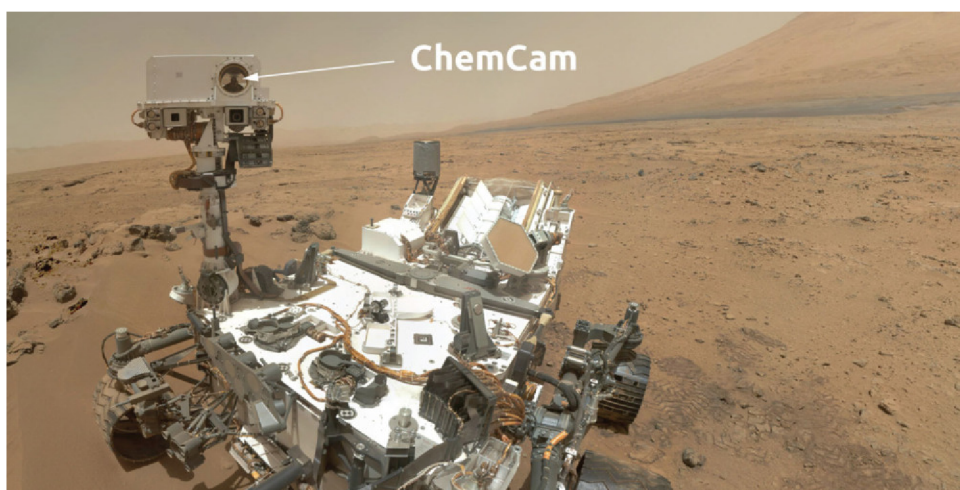
Obrázek 1.1: Přenosný aparát LIBS z roku 1988. Převzato z [2]

Velké využívání komerčních přístrojů přišlo ale až v 90. letech. Přístroje se postupně zdokonalovaly, sestavy se zmenšovaly a byly více odolné. Aplikace metody LIBS se v těchto letech razantně zvýšily. Pro obcházení problémů s kalibrací byla vytvořena metoda Calibration free LIBS (CF-LIBS) [3]. Postupně se tedy rozšiřovalo pole působnosti a využití pro všechny typy materiálů [4]. Byla vynalezena ruční sonda připojená k batohu, kterou armáda používala pro rozpoznání výbušnin [5]. Příklad přenosného aparátu, pravděpodobně z roku 1988 je na obrázku 1.1. Byl představen také CCD (z anglického Charge-Coupled Device) detektor a započaly snahy o plnou automatizaci přístrojů. Celkově obor rostl a s ním i počet vydaných publikací a citací.



Obrázek 1.2: Počet publikací v oboru LIBS v letech 2014-2022. Převzato z [6]

Další velký rozkvět přišel na začátku 21. století s rychlým vývojem komunikačních technologií. Současné lasery mají daleko větší výkon a technologie detektorů, spektrometrů i snímačů se výrazně zlepšila. Metoda LIBS se stále více využívá ke studiu toxických a biologických látek, jako například lidské zuby, kosti, bakterie a jiné [7], [8]. Zájem o LIBS a celkový počet publikací roste i nadále (viz. obr.1.2). V roce 2000 byl demonstrován Mars rover společnosti NASA, ve kterém je LIBS součástí instrumentu zvaném ChemCam [9], používanému k identifikaci hornin a geologických procesů planety (viz obr. 1.3). Celková historie LIBS je podrobněji popsána v několika článcích a literatuře [2], [10], [11].

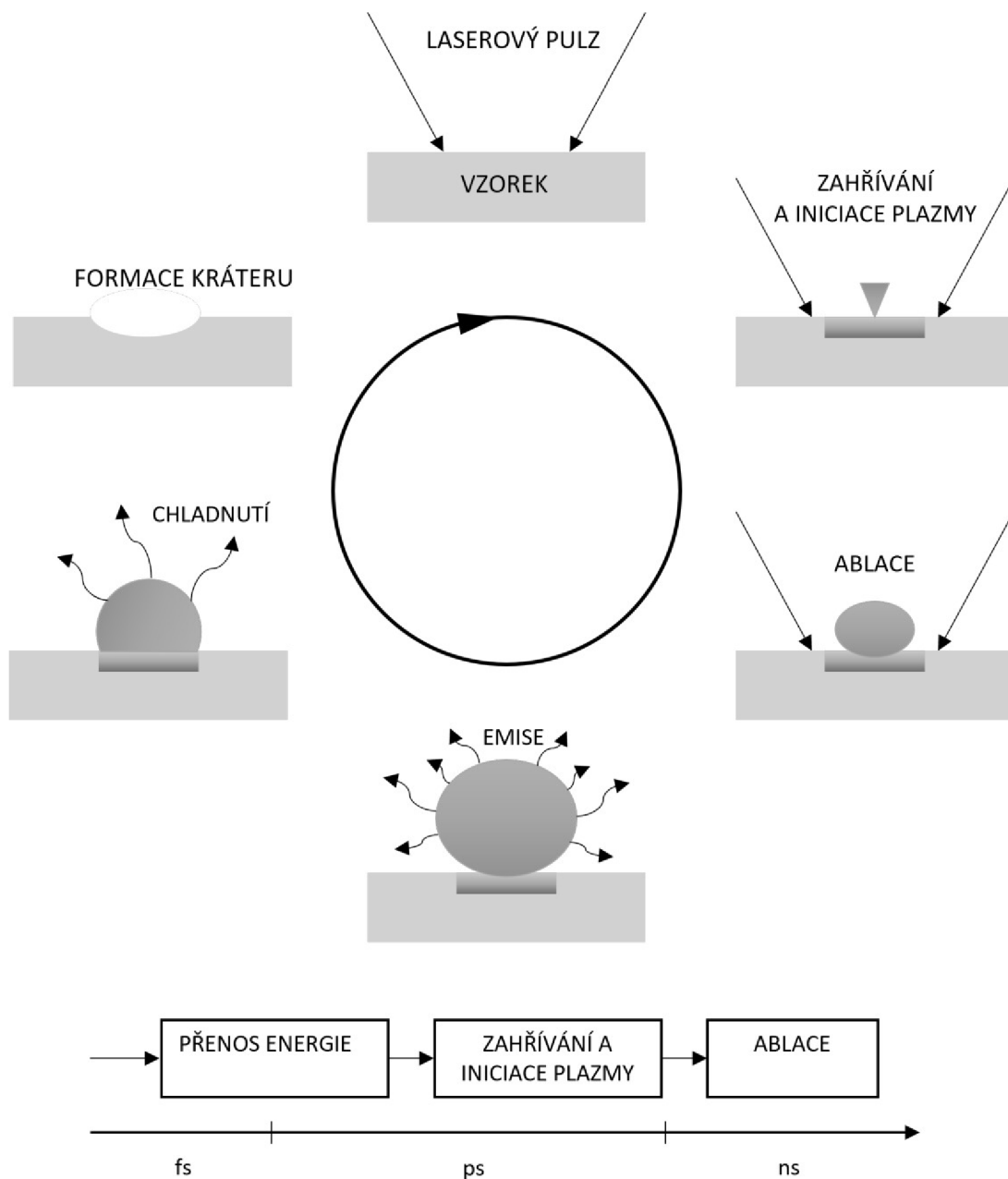


Obrázek 1.3: Ilustrace Mars roveru. Převzato z [12]

1.2. Fáze vývoje plazmatu

Plazma je označováno jako čtvrté a nejrozšířenější skupenství hmoty. Skládá se z atomů, iontů a volných elektronů a vykazuje kolektivní chování. Je také kvazineutrální a dyna-

micky se vyvíjí v čase. Metoda LIBS používá k iniciaci plazmatu laserový pulz. Obecně intenzita laserového záření potřebná pro vnik plazmatu nabývá hodnot v jednotkách GW/cm^2 [2]. Plazma indukované pomocí laseru můžeme rozdělit na tři po sobě jdoucí fáze, a to multifotonová absorpce, nerezonanční kontinuální absorpce laserového záření a elektronové srážky, vedoucí k další ionizaci. Pro účely LIBS by plazma mělo být ideálně opticky tenké, mít stejné složení jako zkoumaný vzorek a být ve stavu termodynamické rovnováhy.



Obrázek 1.4: Fáze vývoje plazmatu a časová osa. Převzato z [2] a [13].

1.2.1. Iniclace plazmatu

Po dopadu laserového pulzu na vzorek je část jeho energie absorbována, a tím se změní mikro i makro struktura zasaženého materiálu. Poté, co vzorek absorbuje energii, začnou vznikat volné elektrony, které se dále mohou srážet a vytvářet další ionizaci, která opět zvyšuje počet volných elektronů. Tímto principem vzniká multifotonová ionizace. Ta je potřebná pro celý proces, jelikož odpovídající energie běžně používaných vlnových délek laserů (1064, 535 a 265 nm) jsou 1,25; 2,33 a 4,7 eV [11], ale ionizační potenciál některých molekul je větší např. O_2 je 12,2 eV. Prahová hodnota I_{\min} představuje minimální ozáření potřebné pro vznik viditelného plazmatu, pokud je tato hodnota přesažena, nastává ablace. Tyto hodnoty se liší pro různé materiály a můžou být popsány pomocí Moenke-Blankenburgova zákona:

$$I_{\min} = \frac{\rho L_v \kappa^{\frac{1}{2}}}{\Delta t^{\frac{1}{2}}} [\text{W}/\text{cm}^2] \quad (1.1)$$

Kde ρ je hustota vzorku, L_v je latentní teplo vypařování, κ je tepelná roztažnost vzorku a Δt je délka trvání pulzu [11].

1.2.2. Ablace

Ablace je dynamický proces, který probíhá ve všech směrech. Vzhledem k tomu, že je ale laser vystřelen z jednoho určitého směru, ve kterém je také jeho energie absorbována, bude rozpínání plazmatu v tomto směru postupovat nejvíce. Ablace je popisována jako odpařování materiálu ze vzorku a může probíhat třemi způsoby a to fototermálně, fotochemicky a fotofyzikálně [14].

Fototermální ablace nastává, když je prvotní foton absorbován volným elektronem v materiálu, který tuto energii předá do matrice vzorku. LIBS většinou zkoumá vzorky v pevném skupenství, pro které takovéto předání energie trvá řádově kratší dobu než průměrná délka laserové pulzu. Takové předání energie se tedy může opakovat a můžeme laser považovat za zdroj tepla. Předávání energie vede k zvýšení teploty a odpařování vzorku. Tento typ ablace je tedy většinou pozorován u kovů za použití delších laserových pulzů (ns).

Fotochemická ablace probíhá, pokud je energie laseru dostatečně intenzivní tak, že dopad pulzu přímo rozbije chemické vazby ve vzorku. Takovéto mechanické namáhání uvnitř vzorku vede k jeho odpařování. Fotochemická ablace se obvykle vyskytuje u dielektrik nebo polymerních materiálů, při použití krátkých intenzivních laserů (fs) nebo UV laserů.

Posledním typem ablace je ablace fotofyzikální, která nastává, pokud jsou v procesu přítomny i předchozí dva duhy ablace. Princip fotofyzikální ablace spočívá v tom, že prvotní fotochemická reakce vytvoří volné elektrony, díky kterým může nadále probíhat fototermální energiový pohyb. Tato ablace obvykle nastává pro dielektrika a polymerní materiály, za použití ns pulzů laseru. Fotofyzikální ablací je možno vytvořit vysokoteplotní plazmu.

Pro experimenty využívající metodu LIBS je důležité, aby mělo plazma stejné složení jako původní vzorek, tedy aby ablace byla stochiometrická. To záleží na vlastnostech materiálu vzorku, energii laserového pulzu i délce jeho trvání. Obecně se dá tvrdit, že pro stochiometrickou ablaci je výhodnější použít kratší pulz s větší energií. Pro fs a ps výstřely je materiál krátkým zásahem laseru velmi rychle ohřátý a odpařený tzv. Coulombovskou explozí [15]. V tomto případě nestíhají excitované elektrony předávat energii srážkami a opouští atom, čímž vznikají kladně nabitě části. Pokud síla vytlačující tyto oblasti směrem ven přetlačí sílu držící je uvnitř atomu, dojde k výbuchu a uvolnění materiálu. Při delších pulzech je díky relaxaci částic významná tepelná přeměna a předávání energie srážkami. Plazma tak může mít jiné složení než původní prvek. Maximální hmotnost odpařeného materiálu pomocí laseru o energii E je dáno vztahem:

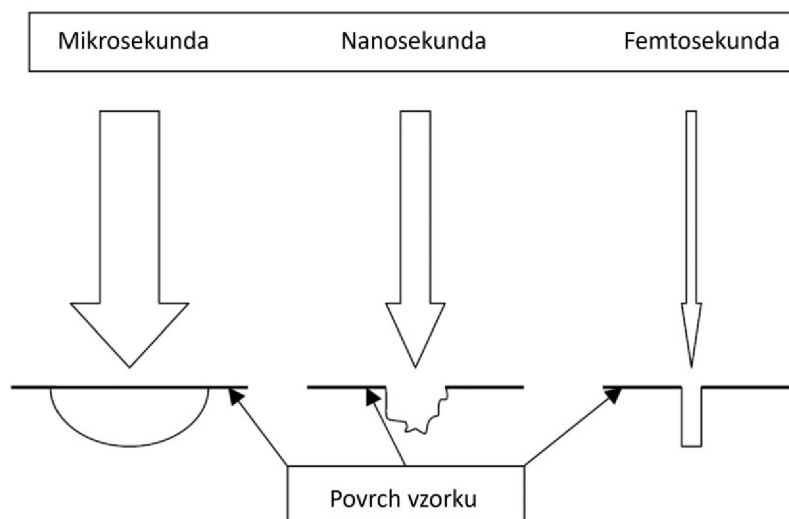
$$M = \frac{E(1 - R)}{C_p(T_b - T_0) + L_v} \quad (1.2)$$

Kde R je odrazivost povrchu, C_p je molární tepelná kapacita, T_b teplota varu, T_0 je pokojová teplota [11].

Po ablaci může docházet k mnoha interakcím vypařeného materiálu s okolím. Pokud je experiment prováděn například v atmosferickém tlaku, začne se plazma rozpínat do okolního plynu a vytvoří tak tlakovou vlnu. Vzniklé plazma může absorbovat poslední část energie přicházející z laseru, která se tak nedostane na povrch vzorku. Tato absorpce může ovlivnit výslednou podobu vlastnosti plazmatu. Zvuk, který slyšíme při experimentu, představuje tlakovou vlnu.

1.2.3. Chladnutí a tvorba kráteru

Plazma se po vytvoření dále rozpíná, vyzařuje fotony a chladne. Při tomto procesu dochází mimo jiné i k rekombinaci iontů, elektronů a k tvorbě molekul. Rozměr výsledného kráteru je úzce spjat s povahou experimentu a s používaným vzorkem. Například ke zkoumání stopových prvků je zapotřebí větší množství odpařeného materiálu, po výstřelu tedy bude kráter na vzorku větší [16]. Naopak při zkoumání vzácných vzorků je požadováno co nejméně poškodit materiál, tedy zanechat kráter co nejmenší. Tvar kráteru ovlivňuje i délka trvání pulzu (viz obr. 1.5).



Obrázek 1.5: Tvar kráteru na pevném vzorku v závislosti na délce pulzu. [11]

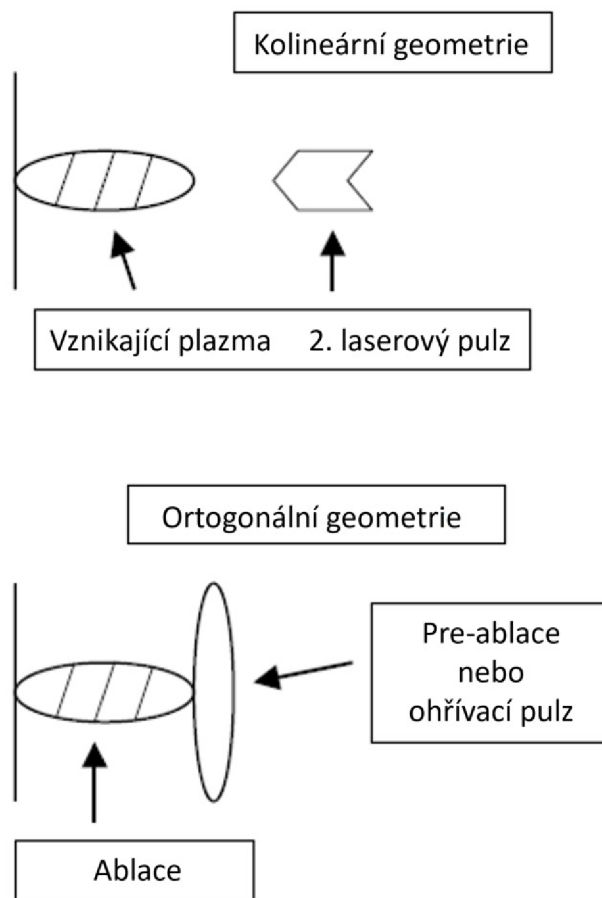
Po vytvoření kráteru je možné zopakovat experiment vystřelením znova do stejného místa vzorku. Tímto způsobem se dají studovat hloubky materiálů, potřebné v praxi například pro určení tloušťky vrstvy nanesené barvy, nebo 3D mapování vzorku [17].

1.2.4. Dvojitý pulz

Použití dvojitého či více násobného pulzu může vést k zesílení výstupního signálu experimentu. Během vývoje LIBS bylo využíváno mnoho variací a nastavení. Použití dvojitého pulzu se například osvědčilo při experimentech pod vodou, kdy první pulz vytvoří vzduchovou bublinu, do které druhý laser následně odpaří materiál a vytvoří plazma [18]. První výstřel může být také používán pro úpravu povrchu a odstraňování nečistot.

Lasery jsou většinou nastaveny kolineárně nebo ortogonálně (viz obr.1.6). Při kolineární konfiguraci přicházejí oba výstřely ze stejného směru a jsou soustředěny na stejné místo povrchu vzorku. Ortogonální nastavení znamená umístit jeden laser kolmo a jeden paralelně k povrchu studovaného vzorku.

Během vývoje LIBS bylo použito a vyzkoušeno mnoho konfigurací nastavení laserů. Měnila se doba mezi výstřely, počet výstřelů i jejich vlnové délky. Například bylo upozorováno, že pro analýzu oceli je neoptimálnější používat mnohonásobné pulzy [19], při kterých se zvyšovala teplota plazmatu, elektronová hustota a lepší se viditelnost spektrálních čar, což usnadnilo vyhodnocování experimentu.



