



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

VÝVOJ ALGORITMU PRO AUTOMATICKOU CHARAKTERIZACI VZORKU NA ZÁKLADĚ DAT ZÍSKANÝCH SPEKTROSKOPIÍ LASEREM INDUKOVANÉHO PLAZMATU (LIBS)

DEVELOPMENT OF AN ALGORITHM FOR AUTOMATIC CHARACTERIZATION OF A SAMPLE BASED ON
THE DATA RECEIVED BY MEANS OF THE LASER INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY (LIBS)

DIZERTAČNÍ PRÁCE

DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. JAKUB KLUS

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. JOZEF KAISER, Ph.D.

BRNO 2017

Abstrakt

Předkládaná práce se zabývá teoretickými a praktickými předpoklady pro automatickou charakterizaci vzorků pomocí spektroskopie laserem indukovaného plazmatu (LIBS). V práci jsou popsány základní aspekty interakce laseru a látky, rozpínání plazmatu a podstata jeho záření. Popis záření plazmatu je dán do kontextu detekce spektra elektromagnetického záření a statistických veličin popisujících plazma. Princip automatické charakterizace se zakládá na znalostech multivariační statistické analýzy, která, v souladu se současnými trendy, představuje stěžejní směr automatické analýzy spekter v LIBS. Naznačené úvahy jsou zúročeny na šesti aplikacích, které jsou reprezentovány komentáři k přijatým vědeckým publikacím.

Summary

Submitted work concerns with the theoretical and practical requirements for an automatic characterization of samples by means of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). Theoretical aspects of laser-matter interaction, plasma expansion, and plasma emission are described theoretically within this work. The description of the plasma emission is enhanced with the spectral detection systems and statistical properties of the plasma. The principle of the automatic characterization is based on the multivariate data analysis theoretical background, which presents recent trend and fundamental approach for automatic spectra analysis in LIBS. Theoretical knowledge is manifested in six applications, which are presented as a comment to published manuscripts. These publications push the frontiers of automatic spectra processing in LIBS.

Klíčová slova

spektroskopie laserem indukovaného plazmatu, multivariační analýza

Keywords

Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, Multivariate Data Analysis

KLUS, J. *Vývoj algoritmu pro automatickou charakterizaci vzorku na základě dat získaných spektroskopii laserem indukovaného plazmatu (LIBS)*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2017. 162 s. Vedoucí prof. Ing. Jozef Kaiser, Ph.D.

Prohlašuji, že práci jsem vypracoval samostatně pod vedením prof. Ing. Jozefa Kaisera, Ph.D. Dále prohlašuji, že jsem řádně citoval všechny použité prameny a literaturu. Tato práce nebyla použita v rámci jiného vysokoškolského studia či k získání jiného nebo stejného titulu.

Ing. Jakub Klus

Na tomto místě bych chtěl poděkovat prof. Ing. Jozefu Kaiserovi, Ph.D., vedoucímu skupiny Charakterizace materiálů a pokročilých povlaků na Středoevropském Technologickém Institutu za nastartování mé vědecké kariéry a faktické zaručení se za úspěch této dizertační práce. Dále děkuji Ing. Pavlu Pořízkovi, Ph.D., vedoucímu laboratoře laserové spektroskopie na VUT v Brně za odborné vedení disertační práce a četné připomínky a náměty ke studiu, výzkumu a akademické tvorbě, jež jsem se věnoval během posledních tří let.

Nemalé díky patří také kolegům z laboratoře laserové spektroskopie, Ing. Janu Novotnému, Ph.D. a Ing. Davidu Prochazkovi, Ph.D., jejichž zkušenosti byly velkým příspěvkem ke kvalitě práce. Také děkuji všem studentům bakalářského, magisterského i doktorského studia, jež, stejně jako já, využívali vybavení laboratoře laserové spektroskopie k získání dat a zkušeností potřebných, nejen k obhájení závěrečné práce, ale i k zpřesnění znalostí svých a okolí.

Nejvíce děků patří mým rodičům za neustávající podporu při studiu a mé snoubence Mgr. Petře Strakové, Ph.D. za trpělivost a pomoc při přípravě závěrečné práce.

Ing. Jakub Klus

Obsah

Úvod	1
----------------	---

I Spektroskopie laserem indukovaného mikroplazmatu

1 Interakce laseru a látky	5
1.1 Parametry laserového záření	5
1.2 Laserová ablace	7
1.3 Mechanismus ablace	7
1.3.1 Absorpce záření povrchem vzorku	8
1.3.2 Odpařování materiálu	9
2 Teoretický popis záření plazmatu	11
2.1 Rozpínání plazmatu	11
2.2 Záření volných elektronů	12
2.2.1 Cyklotronové záření	13
2.2.2 Brzdné záření	13
2.2.3 Inverzní brzdné záření	14
2.3 Záření vázaných elektronů	14
2.3.1 Zářivé přechody v atomech	15
2.3.2 Nezářivé přechody	15
2.4 Statistický popis záření plazmatu	16
2.5 Rozšíření spektrálních čar	17
2.5.1 Přirozená šířka čáry	17
2.5.2 Dopplerovo rozšíření	18
2.5.3 Starkovo rozšíření	18
2.5.4 Voigtův profil	18
2.6 Další jevy	19
2.6.1 Samoabsorpce	19
2.6.2 Frakcionace	19
2.6.3 Matriční jev	19

3	Spektroskopická detekce	21
3.1	Spektrální analyzátoři	21
3.1.1	Echelle spektrometry	21
3.1.2	Czerny-Turner spektrometr	23
3.1.3	Czerny-Turner s pevnou mřížkou	23
3.1.4	Speciální uspořádání	24
3.2	Detektory	24
3.2.1	Fotonásobič	24
3.2.2	Fotodioda	25
3.2.3	CCD detektory	25
3.2.4	CMOS detektory	26
3.2.5	Intensifikace detektoru	26
4	Optická charakterizace plazmatu	29
4.1	Měření elektronové hustoty	30
4.1.1	Elektronová hustota ze Starkova rozšíření	30
4.1.2	Elektronová hustota ze Starkova posunu	31
4.1.3	Elektronová hustota ze Sahovy-Boltzmannovy rovnice	31
4.2	Měření teploty plazmatu	31
4.2.1	Boltzmannova dvoučárová metoda	32
4.2.2	Boltzmanův graf	32
4.2.3	Určení teploty ze Sahovy-Boltzmannovy rovnice	33
4.3	Kvalitativní analýza	35
4.4	Kvantitativní analýza	36
4.4.1	Kalibrační křivka	36
4.4.2	Bezkalibrační LIBS	37
4.4.3	Inverzní bezkalibrační LIBS	37
4.4.4	Metoda jednobodové kalibrace	38
4.4.5	CSigma LIBS	38
4.5	Současný stav automatické charakterizace	39
4.5.1	Korelační analýza	39
4.5.2	Software pro semiautomatické zpracování dat	39
4.5.3	Metoda normalizovaných souřadnic	40
4.5.4	Vektorový model zpracování textu	40
4.5.5	Korelace s teoretickým modelem	41
4.5.6	Záměna spektrálních čar automatickými algoritmy	41
	Závěr části I	43
	Použitá literatura	45

5	Úvod do multivariační analýzy	57
5.1	Průzkumová analýza	58
5.2	Klasifikační analýza	58
5.3	Regresní analýza	58
5.4	Předúprava vícerozměrných dat	59
6	Metoda hlavních komponent (PCA)	61
6.1	Diagram úpatí	62
6.2	Graf komponentních skóre	63
6.3	Graf komponentních vah	63
7	Algoritmy podpůrných vektorů (SVM)	67
7.1	Lineárně oddělitelná data	67
7.2	Uvolnění omezení	68
7.3	Přidávání rozměrů	69
8	Samouspořádané mapy (SOM)	71
8.1	Základní algoritmus	71
8.2	Analýza pomocí U-matice	72
8.3	Analýza komponentních rovin	72
8.4	Rozšíření SOM	73
	Závěr části II	77
	Použitá literatura	81

III Aplikace automatické charakterizace na vybrané problémy

9	Experimentální parametry vstupující do měření pomocí LIBS	105
9.1	Motivace	105
9.2	Pozorování a výsledky	106
9.3	Diskuze	107
10	Vliv normalizace na přesnost klasifikace	109
10.1	Motivace	109
10.2	Pozorování a výsledky	109
10.3	Diskuze	110

11	Nalezení ideální konfigurace úzkopásmového spektrálního analyzátoru pomocí multivariačních metod	113
11.1	Motivace	113
11.2	Pozorování a výsledky	113
11.3	Diskuze	114
12	Charakterizace uranonosné rudy pomocí PCA	119
12.1	Motivace	119
12.2	Pozorování a výsledky	120
12.3	Diskuze	121
13	Charakterizace uranonosné rudy pomocí SOM	125
13.1	Motivace	125
13.2	Pozorování a výsledky	125
13.3	Diskuze	126
14	Klasifikace hornin z echellogramů	133
14.1	Motivace	133
14.2	Pozorování a výsledky	133
14.3	Diskuze	134
	Závěr části III	137
	Použitá literatura	139
15	Nový koncept automatické identifikace prvků ve spektru	
	141	
15.1	Postup automatické identifikace	141
15.1.1	Hledání píků	141
15.1.2	Přiřazování spektrálních čar	142
15.2	Vyhodnocování výsledků	142
15.3	Diskuze	143
16	Závěr dizertační práce	147
	Seznam zkratk	149
	Seznam použitých symbolů	153
	Publikace autora	159

Úvod

Metoda spektroskopie laserem indukovaného plazmatu (LIBS) patří mezi skupinu analytických metod zabývajících se atomovou emisní spektroskopií. Zdrojem záření pro LIBS je horké plazma, které vzniká těsně nad povrchem studovaného vzorku při dopadu elektromagnetického záření o vysoké plošné hustotě výkonu (řádově v $\text{GW} \cdot \text{cm}^{-2}$). Potřebná plošná hustota výkonu je zpravidla dodávána pevnolátkovými lasery v pulzech, které trvají jen zlomky sekund. Vybuzené plazma má tvar rotačně symetrické chocholky o velikosti několika milimetrů. Záření plazmatu tvoří především zářivé přechody elektronů vázaných v atomech a iontech jednotlivých prvků tvořících vzorek a okolní atmosféru. Ionty a elektrony v plazmatu jsou v lokální termodynamické rovnováze, a tak je plazma navenek neutrální a vykazuje kolektivní chování. Takový systém částic je nestabilní, plazma září řádově desítky mikrosekund a vyzařované spektrum se během této doby dramaticky mění. Dopad časového vývoje plazmatu lze zmírnit pomocí speciálních detektorů, které umožňují měření vysokých intenzit za krátkou dobu, tj. časově rozlišená spektroskopie.

Přestože kladou popsané jevy vysoké požadavky na instrumentaci potřebnou v LIBS, nachází tato metoda své uplatnění v mnoha průmyslových odvětvích a to díky nízkým provozním nákladům a nízkým nárokům na provozní plyny či chemikálie (v nejjednodušším případě je potřeba pouze deionizovaná voda pro chlazení laseru a inertní plyn pro vytvoření atmosféry se stabilním složením nad povrchem vzorku). Srovnatelné metody atomové emisní spektroskopie, jako jsou optická nebo hmotnostní spektroskopie indukčně vázaného plazmatu, vyžadují složitou přípravu vzorku spočívající v jeho rozpouštění a následném ředění. To je hlavním know-how potřebným pro úspěšné zvládnutí výše zmíněných metod. Metoda LIBS umožňuje studium vzorků ve všech skupenstvích a principiálně bez specifické přípravy. To otvírá možnosti četným průmyslovým aplikacím vyžadujícím analýzu v reálném čase nebo ve ztížených podmínkách. Mezi nejúspěšnější aplikace LIBS ve ztížených podmínkách lze určitě zařadit aparaturu ChemCam, která je umístěna na robotickém vozítku Curiosity, které slouží k analýze povrchu planety Mars.

Analýza LIBS spektra se většinou zabývá prvkovým složením vzorku. Výsledky prvkové analýzy lze prezentovat dvojím způsobem. První z nich je kvalitativní analýza, která se zabývá pouze přítomností prvků ve vzorku. Výsledky kvalitativní analýzy lze uplatnit například při hloubkovém profilování nebo při třídění kovů. Druhým způsobem je kvantitativní analýza, která se zabývá množstvím prvků ve studovaném vzorku. Kupříkladu studium koncentrace stopových prvků v oceli může být zásadním příspěvkem při kontrole jakosti materiálů nejen vstupujících do výrobního procesu, ale i těch, jež výrobní linky opouští. Přísně vzato je kvantitativní analýza LIBS schopna odhalit pouze složení prvků v plazmatu, které nemusí přesně korespondovat se složením vzorku. K těmto nepříznivým jevům však dochází jen zřídka a lze je v mnoha případech zanedbat. Kvantitativní analýzu

lze provádět jednak přímo vytvořením kalibrační křivky pomocí intenzit spektrálních čar a známých koncentrací prvků ve vzorku, anebo sofistikovanou rozvahou nad kvantovými přechody jednotlivých prvků, jež tvoří elektromagnetické spektrum detekované detektorem. V takových případech hovoříme o bezkalibrační metodě. V posledních letech přibýly do repertoáru LIBS také izotopová analýza a analýza molekulových spekter. První z nich představuje slibnou možnost studia těžkých radioaktivních prvků nebo určování stáří z poměru izotopů boru (borové datování). Možnosti analýzy molekulových spekter, jak je tom například u C–N přechodů, se prozatím nacházejí spíše v teoretické oblasti.

Způsoby uplatnění LIBS jsou nepřeberné a díky výkonnější, rychlejší, levnější a přesnější instrumentaci se metodě LIBS pomalu dostává značné pozornosti a to nejen ve vědeckém výzkumu ale i v průmyslu. S rostoucí opakovací frekvencí měření a se zvětšujícím se počtem měřených spektrálních proměnných dosahují datové soubory, které jsou výstupem LIBS, miliard proměnných, a při jejich zpracování již nelze použít konvenční techniky zakládající se na manuálním přiřazování spektrálních čar k píkům ve spektru. Řešením problémů velkých datových souborů o značném počtu problémů se zabývá multivariační statistická analýza. Multivariační analýza se často spojuje s dalšími obory. V případě chemie tak vzniká obor chemometrie, při analýze obrazu jde o strojové učení a u rozsáhlých nestrukturovaných dat to je „Big-Data“ analýza. Přínos chemometrie, nebo obecně multivariační analýzy do LIBS, lze spatřit především v aplikaci klasifikační analýzy, kdy lze jednotlivá měření zařadit do tříd podle jejich chemické podobnosti. Další způsob multivariační analýzy je přehledová analýza, která slouží ke hledání struktury v datech, v případě spektroskopie se jedná o hledání vlnových délek, které reprezentují významné rozdíly mezi jednotlivými měřeními. Tyto obecné poznatky, společně s chemickým nebo fyzikálním popisem vzorků nebo experimentálních podmínek, lze využít pro detailnější analýzu vzorků nebo prvků v nich. Díky poznatkům multivariační analýzy je navíc možné zjednodušit nebo zpřesnit konvenční metody zpracování LIBS dat. Právě možnostmi a důsledky propojení multivariační analýzy a metody LIBS se předkládaná disertační práce zabývá.

Tato práce je rozdělena do tří částí. První část popisuje fyzikální jevy provázející vznik laserem buzeného plazmatu a faktory ovlivňující charakter záření tímto plazmatem emitovaného. Každý z takto popsáných jevů přispívá k celkové heterogenitě naměřených dat a pro danou aplikaci může mít jak velice příznivé, tak naopak velice nevyhovující vlastnosti.

Druhá část se zabývá využitím multivariačních statistických metod k popisu a zpracování dat, jež jsou metodou LIBS měřena. Tyto metody vycházejí z oboru strojového učení a slouží k automatizaci charakterizace dat, kterou můžeme vnímat jako: automatickou identifikaci významných částí spektra, klasifikaci na základě předem stanovených tříd nebo přiřazení spojité veličiny naměřeným spektrům. V jednotlivých kapitolách jsou pak popsány nástroje statistické analýzy a jejich možné uplatnění.

Třetí část je rekapitulací přijatých prací, na kterých se autor podílel. Poznatky z prvních dvou částí jsou tak převedeny přímo do vědeckého výzkumu.

Část I

Spektroskopie laserem
indukovaného mikroplazmatu

Kapitola 1

Interakce laseru a látky

Interakce laseru a látky je prvním procesem, ke kterému během experimentů LIBS dochází. Teoretický popis této interakce je komplikovaný a i přes mnohá zjednodušení vyžaduje velké množství materiálových konstant. Důležitou roli v popisu jak interakce laseru a látky, tak vzniku plazmatu, hrají samotné parametry dopadajícího laserového záření. Následující sekce pojednává o důležitosti parametrů laseru a zavádí veličiny, jimiž je lze popsat.

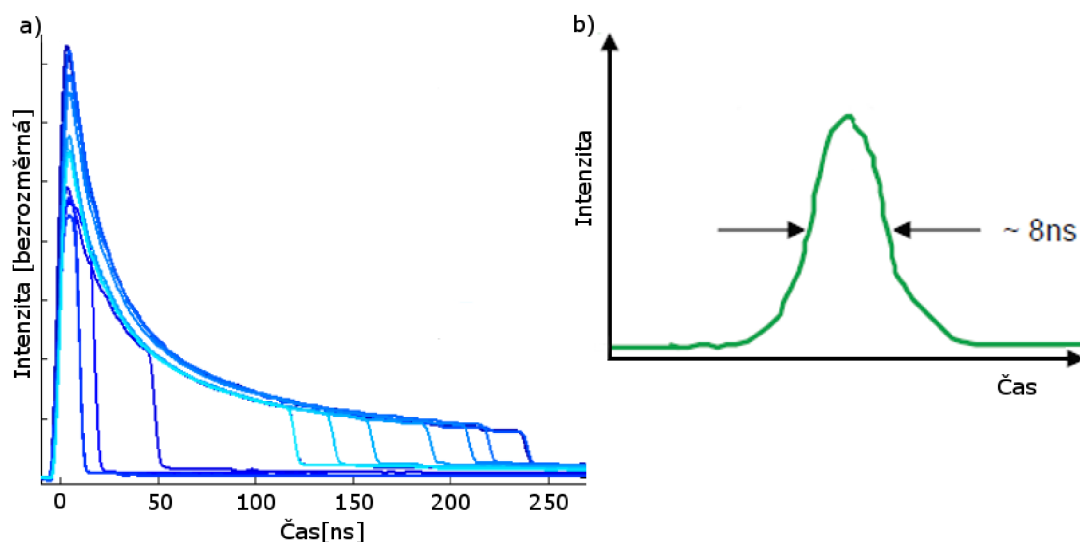
1.1 Parametry laserového záření

David Hahn a Nicoló Omenetto [1] v prvním díle svého dvoudílného přehledového článku shrnují pojmy a veličiny používané pro popis laserového záření a vyzdvihuje ty, jež jsou důležité pro LIBS. Mezi ty důležité parametry patří intenzita záření (anglicky „irradiance“) [$\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$] vyjadřující výkon elektromagnetického záření dopadající na jednotkovou plochu. Intenzita záření, zpravidla značená symbolem I , je docela obecná veličina, z níž můžeme jednoduchou integrací zavést další důležitou veličinu, energii E :

$$E = \iiint I(r, \lambda, \varphi, t) dt d\varphi d\lambda dr, \quad (1.1)$$

kde λ je vlnová délka elektromagnetického záření, t je čas a φ a r jsou polární prostorové souřadnice. Polární souřadnice s výhodou používáme v optice, kde předpokládáme, že paprsek se šíří přímo. Ačkoli se může zdát, že čas t je nadbytečná veličina, pro LIBS má zásadní význam. LIBS totiž využívá pulzních laserů a pro ty je časový průběh vyzařování intenzity záření důležitý. Různou délkou laserového pulzu lze dosáhnout jiných výsledků a to především díky tomu, že dojde ke změně ablačního mechanismu. O ablačních mechanismech pojednává stať 1.3, zde si uvedme pouze příklad užití femtosekundového laseru.

Použijeme-li pro ablaci femtosekundový pulzní laser, dochází k naprosto odlišné dynamice vývoje plazmatu. Při tak krátkých pulzech nedochází k postupné absorpci záření, ale elektrony jsou z materiálu „vyraženy“ a strhávají s sebou ostatní částice. Krátery vznikající při ablaci femtosekundovým pulzem mají ostré kontury a to nejen laterální, ale i téměř pravoúhlý hloubkový profil. Zajímavým trendem v oblasti femtosekundových pulzních laserů a jejich výbojů představuje měření na dálku. Díky tzv. „filamentaci“ je možné zaostřit



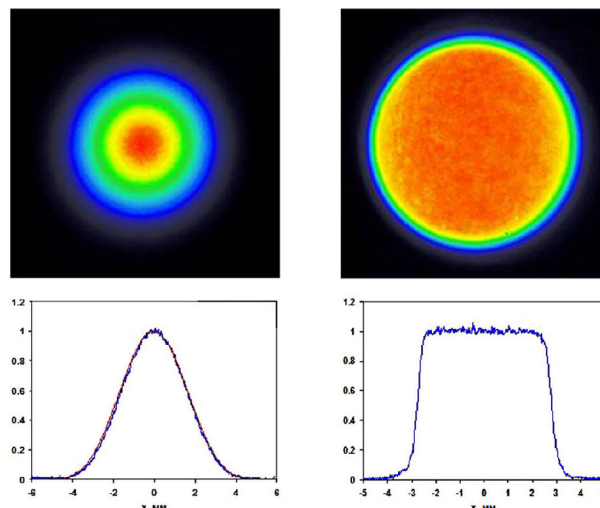
Obrázek 1.1: Průběhy vyzařování laseru získané z dokumentace výrobce. **a)** vysoko-frekvenčního vláknového laseru určeného především pro laserové gravírování, zde jednotlivé křivky vyjadřují různé módy vyzařování [2]. **b)** vysokovýkonový laser určený pro LIBS, vyznačena pouze přibližná hodnota délky pulzu. Dokumentace výrobce [3] dále deklaruje celkovou vyzářenou energii.

laser na několik kilometrů [4]. Koncept vybuzení plazmatu a měření LIBS v atmosféře na vzdálenost několika kilometrů je popsán v [5]. Práce se zakládá na tzv. „autofokusaci“ femtosekundových laserů, kdy vzduch působí jako samoindukovaný vlnovod.

Laboratoř laserové spektroskopie VUT v Brně disponuje nanosekundovými lasery a tak měření diskutovaná v této práci náleží do této kategorie LIBS. Obrázek 1.1 ukazuje přibližné průběhy energie laseru tak, jak je představuje výrobce ve svém manuálu [2, 3]. Je nutno podotknout, že kvalita vyobrazení není vysoká. Tento fakt lze vysvětlit tím, že přesné vyobrazení průběhu vyzařování intenzity v čase není pro výrobce laserů tak zásadní, jako integrovaná veličina, tou je energie pulzu (rovnice (1.1)).

Závěrem této stati je vhodné ještě diskutovat profil intenzity svazku. Obecně platí, že plošné rozložení hustoty energie okolo optické osy je pro lasery Gaussové (Obrázek 1.2a). Většina výrobců však nabízí ve svém portfoliu tzv. „flat-top“ profil (Obrázek 1.2b). Flat-top profil, jak již název napovídá, zajišťuje co nejrovnoměrnější rozdělení intenzity do určitého poloměru s následným prudkým propadem. Přestože může mít profil svazku dramatický dopad na vývoj plazmatu, pragmatické důsledky volby profilu jsou prozaičtější. Flat-top profil umožňuje lépe ohraničit tepelně ovlivněnou oblast vzorku (tzv. „heat affected zone“) a tím i lépe vyjádřit prostorové rozlišení. Na druhou stranu gaussovský profil je lepší pro fokusaci a práci se svazkem, avšak jednoznačná definice prostorového rozlišení nebo ovlivněné oblasti není zavedeno.

1.2 Laserová ablace



Obrázek 1.2: Různé profily vyzařování laseru. Gaussovský profil vlevo a flat-top profil vpravo, převzato z [6].

1.2 Laserová ablace

Proces, při němž dochází k odstraňování materiálu ze vzorku působením laserového záření, se nazývá laserová ablace. Možnost bezkontaktního odebrání materiálu v malém objemu našla celou řadu uplatnění, těmi jsou například: laserová chirurgie [7, 8, 9, 10], obrábění materiálu laserovým svazkem [11, 12, 13], čištění laserovým svazkem [14, 15, 16], depozice tenkých vrstev [17, 18], analytická chemie [19]. LIBS řadíme právě do poslední zmíněné kategorie, společně s několika dalšími metodami, jako optická emisní spektroskopie indukčně vázaného laserem buzeného plazmatu (LA-ICP-OES z anglického Laser Ablation – Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy) a hmotnostní spektroskopie indukčně vázaného laserem buzeného plazmatu (LA-ICP-MS z anglického Laser Ablation – Inductively Coupled Plasma – Mass Spectroscopy).