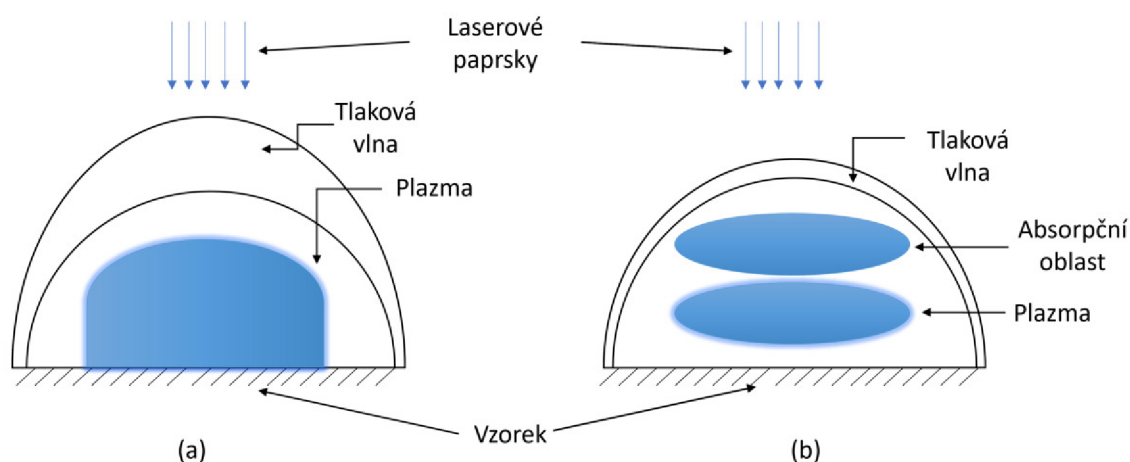
Obrázek 1.6: Geometrická konfigurace pro dvojité laserový pulz. [11]

1.3. Charakteristiky plazmatu

Jelikož plazma obecně existuje v mnoha různých podobách, charakteristiky plazmatu představují veličiny, které umožňují jeho celkový popis a rozdělení.

1.3.1. Oblasti plazmatu

Rozpínání a šíření plazmy lze rozdělit do tří modelů, a to Laser Supported Combustion (LSC), Laser Supported Detonation (LSD) a Laser Supported Radiation (LSR). Při dopadu laseru na povrch pevného vzorku vznikají 3 nejvýznamnější oblasti: plazma, tlaková vlna a absorpční oblast. Pro nízké intenzity laseru vzniká obvykle LSC vlna, při které tlaková vlna předstihne absorpční zónu, která je spojená s plazmou. Při vyšších intenzitách dochází k LSD vlně, při které je tlaková vlna i absorpční zóna v předstihu plazmy (viz obr. 1.7). Poslední LSR vlna je typická pro nejvyšší intenzity laseru a je pro ni charakteristické spojení všech tří oblastí.



Obrázek 1.7: Ilustrace (a) LSC a (b) LSD vlny. Převzato z [20]

Při experimentech probíhajících ve vzduchu a na vzorku pevného skupenství se většinou setkáváme s LSD vlnou.

1.3.2. Spektrální čáry

Spektrální analýza vzorků je hlavním využitím metody LIBS a důležitou roli na vzhledu výsledného spektra hraje použitý laser, jeho vlnová délka a energie. Další klíčové faktory související s emisním spektrem plazmatu jsou elektronová hustota a teplota. Při vyhodnocování spektrálních čar se setkáváme s jejich rozšířením. V případě dokonalého experimentu by spektrální čáry měly nulovou šířku. V praxi tomu tak ale není, a každá čára má tak svoji šířku, zapříčiněnou různými mechanismy. Již dříve bylo vypořazováno,

že rozšíření spektrálních čar se s vyšší energií laseru zvětšuje [2]. Další problém ovlivňující spektrum je samo-absorpce, která způsobuje snižování intenzit spektrálních čar, a tím přesnost a pravdivost měření. Příklad změny intenzity samo-absorpcí je detailněji popsán v kapitole 1.3.4.

Existuje několik mechanismů, které ovlivňují výsledné rozšíření spektrálních čar. Každá spektrální čára má své přirozené rozšíření, které je dané dobou excitace atomu na vyšší energetické hladiny a ve většině experimentů je díky své nízké hodnotě neměřitelné, tudíž zanedbatelné. Další po většinou zanedbávané rozšíření je tlakové, které vzniká srážkami částic mezi sebou. Také dochází k experimentálnímu rozšíření, které je určeno rozlišením spektrometru, samotným laserem a dalšími prvky aparatury. Jeden z významných rozšiřujících mechanismů je Dopplerův jev, který závisí na absolutní teplotě a atomární hmotnosti. Rozšíření je dáno tepelným pohybem částic:

$$\lambda_D = 7,2 \times 10^{-7} \left(\frac{T}{M}\right)^{\frac{1}{2}} \lambda_0 \quad (1.3)$$

Kde M je atomová hmotnost, λ_0 je vlnová délka středu spektrální čáry a T je teplota [11]. Dopplerovo rozšíření dává spektrálním čarám Gaussovský profil.

Další mechanismus rozšíření je Starkův efekt, způsoben rozštěpením energetických hladin elektrickým polem, díky přítomnosti okolních elektronů (i iontů) a jejich srážek. Souvisí tedy úzce s elektronovou hustotou. Výsledné spektrum může mít díky tomuto efektu deformované spektrální čáry, intenzitu i celkové posunutí. Výsledný profil spektrálních čar daný tímto mechanismem je tzv. Lorentzův. Určování tohoto mechanismu je velmi složité a pro zjednodušení se používají různé aproximace [21].

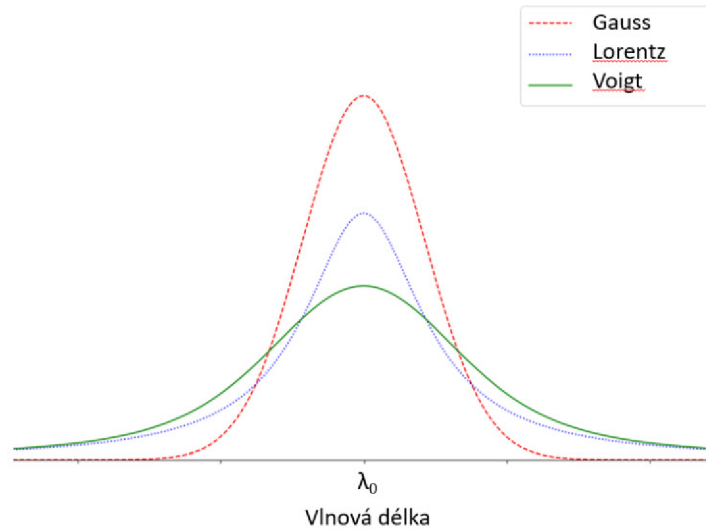
Tabulka 1.1: Hodnoty Starkova a Dopplerova rozšíření. Převzato z [11].

Prvek	Atomová hmotnost	λ [nm]	Teplota [K]	Starkovo rozšíření [nm]	Dopplerovo rozšíření [nm]
Vodík	1,0	656,3	11 000	0,444	0,470*
Hélium	4,0	587,5	10 000	0,340	0,021
Lithium	6,9	670,7	10 000	0,028	0,018
Lithium	6,9	234,0	10 000	6,820	0,011
Křemík	28,1	288,1	10 000	0,013	0,004
Vápník	40,1	422,6	10 000	0,123	0,005

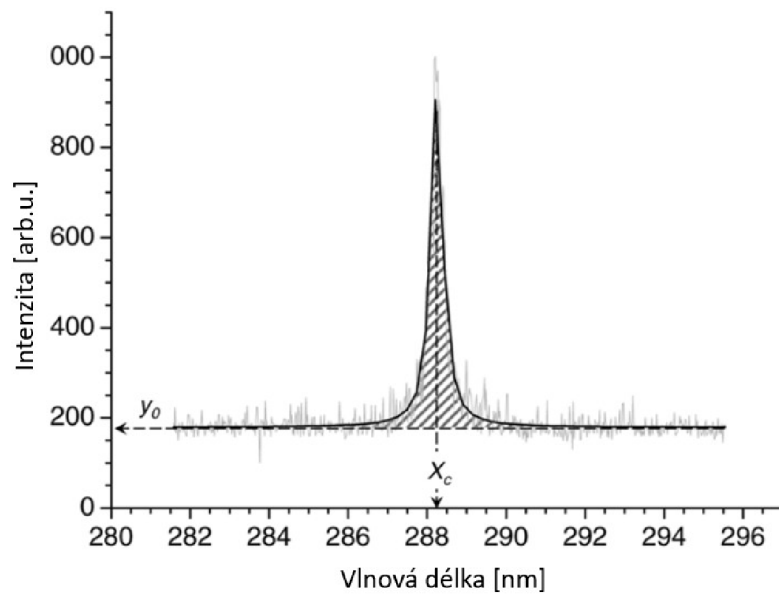
Rozšíření jsou určena pro polovinu maximální intenzity a elektronovou hustotu $10^{17}/\text{m}^3$

***Určeno experimentálně pro elektronovou hustotu 2×10^{16}**

Obecně se s větší atomovou hmotností zmenšuje Dopplerovo rozšíření a dominujícím rozšiřujícím mechanismem se stává Starkův efekt [11]. Často se v praxi využívá konvoluce Gaussova a Lorentzova profilu, kterou nazýváme Voigtův profil (viz obr. 1.8 a 1.9). Pro intenzitu se často používají arbitrární jednotky (zkratkou arb. u. z anglického „arbitrary unit“).



Obrázek 1.8: Porovnání Gaussova, Lorentzova a Voigtova profilu. Převzato z [22].



Obrázek 1.9: Příklad aproximace Voigtovým modelem pro naměřená data spektrální čáry Si I 288,16 nm. Převzato z [23].

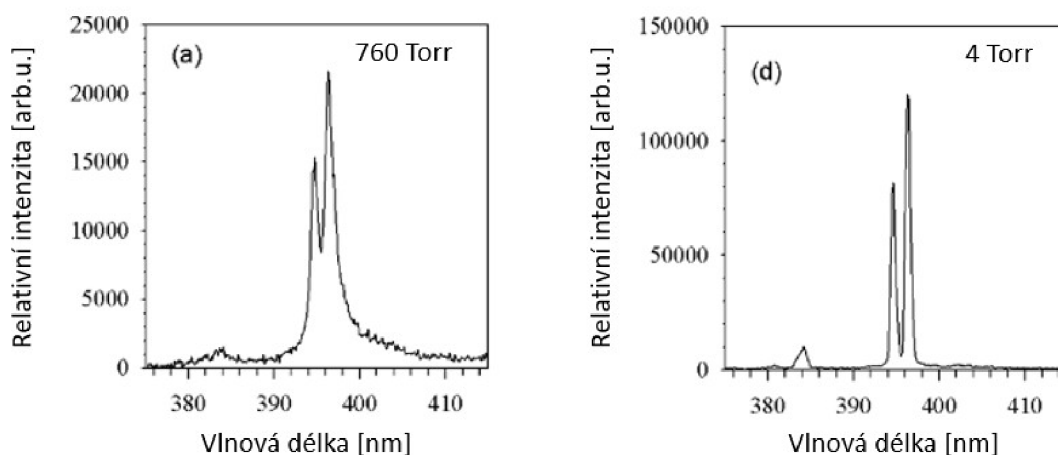
Mezi spektrálními čarami s blízkými vlnovými délkami může také docházet k interferenci nebo k úplnému pohlcení čáry jiným přítomným prvkem v plazmatu [24].

1.3.3. Matriční efekt a okolní prostředí

Dalším velmi významným faktorem ovlivňujícím intenzitu naměřených spektrálních čar i celkový výsledek experimentu je matriční efekt. Ten může zkreslovat přítomnost i koncentraci jednotlivých prvků. Rozlišujeme mezi chemickým a fyzikálním matričním efektem.

Fyzikální matriční efekt souvisí s fyzikálními parametry zkoumaného vzorku, jako například tepelná vodivost nebo bod tání. Vliv složení matrice na emisní charakteristiky pak nazýváme chemickým matričním efektem. Přestože se vlivem matričního efektu zabývalo a zabývá mnoho vědeckých článků, stále není tento komplexní problém zcela eliminován ani pochopen. Může být ale minimalizován správným nastavením laserového pulzu a experimentálními podmínkami, které jsou ale různé pro každý individuální vzorek. Užitečné v této problematice je také používání maticového pozadí čistých prvků, které je ve výsledném spektru na konci odečteno. Tímto způsobem bylo v článku [25] dosaženo zlepšení koeficientu determinace R^2 z 0,5945 až na hodnotu 0,9855.

Dále také záleží na okolním prostředí a tlaku. Měřením prováděným při podtlaku můžeme docílit větší spektrální intenzity a lepšího poměru signálu a šumu pozadí (viz obr. 1.10) než pro atmosférický tlak (760 Torr [26]). Bylo vyzorováno, že při nižších tlacích s použitím fs laseru jsme schopni detekovat přítomnost a i koncentraci stopových prvků [27].



Obrázek 1.10: Spektrální čáry Al I 394,6 nm a 396,15 nm pro (a) atmosférický tlak 760 Torr (101325 Pa) a (b) tlak 4 Torr (533 Pa). Převzato z [27].

Při zvýšených tlacích mají většinou výsledná spektra naopak nižší intenzitu, obsahují větší šum, větší spektrální rozšíření i samo-absorpci. Vliv prostředí s přetlakem na výsledky experimentu byl primárně zkoumán za účelem použití LIBS metody pro budoucí aplikace v praxi, např. studování povrchu Venuše, na které je vyšší tlak než na Zemi, či pro napodobení podmínek v nukleárním reaktoru. Pro určité chemické složení okolí ale může být i zvýšený tlak výhodný. Vlivy změny tlaků a prostředí jsou více popsány v článcích [27] a [28].

1.3.4. Optická hustota

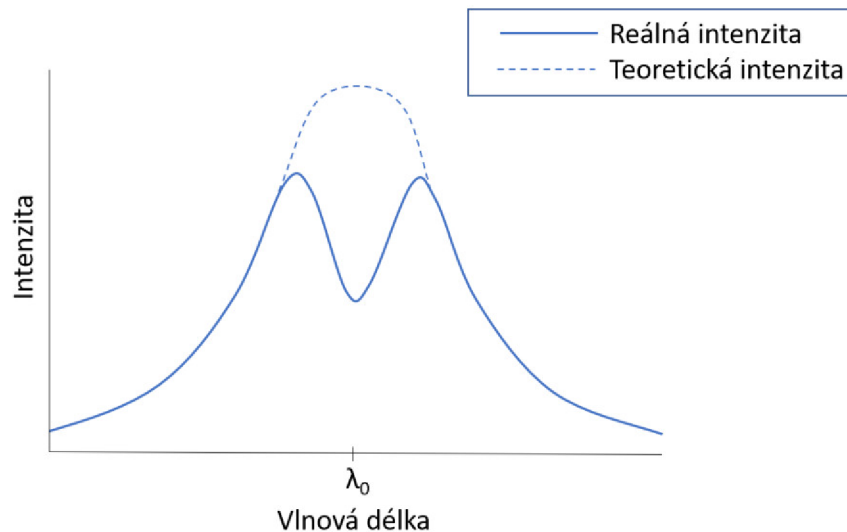
Jak je již výše zmíněno, ideálním stavem pro LIBS je opticky tenké plazma, což znamená, že záření není plazmatem rozptýleno ani pohlceno. Intenzita záření plazmatu [11] je dána vztahem :

$$I(\lambda) = \frac{\epsilon(\lambda)}{\alpha(\lambda)}(1 - e^{-\alpha(\lambda)L}) \quad (1.4)$$

Kde $\epsilon(\lambda)$ je emisivita, $\alpha(\lambda)$ představuje absorpční člen, L je délka plazmatu podél optické osy pozorovatele. Absorpční člen je pro žádanou opticky tenké plazma co nejmenší. Vzorec tedy přechází v:

$$I(\lambda) = \frac{\epsilon(\lambda)}{\alpha(\lambda)}(\alpha(\lambda)L) \sim \epsilon(\lambda)L \quad (1.5)$$

Optickou hustotu plazmy je možné snadně kontrolovat pomocí porovnávání intenzit z provedeného měření s dobře známými spektrálními čarami. Pokud je plazma opticky příliš husté, spektrální čáry trpí samo-absorpcí a výsledkem jsou čáry s větším rozšířením a pozměněnou intenzitou (viz. obr 1.11).



Obrázek 1.11: Ilustrace profilu spektrální čáry se samo-absorpcí. Převzato z [22].

Optická hustota souvisí s rozměrem plazmatu, teplotou a elektronovou hustotou. Existují modely, díky kterým se tyto parametry dají odhadovat, což je velmi nápomocné například při výběru vlnové délky laseru pro experiment nebo pro předpokládání pozice spektrálních čar [29].

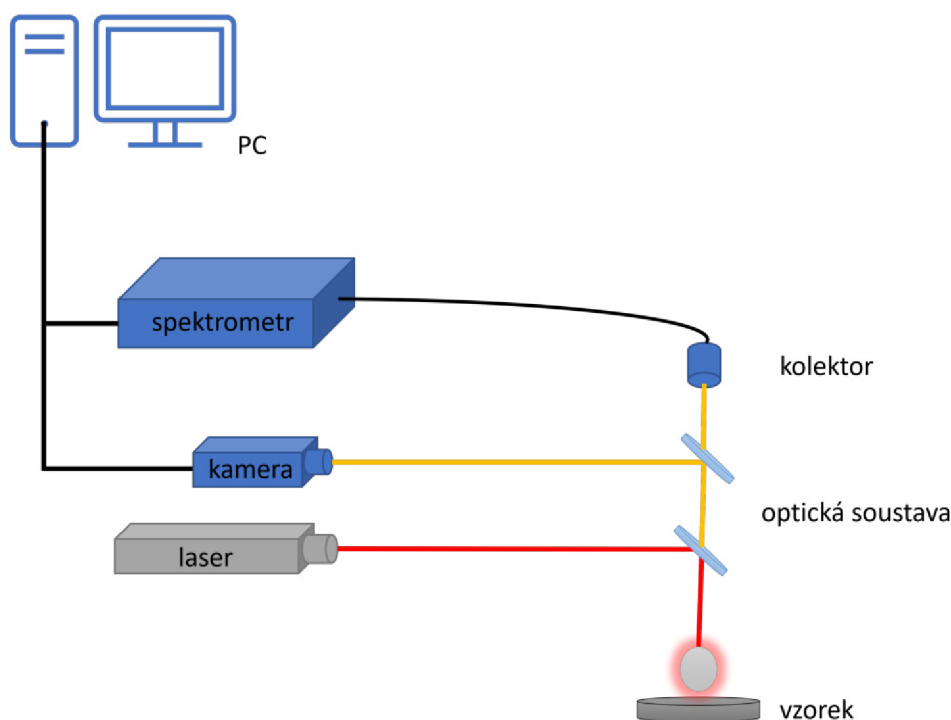
1.3.5. Teplota a elektronová hustota

Plazma krátce po vytvoření typicky dosahuje teploty v desítkách tisíc kelvinů (K). Ideálně by mělo být plazma v termodynamické rovnováze, v praxi však tento stav není reálný.