Z definice podle [20] je laserová ablace jedním z okrajových jevů, jež doprovází interakci laserového záření s povrchem pevné látky. Druhým extrémem této interakce je laserová desorpce. Charakteristické rozdíly mezi laserovou desorpcí a ablací jsou shrnuty v Tabulce 1.1. V [20] je dále provedena pravděpodobnostní analýza excitace laserovým svazkem. Tento podrobný rozbor lze omezit na jednodušší popis laserové ablace:

1. jedno-, multi- a více-fotonová absorpce laserové energie,
2. transformace této energie zářivými a nezářivými relaxačními procesy,
3. uvolnění částic (atomů, molekul a iontů) z povrchu vzorku,
4. vytvoření a rozpínání husté koule neutrálního a ionizovaného plynu.

K laserové ablaci pak dochází, když se energie potřebná k ablaci monovrstvy absorbuje v čase kratším, než je doba difúze.

1.3 Mechanismus ablace

V následujících statích uvedeme mechanismus a jevy, jež vstupují do úvahy při modelování ablace. Protože se jedná o dynamický a komplikovaný děj, dělí se zpravidla na několik fází.

Tabulka 1.1: Srovnání procesu laserové absorpce a laserové desorpce, převzato z [20].

Charakteristika	laserová desorpce	laserová ablace
Celkové množství částic narušených během výstřelu	<0,5 monovrstvy	≫0,5 monovrstvy
Existence prahové intenzity	pravděpodobně	vždy
Přítomnost jevů souvisejících s dynamikou plynů	ne	ano
Přítomnost plazmatu	ne	řídce
Vliv defektů laseru	vedlejší	hlavní
Vliv defektů mřížky	hlavní	vedlejší
Interakce plynu a povrchu	ne	ano
Interakce plazmatu a povrchu	ne	ano
Tepelné ovlivnění vzorku	mírné	maximální
Elastická deformace	malá	velká
Produkty interakce	atomy, molekuly	vše*
Representace chemického složení povrchu	ne-stechiometrická	může být stechiometrická
Kolektivní chování	minimální	zásadní
Charakteristický rozměr	mikroskopický	mezoskopický

*atomy, ionty, elektrony, fotony, molekuly, klastry

V této části se omezíme na fáze před expanzí plazmatu. Právě expanze plazmatu je pro LIBS důležitá, a dále se jí budeme věnovat v kapitole 2. První fází je absorpce laserového záření povrchem vzorku a jeho následné zahřívání.

1.3.1 Absorpce záření povrchem vzorku

Prvním předpokladem popisu je, že záření je absorbováno pouze povrchem vzorku. Podle [21] je tento předpoklad dobře splněn, protože charakteristická absorpční hloubka záření¹, je mnohem menší než tepelná difúzní délka pro nanosekundový pulz. V odvození se budeme řídit postupem uvedeným v [22]. Za předpokladu, že absorpční délka je řádově menší než šířka laserového pulzu, lze rovnici vedení tepla vyjádřit následovně:

$$\frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[\left(\frac{\kappa}{C_p \rho} \right) \frac{\partial T(x,t)}{\partial x} \right] + \frac{\alpha}{C_p \rho} I(x,t), \quad (1.2)$$

kde T je teplota uvnitř vzorku [K], x je vzdálenost od povrchu [m], t je čas [s], κ , C_p , ρ a α jsou postupně tepelná vodivost [$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$], tepelná kapacita [$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$], hustota [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$] a absorpční koeficient [m^{-1}] materiálu, ze kterého je vzorek vyroben. První člen pravé strany rovnice vyjadřuje vedení tepla dovnitř vzorku, druhý člen pak reprezentuje zdroj energie. Člen $I(x,t)$ je intenzita záření uvnitř vzorku a lze ji vyjádřit následujícím vztahem:

$$I(x,t) = I_0(t) \exp(-\alpha x)[1 - R_p], \quad (1.3)$$

¹Charakteristickou absorpční délku záření vyjádříme jako $1/\alpha$, kde α je absorpční koeficient [m^{-1}]

1.3 Mechanismus ablace

kde $I_0(t)$ je intenzita dopadajícího záření [$\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$] a R_p je odrazivost povrchu vzorku. Odrazivost povrchu se může zdát zřejmá, například pro leštěný povrch kovového vzorku se bude blížit jedné. Avšak během ablace, se hodnota odrazivosti může dramaticky měnit, jak je prakticky ověřeno v [23].

Dodáváním energie do vzorku dochází ke zvyšování teploty až do bodu, kdy teplota dosáhne teploty tání materiálu. V této fázi se zvyšování teploty zastaví a začne docházet k přeměně materiálu na kapalinu. Stále dochází k vedení tepla podle rovnice 1.2, avšak s materiálovými konstantami pro kapalnou fázi materiálu.

1.3.2 Odpařování materiálu

Při dalším zvyšování teploty dochází k prudkému vypařování molekul povrchu vzorku. Tlak par nad povrchem vzorku p_{vap} lze vypočítat z teploty povrchu vzorku integrací Clausiusovy-Clapeyronovy rovnice [22, 24]:

$$p_{\text{vap}} = p_0 \exp \left[\frac{\Delta H_{1v}(T_s - T_b)}{RT_s T_b} \right], \quad (1.4)$$

kde T_s a T_b [K] jsou povrchová teplota a teplota bodu varu při tlaku $p_0 = 1 \text{ bar}$, ΔH_{1v} je molární skupenské teplo varu [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$] a R je molární plynová konstanta $8,3144598 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Z tlaku par lze přímo odvodit hustotu par těsně nad povrchem vzorku $\rho_{\text{vap},s}$ jako:

$$\rho_{\text{vap},s} = \frac{p_{\text{vap}}}{kT_s}, \quad (1.5)$$

kde k je Boltzmannova konstanta $1,38064 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$. V dalším kroku dochází k rozpínání a formování plazmatu, jež je více rozebráno na začátku kapitoly 2. Obdobný model, avšak s hlubším zaměřením na odpařování jednotlivých atomů a následnou ionizaci a expanzi par, je odvozen v [24].

V tomto modelu je rovnice 1.3 postavena jinak. Za předpokladu, že penetrační hloubka záření je malá, lze vyjádřit celkový tok energie na povrchu vzorku vztahem:

$$I_S(t) = (1 - R_p) I_0 \exp \left(-\frac{\sigma_P N l}{\cos \theta} \right) + I_{\text{pl}} (1 - R_{\text{pl}}) - \left(\frac{d(Nl)}{dt} \right) L_V, \quad (1.6)$$

kde I_{pl} a R_{pl} jsou intenzita záření plazmatu a odrazivost vzorku na příslušné vlnové délce, N je průměrná hustota atomů a iontů, l je tloušťka vrstvy par, θ je úhel dopadu laseru, L_V je molekulové skupenské teplo varu, σ_P je účinný průřez fotoionizace. Protože je rovnice 1.6 odvozena v systému CGS² záměrně neuvádíme jednotky. Faktor $\exp \left(-\frac{\sigma_P N l}{\cos \theta} \right)$ vyjadřuje absorpci laserového záření plazmatem. Poslední člen rovnice 1.6 vyjadřuje ztrátu energie způsobenou odpařováním částic z povrchu vzorku. Je vidět, že model odvozený v [24] je podrobnější, ve zmiňované práci jsou k nalezení další odhady a odvození jednotlivých členů rovnice.

²starší systém jednotek, dnes se používá systém SI.

Kapitola 2

Teoretický popis záření plazmatu

Plazma je často označováno jako čtvrté skupenství hmoty. Dodáme-li dostatečnou tepelnou energii plynu, dojde k jeho částečné ionizaci a plyn se přemění v plazma. Plazma se skládá z volných nosičů náboje, které kolektivně reagují na elektrická a magnetická pole a samy je vytváří. V [25] je plazma podle Langmuiera charakterizováno těmito třemi vlastnostmi:

1. V plazmatu jsou volné nosiče elektrického náboje.
2. Plazma vykazuje kolektivní chování.
3. Plazma je kvazineutrální.

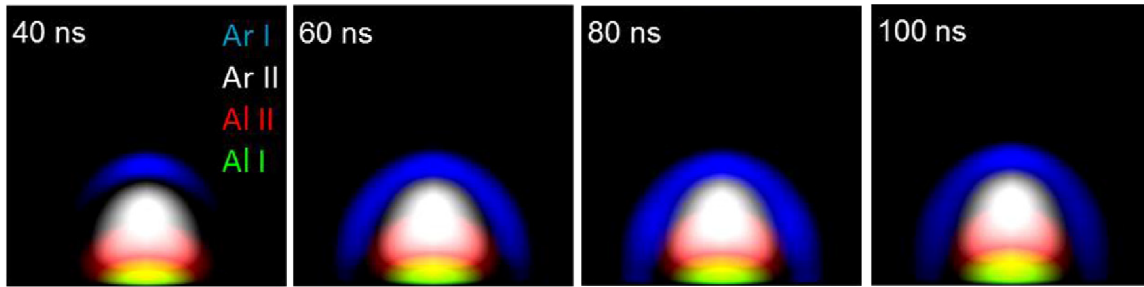
Narozdíl od složitějšího popisu plazmatu pomocí magnetohydrodynamiky, který je potřeba v případě fyziky plazmatu v tokamaku, v případě LIBS je dostačující statistický popis chování nabitých částic v plazmatu.

V předchozí kapitole bylo rozebráno, že dopadem laserového záření o vysoké plošné hustotě výkonu dochází k ohřevu, tavení, odpaření (nebo sublimaci), excitaci a ionizaci materiálu z povrchu vzorku. V této kapitole je navázáno modelem expanze a popisem charakteristického záření plazmatu. V následujících statích jsou popsány fyzikální jevy, jež souvisí s nabitými částicemi v elektrických a magnetických polích. Poslední podkapitola se věnuje statistickému popisu plazmatu, který tvoří základní penzum vědomostí potřebných k popisu teorie LIBS.

2.1 Rozpínání plazmatu

Již v prvních nanosekundách po optickém průrazu³ se plazma začne prudce rozpínat. Rychlost rozpínání plazmatu je ovlivněna tlakem okolní atmosféry. Na rozhraní mezi plazmatem a atmosférou se vytvoří tlaková vlna, která způsobí charakteristický akustický jev doprovázející každý výstřel a dobře slyšitelný lidským uchem. Kombinace rozpínání plazmatu a záření částic v něm pak umožňuje jeho chladnutí, čili zpomalování jednotlivých nabitých částic a řídnutí plazmatu.

³Vznik zářícího plazmatu.



Obrázek 2.1: Obrázky laserem indukované plazmatu hliníkového vzorku v argonové atmosféře, převzato z [26]. Na obrázku je vidět postupný vývoj plazmatu v závislosti na čase, jednotlivé barvy odpovídají různým částicím zářícím v plazmatu. Je vidět, že s odstupem času září nejen různé prvky, ale i s různým prostorovým rozdělením, proto je pro dosažení stabilnějších výsledků lepší použít časově rozlišenou spektroskopii v případě LIBS.

Dynamický vývoj plazmatu nelze zatím úspěšně předvídat, nicméně se ukazuje [27], že naměřené údaje jsou ve shodě s teoretickými modely. Uvažujeme-li rotačně symetrické plazma, tak podle [27] lze rozdělení teplot (teplota je podrobněji vysvětlena v podkapitole 2.4) směrem od středu plazmatu popsat rovnicí:

$$T(x) = T_m (1 - bx^2), \quad (2.1)$$

kde T_m je teplota ve středu plazmatu [K] a b je experimentálně určený parametr m^{-2} . Rovnice (2.1) ukazuje, že teplota plazmatu klesá směrem od jeho středu. Teplota popsaná pomocí rovnice (2.1) může být záporná, to je však splněno pro hodnoty x mnohem větší než typické rozměry plazmatu. S časem teplota středu plazmatu exponenciálně klesá, uvažíme-li časový interval, během kterého můžeme považovat prostorové rozdělení teploty za konstantní ($b = \text{konst.}$), lze pokles T_m v závislosti na čase popsat takto:

$$T_m(t) = T_f + (T_{m0} - T_f) e^{-\alpha t}, \quad (2.2)$$

kde T_{m0} je počáteční maximální teplota plazmatu [K], T_f je teplota plazmatu na konci časového intervalu [K] a α je koeficient poklesu teploty [s^{-1}]. Společně s teplotou se mění i prvky a jejich vyzařovací spektrum, tento jev je ukázán na Obrázku 2.1.

Dynamika časového vývoje plazmatu je hlavním důvodem, proč je nutné pro výpočet některých charakteristik plazmatu zaručit stabilní podmínky pomocí technik časově rozlišené spektroskopie. Časově rozlišená spektroskopie, nebo alespoň zohlednění akvizičních podmínek jsou esenciální pro všechny typy analýzy v LIBS. Vývoj plazmatu může být natolik charakteristický, že jeho měřením lze třídit některé, za normálních okolností špatně rozlišitelné, vzorky [28]. V následujících podkapitolách jsou rozebrány jednotlivé druhy záření v plazmatu.

2.2 Záření volných elektronů

Volné elektrony představují záporně nabitě částice v plazmatu a vznikají při ionizaci atomů a molekul povrchu vzorku během dopadu laserového svazku.

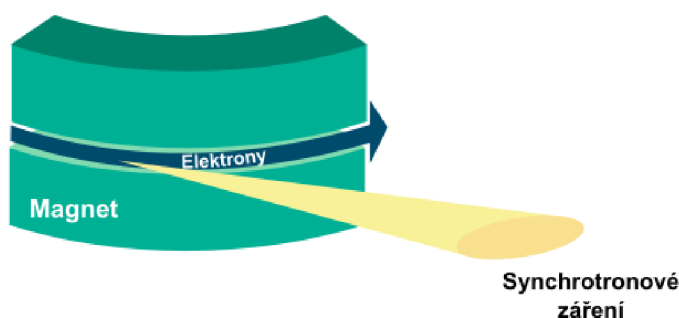
Obecně lze říci, že nabitě částice vyzařují elektromagnetické záření, kdykoli jsou urychlovány. K urychlování dochází díky elektrickým a magnetickým polím, jimiž nabitě částice

2.2 Záření volných elektronů

procházejí, například zbytková magnetická pole vytvořená plazmatem samotným způsobují zatáčení drah volných elektronů a cyklotronové záření (více v 2.2.1). Uvažíme-li homogenní elektrické pole, to způsobí konstantní zrychlování elektronů, tedy slabou intenzitu záření na vysoké frekvenci. Mnohem důležitější je pak záření elektronů procházejících silně nehomogenním elektrickým polem. Speciálním případem, který má pro LIBS zásadní význam, je pak elektron pohybující se v Coulombovském poli iontu. Tento jev lze v plazmatu běžně pozorovat, tomuto typu záření říkáme brzdné záření (více v 2.2.2) [29].

2.2.1 Cyklotronové záření

Cyklotronové záření je způsobeno pohybem nabitě částice v homogenním magnetickém poli. Název je odvozen od cyklotronů, urychlovačů částic, které využívají homogenní magnetické pole, kolmé na směr pohybu elektronů, k vytváření vysoce energetických částic, pohybujících se po kruhových drahách. Jak je zobrazeno na Obrázku 2.2 záření je emito-



Obrázek 2.2: Schematické zobrazení pohybu elektronů v homogenním magnetickém poli cyklotronu a směru vzniknuvšího elektromagnetického záření.

váno ve směru tečny k trajektorii částice.

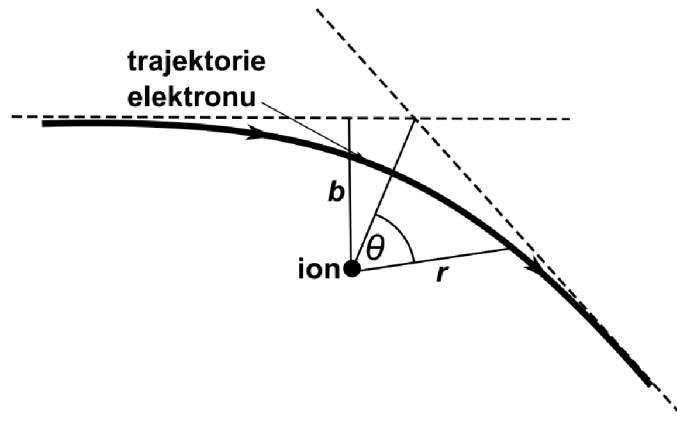
Cyklotronové záření je nerelativistickou verzí synchrotronového záření [30]. Synchrotronové záření se těší oblibě díky nastavitelnosti výstupní vlnové délky elektromagnetického záření v širokém spektru od mikrovln do rentgenového záření. Další příznivé vlastnosti jsou vysoká intenzita záření, prostorová koherence, stabilita, monochromaticnost, stupeň polarizace a možnosti časování délky elektromagnetického pulzu.

2.2.2 Brzdné záření

Brzdné záření⁴ vzniká průchodem volného elektronu elektrickým polem nabitě částice (jinými slovy srážka s nabitou částicí). Je-li částice kladně nabitá, může dojít ke dvěma odlišným jevům. Pokud volný elektron po kolizi zůstane volným elektronem, jedná se o tzv. „volný-volný přechod“ (z anglického „free-free“) a celková energie je nenulová. Zachytí-li se elektron v poli iontu, jedná se o „volný-vázaný přechod“ (z anglického „free-bound“) a celková energie je nulová, tento typ kolize se také nazývá rekombinací (anglicky „recombination“).

⁴Anglicky „Bremsstrahlung“, což je převzato přímo z němčiny, tedy: „bremsen“ – brzdit a „strahlung“ – záření.

Kolize mezi elektrony nejsou zpravidla uvažovány, neboť jejich příspěvek k celkovému vyzařování je velice slabý, pokud jde o nerelativistické srážky. Trajektorie zpomaleného



Obrázek 2.3: Trajektorie elektronu při srážce s iontem.

elektronu je znázorněna na Obrázku 2.3, oproti synchrotronovému záření je spektrum brzdného záření kontinuální. Protože brzdné záření není specifické pro prvky, ale pouze pro volné elektrony, není pro LIBS diagnosticky významným jevem. Avšak za určitých okolností umožňuje stanovit například elektronovou teplotu (více v kapitole 4).

2.2.3 Inverzní brzdné záření

Procesu, při němž elektrony absorbují energii laserového záření v důsledku zvýšení kinetické energie, se říká inverzní brzdné záření (IB z anglického pojmu „inverse bremsstrahlung“). V [31] je odvozen numerický model odvozený pro výpočet míry absorpce intenzivního záření elektronovým plynem. Společně s multifotonovou absorpcí patří IB k hlavním jevům umožňujícím zahřívání plazmatu laserem. Inverzní proto, že historicky dříve bylo popsáno brzdné záření, to je mimo jiné jev umožňující chladnutí plazmatu (více v 2.2.2).

2.3 Záření vázaných elektronů

Vázanými elektrony jsou myšleny ty, které tvoří vnitřní strukturu atomů. K emisi elektromagnetického záření pak dochází při přechodu těchto elektronů na různé energetické hladiny atomu nebo iontu, ve kterém jsou vázány. Záření každého takového přechodu je charakterizováno píkem v elektromagnetickém spektru. Těmto píkům se také říká spektrální čáry a jejich pozorování je základem kvantové teorie uspořádání atomů. Protože struktura spektrálních čar atomů s více elektrony a tedy i s více energetickými hladinami a více přechody je velice složitá, omezujeme se v praxi na již dobře popsané a pozorované spektrální čáry, které jsou dostupné v různých knihách a databázích (jako příklad uvedme databázi NIST [32], Kurucz [33] a knihu Sommerfelda [34]).

Pro práci se spektrálními čarami atomů a iontů jednotlivých prvků byla zavedena standardní nomenklatura [35]. Jednotlivé stupně ionizace jsou označeny římskými číslicemi, počínaje číslicí I pro neutrální atom. Celková struktura zápisu pak je kombinací

2.3 Záření vázaných elektronů

chemické značky prvku, stupně ionizace a vlnové délky přechodu (reprezentující rozdíl mezi energetickými hladinami přechodu), například:

Cu I 324,7 nm

Cu II 213,6 nm

2.3.1 Zářivé přechody v atomech

Zářivé přechody v atomu jsou takové změny elektronové konfigurace, při kterých dochází k emisi nebo k absorpci světla. Uvažujme pouze dvě energetické hladiny i a j a jim odpovídající energie E_i a E_j , bez újmy na obecnosti předpokládejme, že $E_i > E_j$, v takovém případě můžou elektrony podstoupit tři druhy zářivých přechodů.

První možnost je, že elektronem na horní hladině E_i samovolně přejde do hladiny s energií nižší (E_j), přitom dojde k vyzáření fotonu, jehož frekvence ν_{ij} je dána vztahem:

$$h\nu_{ij} = E_i - E_j, \quad (2.3)$$

kde h je Planckova konstanta $4,135\,667\,662 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}$ (Pozn.: jednotka eV je zvolena proto, že je to jedna z dostupných z databází spektrálních čar, diskutovaných výše. Obdobně energie musí být dosazovány v eV). Pravděpodobnost takového jevu za jednotku času se nazývá pravděpodobnost spontánní emise a značí se A_{ij} [s^{-1}]. Druhou možností je absorpce fotonu elektronem na nižší hladině E_j což jej excituje na hladinu vyšší. Je-li hustota energie elektromagnetického záření na jednotku frekvence v blízkosti atomu vyjádřena funkcí $\rho(\nu)$, lze vyjádřit pravděpodobnost absorpce za jednotkový čas jako $B_{ji}\rho(\nu_{ij})$. Poslední možností je indukovaná emise, kdy se elektron v přítomnosti záření deexcituje z vyšší energetické hladiny E_i na nižší E_j s pravděpodobností $B_{ij}\rho(\nu_{ij})$.

Konstanty A_{ij} , B_{ij} a B_{ji} se nazývají Einsteinovy koeficienty a jsou uváděny společně s vlnovou délkou a konfigurací v spektroskopických databázích spektrálních čar.

2.3.2 Nezářivé přechody

Nezářivé, nebo také srážkové (anglicky „collisional“), přechody jsou změny elektronové konfigurace atomu způsobené střetem s volným elektronem. Vázané elektrony mohou být excitovány nebo deexcitovány srážkou atomu nebo iontu s volným elektronem, zářivou analogií tohoto jevu je excitace vázaného elektronu fotonem. Analogií zářivých přechodů typu volný-vázaný jsou pak ionizace, vyražením elektronu vysokoenergetickým elektronem a tří-tělesová rekombinace, způsobená zachycením pomalého elektronu ve slupce iontu pomocí předání energie vysokoenergetickým elektronem. Posledním kolizním přechodem je pak dielektronická rekombinace, kdy dojde k zachycení elektronu v atomu společně s absorpcí takto vzniknuvší energie již vázaným elektronem, který se tímto excituje.

Na rozdíl od zářivých přechodů, jednoznačně popsaných pomocí Einsteinových koeficientů, jsou srážkové přechody popisovány pomocí jednotlivých srážkových průřezů $\sigma_{ij}(\nu)$, které je nutno definovat pro každý specifický typ srážky. Uvažováním těchto průřezů lze pak počet srážek na jednotkové délce elektronu o rychlosti $|\vec{v}|$ v hustotě n_i specifických atomů roven $\sigma_{ij}n_i$. Četnost s jakou libovolný atom podléhá danému druhu srážky s elektrony pohybujícími se rychlostí v intervalu d^3v je:

$$\sigma |\vec{v}| f(\vec{v}) d^3v. \quad (2.4)$$

Jednotlivé jevy přispívají k celkovému záření, které je charakteristické pro každé různé složení plazmatu, charakterizací plazmatu pomocí optické spektroskopie se zabývají následující statě.

2.4 Statistický popis záření plazmatu

Plazma si lze představit jako soubor atomů, elektronů a iontů. Uvažme systém atomů pouze ve dvou stavech, hustotu atomů excitovaných do stavu i jako n_i a těch ve stavu j jako n_j uvnitř nějakého uzavřeného systému v tepelné rovnováze. Takovému systému lze přiřadit jednu společnou teplotu T . Předpoklad tepelná rovnováhy implikuje, že počet atomů N_i v daném stavu i bude dán Boltzmannovým rozdělením jako:

$$N_i \approx \exp\left(\frac{-E_i}{kT}\right), \quad (2.5)$$

kde k je Boltzmannova konstanta $8,6173303 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$. Poměr obsazenosti stavů N_i/N_j pak lze vyjádřit jako:

$$\frac{N_i}{N_j} = \exp\left[-\frac{E_i - E_j}{kT}\right] = \exp\left(-\frac{h\nu_{ij}}{kT}\right). \quad (2.6)$$

Za normálních okolností nejsou energetické hladiny i a j představovány pouze jedním kvantovým stavem atomu, ale několika tzv. degenerovanými stavy. Počet degenerovaných stavů g_i i -té hladiny lze vypočítat z kvantových čísel, je však uváděn v spektroskopických tabulkách. Počtu degenerovaných stavů se také říká statistická váha dané hladiny a v rovnicích (2.5) a (2.6) se projeví následovně:

$$N_i \approx g_i \exp\left(\frac{-E_i}{kT}\right), \quad (2.7)$$

$$\frac{N_i}{N_j} = \left(\frac{g_i}{g_j}\right) \exp\left(-\frac{h\nu_{ij}}{kT}\right). \quad (2.8)$$

Rozšířme rovnice (2.7) a (2.8) dále o úvahu nad tím, kolik atomů daného prvku S bude při teplotě T ve stavu i :

$$N_{iS} \approx \frac{g_i}{U_S(T)} N_S \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right), \quad (2.9)$$

kde N_{iS} je počet atomů ve stavu i , N_S je počet atomů daného prvku a $U^S(T)$ je hodnota partiční funkce daného prvku pro danou teplotu [36]. Partiční funkce vyjadřuje obsazenost stavů daného prvku a lze ji teoreticky vyjádřit jako:

$$U_S(T) = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right). \quad (2.10)$$

Tento jednoduchý předpis však uvažuje všechny přípustné stavy (ty lze v praxi omezit), hodnotu partiční funkce lze získat z [32] nebo [37]. Z rovnic (2.5) až (2.10) lze vidět, že rozdělení stavů atomů podléhá jedné teplotě, této teplotě se také říká elektronová teplota nebo teplota plazmatu, a vychází přímo z předpokladů o tepelné rovnováze systému. Ve

2.5 Rozšíření spektrálních čar

skutečných experimentech je dosažení úplné termodynamické rovnováhy téměř nemožné a proto jsou využívána různá přiblížení a zjednodušení tohoto stavu, jako například lokální termodynamická rovnováha (LTE z anglického „Local Thermodynamic Equilibrium“), která je zaručena například časově rozlišeným snímáním nebo vhodným uspořádáním optického detekčního systému.