Existují ale stavy lokální termodynamické rovnováhy (LTE), ve kterých lze určit teplota pomocí Boltzmannova, Sahova nebo Maxwellova rozdělení. Elektronová hustota se dá určovat měřením Starkova efektu zmíněného výše nebo použitím Sahovy-Boltzmanovy metody, která využívá intenzitu dvou spektrálních čar stejného prvku při různé ionizaci. Postupně se snižováním energie plazmatu klesá i teplota a elektronová hustota.

1.4. Experimentální sestavy

Hlavními prvky LIBS aparatur jsou laser, optický systém, spektrometr a detektor, a celý systém je napojený na počítač s řídicí jednotkou. Vzorek bývá umístěn na podstavci v interakční komoře s požadovaným prostředím. Základní prvky zůstávají pro většinu LIBS aparatur stejné (viz obr. 1.12), každá sestava je pak upravená na míru přímo pro požadovaný experiment.



Obrázek 1.12: Ilustrace obecného sestavení LIBS experimentu. Převzato z [30].

Nejčastěji používané jsou pevnolátkové Nd:YAG lasery s typickou vlnovou délkou 1064 nm a frekvencí okolo 10 Hz. Modulacemi lze docílit i 532 a 266 nm a pokrýt tak celé spektrum od ultrafialového záření až po infračervené [11]. Použitý laser určuje hlavní charakteristiky vzniklého plazmatu. Optickým systémem čoček a zrcadel je laserový pulz zaostřen na vzorek. Sběrnou optikou je vedeno emitované světlo plazmatu na kolektor a optický kabel, a poté je dále zpracováno spektrometrem. Výsledky experimentu vidíme a vyhodnocujeme s použitím pomocných softwarů na připojeném počítači.

Jednotlivé kroky musí být správně časově odstupňovány pro dosažení nejlepšího možného výsledku. Laser, spektrometr i ostatní prvky jsou opět přizpůsobovány a vybírány s

ohledem na povahu experimentu a opět nesou svá pro a proti. Typy přístrojů použité pro tuto konkrétní práci budou upřesněny v kapitole níže 4.1.

1.5. Analýza výsledných dat

Analýza dat získaných použitím LIBS se dělí na kvalitativní a kvantitativní analýzu. Oba typy analýzy jsou používány k získání jiného typu informací.

1.5.1. Kvalitativní a kvantitativní analýza

Kvalitativní analýzu provádíme pomocí identifikace spektrálních čar získaných pomocí spektrometru, dokážeme tedy určit přítomnost chemických prvků ve vzorku a jeho materiál. Pro co nejpřesnější výsledek se při identifikaci spektrálních čar bere v úvahu mnoho faktorů. Takové faktory jsou například znalost o vzorku, tedy jeho očekávané složení, které nám může napovědět, jaké spektrální čáry by se ve výsledku měly vyskytovat. Dále tabulované hodnoty vlnových délek [31], díky kterým se jednotlivé spektrální čáry dají rychleji identifikovat. Důležité jsou také samotné parametry experimentu a ionizační stav hledaného prvku. Pokud je našim cílem identifikovat spektrální čáru, o které víme, že může náležet buď neutrálnímu, nebo dvojitě ionizovanému prvku, je více pravděpodobné, že tato čára bude náležet právě prvku neutrálnímu [11]. Dále při kvalitativní analýze můžou být nápomocné silné spektrální čáry, které náležejí určitému prvku a díky kterým můžeme předpokládat přítomnost i dalších silných spektrálních čar. Například pokud pozorujeme silné spektrální čáry Al I 394,4 nm a 396,1 nm, měly by být pozorovatelné i čáry Al I 308,2 nm a 309,3 nm [11]. Kvalitativní analýzu mohou ovlivňovat a zkreslovat i nečistoty na povrchu vzorku atd. V celkových spektrech pozorujeme určité vzorce ve vzhledu spektrálních čar pro různé materiály. Používají se také certifikované vzorky se známým složením a referenčním spektrem, které se poté porovnávají se zkoumaným materiálem.

Kvantitativní analýzou se určují koncentrace ve vzorku i na jeho povrchu a hmotnost přítomných prvků. Výsledky jsou silně závislé na parametrech experimentu, jako je stabilita laseru, linearita detektoru. Také záleží na vzdálenosti optických prvků od vzorku, matričním efektu a mnoho dalších faktorů. Pro přesnější kvantitativní analýzu se používají kalibrační křivky. Měřený vzorek je tedy porovnáván s kalibračním vzorkem a můžeme z kalibrační křivky určit hledané koncentrace. Tato metoda ale nebere v úvahu matriční efekt zmíněný výše v kapitole 1.3.2, který může výsledky významně zkreslit. Pro případy, kdy kalibrační křivky nejsou k dispozici byla vyvinuta metoda CF-LIBS, která místo kalibračních křivek používá matematické modely [3].

1.5.2. Normalizace a úprava dat

Spektrální data trpí na fluktuace a nepřesnosti, které jsou podrobněji popsány již v kapitole výše 1.3.2. Tyto vady hrají velkou roli při vyhodnocování výsledků experimentu a jejich minimalizace je důležitou částí výzkumu. Úpravy dat mohou být provedeny různými způsoby, jako například normalizací vzhledem ke spektrálnímu pozadí, které může

dotat mnoho informací o vlastnostech plazmatu. Dále normalizací vzhledem k celkové ploše spektra, k internímu standardu či maximální nebo minimální hodnotě [32]. Výběr metody záleží na konkrétních požadavcích daného experimentu.

Také morfologická data získaná z fotografií plazmatu mají velký potenciál přispět k vylepšení normalizace a mimo jiné i ke kompenzaci matričního efektu 1.3.3, což je jednou z motivací této práce a tyto možnosti budou dále projednány v kapitole 4.3.

1.6. Využití

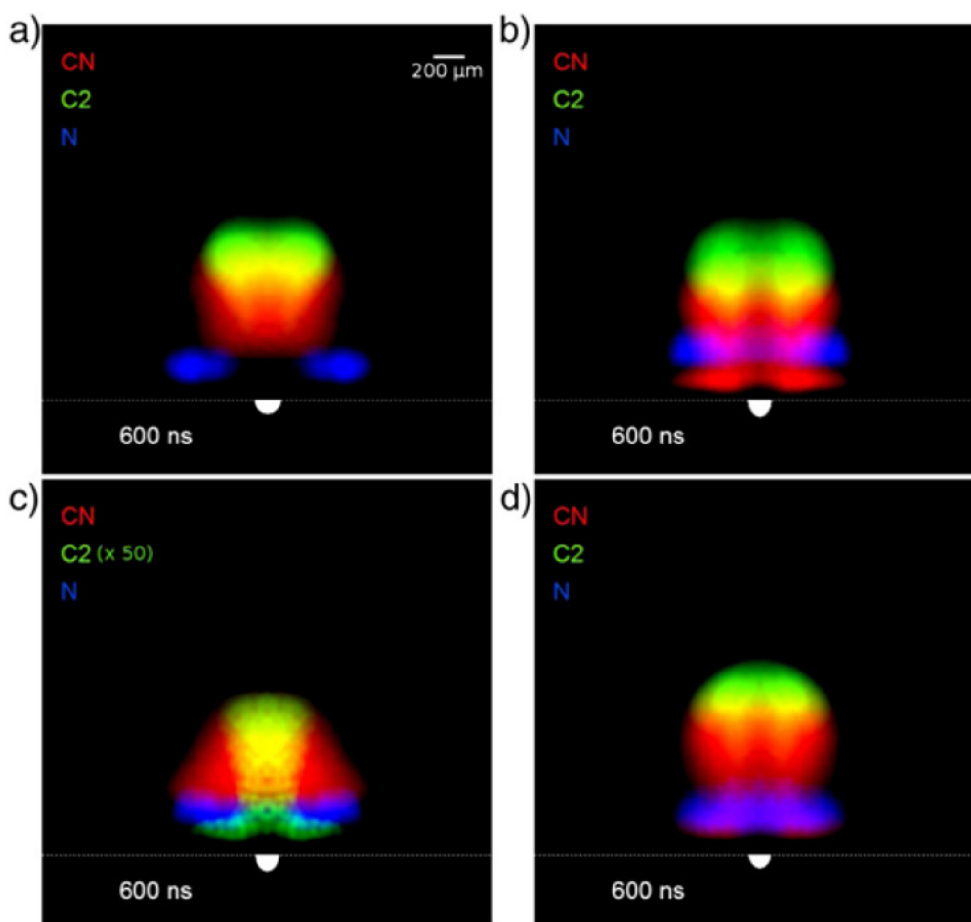
Metoda LIBS a její další komplementární metody jsou hojně využívány v praxi pro analýzu široké škály vzorků ve všech skupenstvích. Vzorek nevyžaduje velké přípravy, celá analýza je poměrně rychlá a proveditelná z různých vzdáleností. LIBS metoda se prokázala účinnou při archeologickém výzkumu, díky svým přenosným analyzátorům a malému poškození analyzovaného vzorku [33], [34]. Dále se dá také využít při restauracích uměleckých děl pro odstraňování malého množství nežádoucího materiálu a také analyzování použitých pigmentů a stáří exempláře [35].

Velký význam má tato metoda v biomedicině, kdy díky ní dokážeme určit složení biologického vzorku, i když je velmi malý, jako jsou například aerosoly nebo spory. Dále je možné určit například toxicitu [36], rozeznat nádorové buňky, a dokonce je i odstranit [37],[38]. Také je možné díky této metodě efektivně rozpoznat deficit minerálů (Ca, Mg, N) v biologickém vzorku [39]. LIBS a další komplementární metody nabízí možnost vytváření elementárních map vzorků [7].

V průmyslu má LIBS využití při detekci přítomnosti toxických látek, dokonce i výbušnin [40]. Dále k analýze radioaktivních vzorků [41] a také k posouzení kvality slitin [42]. V geologii se dá LIBS využít k analýze a mapování kamenů, složení půdy atd. Forenzní vědy využívají LIBS například k detekci střelného prachu [43] nebo i k mapování lidských otisků prstů [44]. Jelikož je tato metoda použitelná za mnoha okolních podmínek a nevyžaduje atmosférický tlak, má potenciál stát se velmi přínosnou ve vesmírném průzkumu.

2. Morfologie plazmatu

Morfologie plazmatu přináší informace o tvaru, dynamice plazmatu, rozmístění prvků, ze kterých je plazma tvořeno a mnoho dalšího. Je závislá na řadě faktorů, jako je v první řadě materiál vzorku, okolní tlak, odrazivost, energie a stabilita laseru aj [2]. Významným problémem metody LIBS jsou fluktuace získaného spektrálního signálu. Morfologická data mohou být využita při snahách minimalizovat tento problém re-normalizací nebo přímo vybráním konkrétních použitelných spekter [45]. Dále jsou morfologická data užitečná například k získávání informací o povrchu vzorku, matrici a k optimalizování experimentální sestavy a parametrů měření [46]. Změny v morfologii plazmatu při použití různých vzorků polymerů jsou vidět na obrázku 2.1.

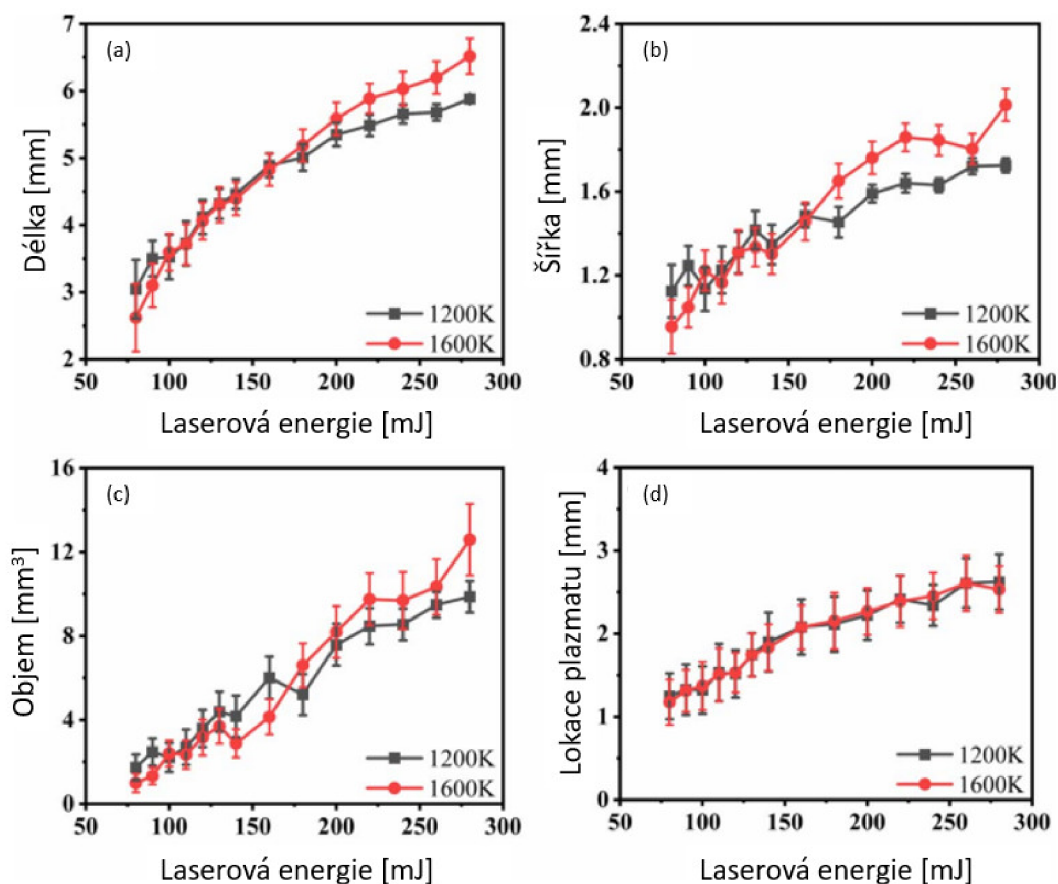


Obrázek 2.1: Zobrazení plazmatu na vzorku a) polyamidu b) polyethylenu c) polyoxymethylenu d) polystyrenu. V čase 600 ns. Převzato z [47].

2.1. Parametry laseru v souvislosti s morfologií

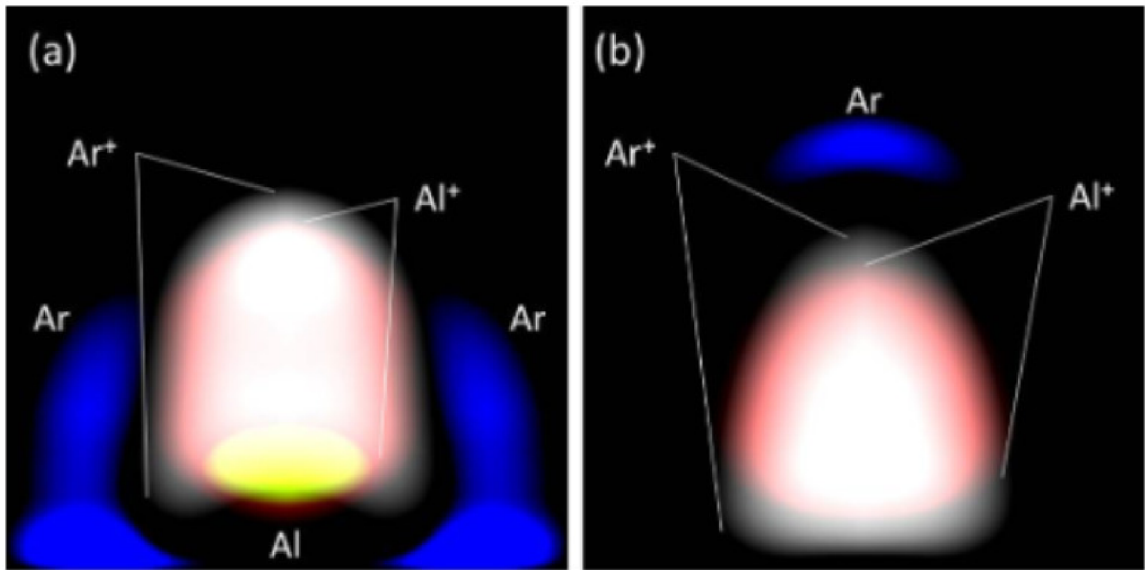
Morfologie plazmatu závisí na vlnové délce, trvání i prostorovém rozložení laserového pulzu. Pro jeho různé parametry se hodí různě upravené metody zobrazování plazmatu. Zároveň všechny parametry závisí na použitém vzorku a okolním prostředí. Pokud je ener-

gie laseru příliš nízká, nemusí dojít k ablaci materiálu potřebné pro vytvoření použitelného emisního signálu. Fakt, že prostorové rozložení se pro různé energie laseru liší, můžeme vidět na obrázku níže.



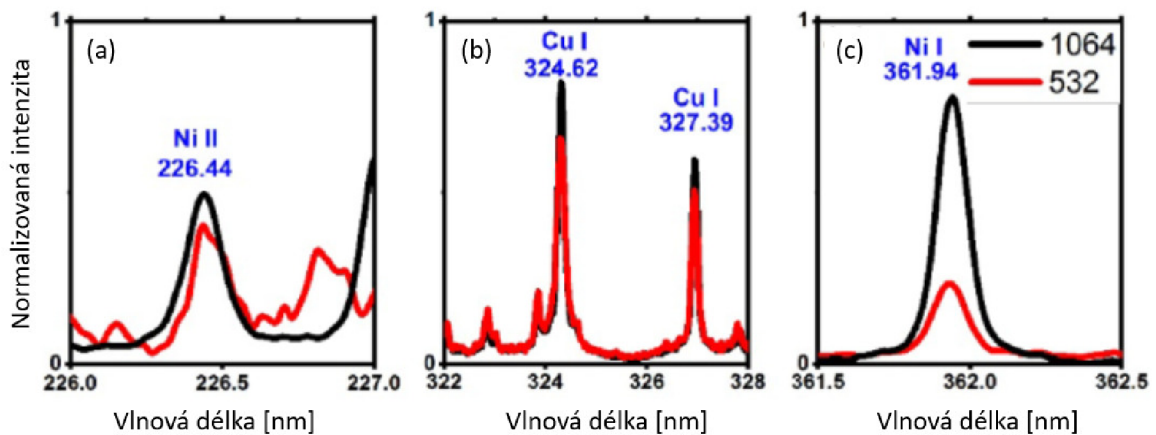
Obrázek 2.2: Závislosti morfologických dat ((a) délce, (b) šířce, (c) objemu a (d) lokaci plazmatu vůči ohnisku) na energii laserového pulzu o teplotě 1200 K a 1600 K. Převzato z [48].

Délka trvání laserového pulzu ovlivňuje stínění plazmatu a tedy i výslednou spektrální analýzu. Pro delší pulzy pozorujeme větší stínění, jelikož vrstva okolního zahřátého a ionizovaného plynu je silnější [49]. Rozdíly při použití krátkého a dlouhého laseru jsou zřetelné na obrázku 2.3.