Existence jediné teploty dále umožňuje uvažovat obsazení jednotlivých stupňů ionizace daného prvku⁵. Poměr obsazenosti neutrálních a jednou ionizovaných stavů daného prvku lze vyjádřit pomocí Sahovy-Boltzmannovy rovnice následovně:

$$n_e \frac{n^{\text{II}}}{n^{\text{I}}} = \frac{(2\pi m_e kT)^{\frac{3}{2}} U^{\text{II}}(T)}{h^3 U^{\text{I}}(T)} \exp\left(-\frac{E_{\text{ion}}}{kT}\right), \quad (2.11)$$

kde n_e je elektronová hustota plazmatu (zpravidla uváděná v cm^{-3}), n^{I} a n^{II} jsou postupně obsazenost atomových stavů a jednou ionizovaných stavů, E_{ion} je ionizační potenciál [eV] základního stavu, m_e je hmotnost elektronu $9,109383 \times 10^{-31}$ kg.

Lze vidět, že pro spektroskopická měření prvkového složení plazmatu mají elektronová teplota a elektronová hustota esenciální význam, k experimentálnímu určení hodnot těchto veličin se vrátíme v kapitole 4.

2.5 Rozšíření spektrálních čar

Zaznamenané spektrální čáry nejsou nikdy nekonečně tenké, jednou z příčin jsou určité spektrální analyzátoři (viz kapitola 3.1), avšak existují i fyzikální důvody pro nenulovou šířku spektrálních čar [36, 29, 38].

2.5.1 Přirozená šířka čáry

Přirozené rozšíření spektrálních čar lze spojit s faktem, že jednotlivé kvantové stavy nejsou definovány přesnou energií, ale raději úzkým intervalem energií. Šířka intervalu je přibližně shodná s principem neurčitosti:

$$\Delta E \approx \frac{h}{2\pi\tau}, \quad (2.12)$$

kde τ je doba trvání excitace:

$$\frac{2}{\tau} = \sum_j A_{ij}, \quad (2.13)$$

definovaná jako součet všech možných přechodů z dané energetické hladiny i . Z energetické rovnice (2.12) lze odvodit přirozené spektrální rozšíření čáry:

$$\Delta\nu = \frac{\Delta E}{h} \approx \frac{1}{2\pi\tau}. \quad (2.14)$$

Výsledná spektrální čára pak nabývá tzv. Lorentzův tvar:

$$I(\nu) = I(\nu_0) \frac{1}{1 + [(\nu - \nu_0) 2\pi\tau]^2}, \quad (2.15)$$

⁵Je nutno dodat, že v LIBS jsou uvažovány pouze neutrální atomy a ionty prvního stupně.

kde I je naměřená intenzita a ν_0 reprezentuje střed spektrální čáry. Jako míra šířky čáry je zpravidla brána šířka čáry (FWHM z anglického „Full Width at Half Maximum“), ta je pro (2.15)⁶ rovna:

$$\Delta\nu_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{\pi\tau}. \quad (2.16)$$

2.5.2 Dopplerovo rozšíření

Tento druh rozšíření je způsoben přímo Dopplerovým jevem, tedy pohybem emitující částice od detekčního systému:

$$\Delta\nu = \nu - \nu_0 = \frac{\nu_0\nu}{c}, \quad (2.17)$$

kde ν je rychlost částice [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$] a c je rychlost světla $299\,792\,458 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Za předpokladu Maxwellovského rozdělení rychlostí částic v plazmatu má Dopplerovské rozšíření tvar Gaussovy křivky:

$$I(\nu) = I(\nu_0) \exp \left[-\frac{(\nu - \nu_0)^2 m_a c^2}{2\nu_0^2 k T_a} \right], \quad (2.18)$$

kde T_a a m_a je teplota a klidová hmotnost atomu, jehož přechodu rozšířená čára odpovídá. Změnu šířky lze vyjádřit vztahem:

$$\Delta\nu_{\frac{1}{2}} = 2\nu_0 \sqrt{2 \ln 2 \frac{k T_a}{m_a c^2}}. \quad (2.19)$$

2.5.3 Starkovo rozšíření

Starkovo rozšíření vzniká v důsledku silných elektrických polí, indukovaných samotnými nabitými částicemi v plazmatu. Teoretický popis starkova rozšíření je komplikovaný a podrobně je rozebrán v [39, 38]. V praxi [40] se práce se starkovým rozšířením omezuje na již odvozené, nebo experimentálně naměřené hodnoty, dostupné v kompilátech různých prací [39, 41, 42], nebo speciálně pro vodíkové plazma [43]. Starkovo rozšíření se také nazývá srážkové nebo tlakové rozšíření (anglicky „collisional“ nebo „pressure broadening“). K praktickému použití starkova rozšíření se vrátíme v kapitole 4.1.

2.5.4 Voigtův profil

Protože mechanismy rozšíření nepůsobí na spektrum odděleně není tvar spektrální čáry (bez započítání rozšíření se tvar ideální spektrální čáry blíží dirakově delta funkci) ani perfektně Lorentzovský ani perfektně Gaussovský. Současné působení mechanismů rozšíření lze popsat konvolucí, konvoluce Gaussova a Lorentzova profilu se nazývá Voigtův profil⁷. Voigtův profil si zaslouží své jméno, protože výše zmíněnou konvoluci nelze analyticky vyjádřit.

⁶Výsledná rovnice změny šířky spektrální čáry opodstatňuje normalizační konstantu 2 v rovnici (2.13)

⁷Woldemar Voigt (čteme [fo:kt]) byl německý fyzik, který působil na začátku 19. století na univerzitě v Göttingenu.

2.6 Další jevy

Vyzařování spektrálních čar je často vyjadřováno pomocí tzv. „Pseudo-Voigtova“ profilu V_p , jehož matematický zápis je:

$$V_p(x) = \eta \cdot L(x, f) + (1 - \eta) \cdot G(x, f), \quad (2.20)$$

kde L a G jsou postupně Lorentzův a Gaussův profil, η je parametr vyjadřující poměr mezi projevem jednotlivých mechanismů rozšíření a f je pološířka čáry. Vyjádření Voigtova profilu pomocí polynomické řady provedl například Humlíček [44] nebo Abrarov [45].

2.6 Další jevy

Další jevy, které popíšeme v následujících statích nevyplývají přímo z teoretických vlastností plazmatu, ale z geometrického uspořádání detekčního systému, chemického složení vzorku a původu plazmatu.

2.6.1 Samoabsorpce

Dosud jsme uvažovali, že záření jednotlivých částic plazmatu dopadne do detektoru nezměněno až na změnu energie v rámci rozšíření popsaného v předchozích statích. Takovému stavu, kdy nedochází k absorpci fotonu a excitaci elektronů, říkáme opticky tenké plazma. Optická tloušťka plazmatu hraje značnou roli pro rezonanční čáry v hustém plazmatu. Rezonanční čáry jsou ty, jež vychází ze základního stavu atomu (energie spodní hladiny je nulová), důsledkem pak je indukovaná emise, kdy se čára jeví intenzivnější a širší, než odpovídá skutečnému stavu atomů v plazmatu. Za extrémní případ samoabsorpce se považuje propad intenzity čáry v jejím středu, tzv. „samozvrat“ (anglicky „self-reversal“). Samoabsorpce je nepříznivý jev ovlivňující kvalitu výsledků, který je v přímém rozporu s faktem, že rezonanční čáry jsou v záření plazmatu nejčastější. To vedlo k odvození několika technik kompenzace samoabsorpce [46, 47, 48, 49].

2.6.2 Frakcionace

Frakcionací (anglicky „fractionation“) pozorujeme, není-li chemické složení laserem buzeného plazmatu shodné se složením ablatovaného vzorku (nestechiometrická ablace) [50]. Podle [51] jsou za hlavní faktory považovány: energie laserového pulzu, ohnisková vzdálenost fokusační čočky, vlnová délka laserového pulzu, šířka laserového pulzu, doba ablace a složení vzorku. Pro složení vzorku jsou rozhodující teploty tání a teploty odpařování jednotlivých prvků. Mao a kol. [52] ukázali silnou závislost frakcionace mědi a zinku ve vzorcích bronzu a to pro různé intenzity a délky pulzů dopadajícího laserového záření. Frakcionace je typická především pro analytické metody používající ke vzorkování laserovou ablaci, rozkladové metody jako spektroskopie indukčně vázaného plazmatu (ICP) nejsou tímto jevem tak silně ovlivněny, zde může dojít k frakcionaci díky neschopnosti hořáku efektivně vaporizovat velké částice nebo klastry vzorku.

2.6.3 Matriční jev

Pod pojmem matričního jevu se skrývá hluboká problematika interakcí mezi indukovaným plazmatem vznikajícím a zanikajícím, a částicemi, které do něj během laserové

ablance vstupují [1, 53]. Při experimentech se ukazuje, že intenzita elektromagnetického záření prvku se stejnou koncentrací se liší v závislosti na vzorku, ve kterém je obsažen. Matriční jev lze přisoudit různým excitačním podmínkám v plazmatu a lze jej rozdělit na dvě problematiky, první se týká částic přicházejících do plazmatu (problematika laserové ablance), druhá pak zahrnuje částice v plazmatu obsažené. V [54] je tento jev dobře popsán, je zde zaveden i pojem matrice⁸ a několik technik sloužících k potlačení matričního jevu. Pro tuto práci je důležitý zejména fakt, že díky matričnímu jevu nelze předpokládat, že záření jednotlivých prvků je nezávislé na přítomnosti prvků ostatních a také, že intenzita vyzařování dané čáry daného prvku není nutně lineární funkcí pouze jeho koncentrace v plazmatu.

⁸Matricí je soubor všech prvků kromě toho studovaného, matričním prvkem pak nazýváme ten nejvíce přítomný prvek ve vzorku.

Kapitola 3

Spektroskopická detekce

V této kapitole jsou stručně popsány různé konstrukce spektrálních analyzátorů a různá uspořádání detektorů, které jsou při měření metodou LIBS využívány. Popis instrumentace je velice povrchní a slouží především k zavedení a vysvětlení pojmů, se kterými se výzkumníci setkávají v praxi, anebo výrazů, které jsou důležité dále v předkládané práci.

3.1 Spektrální analyzátory

Část elektromagnetického spektra významnou pro LIBS lze omezit na vlnové délky od hlubokého ultrafialového do blízkého infračerveného záření. V tomto rozmezí se nachází drtivá většina spektrálních čar vybuditelných a analyzovatelných pomocí LIBS. Spektrální analyzátor, někdy také nazývaný spektrometr nebo spektrograf, rozprostírá polychromatické záření z jednoho zdroje do různých směrů v závislosti na vlnové délce. Spektrometry obsahují jeden nebo více difrakčních elementů. Výroba, druhy a použití difrakčních mřížek jsou popsány v knize [55], kterou výrobce mřížek zasílá na požádání (minimálně v elektronické formě).