Obrázek 2.3: Fotografie plazmatu se spektrálním dobarvením pořízené 100 ns po vzniku. Použit byl (a) krátký (4 ns) (b) dlouhý (25 ns) laserový pulz. Převzato z [49].

Již výše zmíněná vlnová délka laseru ovlivňuje především intenzitu a objem plazmatu. Výsledky vědeckého článku [50] ukazují, že pro vlnovou délku 1064 nm byl objem odpařeného materiálu větší než pro nižší vlnovou délku 532 nm. Rozdíly v emisních spektrech jsou viditelné na obrázku níže 2.4.

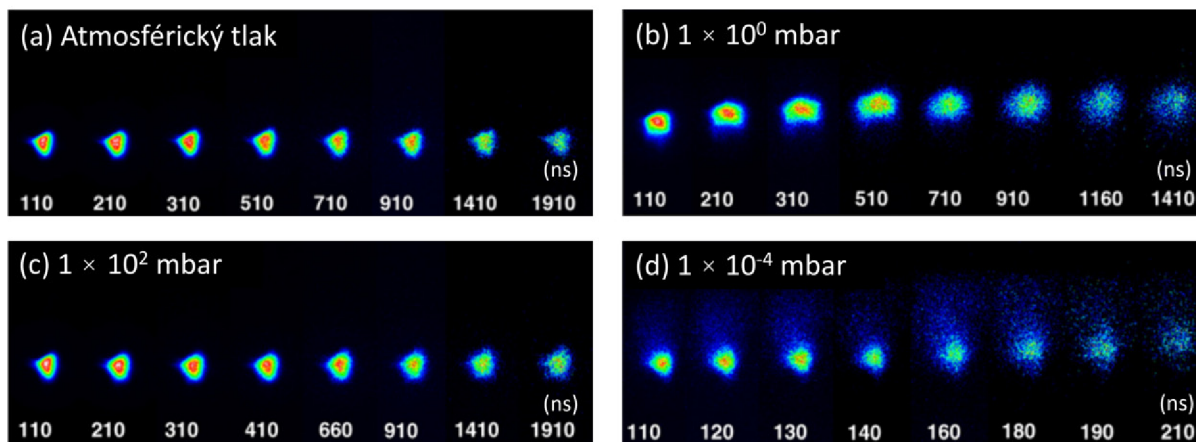


Obrázek 2.4: Porovnání emisních spekter pro dvě vlnové délky laseru. Převzato z [50].

2.2. Okolní prostředí a aparatura

Parametry i vzhled plazmatu jsou úzce spjaté s okolním prostředím a aparaturou experimentu. Jak již bylo zmíněno výše, snížení i zvýšení okolního tlaku ovlivňuje vzhled výsledného spektra, zároveň ale ovlivňuje i životnost, tvar a velikost plazmatu. Snižováním tlaku okolního prostředí můžeme docílit delší životnosti plazmatu. Při atmosférickém tlaku totiž absorbuje část dodané energie okolní prostředí, ale při nižších tlacích je i tato

energie dodána vzorku [27]. Není to však pravidlem. Na fotografiích níže 2.5 jsou vidět změny tvaru plazmy v souvislosti s okolním tlakem.



Obrázek 2.5: Vývoj plazmatu v čase pro různé tlaky okolního prostředí. Převzato z [23].

Také použitá experimentální aparatura může ovlivňovat získaná data. Vliv mají například ohniskové vzdálenosti použitých čoček pro zaostření laseru, kdy se ukázalo že nejvíce optimální jsou ohniska okolo 400 mm [2].

2.3. Zobrazování plazmatu

Metody pro zobrazování laserem buzeného plazmatu se vyvíjely poslední desetiletí současně s optickými a spektroskopickými technologiemi. Stále však neexistuje ideální přístroj pro zobrazování plazmy schopný určit všechny možné charakteristiky plazmatu zároveň. Každá z používaných metod vždy nese své klady a zápory.

2.3.1. Fotografování

Základní a nejjednodušší metodou pro studování morfologie plazmatu je fotografování pomocí kamery. K analýze se používají různé druhy dostupných kamer a detektorů. Zprvu byly používány vysokorychlostní kamery, později byly nahrazeny CCD (Charge-Coupled Device) detektory. Dva významné typy kamer jsou ICCD (Intensified Charge-Coupled Device) a CMOS (Complementary Metal–Oxide–Semiconductor).

ICCD kamery mají vysokou citlivost i pro malé intenzity světla a jejich expozice se pohybuje okolo jednotek ns [49]. Při zobrazování plazmatu jsou využívány pro tzv. pomalý experiment, kdy díky krátké expoziční době můžeme pozorovat dynamický vývoj plazmatu v čase. Experimenty využívající např. CMOS kamery jsou naopak tzv. rychlé experimenty. Tyto kamery mají dlouhou expoziční dobu a nízkou citlivost, výslednou fotografií je celkový obraz plazmatu. Obecně již existují ale i ICCD kamery schopny rychlého experimentu.

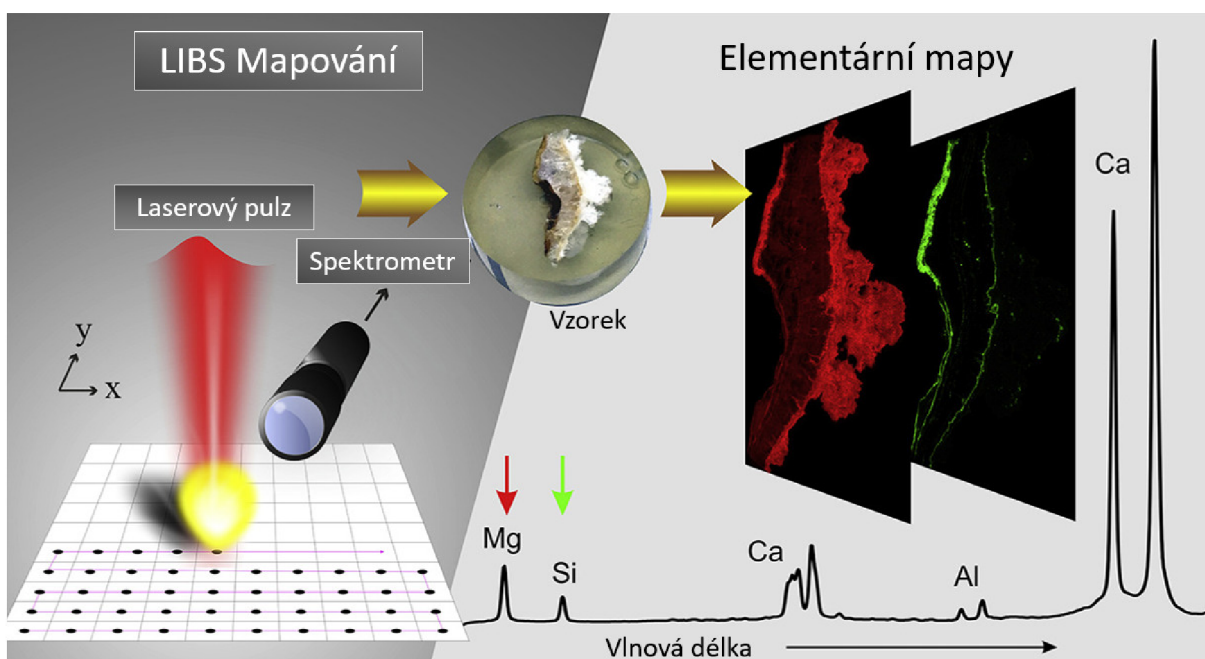
S kamerami se dají také kombinovat optické filtry, které dokážou odfiltrovat určité vlnové délky a zobrazit tak elementární rozložení [2].

2.3.2. Jiné experimentální metody zobrazování

Mezi další experimentální metody zobrazování plazmatu a získávání morfologických dat je zobrazování pomocí spektrometru, které může kromě chemické analýzy poskytnout také informace o množství emitovaného světla plazmatem, rozložení intenzity atd. [2]. Další metody používané pro zobrazování a získávání dat jsou například rentgenové kamery [52], skenování vlákna [53], stínografie [54] a mnoho dalších.

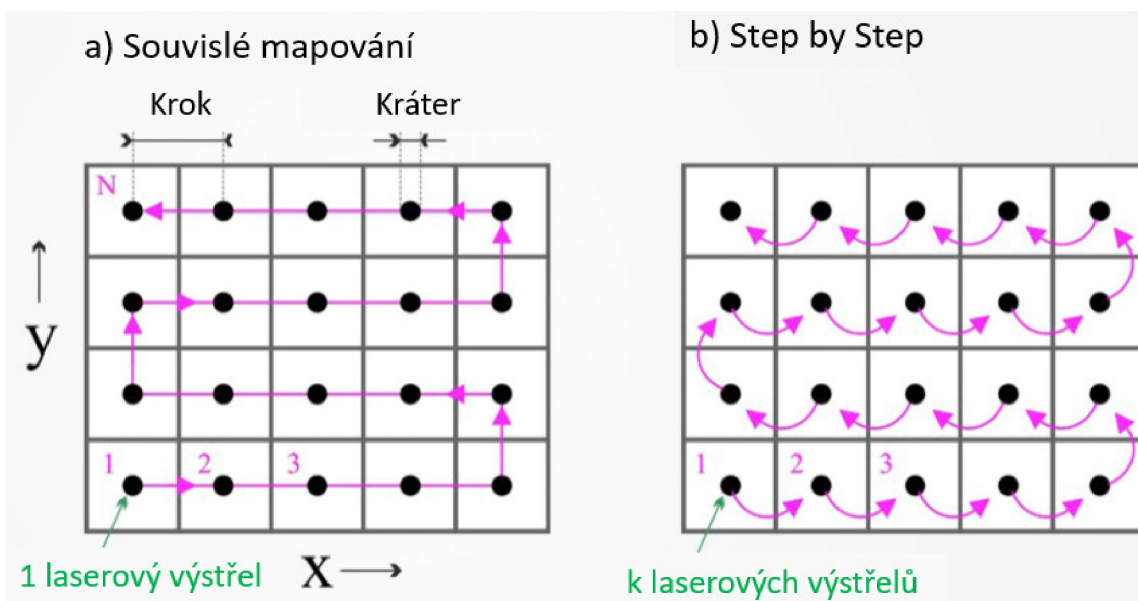
3. Mapování

Mapování je uskutečněno pomocí velkého množství po sobě jdoucích laserových pulzů. Každému pulzu náleží jedno spektrum či fotografie plazmatu a rozlišení mapování určuje jejich předem nastavená vzdálenost od sebe. Výsledkem jsou elementární mapy vzorku, zobrazující množství, koncentraci nebo druh přítomného prvku na povrchu vzorku (obr. 3.1). Mapovaný vzorek by měl být co nejvíce zarovnaný, z důvodu dobrého zaostření laserových paprsků po celé jeho ploše, jinak pro mapování nepotřebuje žádnou další speciální úpravu.



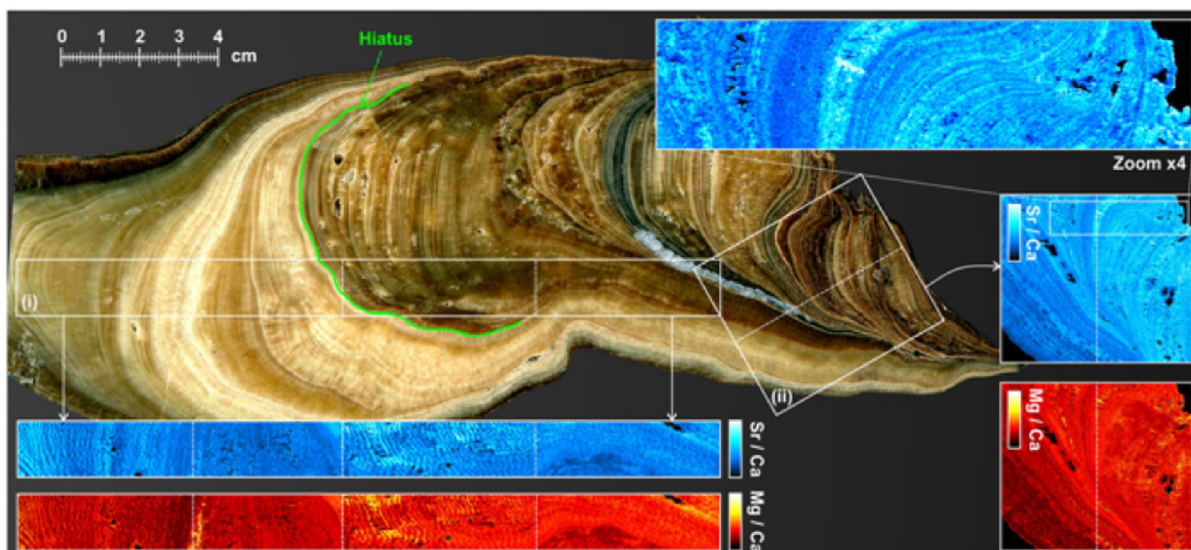
Obrázek 3.1: Princip mapování pomocí LIBS. Převzato z [55].

Existují dva typy mapování. Souvislé mapování a tzv. Step by Step mapování (obr. 3.3). Souvislé mapování je prováděno kontinuálním pohybem vzorku synchronizovaným s frekvencí výstřelů laseru. Při Step by Step mapování laser vystřelí k-násobně na stejné místo na vzorku a poté je teprve vzorek posunut. Většina přístrojů pohybuje při mapování podstavcem se vzorkem ve dvou souřadnicových osách.



Obrázek 3.2: Ilustrace dvou typů mapování. Převzato z [55].

Dále také každá výsledná elementární mapa bude závislá na použitých parametrech pro konkrétní experiment. Morfologie plazmy se bude měnit s různými vlnovými délkami použitého laseru, ale například i s matricí vzorku. Změna v matrici nemusí být zřetelně viditelná ve výsledném emisním spektru, může být jasněji vyzorována na fotografii plazmatu, pořízené v průběhu experimentu zároveň se spektrem. Jejich vzájemné porovnání a zpracování je právě předmětem experimentální části této bakalářské práce.



Obrázek 3.3: Příklad elementárních map jeskynního krápníku. „Hiatus” reprezentuje šterbinu způsobenou růstem krápníku v čase. Převzato z [56].

Po dokončení mapování zůstanou na povrchu vzorku krátery po laserových výstřelech. Opakovatelnost experimentu a možnost 3D mapování tedy záleží na materiálu vzorku. 3D mapování může být uskutečněno opakovanými výstřely do stejného místa a tím docílit mapování do hloubky. Tento způsob je použitelný jen u tvrdých vzorků (např. horniny, beton), kdy při experimentu nedochází ke změně matrice a významným termálním poškozením. Naopak např. u biologických vzorků, které jsou měkké a více citlivé na termální procesy, dochází k tavení, spálení a promíchávání prvků. Opakované výstřely by tak poskytovaly informace o již zničené části vzorku, tedy výsledek by neodpovídal realitě. Tento problém by se dal částečně obejít odřezáním poničené vrstvy vzorku za cenu zmenšení hloubkového rozlišení. Biologické vzorky jsou často zalévány do epoxidové pryskyřice. Detailnějším mapováním biologických vzorků se zabývají články [7], [57] a [58]. Mapování je tedy prostorová chemická analýza vzorku, která umožňuje snadné analyzování rozdílných vzorků v jednom experimentálním sestavení.

4. Experimentální část

Pro praktickou část této práce byl proveden experiment se třemi vzorky. Vzorky byly zmapovány pomocí metody LIBS a také pořízením fotografií vzniklého plazmatu příslušných ke každému naměřenému spektru. Výsledky byly následně zpracovány a vyhodnoceny.

4.1. Experimentální sestava

Pro tento experiment byla použita sestava s názvem LIBS Discovery (obr. 4.1). Sestavu je možné modifikovat pro mnoho využití pomocí vstupů umístěných v hlavní skříní. Dá se tedy použít zároveň pro zobrazení vzorku, laserové zaostřování, spektrální analýzu i přímé zobrazování plazmatu.



Obrázek 4.1: Fotografie experimentální sestavy LIBS Discovery.

Použit byl laser Nd:YAD Bernoulli s vlnovou délkou 1064 nm, frekvencí 20 Hz a energií 20 mJ. Laserový paprsek je veden pomocí zrcadel a zaostřen achromatickou čočkou na vzorek. Vzorek se nachází v interakční komoře, kterou je možné vakuovat nebo i pumpovat jinými plyny pro konkrétní požadavky experimentu. Vzorek je posazen na podstavec s pohybovým rozlišením 2 μm a možností směru pohybu ve 3 osách. Vyzařování plazmatu je zachyceno pomocí achromatického objektivu s ohniskem 44,5 mm se spektrálním rozlišením 200 až 1000 nm a optickým vláknem s průměrem 400 μm . Použit byl Czerny-Turner spektrometr od firmy Avantes s CMOS detektorem se schopností zachytit záření od 245 do 407 nm. Expoziční doba byla 50 μs a zpoždění bylo nastaveno na 1 μs . Vytvořené plazma je zachyceno objektivem s ohniskovou vzdáleností 150 mm od firmy Computar a CMOS detektorem Basler s expoziční dobou 50 μs a s nulovým zpožděním.

Systém je řízen řídicí jednotkou, která kontroluje odstupňování jednotlivých kroků a celý proces synchronizuje. Výsledky měření byly zpracovány a zobrazeny na připojeném počítači.

4.2. Použité vzorky a zpracování dat

Byly použity tři vzorky: hliník, beton a myší kost. Mapování probíhalo v ose x a y s krokem 100 μm .

Použitý hliníkový vzorek lze považovat za velmi čistý hliník s téměř žádnými nečistotami. Byl mapován na ploše 11×10 mm a celkově bylo provedeno 10100 výstřelů.

Vzhled betonového vzorku je na obrázku 4.6 v kapitole 4.3.2. Pro tento vzorek bylo provedeno 10000 výstřelů a fotografií na ploše 10×10 mm.

Myší kost byla zalita v pryskyřici (obrázek 4.16 kapitola 4.3.3) a seříznuta. Zmapován byl celkový povrch kosti 8851 výstřely na ploše $16,7 \times 5,4$ mm.

Celý experiment byl proveden za atmosférického tlaku v interakční komoře a se stejnými parametry aparatury (uvedenými v podkapitole 4.1) pro všechny vzorky.

Získaná spektrální data z měření na sestavě Discovery byla nejprve nahrána a zpracována v programu AtomAnalyzer, který umožňuje vykreslit spektra, přiřadit odpovídající souřadnice a analyzovat jednotlivé spektrální čáry a intenzitu. Výsledné hodnoty byly vygenerovány a přeneseny do Matlabu. Pořízené fotografie byly poté analyzovány pouze v Matlabu.

Všechny identifikované a analyzované spektrální čáry jsou uvedeny v tabulce 4.1. K přiřazení a identifikaci čar byla použita databáze NIST [26].