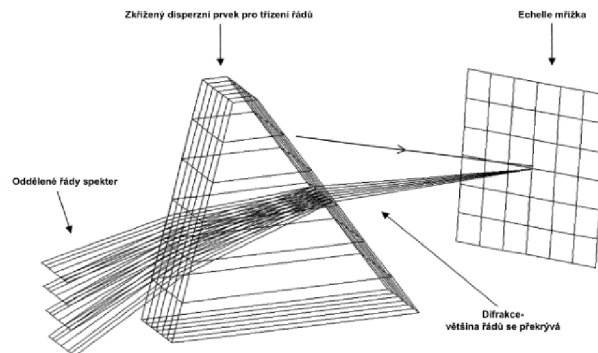
Spektrální analyzátor přináší do popisu záření spektrálních čar další faktor rozšíření a tím je instrumentální rozšíření. To je způsobeno vstupní aperturou ve tvaru pravoúhlé štěrbin. Stejně jako u Dopplerova rozšíření (podkapitola 2.5.2) má instrumentální rozšíření tvar Gaussovy funkce.

Nejdůležitějšími parametry spektrometru jsou spektrální šířka, spektrální rozlišení a optická propustnost. Spektrální šířka definuje oblast elektromagnetického spektra, jež spektrometr převádí na výstupní štěrbinu. Spektrální rozlišení je dáno konstrukcí spektrometru a rozměry vstupní štěrbin. Šířka vstupní štěrbin je nepřímo úměrná instrumentálnímu rozšíření. Optická propustnost vyjadřuje množství světla jež je převedeno ze vstupu na výstup spektrometru.

3.1.1 Echelle spektrometry

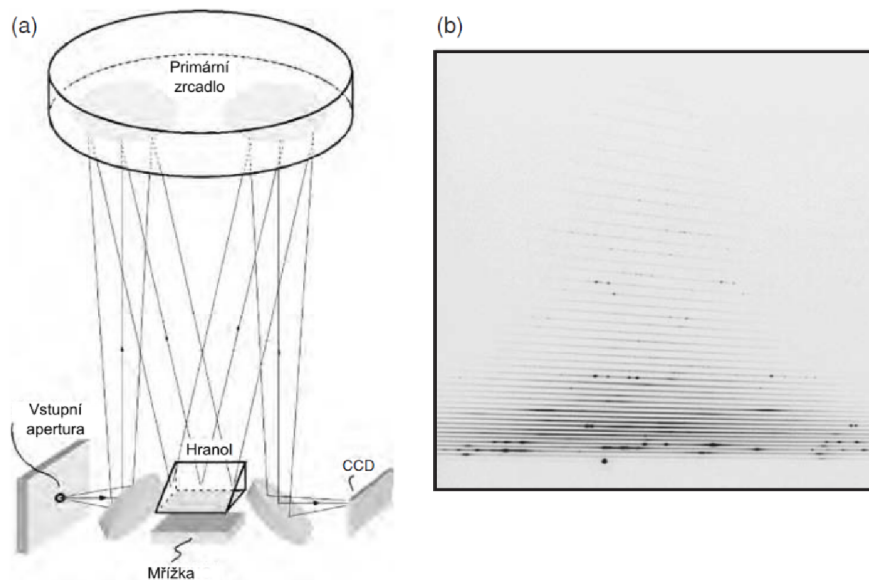
Spektrální analyzátory v Echelle uspořádání dosahují nejlepšího poměru spektrální šířky a spektrálního rozlišení. Na celé spektrální šířce rozlišení kolísá v rozmezí 0,007–0,020 nm,

. Echelle spektrometry využívají dva disperzní elementy tak, aby došlo k rozptýlení vlnových délek do dvou na sebe kolmých směrů. Jednotlivé vlnové délky pokrývají různá místa 2D čipu detektoru (více v podkapitole 3.2). Obrázek 3.1 ukazuje spojení tzv.



Obrázek 3.1: Schematické zobrazení rozptýlení elektromagnetického záření v echelle spektrometru. Převzato z [56].

„echelle“ difrakční mřížky a disperzního hranolu tak, aby nedocházelo k překrývání jednotlivých řádů. V tomto případě je vstupující paprsek ořezán vstupní obdélníkovou štěrbinou. Echelle mřížka se vyznačuje malou periodicitou vrypů a světlo ve spektrometru na ni dopadá pod velkým úhlem. Pro detekci se pak používají vysoké řády difrakce, které jsou daleko od sebe. Každý takový difrakční řád je potom rozptýlen druhým difrakčním prvkem (jakým je na Obrázku 3.1 hranol). V takovém uspořádání vznikne na výstupu



Obrázek 3.2: (a) Schematické zobrazení uspořádání echelle spektrometru, (b) Příklad echellogramu. Převzato z [36].

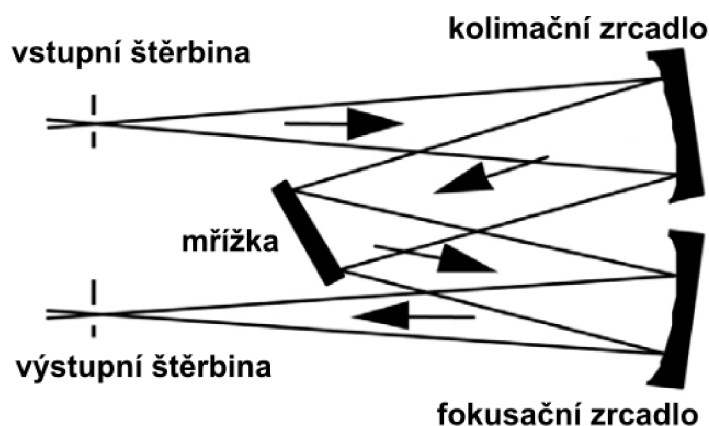
z spektrometru dvourozměrný obrazec stejný, jako je na obrázku 3.2b, který lze nazvat „echellogram“. K spektrometru pak výrobce zpravidla dodává algoritmus, který umožňuje převést echellogram na spektrum. Protože difrakční účinnost klesá směrem od středu obrazce a spektrální rozlišení klesá shora dolů, má tento algoritmus za úkol vybrat do spektra

3.1 Spektrální analyzátory

ty body, jež budou reflektovat kompromis mezi detekovatelnou intenzitou a spektrálním rozlišením [56]. Hlavní nevýhodou echelle spektrometrů je nízká difrakční účinnost, respektive celková propustnost záření, to lze částečně kompenzovat vhodným detektorem (více v podkapitole 3.2).

3.1.2 Czerny-Turner spektrometr

Obrázek 3.3 ukazuje typické uspořádání Czerny-Turner spektrometru. Světlo prochází

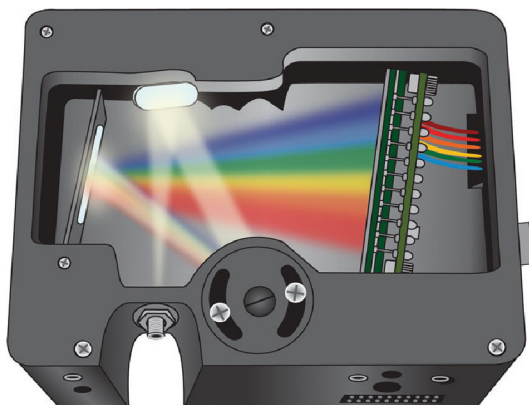


Obrázek 3.3: Znárodnění uspořádání Czerny-Turner spektrometru. Převzato z [55]

štěrbínou a je kolimováno kulovým zrcadlem. Kolimovaný svazek dopadá na rovinnou mřížku, na které dojde k rozkladu na jednotlivé vlnové délky. Jednotlivé vlnové délky jsou potom fokusovány pomocí fokusačního kulového zrcadla na výstupní štěrbinu případně na detektor. Použitím kulových zrcadel s dostatečným poloměrem (a tím i spektrografu velkých rozměrů) a difrakční mřížky s více vrypy lze dosáhnout rozlišení řádově 0,01 nm, avšak ve velice úzkém rozsahu vlnových délek, typicky několik nanometrů. Otáčením mřížky lze změnit střední vlnovou délku a volit tak polohu spektrálního okna. Při zaručení stability experimentálních podmínek lze měřit několik různých spektrálních oken při různých opakováních měření, avšak tato měření vyžadují precizní nastavení aparatury a statistické zpracování výsledků.

3.1.3 Czerny-Turner s pevnou mřížkou

Tyto spektrometry vynikají svou kompaktností a variabilitou. Na obrázku 3.4 je zobrazeno uspořádání kompaktního spektrometru s pevně nastavenou mřížkou. Úhel natočení difrakční mřížky, určuje střední vlnovou délku na které spektrometr pracuje. Poloměry křivosti kolimačních zrcadel pak určují spektrální rozsah a rozlišení spektrometru. Díky kompaktnosti a robustnosti lze použít několik takovýchto spektrometrů pro dosažení výjimečného rozsahu a rozlišení vlnových délek. Obdobné uspořádání, v tomto případě tří spektrometrů, bylo zvoleno i při návrhu měřicí aparatury ChemCam, která je umístěna na marsovském vozítku Curiosity pracujícím v mimozemských podmínkách na Marsu [57].



Obrázek 3.4: Schématické uspořádání spektrometru s pevnou reflexní mřížkou. Převzato ze stránek výrobce.

3.1.4 Speciální uspořádání

Za speciální druh spektrálního analyzátoru lze považovat úzkopásmový transmisní filtr. Takové uspořádání lze použít například pro zobrazení záření plazmatu. V [26] je pomocí série čárových filtrů ukázáno, že jednotlivé prvky září z různých částí plazmatu. Někteří výzkumníci uvažují⁹, že použijí čárové filtry a levné detektory pro online vyhodnocování kvality hornin (například obsahu zlata) v těch nejnehostinnějších podmínkách.

Podobné vlastnosti má tzv. „Pachen-Runge“ uspořádání detektoru, kdy je série jedno-kanálových detektorů postavena do jednotlivých difrakčních směrů. V ideálním nastavení je každý detektor schopen snímat přibližně jednu spektrální čáru. V [58] použili 12 detektorů, 11 nastavených na spektrální čáry různých stopových prvků v oceli a jeden detektor určený ke snímání nultého řádu, tj. celkové intenzity na všech vlnových délkách, který sloužil k vnitřní standardizaci signálů.

3.2 Detektory

Detektor ve spektrálním analyzátoru slouží k převedení intenzity záření na elektrický signál. Mezi důležité vlastnosti detektoru patří spektrální účinnost, rychlost vyčítání, počet a velikost aktivních elementů a bitová hloubka konvertovaného signálu.

3.2.1 Fotonásobič

Fotonásobič patří k nejstarším detektorům elektromagnetického záření [59]. Fotony nejprve dopadnou na fotokatodu, kde dojde k uvolnění elektronů. Uvolněné elektrony jsou postupně urychlovány vysokým napětím na sérii elektrod. Na každé z těchto elektrod dojde k uvolnění sekundárních elektronů, série elektrod je zakončena anodou, která je připojena k nějakému druhu citlivého galvanometru. Tímto postupem dojde k navýšení elektronů uvolněných dopadem fotonu a zaznamenání proudu procházejícího anodou fotonásobiče. Fotonásobiče dosahují skvělých efektivností, avšak vyžadují velice sofistikovanou

⁹Vychází z osobní komunikace autora s profesorem nejmenované australské univerzity na konferenci LIBS 2016 v Chamonix, Francie.

3.2 Detektory

elektroniku, proto nachází uplatnění například ve speciální aplikacích s pevným umístěním malého množství detektorů [60].

3.2.2 Fotodioda

Fotodioda je polovodičová součástka s PN přechodem, která dopadající světlo převádí na elektrický proud [61]. Při dopadu elektromagnetického záření na PN přechod dochází k uvolnění páru elektron-díra. Při zapojení v závěrném směru jsou tyto páry usměrněny, jejich pohyb vytváří měřitelný proud, tzv. „fotoproud“. Zapojení v závěrném směru zhoršuje tzv. „temný proud“ (anglicky „dark current“), který vzniká tepelným pohybem elektronů na PN rozhraní, temný proud je zpravidla funkcí teploty, jedná se o druh aditivního šumu a lze jej numericky odečíst na základě měření neosvícené fotodiody.

3.2.3 CCD detektory

Pojem CCD je zkratka anglického sousloví „charge-coupled device“, což lze volně přeložit jako zařízení s vázanými náboji. Jedná se vlastně o matici fotodiod, pod každou fotodiodou je umístěna elektronová past, která slouží k zachycení elektronů vytvořených fotodiodou při dopadu záření. Pomocí posuvného registru jsou pak elektrony v pasti postupně přesouvány do analogově digitálního převodníku, kde dojde k digitalizaci na bity a převedení do počítače. K přesouvání dochází nejprve ve sloupcích prvního řádku, až je první řádek digitalizován, posunou se všechny řádky nad ním o řadu dolů a digitalizace pokračuje (tentokrát řádkem druhým). Tento způsob digitalizace je charakteristický pro CCD a přináší několik problémů s nimiž je potřeba počítat v experimentech.

Vzhledem k době života plazmatu není v experimentech LIBS možné použít mechanické závěrky pro zakrytí čipu během záření laseru nebo během vyčítání čipu. Při dopadu záření na čip během posouvání a vyčítání dojde k opětovnému naplnění elektronových pastí. To má za následek rozmazání obrazu (takto mohou vzniknout falešné spektrální čáry v echellogramech). Při dopadu velice intenzivního záření dochází k přetékání (technický termín pro tento jev je „blooming“) elektronů v jednotlivých pastech. Tomuto jevu lze zabránit speciální konstrukcí [62] CCD čipu, která umožňuje odvod přebytečného náboje v době snímání, tzv. „antiblooming“. Antiblooming však způsobuje nelinearitu snímání a snižuje účinnost čipu. CCD detektory pro LIBS musí umožňovat tzv. „bias“, to je odvádění elektronů z pastí kladným potenciálem před začátkem snímání. V experimentech LIBS předchází snímání výstřel laseru, rozptýlená intenzita je dostatečně vysoká, aby osvítila čip a ovlivnila tak měření, není-li bias použit. Přes výše zmíněné nevýhody existují studie používající cenově dostupné CCD čipy pro LIBS [63].

Pro vědecké aplikace, pracující s nízkou intenzitou záření (například měření LIBS pomocí echelle spektrometru), byl vyvinut speciální druh CCD detektorů, EMCCD z anglického „Electron Multiplying CCD“. V EMCCD detektoru je před digitální převodník předřazen ještě multiplikační registr. Multiplikační registr násobí počet nábojů v elektronové pasti¹⁰ s každým posunem v ústřety převodníku. Ačkoli multiplikační registr zesiluje i šum, je ukázáno [65], že díky fyzikálnímu principu zesílení je poměr signálu ku šumu na

¹⁰Potenciálové jámy v multiplikačním registru udržují rozdíl potenciálů řádově 20–50 V, dopadem urychlených elektronů dojde ke kolizní ionizaci a uvolnění dalších elektronů [64].

výstupu mnohem vyšší, než bez registru, a lze takto efektivně detekovat i nízké intenzity záření.

3.2.4 CMOS detektory

CMOS je zkratka anglického pojmu „Complementary Meta-Oxide-Semiconductor“ (což lze volně přeložit jako doplňující se kov-oxid-polovodič), jedná se o technologii výroby polovodičových součástek. Díky této technologii je možné umístit některé elektronické součástky přímo do oblasti pixelů. Těmito součástkami mohou být zesilovače nebo analogově digitální převodníky. Tím, že převod nebo zesílení záření probíhají současně na každém pixelu, je frekvence vyčítání CMOS detektorů řádově větší. Další výhodou je, že k jednotlivým pixelům lze přistupovat náhodně, čili vyčítat i nespojitě oblasti detektoru.

Jednou z nevýhod CMOS detektoru je, že přídatná elektronika zabírá určitou plochu pixelu, takže plocha fotodiody je efektivně nižší. Tento jev lze kompenzovat pomocí mikroskopických čoček, které fotony letící na neosvětlenou část pixelu fokusují na aktivní plochu fotodiody. Použití mikroskopických čoček však nemusí být za všech okolností vítáno, protože kvůli materiálu, ze kterého jsou složeny náhodně ovlivňují polarizaci dopadajícího záření, což může přinášet v některých aplikacích nežádoucí výsledky.

Nevýhodou uspořádání CMOS pixelů a jejich nezávislých zesilovačů a integrátorů je pak, že díky výrobním chybám má každý pixel trochu jinou charakteristiku. Kalibrace tohoto jevu probíhá při výrobě a kalibrační koeficienty jsou vypáleny přímo do firmware čipu.

Použití CMOS detektorů v oblasti vědeckých senzorů je velice aktuální téma, komerčně dostupné produkty pro přesná a citlivá měření jsou na trhu teprve pár let [66]. Vzhledem k tomu, že technologie výroby těchto detektorů je společná s technologií výroby prakticky všech integrovaných obvodů, vytlačují CMOS detektory CCD čipy z trhu běžných a průmyslových kamer [67].

3.2.5 Intensifikace detektoru

Pro aplikace pracující s velice nízkou intenzitou je možné před detektor přidat tzv. „intenzifikátor“ (anglicky „intenzifier“). Intenzifikátor pracuje na stejném principu jako fotonásobič (podkapitola 3.2.1). Fotony dopadající na detektor jsou pomocí fotokatody převedeny na elektrony, ty vstupují do sestavy fotonásobičů MCP (z anglického „micro-channel plate“). MCP je uspořádání fotonásobičů mikroskopických rozměrů, připojených na vysoké napětí, umožňujících znásobení počtu elektronů vycházejících z fotokatody. Za MCP je umístěno fosforové stínítko, to převádí elektrony zpět na fotony, které pak dopadají na detektor.

Použití intenzifikace má pro LIBS zásadní význam, vzhledem k tomu, že žádné fotony na detektor nedopadnou, pokud MCP není pod napětím, funguje toto jako rychlá závěrka. Výrobci osadili kamery s intenzifikátorem speciální elektronikou, umožňující časování zpoždění a délky snímání pomocí MCP, takto lze do experimentů LIBS přidat další parametry.

Prvním z nich je tzv. „zpoždění detekce“ (anglicky „gate delay“), což je zpoždění snímání od dopadu laseru. Díky zpoždění snímání lze ignorovat¹¹ průvodní záření laseru

¹¹Laicky se říká také „odgatovat“ (čteno [odgejtovat]).

3.2 Detektory

a brzdné záření z prvotní fáze vzniku plazmatu. Dalším parametrem je šířka časového okna snímání (anglicky „gate width“). Chceme-li počítat parametry plazmatu, můžeme pomocí šířky časového okna omezit dobu snímání tak, aby vyjadřovala záření plazmatu za stabilních podmínek (více v kapitolách 4.2 a 4.1). Posledním parametrem je tzv. „MCP zisk“ (anglicky „MCP gain“), kterým je řízeno napětí intenzifikátoru MCP. Jde o praktický parametr umožňující škálovat množství detekovaných fotonů, třeba při použití různých energií laseru.

Kapitola 4

Optická charakterizace plazmatu

Optická charakterizace plazmatu je analýza prvkového složení plazmatu na základě intenzity detekovaného záření. Právě optická charakterizace je meritem metody LIBS [68]. Zde zmíněné analýzy považujeme již za konvenční přístupy k charakterizaci jak plazmatu, tak prvkového složení studovaného vzorku.

Pro charakterizaci plazmatu jsou důležité tyto základní parametry:

Časové rozlišení je důležité vzhledem k rychlosti vývoje plazmatu [69]. Typické hodnoty rozlišení jsou v řádech nanosekund pro brzkou fázi plazmatu. Vzhledem k celkové době záření plazmatu (≈ 50 s) se časové rozlišení potřebné pro studium plazmatu v pozdější fázi pohybuje v hodnotách jednotek až desítek mikrosekund. Na druhou stranu existují i studie [70] používající pouze časově integrované záření plazmatu.

Prostorové rozlišení je rozhodující pro experimenty popisující homogenitu záření [36]. Za normálních okolností je nutné zajistit, aby bylo záření homogenní ve vybrané oblasti snímání [71].

Spektrální rozlišení je zásadní parametr spektrálního analyzátoru určující, s jakou přesností je možné odečítat šířku, polohu a intenzitu vybrané spektrální čáry.

K úspěšnému výpočtu některých parametrů plazmatu je nutné, aby záření plazmatu splňovalo tyto dvě podmínky:

1. Opticky tenké plazma - jinými slovy nesmí docházet k reabsorpci záření před dopadem na detektor. Zda nedochází k reabsorpci lze ověřit několika způsoby: použitím kulového zrcadla k umělému zvětšení rozměrů plazmatu [72], analýzou poměru intenzit spektrálních čar dusíku [69] nebo kyslíku [73], anebo analýzou záření rezonanční čáry v závislosti na vzdálenosti od osy dopadajícího paprsku [70].
2. Lokální termodynamická rovnováha - v širším slova smyslu předpoklad, že částice jsou v tepelné rovnováze a stavy jsou zaplněny podle Boltzmannova rozdělení a také, že volné elektrony se pohybují s rychlostmi odpovídajícími Maxwellovu-Boltzmannovu rozdělení pro stejnou teplotu. Tento předpoklad je těžké ověřit nebo zaručit. Nutnou podmínkou je, že srážky elektronů musí být dominantní mechanismus předávání energie oproti elektromagnetickému záření. Tento fakt vyjádřil McWhirter [74] podmínkou v rovnici (4.1).

Podmínka nutná, ne však dostatečná, pro splnění lokální termodynamické rovnováhy je vyjádřena McWhirterovým kritériem, které lze pro elektronovou hustotu N_e [cm^{-3}] zapsat jako:

$$N_e \geq 1,6 \times 10^{12} T^{\frac{1}{2}} (\Delta E)^3, \quad (4.1)$$

kde ΔE je rozdíl energií hladin studovaného přechodu [eV] a T je teplota plazmatu [K].

4.1 Měření elektronové hustoty

Existují tři používané metody stanovení elektronové hustoty z naměřených spekter. Jak je uvedeno v [68] nejčastější je metoda stanovení ze Starkova rozšíření prvků obsažených v atmosféře (H, N, O).

4.1.1 Elektronová hustota ze Starkova rozšíření

Pro vodík a jeho ionty platí tzv. lineární Starkův jev. Elektronovou hustotu pak lze vyjádřit následovně:

$$N_e = C(N_e, T) \Delta \lambda_S^{3/2}, \quad (4.2)$$

kde $\Delta \lambda_S$ je šířka zvolené spektrální čáry vodíku, $C(N_e, T)$ je koeficient, který je jen slabě závislý na elektronové teplotě T a skutečné elektronové hustotě N_e . Tyto koeficienty jsou tabelovány například v [39]. Další možnost odhadu elektronové hustoty z šířky spektrální čáry vodíku je přímo vyhledáním odpovídající hustoty na základě změřené šířky v tabulkách [43].

Pro více-elektronové atomy a jejich ionty uvažujeme tzv. kvadratický Starkův jev [68]:

$$w_{\text{total}} \approx [1 + 1,75A(1 - 0,75R)] w \frac{N_e}{N_e^{\text{ref}}}, \quad (4.3)$$

kde w je elektronová-srážková pološířka (anglicky „electron-impact half width“), A je parametr iontového rozšíření (anglicky „ion broadening parameter“), N_e je stanovovaná elektronová hustota a N_e^{ref} je elektronová hustota z tabulek, pro kterou jsou parametry A a w naměřeny. R je poměr střední vzdálenosti mezi ionty a Debyeho stínící délky. Rovnice (4.3) je platná pouze pro $A \leq 0,5$ a $R \leq 0,8$. Navíc pro jednou ionizované zářiče by měl být člen $0,75R$ nahrazen členem $1,2R$ [68]. Parametr R lze vypočítat jako [75]:

$$R = 8,98 \times 10^{-3} \frac{(N_e)^{\frac{1}{6}}}{\sqrt{T}}, \quad (4.4)$$

kde T je přibližná teplota plazmatu [K] a N_e je přibližná elektronová hustota [m^{-3}].

Výše uvedené výpočty byly v dnešní době zjednodušeny pomocí online databáze Starkových rozšíření vybraných prvků [76]. Podle [77] lze pak elektronovou hustotu čar ze známých parametrů přibližně určit jako:

$$N_e \approx N_e^{\text{ref}} \left(\frac{\Delta \lambda_S^{\text{line}}}{\omega_S} \right), \quad (4.5)$$

4.2 Měření teploty plazmatu

kde $\Delta\lambda_S^{\text{line}}$ je naměřené Starkovo rozšíření vybrané spektrální čáry, N_e^{ref} a ω_S jsou postupně referenční hodnota elektronové hustoty a referenční hodnota rozšíření nalezené v tabulkách.

4.1.2 Elektronová hustota ze Starkova posunu

Další možnost měření elektronové hustoty je pomocí jevu Starkova posunu. Starkův posun i Starkovo rozšíření jsou důsledkem téhož, čili působení elektrických polí vytvářených elektrony v hustém plazmatu. Starkův posun d_{total} lze vyjádřit jako:

$$d_{\text{total}} \approx \left[\frac{d}{w} \pm 2A(1 - 0,75R) \right] w \frac{N_e}{N_e^{\text{ref}}}, \quad (4.6)$$

kde d je parametr elektronově-srážkového posunu (anglicky „electron-impact shift parameter“), ostatní parametry, stejně jako podmínky jejich užití, jsou shodné s těmi v rovnicích (4.3) a (4.4). Griem v [39] teoreticky odvodil a spočítal Starkův posun a tabeloval parametr d pro vybrané prvky. Teoretické výpočty jsou zatíženy velkou nejistotou, a tak by měla elektronová hustota určená pomocí Starkova posunu sloužit pouze k hrubému odhadu skutečnosti.