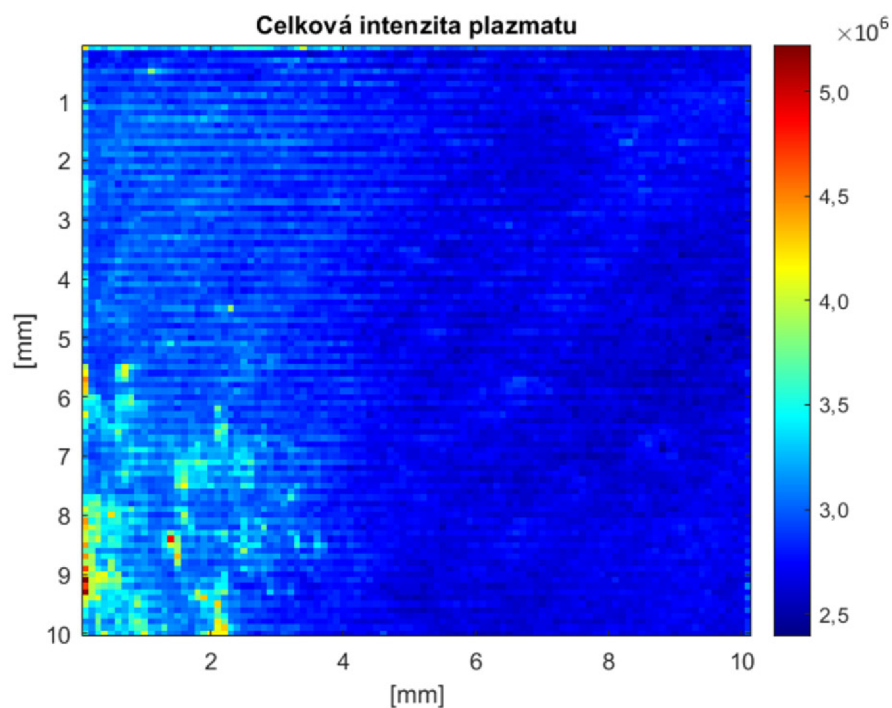
Tabulka 4.1: Použité spektrální čáry. Převzato z [26].

Spektrální čára	λ [nm]	A_{ki} [s^{-1}]	E_i [eV]	E_k [eV]
Mg II	297,55	$2,6 \times 10^8$	0,000	4,436
Mg I	285,21	$4,9 \times 10^8$	0,000	4,346
Si I	288,16	$2,2 \times 10^8$	0,781	5,086
Al I	309,27	$7,3 \times 10^7$	0,014	4,022
Ca II	317,93	$3,6 \times 10^8$	3,154	7,047
Ca II	393,37	$1,5 \times 10^8$	0,000	3,154
Al I	396,15	$9,9 \times 10^7$	0,014	3,151
Al II	405,68	—	15,457	18,545

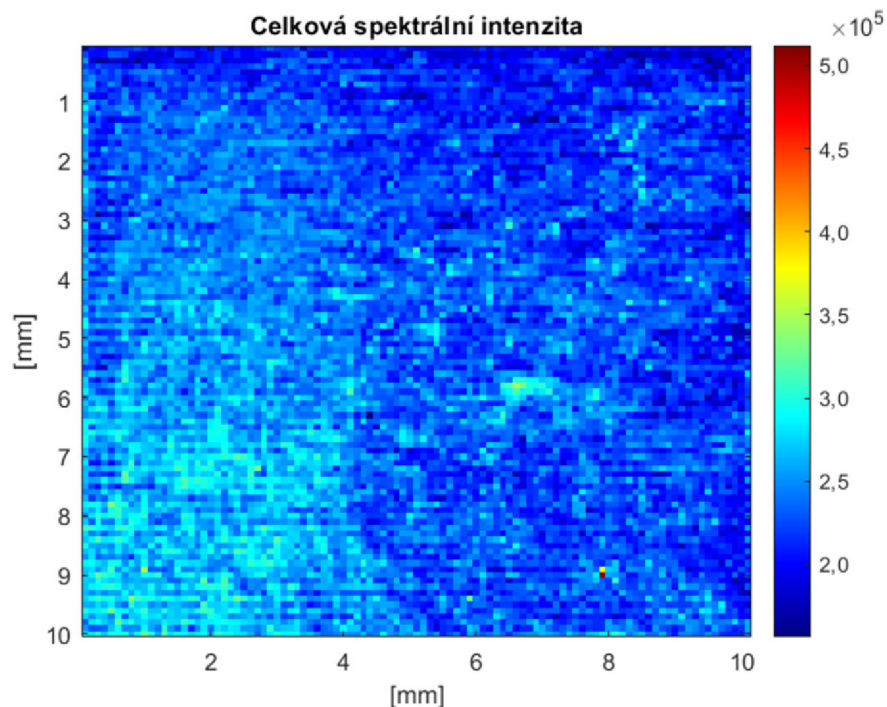
4.3. Výsledky a diskuze

4.3.1. Hliník

Pro hliník byly vykresleny mapy celkové spektrální intenzity a celkové intenzity plazmatu. Na mapě 4.2 jsou vidět v levém dolním rohu místa se zvýšenou intenzitou, které spektrální mapa 4.3 neukazuje. Ta samotná ale obsahuje velmi malé místo se zvýšenou hodnotou intenzity oproti zbytku. Tyto nepřesnosti mohou být dány nečistotami, nebo vynecháním aparatury v daném místě.



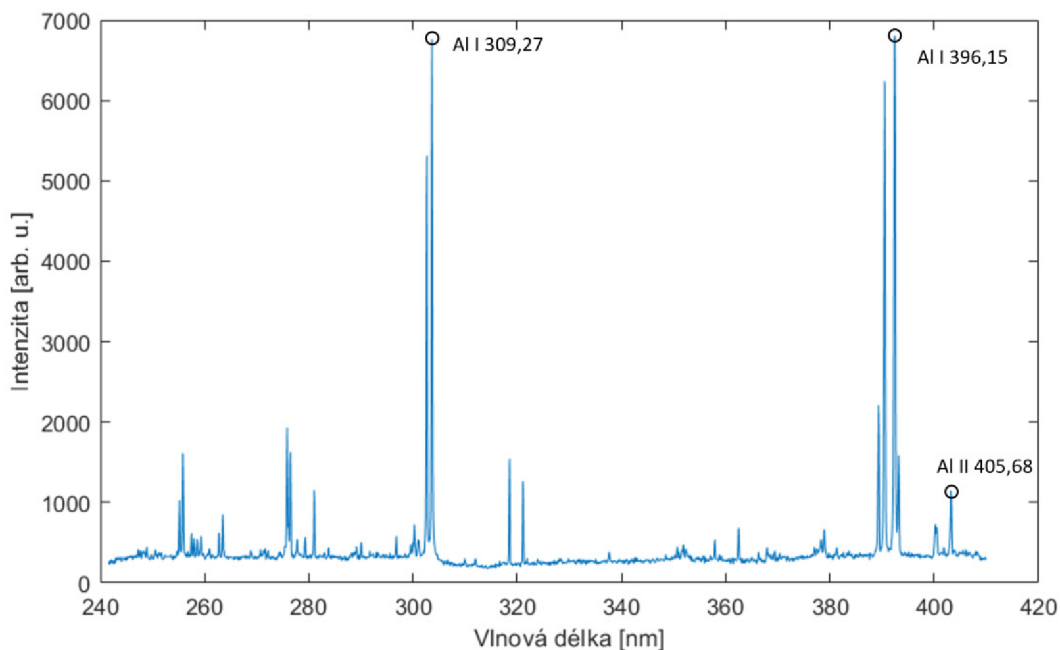
Obrázek 4.2: Mapa celkové intenzity plazmatu hliníku. Barevná škála je uvedena v arbitrárních jednotkách.



Obrázek 4.3: Mapa celkové spektrální intenzity hliníku. Barevná škála je uvedena v ar-
bitrálních jednotkách.

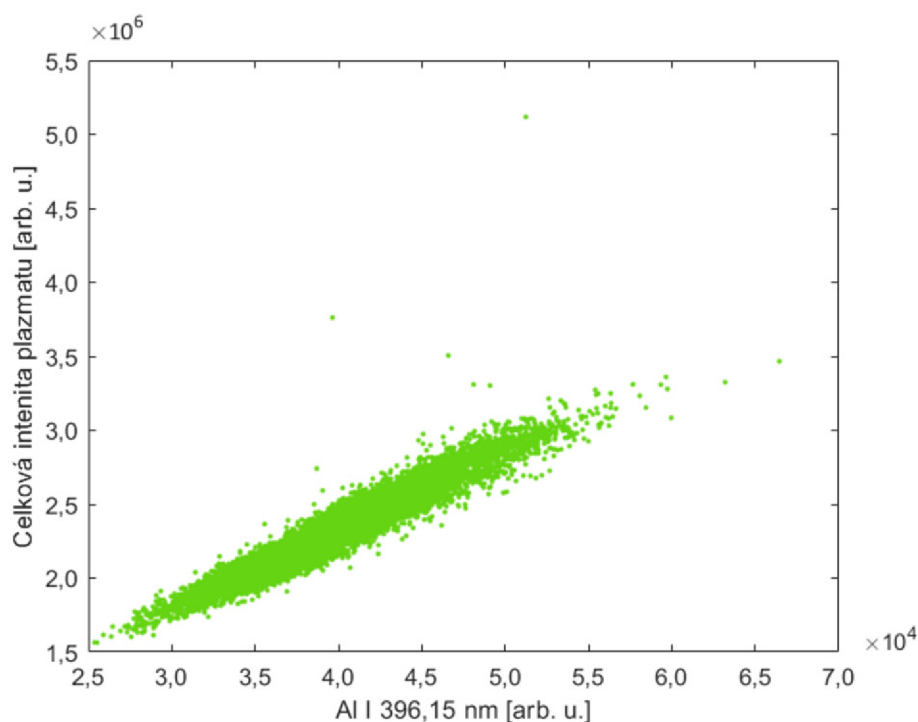
Na mapách lze také pozorovat jemné vzory. Ty mohou být způsobeny jednak fluktua-
cemi a chybami aparatury, ale i broušením a úpravou vzorku před samotným měřením.

Spektrum hliníkového vzorku je ukázáno na obrázku 4.4, kde jsou vyznačeny i použité
spektrální čáry.



Obrázek 4.4: Příklad spektra pro hliníkový vzorek s vyznačenými spektrálními čarami.

Hliník byl jediný měřený homogenní vzorek a byla pro něj potvrzena předpokládaná vysoká korelace pro vybranou spektrální čáru Al I 396,15 nm a morfologická data. Tato závislost je vykreslena na obrázku 4.5.



Obrázek 4.5: Závislost Al I 396,15 nm na celkové intenzitě plazmatu.

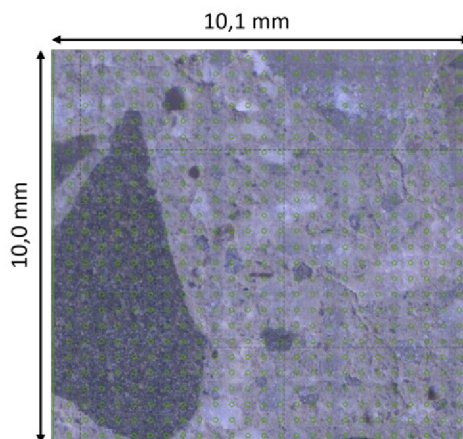
Korelační koeficient se pro tato data je $r = 0,955$. To znamená, že data jsou na sebe navzájem závislá a mohla by být díky tomu dobře použita pro úpravu či normalizaci sebe navzájem. Směrodatná odchylka pro celkovou intenzitu spektrálních dat byla vyčíslena na 10,7 % a pro morfologická data na 7,5 %. V úvahu byly vzaty i fluktuace laseru, uvedené hodnoty výchylek platí tedy pro samotná data bez ohledu na laser.

Podělením celkového emisního spektra hliníku příslušnými morfologickými daty by mohlo dojít k částečné normalizaci dat a zlepšení výsledné směrodatné odchylky. Po takové úpravě se výsledná směrodatná odchylka celkové spektrální intenzity snížila na 9,2 %. Tato hodnota je zlepšení oproti původní hodnotě, přestože samotná data získaná z fotografií plazmatu mají svoji směrodatnou odchylku stále lepší.

Stejný princip byl vyzkoušen i pro jednotlivé spektrální čáry s cílem ověřit, zda se i jejich výsledná směrodatná odchylka zmenší. Pro spektrální čáru Al I 396,15 byla původní odchylka rovna 11,4 %, po vydělení pak 9,4 %. Pro druhou spektrální čáru Al 309,27 se změnila odchylka z 11,8 % na 11,7 % a pro poslední zkoumanou čáru Al II 405,68 nm také z 11,8 % na 11,7 %. Přestože se tento způsob úpravy dat výrazněji projevil pouze pro data celkové spektrální intenzity vzorku a data spektrální čáry Al I 396,15 nm, je i tak možno usoudit, že tato metoda výsledky buď zlepší nebo neovlivní.

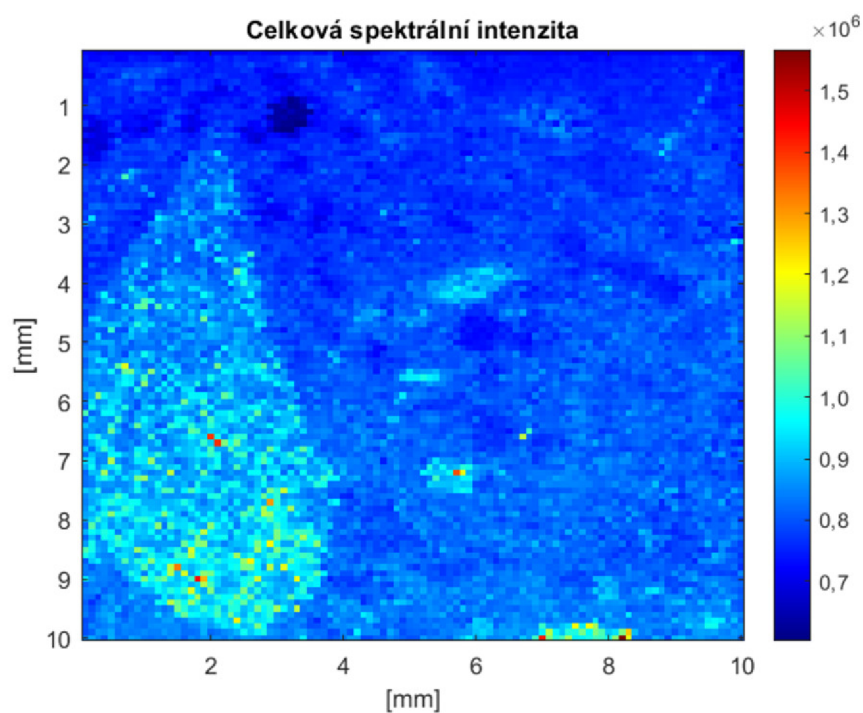
4.3.2. Beton

Beton je heterogenní vzorek zobrazen na obrázku 4.6, pro který byly nejprve vykresleny mapy celkové spektrální intenzity (obr. 4.7) a intenzity plazmatu (obr. 4.8) vypočítané z fotografií.

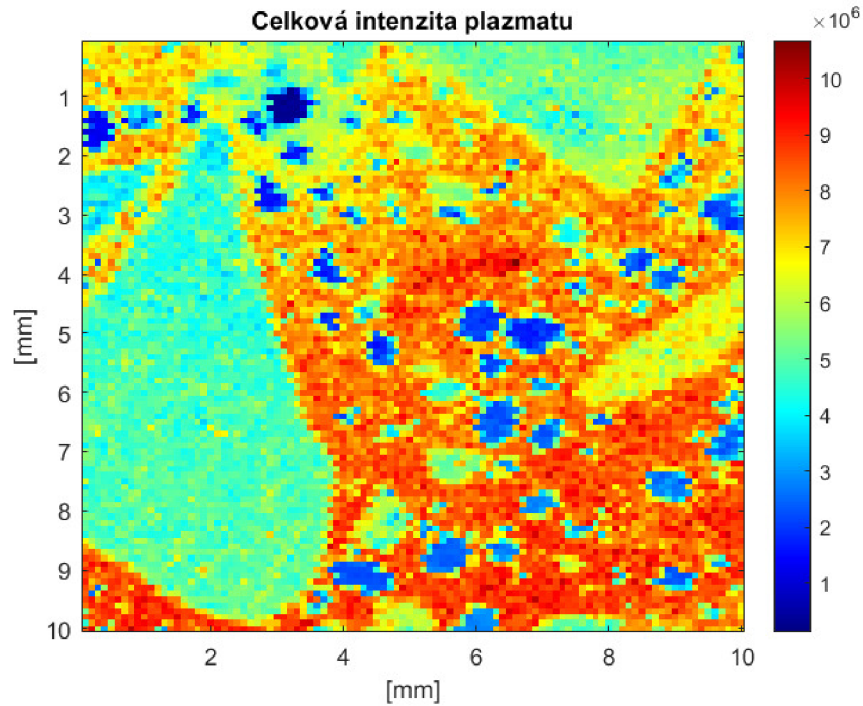


Obrázek 4.6: Fotografie betonového vzorku.

Hodnoty intenzit obou map se pohybují ve stejném řádu. Na mapě vykreslené pro celkovou intenzitu plazmatu je ale mnohem zřetelnější struktura heterogenního materiálu a jednotlivé druhy materiálu, ze kterých je složený.

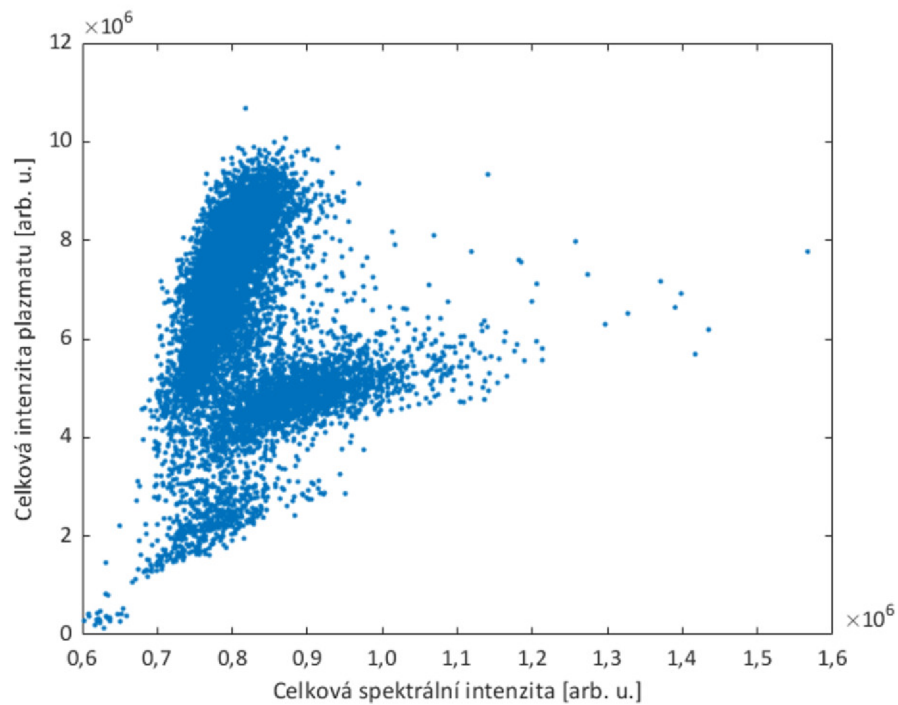


Obrázek 4.7: Mapa celkové spektrální intenzity. Barevná škála je uvedena v arbitrálních jednotkách.



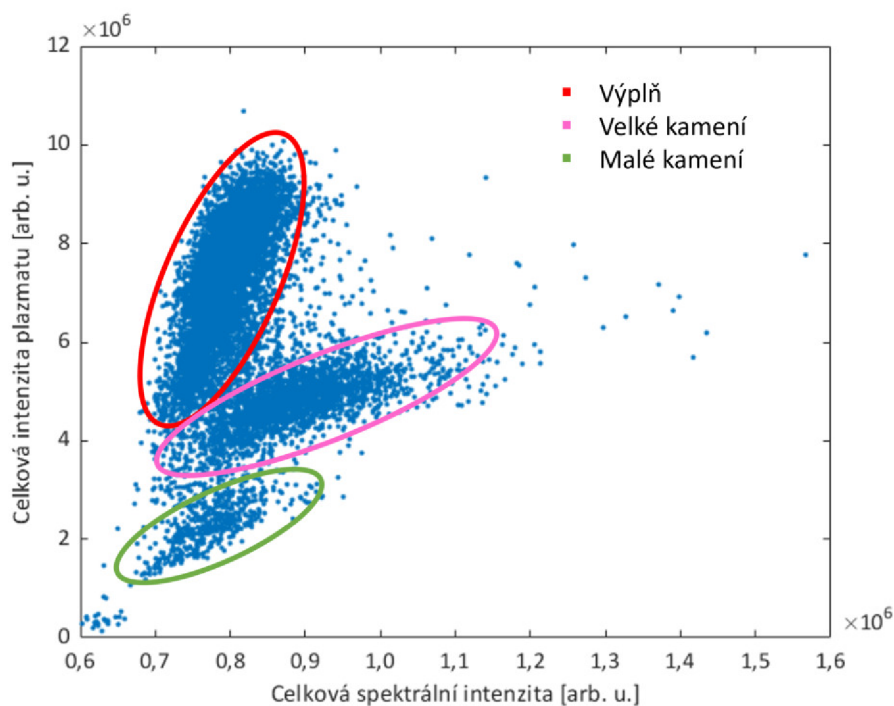
Obrázek 4.8: Mapa celkové intenzity plazmatu. Barevná škála je uvedena v arbitrálních jednotkách.

Lze říci, že se vzorek skládá ze tří hlavních druhů materiálu, z velkého kamení, výplně a malého kamení, což potvrzuje i graf 4.9, ve kterém je vykreslena závislost spektrální intenzity na celkové intenzitě plazmatu.



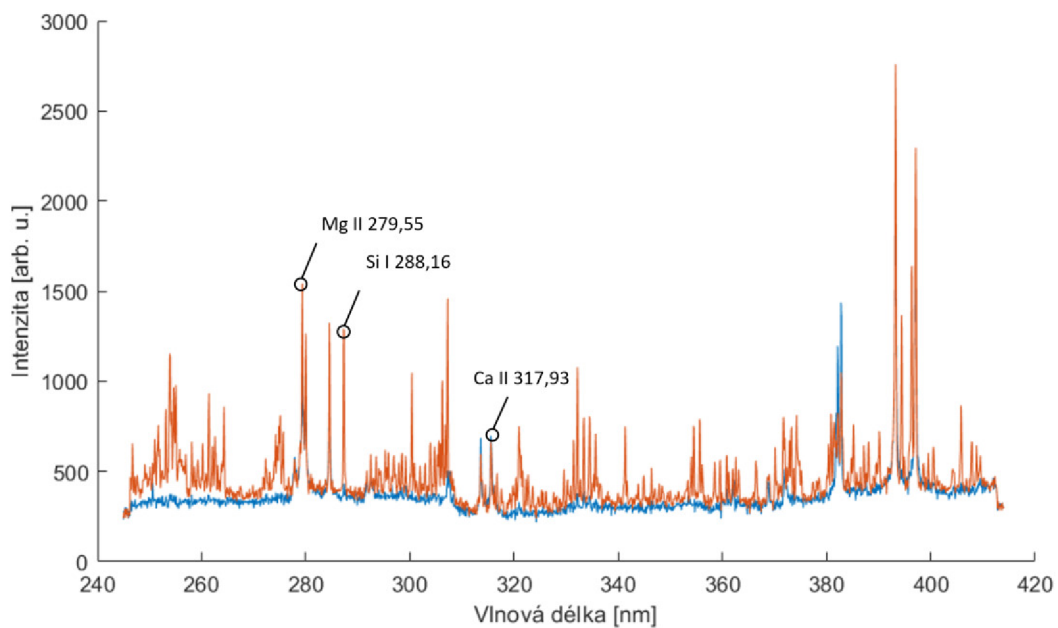
Obrázek 4.9: Závislost spektrální intenzity na intenzitě celkového plazmatu.

V grafu závislosti se nachází tři zřetelné shluky hodnot, kterým by se právě daly přiřadit jednotlivé materiály (viz obrázek 4.10), detailnější analýza je však nad rámec této práce.

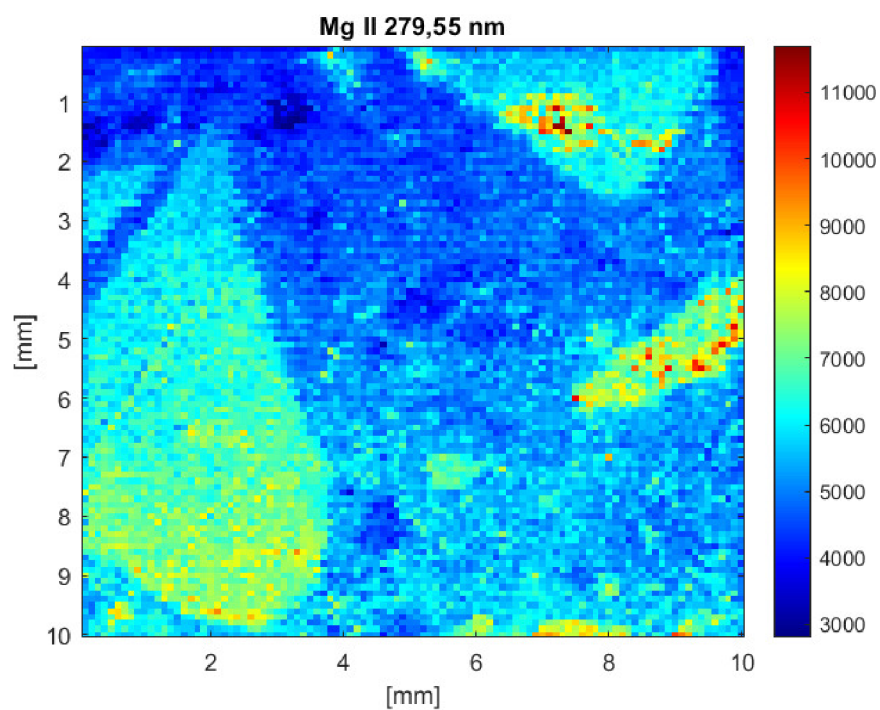


Obrázek 4.10: Závislost spektrální intenzity na intenzitě celkového plazmatu.

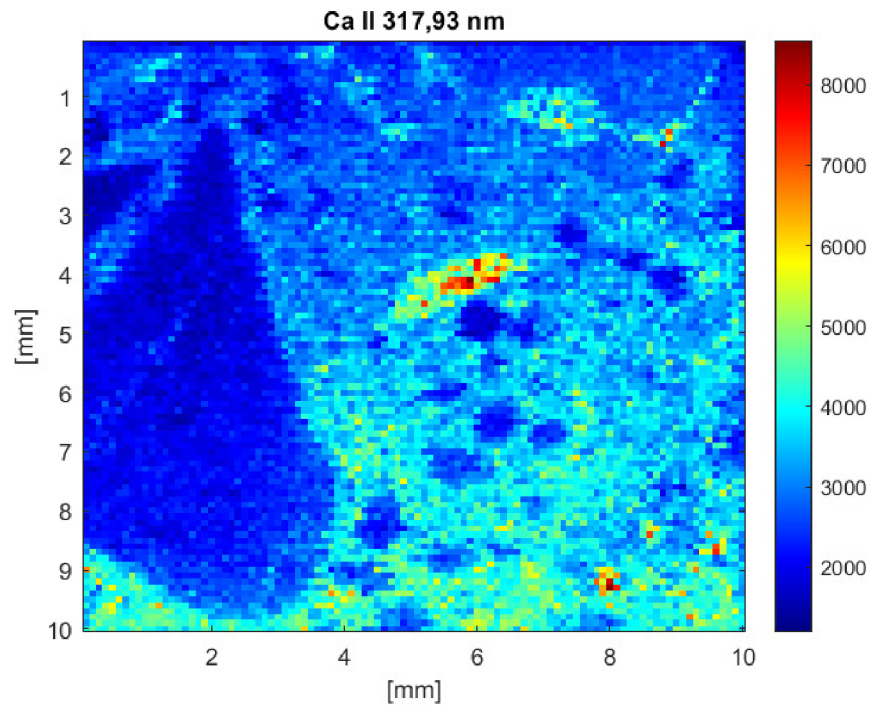
Dvě vybraná spektra betonu s označenými použitými spektrálními čárami hořčíku, křemíku a vápníku, jsou uvedeny na obrázku 4.11. Pro vyznačené čáry byly následně vykresleny elementární mapy.



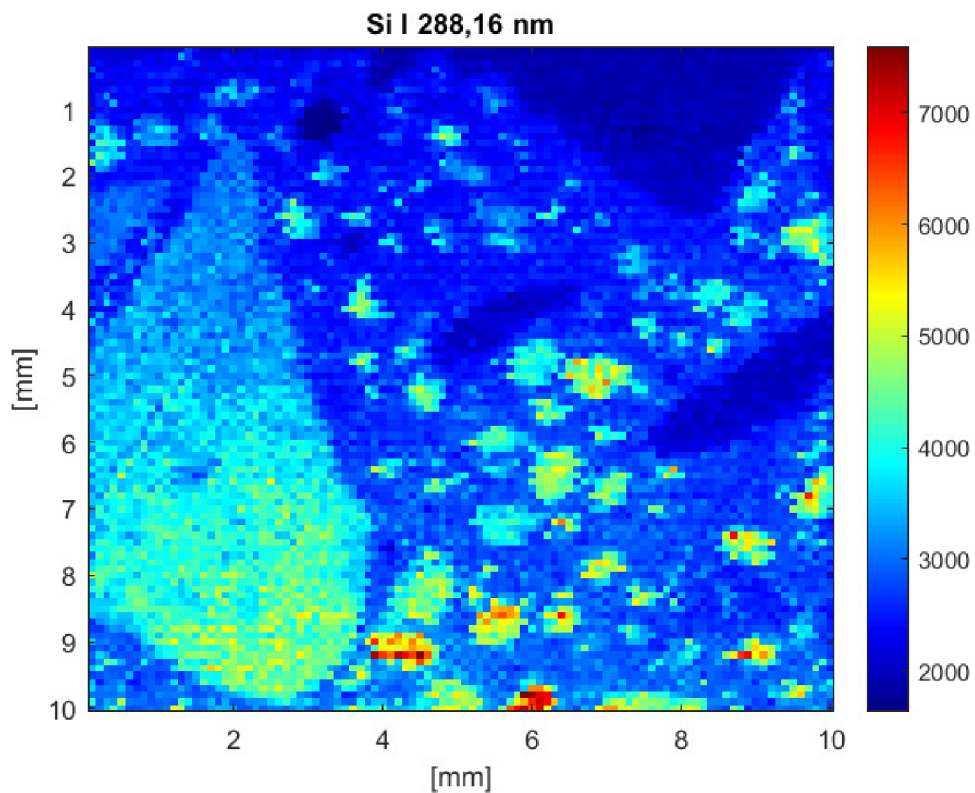
Obrázek 4.11: Vybraná spektra betonu s vyznačenými spektrálními čárami.



Obrázek 4.12: Elementární mapa spektrální čáry Mg II 279,55 nm. Barevná škála je uvedena v arbitrálních jednotkách.



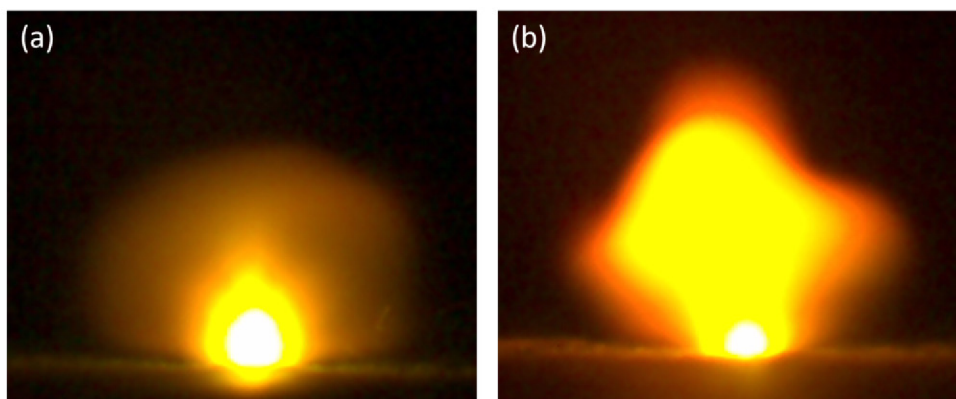
Obrázek 4.13: Elementární mapa spektrální čáry Ca II 315,92 nm. Barevná škála je uvedena v arbitrálních jednotkách.



Obrázek 4.14: Elementární mapa spektrální čáry Si II 288,17 nm. Barevná škála je uvedena v arbitrálních jednotkách.

Z mapy 4.12 lze vidět, že hořčík je jedním z prvků ze kterých se skládají větší kousky materiálu obsaženého v betonu. Dále je podle obrázků 4.13 a 4.14 možné tvrdit, že výplň mezi většími a menšími kusy kamení je složena z vápníku a křemíku a tyto prvky jsou ve větším kamení téměř nepřítomny.

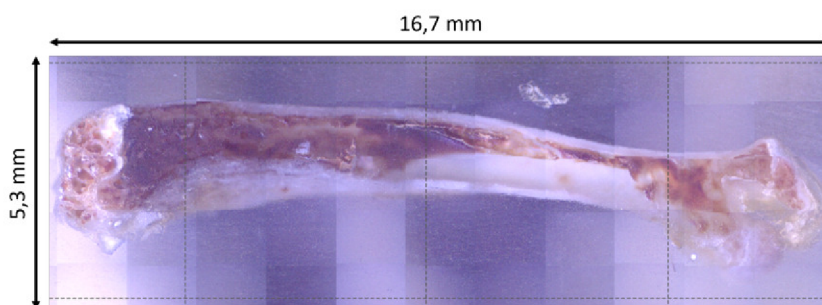
Obrázek 4.15 demonstruje změnu v morfolozii plazmatu v závislosti na složení vzorku.



Obrázek 4.15: Fotografie plazmatu v místě s vysokým obsahem (a) křemíku (b) vápníku.

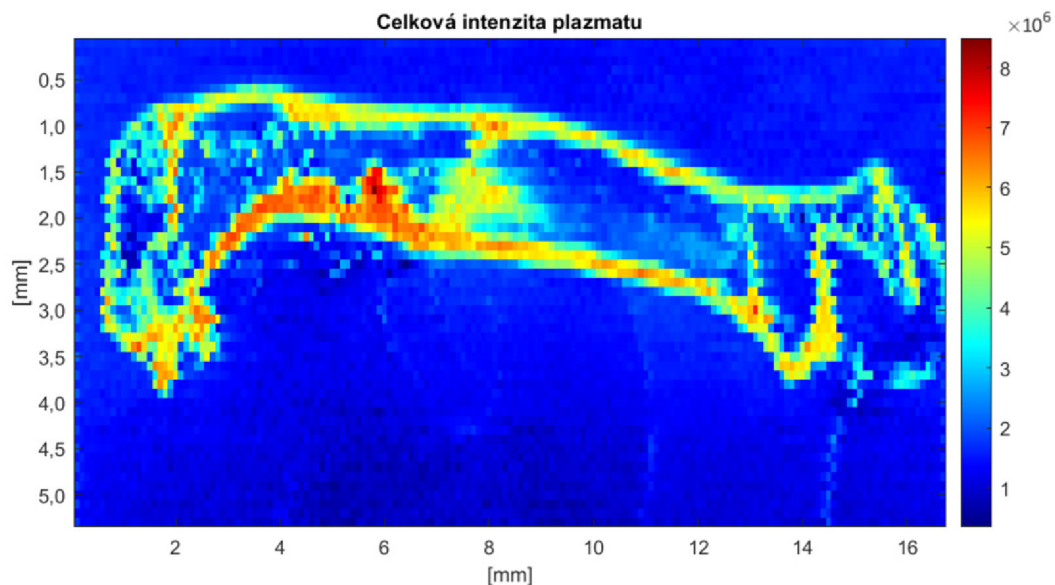
4.3.3. Myší kost

Posledním analyzovaným vzorkem byla myší kost (obr. 4.16) zalitá v pryskyřici. I pro tento vzorek byly vykresleny mapy celkové intenzity spekter i plazmatu a elementární mapy vybraných spektrálních čar.

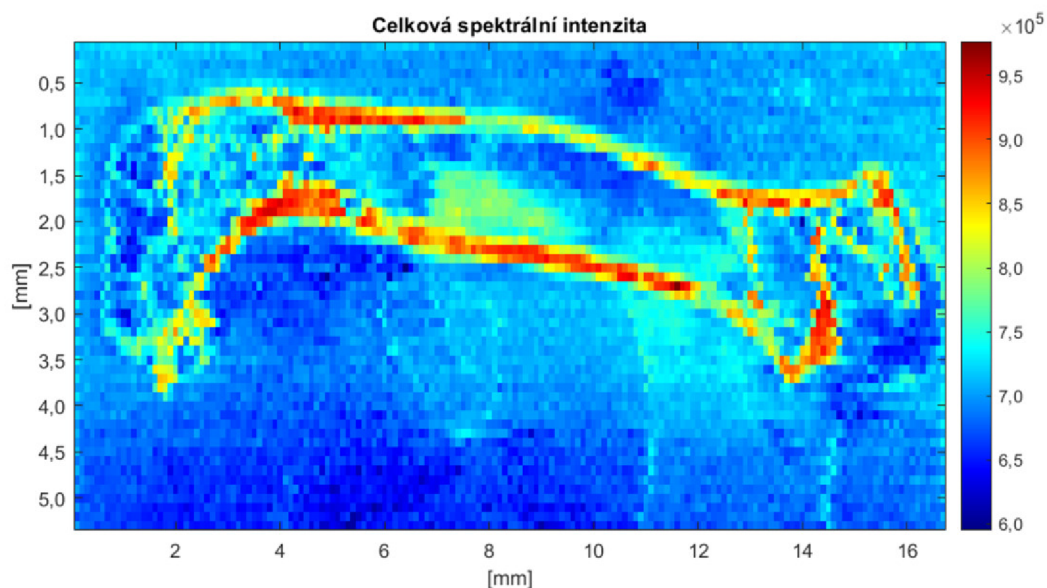


Obrázek 4.16: Fotografie vzorku myší kosti.

Z uvedených map je evidentní, že mapa celkové intenzity plazmatu 4.17 opět přesněji a zřetelněji definuje tvar myší kosti, než její spektrální mapa 4.18. Obdobně tomu tak bylo i u betonového vzorku (viz obr. 4.8).



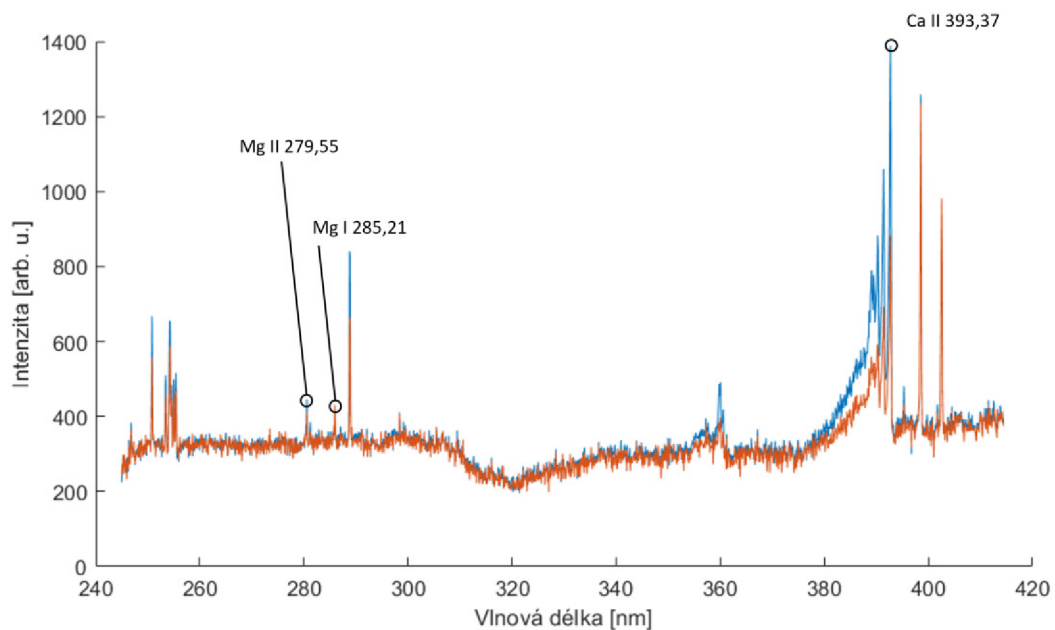
Obrázek 4.17: Mapa celkové intenzity plazmatu pro vzorek myší kosti. Barevná škála je uvedena v arbitrálních jednotkách.



Obrázek 4.18: Mapa celkové spektrální intenzity pro vzorek myší kosti. Barevná škála je uvedena v arbitrálních jednotkách.

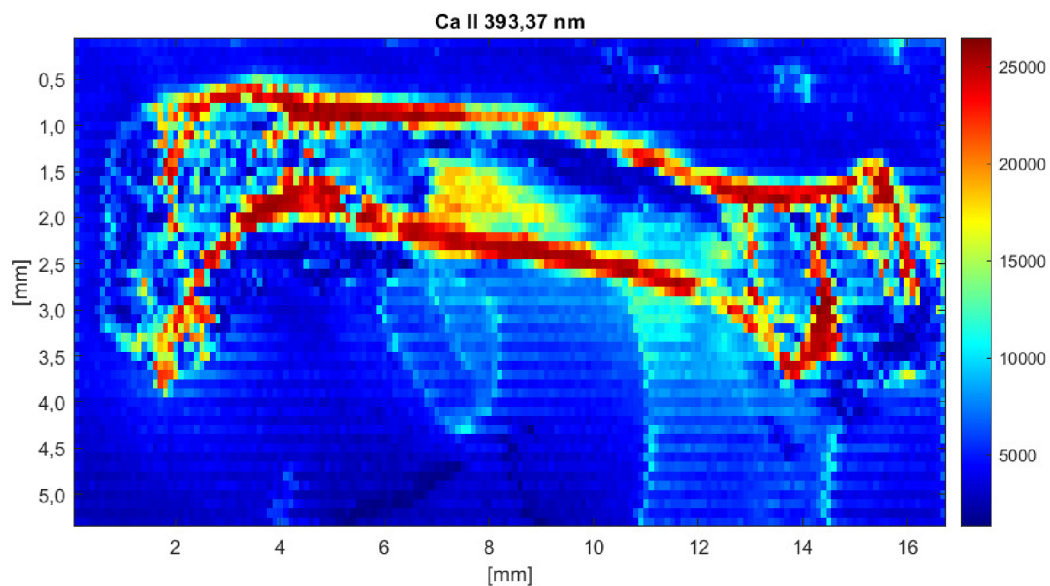
Dále také mapa 4.17 obsahuje výrazně méně žebrování v oblastech pryskyřice než všechny ostatní vykreslené mapy obsahující spektrální data. Toto žebrování je způsobeno odchylkami metody, ale i postupným tavením pryskyřice laserem během výstřelů, a tím daného promíchávání spáleného materiálu.

Elementární mapy byly vykresleny pro vápník a hořčík. Příklady spekter a vyznačené čáry jsou zobrazeny na obrázku 4.19.

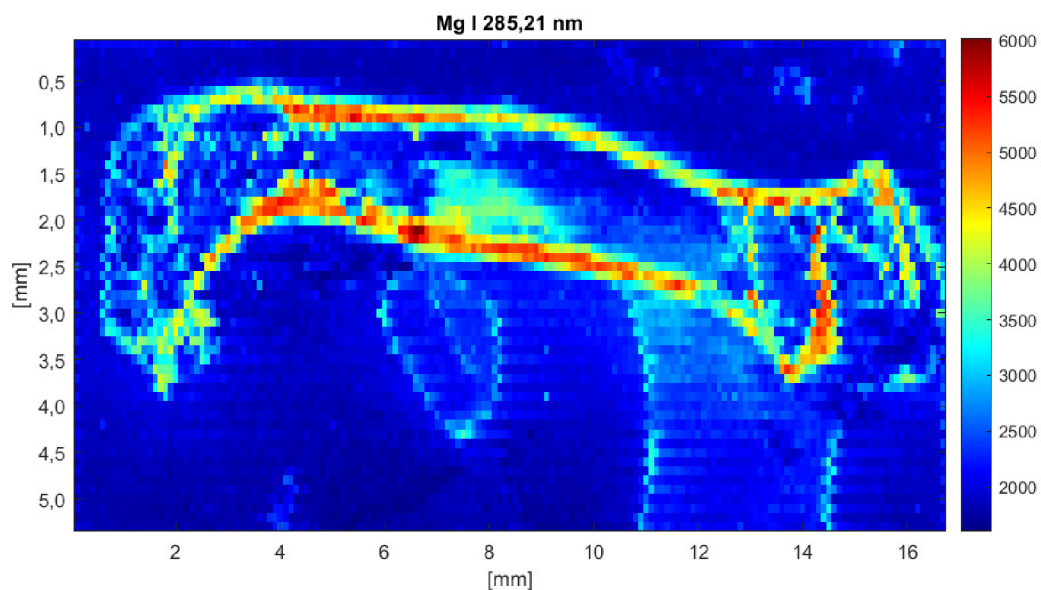


Obrázek 4.19: Vybraná spektra myší kosti s vyznačenými spektrálními čárami.

Z map 4.20 a 4.21 je vidět distribuce vápníku a hořčíku v kostní oblasti, což je předpokládaný výsledek.

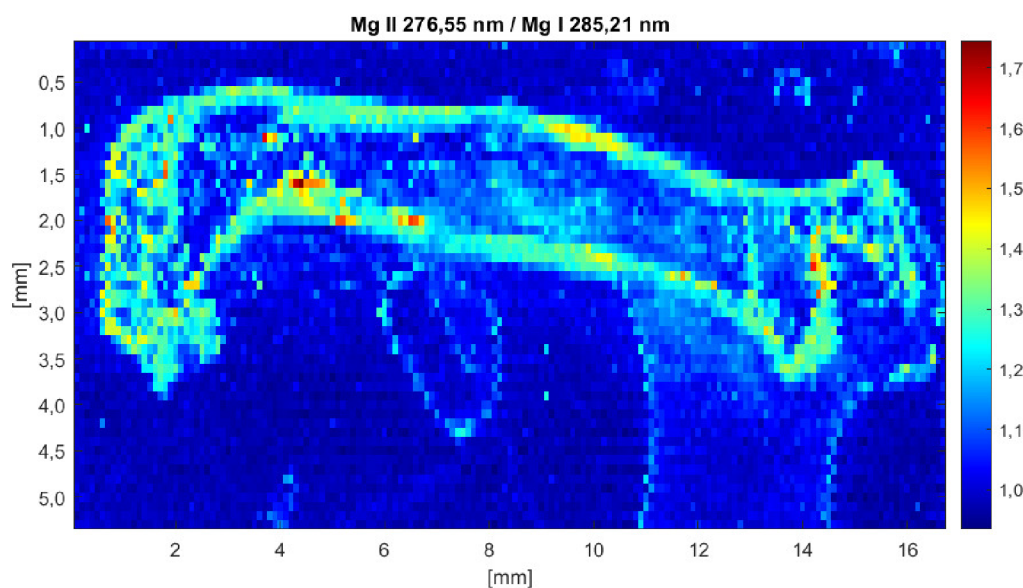


Obrázek 4.20: Elementární mapa spektrální čáry Ca II 393,37 nm. Barevná škála je uvedena v arbitrálních jednotkách.



Obrázek 4.21: Elementární mapa spektrální čáry Mg I 285,21 nm. Barevná škála je uvedena v arbitrálních jednotkách.

Dále byla vykreslena ionizační mapa pro spektrální čáry hořčíku. Ionizační poměr by měl růst s tvrdostí vzorku [59], výsledná mapa by měla být tedy mapou tvrdosti vzorku myší kosti.

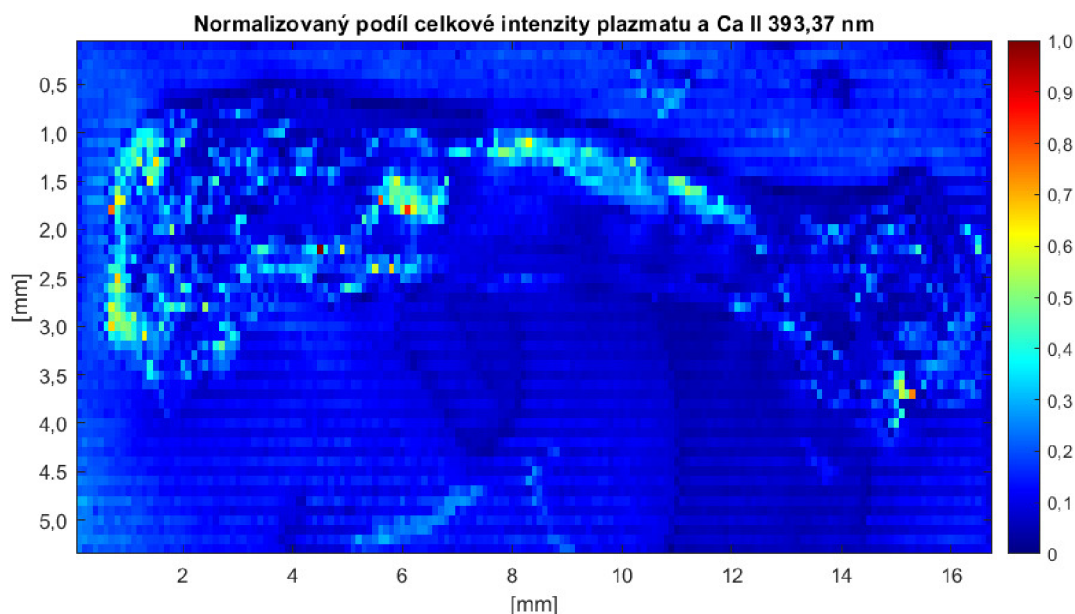


Obrázek 4.22: Ionizační mapa Mg II 279,55 nm / Mg I 285,21 nm . Barevná škála je uvedena v arbitrálních jednotkách.

Mapa 4.22 se shoduje s předpokládaným rozložením tvrdosti kosti, nicméně tento směr využívání LIBS není ještě plně prostudován a výsledky mohou být nejednoznačné. Proto

by k potvrzení správnosti mapy bylo třeba změřit tvrdost samotného vzorku vhodným tvrdoměrem.

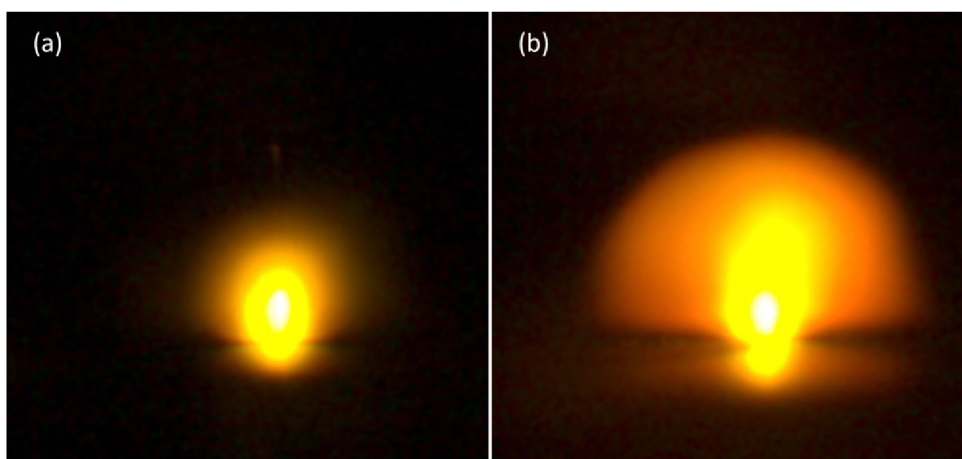
V neposlední řadě byly vykresleny podílové mapy spektrální čáry vápníku a celkové intenzity.



Obrázek 4.23: Podílová mapa celkové intenzity plazmatu a Ca II 393,37 nm. Barevná škála je uvedena v arbitrálních jednotkách.

Porovnáním map 4.23 a 4.20 se dá vypožorovat, že místa s větší intenzitou na podílové mapě, jsou místa, která původně obsahovala méně vápníku v elementární mapě spektrální čáry Ca II 393,37 nm. Pokud vezmeme v úvahu skutečnost, že vápník udává pevnost a tvrdost kostí [60], dalo by se diskutovat, že výsledná podílová mapa by mohla být mapou měkkosti kosti. Pokud by tahle myšlenka platila, znamenalo by to, že morfologická data, tedy samotné plazma, nesou informace i o tvrdosti zkoumaného vzorku.

Dále byly nalezeny fotografie plazmatu, odpovídající místu s obsahem pryskyřice a místu s vysokým obsahem vápníku (obr. 4.24). Opět existuje výrazná změna v morfologii plazmatu v závislosti na složení vzorku.



Obrázek 4.24: Fotografie plazmatu (a) na okolní pryskyřici (b) v místě s vysokým obsahem vápníku.

Závěr

Cílem této bakalářské práce bylo provedení rešerše literatury v oblasti LIBS, zobrazování plazmatu a možná kombinace komplementárních metod při mapování vzorků. Na základě získaných informací byl proveden a vyhodnocen základní experiment v oblasti mapování homogenních a nehomogenních vzorků. Byly mapovány tři vzorky, konkrétně homogenní hliník, heterogenní vzorek betonu a biologický vzorek myší kosti.

Pro homogenní vzorek hliníku byly vykresleny mapy intenzity, získané zobrazováním plazmatu (viz obr. 4.3) a celkové spektrální intenzity (viz obr. 4.2). Obě tyto mapy vykazují místa s rozdílnou intenzitou, která mohou být připsána chybám aparatury nebo nečistotám na povrchu vzorku. Pro data celkové intenzity plazmatu a data hliníkové spektrální čáry Al I 396,15 nm byl zjištěn korelační koeficient na $r = 0,955$. Data jsou tedy velmi korelovaná (viz obr. 4.5) a potenciálně dobře použitelná pro úpravu sebe navzájem. Dále byly zkoumány změny v hodnotách relativních spektrálních odchylek dat spektrálních intenzit před a po vydělení celkovou intenzitou plazmatu. Z výsledků lze říci, že po vydělení se relativní směrodatná odchylka buď zmenší, nebo se nezmění. Nejlepšího zlepšení bylo dosaženo pro data celkové spektrální intenzity, kdy se odchylka změnila z 10,7 % na 9,2 % a pro data spektrální čáry Al I 396,15 nm, kdy byla zjištěna změna z 11,4 % na 9,4 %. Pro ostatní zkoumané spektrální čáry byla změna pouze 0,1 %.

Pro vzorek betonu i myší kosti byly také vykresleny mapy celkové spektrální intenzity a celkové intenzity plazmatu (viz obrázky 4.6, 4.8, 4.7, 4.9). U těchto vzorků jsou více definované obrysy a tvary vidět u obou map vykreslených z dat celkové intenzity plazmatu. Morfologická data v tomto konkrétním případě tedy nesou přesnější informaci o změnách materiálu ve vzorku a o jeho vzhledu.

Pro beton byla vykreslena závislost celkové spektrální intenzity a intenzity plazmatu. Tento vykreslený graf ukázal tři shluky hodnot, které byly přiřazeny ke třem oblastem vzorku betonu. Kontrola a další zkoumání tohoto přiřazení je však nad rámec této práce.

Pro vzorek betonu i kosti byly vykresleny elementární mapy po spektrální čáry hořčíku, vápníku a křemíku, které ukazují distribuci analyzovaných prvků ve vzorku.

V případě kosti byla dále vykreslena ionizační mapa 4.22 (podíl Mg II 276,55 nm a Mg I 285,21 nm), která by mohla značit rozložení tvrdosti kosti. Také byla vykreslena podílová mapa celkové intenzity plazmatu a Ca II 393,37 nm 4.23. Tyto mapy poukazují na spojení mezi tvrdostí či pevností vzorku a intenzitou laserem indukovaného plazmatu, tedy na možnost dalšího použití morfologických dat získaných komplementárními metodami spolu s daty získanými metodou LIBS.

Literatura

- [1] BRECH, F. a Cross, L. Optical microemission stimulated by a ruby laser. *Appl. Spectrosc.*, 1962, 16.2: 59.
- [2] MIZIOLEK, A. W., V. PALLESCHI a I. SCHECHTER. *Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS): fundamentals and applications*. Cambridge: Cambridge University Press, 2006.
- [3] YANG, J., X. LI, J. XU a X. MA. A Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (CF-LIBS) Quantitative Analysis Method Based on the Auto-Selection of an Internal Reference Line and Optimized Estimation of Plasma Temperature. *Applied Spectroscopy* [online]. 2018, 72(1).
- [4] SAKKA, T., S.MASAI, K.FUKAMI a Y. H. OGATA. Spectral profile of atomic emission lines and effects of pulse duration on laser ablation in liquid. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [online]. 2009, 64(10).
- [5] RAKOVSKÝ, J., P. ČERMÁK, O. MUSSET a P. VEIS. A review of the development of portable laser induced breakdown spectroscopy and its applications. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [online]. 2014, 101, 269-287 [cit. 2023-05-01]. ISSN 05848547. Dostupné z: doi:10.1016/j.sab.2014.09.015
- [6] Web of science [online] Dostupné z: <https://www.webofscience.com>
- [7] BUSSER, B., S. MONCAYO, J.-L. COLL, L. SANCEY a V. MOTTO-ROS. Elemental imaging using laser-induced breakdown spectroscopy: A new and promising approach for biological and medical applications. *Coordination Chemistry Reviews* [online]. 2018, 358, 70-79 [cit. 2023-05-01]. ISSN 00108545. Dostupné z: doi:10.1016/j.ccr.2017.12.006
- [8] MODLITBOVÁ, P., P. POŘÍZKA a J. KAISER. Laser-induced breakdown spectroscopy as a promising tool in the elemental bioimaging of plant tissues. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* [online]. 2020, 122 [cit. 2023-04-07]. ISSN 01659936.
- [9] MAURICE, S., R. C. WIENS, M. SACCOCCIO, et al. The ChemCam Instrument Suite on the Mars Science Laboratory (MSL) Rover: Science Objectives and Mast Unit Description. *Space Science Reviews* [online]. 2012, 170(1-4), 95-166 [cit. 2023-05-01]. ISSN 0038-6308. Dostupné z: doi:10.1007/s11214-012-9912-2
- [10] RADZIEMSKI, L. a D. CREMERS. A brief history of laser-induced breakdown spectroscopy: From the concept of atoms to LIBS 2012. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [online]. 2013, 87, 3-10 [cit. 2023-05-01]. ISSN 05848547. Dostupné z: doi:10.1016/j.sab.2013.05.013
- [11] CREMERS, D. a L. RADZIEMSKI. *Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy*. Chichester: John Wiley, 2006.

- [12] Nasa [online]. Dostupné z: <https://mars.nasa.gov>
- [13] McNUTT, J. P. Plasma imagining as a diagnostic tool for laser-induced breakdown spectroscopy. [Diplomová práce, The Pennsylvania State University].
- [14] TIAN, Y. Characterization of laser-induced plasma and application to surface-assisted LIBS for powder and liquid samples. [Doktorská disertační práce, Université de Lyon]. Dostupné z: <https://theses.hal.science/tel-01724709>
- [15] FREEMAN, J.R., S.S. HARILAL, P.K. DIWAKAR, B. VERHOFF a A. HASSA-NEIN. Comparison of optical emission from nanosecond and femtosecond laser produced plasma in atmosphere and vacuum conditions. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [online]. 2013, 87, 43-50 [cit. 2023-05-01]. ISSN 05848547. Dostupné z: [doi:10.1016/j.sab.2013.05.011](https://doi.org/10.1016/j.sab.2013.05.011)
- [16] KAISER, J., K. NOVOTNÝ, M. Z. MARTIN, A. HRDLIČKA, R. MALINA, M. HARTL, V. ADAM a R. KIZEK. Trace elemental analysis by laser-induced breakdown spectroscopy—Biological applications. *Surface Science Reports* [online]. 2012, 67(11-12), 233-243 [cit. 2023-05-26]. ISSN 01675729. Dostupné z: [doi:10.1016/j.surfrep.2012.09.001](https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2012.09.001)
- [17] NOVOTNÝ, K., A. HRDLIČKA, J. KAISER a V. KANICKÝ. Využití spektrometrie laserem buzeného plazmatu LIBS pro prvkové mapování. KONFERENCE HUTNÍ A PRŮMYSLOVÁ ANALYTIKA 2016.
- [18] CUI, M., Y. DEGUCHI, Z. WANG, C. YAO, L. TAN a D. ZHANG. Signal Improvement for Underwater Measurement of Metal Samples Using Collinear Long-Short Double-Pulse Laser Induced Breakdown Spectroscopy. *Frontiers in Physics* [online]. 2020, 8 [cit. 2023-05-01]. ISSN 2296-424X. Dostupné z: [doi:10.3389/fphy.2020.00237](https://doi.org/10.3389/fphy.2020.00237)
- [19] PROCHAZKA, D., P. POŘÍZKA, J. NOVOTNÝ, A. HRDLIČKA, K. NOVOTNÝ, P. ŠPERKA a J. KAISER. Triple-pulse LIBS: laser-induced breakdown spectroscopy signal enhancement by combination of pre-ablation and re-heating laser pulses. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* [online]. 2020, 35(2), 293-300 [cit. 2023-05-01]. ISSN 0267-9477. Dostupné z: [doi:10.1039/C9JA00323A](https://doi.org/10.1039/C9JA00323A)
- [20] ZHOU, L. a W. HE. Characteristics of Laser-Induced Plasma Shock Wave in Metal Materials. In: ZHOU, Liucheng a Weifeng HE. *Gradient Microstructure in Laser Shock Peened Materials* [online]. Singapore: Springer Singapore, 2021, 2021-06-13, s. 15-40 [cit. 2023-04-07]. Springer Series in Materials Science. ISBN 978-981-16-1746-1.
- [21] JASPERS, R.J.E. Plasma Spectroscopy. *Fusion Science and Technology* [online]. 2017, 61(2T), 384-393 [cit. 2023-05-01]. ISSN 1536-1055. Dostupné z: [doi:10.13182/FST12-A13525](https://doi.org/10.13182/FST12-A13525)

- [22] KUNZE, H.-J. Introduction to Plasma Spectroscopy [online]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2009 . Springer Series on Atomic, Optical, and Plasma Physics. ISBN 978-3-642-02232-6. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-642-02233-3
- [23] COWPE, J. S., R. D. PILKINGTON, J. S. ASTIN a A. E. HILL. The effect of ambient pressure on laser-induced silicon plasma temperature, density and morphology. *Journal of Physics D: Applied Physics* [online]. 2009, 42(16) [cit. 2023-05-01]. ISSN 0022-3727. Dostupné z: doi:10.1088/0022-3727/42/16/165202
- [24] EPPLER, A. S., D. A. CREMERS, D. D. HICKMOTT, M. J. FERRIS a A. C. KOSKELO. Matrix Effects in the Detection of Pb and Ba in Soils Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Applied Spectroscopy* [online]. 1996, 50(9), 1175-1181 [cit. 2023-04-12]. ISSN 0003-7028. Dostupné z: doi:10.1366/0003702963905123
- [25] WANG, W., L. SUN, P. ZHANG, T. CHEN, L. ZHENG a L. QI. Study of matrix effects in laser-induced breakdown spectroscopy by laser defocus and temporal resolution. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* [online]. 2021, 36(9), 1977-1985 [cit. 2023-05-01]. ISSN 0267-9477. Dostupné z: doi:10.1039/D1JA00179E
- [26] NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. Special Publication 811 - Guide for the Use of the International System of Units (SI) [online]. [cit. 2023-05-07]. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, 2021. Dostupné z: <https://www.nist.gov/pml/special-publication-811-guide-use-international-system-units-si>
- [27] YALÇIN, Ş., Y. Y. TSUI a R. FEDOSEJEVS. Pressure dependence of emission intensity in femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy. *J. Anal. At. Spectrom* [online]. 2004, 19(10), 1295-1301 [cit. 2023-04-08]. ISSN 0267-9477. Dostupné z: doi:10.1039/B404132A
- [28] EFFENBERGER, A. a J. SCOTT. Effect of Atmospheric Conditions on LIBS Spectra. *Sensors* [online]. 2010, 10(5), 4907-4925 [cit. 2023-04-09]. ISSN 1424-8220. Dostupné z: doi:10.3390/s100504907
- [29] DARBANI, S. M. R., et al. Simulation of Plasma Expansion Generated by Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). *International Journal of Engineering and Technology*, 2014, 2.4: 381-387.
- [30] ZHANG, P., L. SUN, H. YU, P. ZENG, L. QI a Y. XIN. An Image Auxiliary Method for Quantitative Analysis of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Analytical Chemistry* [online]. 2018, 90(7), 4686-4694 [cit. 2023-04-07]. ISSN 0003-2700. Dostupné z: doi:10.1021/acs.analchem.7b05284
- [31] Atomtrace [online] Dostupné z: <https://www.atomtrace.com/elements-database/>

- [32] GUEZENOC, J., A. GALLET-BUDYNEK a B. BOUSQUET. Critical review and advices on spectral-based normalization methods for LIBS quantitative analysis. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [online]. 2019, 160 [cit. 2023-05-07]. ISSN 05848547. Dostupné z: doi:10.1016/j.sab.2019.105688
- [33] GIAKOUMAKI, A., K. MELESSANAKI a D. ANGLÓS. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in archaeological science—applications and prospects. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* [online]. 2007, 387(3), 749-760 [cit. 2023-04-07]. ISSN 1618-2642. Dostupné z: doi:10.1007/s00216-006-0908-1
- [34] BRUDER, R., V. DETALLE a C. COUPRY. An example of the complementarity of laser-induced breakdown spectroscopy and Raman microscopy for wall painting pigments analysis. *Journal of Raman Spectroscopy* [online]. 2007, 38(7), 909-915 [cit. 2023-05-24]. ISSN 03770486. Dostupné z: doi:10.1002/jrs.1685
- [35] CANEVE, L., A. DIAMANTI, F. GRIMALDI, G. PALLESCHI, V. SPIZZICHINO a F. VALENTINI. Analysis of fresco by laser induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [online]. 2010, 65(8), 702-706 [cit. 2023-04-07]. ISSN 05848547. Dostupné z: doi:10.1016/j.sab.2010.05.003
- [36] ANABITARTE, F., A. COBO a J. M. LOPEZ-HIGUERA. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals, Applications, and Challenges. *ISRN Spectroscopy* [online]. 2012, 2012, 1-12 [cit. 2023-04-07]. ISSN 2090-8776. Dostupné z: doi:10.5402/2012/285240
- [37] PATHAK, A. K., N. K. RAI, A. SINGH, A. K. RAI, Pradeep K. RAI a Pramod K. RAI. Medical Applications of Laser Induced Breakdown Spectroscopy. *Journal of Physics: Conference Series* [online]. 2014, 548 [cit. 2023-04-07]. ISSN 1742-6588. Dostupné z: doi:10.1088/1742-6596/548/1/012007
- [38] Tameze, C., R. Vincelette, N. Melikechi, V. Zeljkovic, a E. Izquierdo, “Empirical-analysis of LIBS images for ovarian cancer detection,” in *Proceedings of the 8th International Workshop on Image Analysis for Multimedia Interactive Services (WIAMIS '07)*, p. 76, June 2007.]
- [39] CHERNI, I., H. GHALILA, S. HAMZAOU, I. RACHDI, F. DAOUED a N. JAI-DANE. Diagnosis of osteoporosis by UV-visible fluorescence of hair in relation to calcium deficiency assessed by the LIBS technique. *OSA Continuum* [online]. 2021, 4(7) [cit. 2023-05-20]. ISSN 2578-7519. Dostupné z: doi:10.1364/OSAC.430740
- [40] GONZÁLEZ, R., P. LUCENA, L. M. TOBARIA a J. J. LASERNA. Standoff LIBS detection of explosive residues behind a barrier. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* [online]. 2009, 24(8) [cit. 2023-05-24]. ISSN 0267-9477. Dostupné z: doi:10.1039/b821566a

- [41] WHITEHOUSE, A.I., J. YOUNG, I.M. BOTHEROYD, S. LAWSON, C.P. EVANS a J. WRIGHT. Remote material analysis of nuclear power station steam generator tubes by laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [online]. 2001, 56(6), 821-830 [cit. 2023-05-07]. ISSN 05848547. Dostupné z: doi:10.1016/S0584-8547(01)00232-4
- [42] RAI, A. K., F.-Y. YUEH a J. P. SINGH. Laser-induced breakdown spectroscopy of molten aluminum alloy. *Applied Optics* [online]. 2003, 42(12) [cit. 2023-05-24]. ISSN 0003-6935. Dostupné z: doi:10.1364/AO.42.002078
- [43] DOCKERY, C. R. a S. R. GOODE. Laser-induced breakdown spectroscopy for the detection of gunshot residues on the hands of a shooter. *Applied Optics* [online]. 2003, 42(30) [cit. 2023-05-24]. ISSN 0003-6935. Dostupné z: doi:10.1364/AO.42.006153
- [44] MICHEL, A. P.M. Review: Applications of single-shot laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [online]. 2010, 65(3), 185-191 [cit. 2023-05-07]. ISSN 05848547. Dostupné z: doi:10.1016/j.sab.2010.01.006
- [45] LI, Q., Y. TIAN, B. XUE, N. LI, W. YE, Y. LU a R. ZHENG. Improvement in the analytical performance of underwater LIBS signals by exploiting the plasma image information. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* [online]. 2020, 35(2), 366-376 [cit. 2023-04-07]. ISSN 0267-9477. Dostupné z: doi:10.1039/C9JA00367C
- [46] MOTTO-ROS, V., E. NEGRE, F. PELASCINI, G. PANCZER a J. YU. Precise alignment of the collection fiber assisted by real-time plasma imaging in laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [online]. 2014, 92, 60-69 [cit. 2023-04-07]. ISSN 05848547. Dostupné z: doi:10.1016/j.sab.2013.12.008
- [47] GRÉGOIRE, S., V. MOTTO-ROS, Q.L. MA, et al. Correlation between native bonds in a polymeric material and molecular emissions from the laser-induced plasma observed with space and time resolved imaging. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [online]. 2012, 74-75, 31-37 [cit. 2023-04-12]. ISSN 05848547. Dostupné z: doi:10.1016/j.sab.2012.07.020
- [48] CHAI, S., H. PENG, Z. ZHAO a W. WU. Image-based plasma morphology determination and LIBS spectra correction in combustion environments. *Plasma Science and Technology* [online]. 2022, 24(8) [cit. 2023-04-12]. ISSN 1009-0630. Dostupné z: doi:10.1088/2058-6272/ac6572
- [49] BAI, X., Q- MA, V. MOTTO-ROS, J. YU, D. SABOURDY, L. NGUYEN a A. JALOCHA. Convolutated effect of laser fluence and pulse duration on the property of a nanosecond laser-induced plasma into an argon ambient gas at the atmospheric pressure. *Journal of Applied Physics* [online]. 2013, 113(1) [cit. 2023-04-12]. ISSN 0021-8979. Dostupné z: doi:10.1063/1.4772787

- [50] ALTOWYAN, A. S., A. EL-HUSSEIN, H. A. AHMED, H. H. FAQIH, A. S. AMEIN, A. M. MOSTAFA a M. M. ELFAHAM. Influence of the laser wavelength on the self-absorption of Cu and Ni spectral lines by using LIBS technique. *Optical Materials* [online]. 2022, 131 [cit. 2023-04-12]. ISSN 09253467. Dostupné z: doi:10.1016/j.optmat.2022.112731
- [51] JIANG, L., M. SUI, Y. FAN, H. SU, Y. XUE a S. ZHONG. Micro-gas column assisted laser induced breakdown spectroscopy (MGC-LIBS): A metal elements detection method for bulk water in-situ analysis. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [online]. 2021, 177 [cit. 2023-05-26]. ISSN 05848547. Dostupné z: doi:10.1016/j.sab.2021.106065
- [52] KATAYAMA, M., H. SHIRAGA, M. NAKAI, T. KOBAYASHI a Y. KATO. 4.8-keV x-ray backlight framing method for observing images of soft-x-ray-driven fusion capsules. *Review of Scientific Instruments* [online]. 1993, 64(3), 706-710 [cit. 2023-05-07]. ISSN 0034-6748. Dostupné z: doi:10.1063/1.1144202
- [53] KURNIAWAN, H., NAKAJIMA, S., BATUBARA, J. E., et al. LIBS analysis of coal fly ash particles generated by coal combustion power plants. *Applied Spectroscopy*, 1995, vol. 49, no. 8, p. 1067-1073. ISSN: 0003-7028.
- [54] BUDAY, J., P. POŘÍZKA, M. BUCHTOVÁ a J. KAISER. Determination of initial expansion energy with shadowgraphy in laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [online]. 2021, 182 [cit. 2023-05-07]. ISSN 05848547. Dostupné z: doi:10.1016/j.sab.2021.106254
- [55] JOLIVET, L., M. LEPRINCE, S. MONCAYO, L. SORBIER, C.-P. LIENEMANN a V. MOTTO-ROS. Review of the recent advances and applications of LIBS-based imaging. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [online]. 2019, 151, 41-53 [cit. 2023-04-12]. ISSN 05848547. Dostupné z: doi:10.1016/j.sab.2018.11.008
- [56] CÁCERES, J. O., F. PELASCINI, V. MOTTO-ROS, et al. Megapixel multi-elemental imaging by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, a technology with considerable potential for paleoclimate studies. *Scientific Reports* [online]. 2017, 7(1) [cit. 2023-04-12]. ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/s41598-017-05437-3
- [57] MOTTO-ROS, V., L. SANCEY, X.C. WANG, et al. Mapping nanoparticles injected into a biological tissue using laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [online]. 2013, 87, 168-174 [cit. 2023-04-12]. ISSN 05848547. Dostupné z: doi:10.1016/j.sab.2013.05.020
- [58] GIMENEZ, Y., B. BUSSER, F. TRICHARD, et al. 3D Imaging of Nanoparticle Distribution in Biological Tissue by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Scientific Reports* [online]. 2016, 6(1) [cit. 2023-04-12]. ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/srep29936

- [59] KASEM, M. A., R. E. RUSSO a M. A. HARITH. Influence of biological degradation and environmental effects on the interpretation of archeological bone samples with laser-induced breakdown spectroscopy. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* [online]. 2011, 26(9) [cit. 2023-05-18]. ISSN 0267-9477. Dostupné z: doi:10.1039/c1ja10057b
- [60] HÍSKOVÁ, L. Výživa při poruchách metabolismu vápníku. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2015, 68 s. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická, Ústav technologie potravin. Vedoucí práce Velichová, Helena. Dostupné také z: <http://hdl.handle.net/10563/32388>.