V [78] srovnávali elektronové hustoty určené pomocí Starkova rozšíření i pomocí Starkova posunu. Tvar křivek popisujících průběh elektronové hustoty v závislosti na čase byl v podstatě shodný, pouze křivka odvozená ze Starkova posunu vykazovala konstantně nižší elektronovou hustotu. Rozbor nejistot vedl k závěru, že hodnoty odvozené ze Starkova rozšíření jsou přesnější.

4.1.3 Elektronová hustota ze Sahovy-Boltzmannovy rovnice

Třetím způsobem určení elektronové hustoty je ze Sahovy-Boltzmannovy rovnice. V [79] použili rovnici (2.11) upravenou na tvar:

$$N_e = \left[\frac{I_{jl}^i}{I_{jl}^{i+1}} \frac{g_1^{i+1} A_{jl}^{i+1} \lambda_{jl}^i}{g_1^i A_{jl}^i \lambda_{jl}^{i+1}} 4,83 \times 10^{21} \cdot (T_e)^{\frac{3}{2}} \right] \cdot \exp\left(\frac{E_1^i - E_1^{i+1} - \chi^Z}{kT_e}\right), \quad (4.7)$$

kde N_e je odhadovaná elektronová hustota [m^{-3}], I_{jl}^i a I_{jl}^{i+1} jsou intenzity spektrálních čar po sobě jdoucích ionizací, λ_{jl}^i a λ_{jl}^{i+1} jsou odpovídající vlnové délky [m], g_1^i a g_1^{i+1} odpovídající stupně degenerace, A_{jl}^i a A_{jl}^{i+1} odpovídající pravděpodobnosti přechodu [s^{-1}], E_1^i a E_1^{i+1} jsou odpovídající energie horní energetické hladiny [eV], k je Boltzmannova konstanta $8,6173303 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$, χ^Z je ionizační energie nižší ionizace a T_e je elektronová teplota [K]. Elektronová teplota T_e byla v tomto případě určena jednou z metod popsaných v následující stati.

4.2 Měření teploty plazmatu

Předpoklad lokální termodynamické rovnováhy nám umožňuje uvažovat jednu teplotu, která popisuje statistické rozdělení obsazenosti stavů atomů a iontů v plazmatu. Touto

teplotou je elektronová teplota T_e . Některé práce [80] zavádí zvlášť elektronovou a iontovou teplotu, dle jejich závěrů to tak přispívá k větší přesnosti charakterizace plazmatu. Níže uvedené metody spoléhají na rozbor obsazenosti jednotlivých stavů podle Boltzmannova rozdělení. Základním předpokladem je, že emitory obsazenějších stavů produkují více intenzity. Tento předpoklad je splněn pouze pokud nedochází k samoabsorpci (1. podmínka stanovená na začátku kapitoly). Další nutností je korekce relativní účinnosti spektrálního analyzátoru, protože bez tohoto kroku se mohou jevit některé poměry intenzit vyzařování spektrálních čar zkreslené.

4.2.1 Boltzmannova dvoučarová metoda

Nejjednodušší metodou je Boltzmannova dvoučarová metoda. Tato metoda vychází z rovnice (2.8), do které místo obsazenosti jednotlivých stavů (N_i a N_j) dosadíme intenzitu záření dané čáry I ve tvaru:

$$I = \frac{\varepsilon \lambda}{gA}, \quad (4.8)$$

kde ε je emisivita [$\text{W} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{sr}^{-1}$] integrovaná podél profilu čáry¹², λ je vlnová délka přechodu [m], g a A jsou postupně statistická váha horní hladiny a pravděpodobnost přechodu vysvětlené v kapitole 2.4.

Teplota T pomocí intenzit dvou atomových čar jednoho prvku I_1 a I_2 odpovídá vztahu:

$$\ln \frac{I_2}{I_1} = -\frac{1}{kT} (E_2 - E_1), \quad (4.9)$$

kde E_1 a E_2 jsou odpovídající energie horních energetických hladin zvolených přechodů [eV]. Přímo vyjádřená teplota pak je:

$$T = -\frac{(E_2 - E_1)}{k \ln \left(\frac{I_2}{I_1} \right)}. \quad (4.10)$$

Zobecnění jednobodové metody na více poměrů, resp. větší počet intenzit jednotlivých spektrálních čar vede na metodu zvanou Boltzmannův graf (z anglického „Boltzmann plot“).

4.2.2 Boltzmannův graf

Při určování elektronové teploty pomocí Boltzmannova grafu musíme uspořádat naměřené intenzity do speciálního souřadného systému a proložit je přímkou. Konstrukce Boltzmannova grafu vychází z rovnice (2.9), jejíž úpravou můžeme vyjádřit intenzitu naměřené čáry I_{ji}^z jako:

$$I_{ji}^z = \frac{hc}{4\pi\lambda} A_{ji} \frac{N^z}{U^z(T)} g_j \exp \left(-\frac{E_j^z}{kT} \right), \quad (4.11)$$

¹²Pokud není spektrální analyzátor fotometricky kalibrován, dosazujeme bezrozměrný integrál spektrální čáry.

4.2 Měření teploty plazmatu

kde c je rychlost světla ve vakuu $299792458 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, λ je vlnová délka vybrané spektrální čáry [m] a z je stupeň ionizace. Přirozený logaritmus rovnice (4.11) vede na vztah:

$$\ln \left(\frac{I_{ji}^z \lambda}{A_{ji} g_j} \right) = -\frac{1}{kT} E_j^z + \ln \left(\frac{hc N_e}{4\pi U^z(T)} \right). \quad (4.12)$$

Rovnice (4.12) definuje vlastně lineární závislost ($y = a \cdot x + b$). Vyneseme-li logaritmy intenzit vybraných spektrálních čar normované stejnými faktory jako v pravé části rovnice (4.12) v závislosti na energii horní energetické hladiny, dostaneme v ideálním případě přímkou, jejíž směrnice má hodnotu $-\frac{1}{kT}$. Linearita přímky je ovlivněna hned několika faktory.

Na předním místě stojí přesnost měření, fluktuace naměřených intenzit způsobují odchylky od ideálních poměrů intenzit spektrálních čar. Tento faktor lze vyjádřit analýzou opakování měření, průměrováním takto získaných intenzit a vyjádřením směrodatných odchylek intenzity jednotlivých spektrálních čar. Dalšími faktory je samoabsorpce záření plazmatem nebo saturace detektoru. V těchto případech je naměřená intenzita spektrální čáry zkreslená a takové čáry je radno z Boltzmannova grafu vypustit. Poslední faktor nelze ovlivnit, jedná se o nejistotu tabelovaných hodnot pravděpodobností spontánního přechodu a celkovou dostupnost spektroskopických dat. Existují prvky, pro které nejsou dostupné všechny informace (jako například zinek v databázi NIST [32]), v takovém případě nelze použít žádné nebo všechny čáry prvku pro stanovení teploty. Nedostupnost dat nebo nevhodná konfigurace čar může také způsobit, že energie horních hladin vybraných přechodů jsou příliš blízko u sebe a nelze tak sestavit kvalitní graf, resp. nelze graf proložit přímkou s dostatečnou přesností. Některé tyto neduhy lze potlačit postupem popsaným například v podkapitole 4.2.3.

Přirozeným rozšířením metody Boltzmannova grafu je pak její aplikace na více prvků najednou, tzv. „více-prvkový Boltzmannův graf“ (nebo lépe anglicky „multi-element Boltzmann plot“). Jeden ze způsobů tohoto rozšíření byl popsán v [81], kde je přesně ukázáno, že Boltzmannovy grafy sestavené pro různé prvky v termodynamické rovnováze budou reprezentovány rovnoběžnými čarami. Tato metoda je základem složitější kvantitativní analýzy popsané v podkapitole 4.4.2.

Druhým přístupem, popsaným v [82], je normování vyzařování jednotlivých prvků podle koncentrace ve vzorku, takto se všechny naměřené intenzity spektrálních čar vyrovnaly na jedinou přímkou, což v obecném případě vede k lepším odhadům elektronové teploty plazmatu.

4.2.3 Určení teploty ze Sahovy-Boltzmannovy rovnice

Rozšířením metody založené na Boltzmannově rozložení, respektive Boltzmannově grafu (podkapitola 4.2.2), na po sobě jdoucí ionizace je metoda Sahova-Boltzmannova grafu (anglicky „Saha-Boltzmann plot“). Hlavní výhodou je posunutí dosazovaných intenzit čar ionizovaných stavů o ionizační energii, což zpřesňuje proložení přímkou. Pomocí dvoučarové Sahovy-Boltzmannovy rovnice lze teplotu spočítat z iontové a atomové čáry jednoho prvku jako [68]:

$$\ln \frac{I_2}{I_1} = -\frac{1}{kT} (E_2 - E_1 + E_\infty - \Delta E_\infty) + \left[2 \frac{(2\pi m_e k)^{\frac{3}{2}} T^{\frac{3}{2}}}{h^3 N_e} \right], \quad (4.13)$$

kde E_∞ je ionizační energie iontu [eV] a ΔE_∞ je korekční faktor kvůli potenciálech v plazmatu, vypočítaný ze vztahu [38]:

$$\Delta E_{z\infty} = 2zE_H \left(\frac{a_0}{\rho'_D} \right), \quad (4.14)$$

kde E_H je ionizační energie vodíku 13,6 eV, a_0 je Bohrov poloměr $0,529177 \times 10^{-10}$ m a ρ'_D je Debyeho poloměr [m], ten lze získat například [38] vztahem:

$$\rho'_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 kT}{e^2} \left(N_e + \sum_z z^2 N_z \right)}, \quad (4.15)$$

kde ϵ_0 je permitivita vakua $8,854187 \times 10^{-12}$ F · m⁻¹, e je elementární náboj $1,602176 \times 10^{-19}$ C a N_z je hustota iontů [m⁻³], která je za předpokladu kvazineutality plazmatu shodná s hustotou elektronovou (N_e). Stejně jako v případě rozšíření Boltzmannovy dvoučarové metody lze rozšířit i rovnici (4.13) tak, aby postihovala více spektrálních čar a to nejen pro ionty, ale i pro atomy daného prvku a to zavedením korigovaných souřadnic (označeny symbolem hvězdičky):

$$\ln \left(\frac{I_{ji}^z \lambda}{A_{ji} g_j} \right)^* = -\frac{1}{kT} E_j^{z*} + \ln \left(\frac{hc N_e^0}{4\pi U^0(T)} \right). \quad (4.16)$$

Naměřená intenzita spektrální čáry pak je korigována vztahem:

$$\ln \left(\frac{I_{ji}^z \lambda}{A_{ji} g_j} \right)^* = \ln \left(\frac{I_{ji}^z \lambda}{A_{ji} g_j} \right) - z \ln \left[2 \frac{(2\pi m_e k)^{\frac{3}{2}} T^{\frac{3}{2}}}{h^3 N_e} \right], \quad (4.17)$$

a energie je korigována vztahem:

$$E_j^{z*} = E_j^z + \sum_{k=0}^{z-1} \left(E_\infty^k - \Delta E_\infty^k \right). \quad (4.18)$$

Pozn.: Protože pro atomy platí $z = 0$, dosazením do rovnice (4.16) dostaneme zpět rovnici (4.12) pro každou atomovou čáru. Naopak pro iontové čáry $z \geq 1$ (v LIBS nejčastěji $z = 1$) musíme uvažovat korekční členy (4.17) a (4.18), které jsou funkcí elektronové hustoty a teploty. Protože závislost na elektronové hustotě je slabá [83], lze použít i její hrubý odhad (například metodami uvedenými v podkapitole 4.1). V případě elektronové teploty lze použít iterační postup [83], kdy nejprve hrubě odhadneme elektronovou teplotu, tu dosadíme do rovnic a určíme vypočítanou teplotu. Pokud se teploty liší, opravíme odhad elektronové teploty směrem k původní vypočítané a vypočítáme teplotu novou. Tento postup opakujeme, dokud se vypočítaná a odhadnutá teplota neliší pouze o malé hodnoty (vzhledem k přesnosti řádově o jednotky kelvinů).

V [83] je obdobně jako pro metodu Boltzmannova grafu odvozena metoda víceprvkového Sahova-Boltzmannova grafu. Víceprvková obdoba je zjednodušena jen na atomy a jednou ionizované ionty. Korigované souřadnice grafu pak odpovídají vztahům:

$$\ln \left(\frac{I_{ji}^z \lambda}{A_{ji} g_j} \right)^* = -\frac{1}{kT} E_j^{z*} + \ln (hcN), \quad (4.19)$$

4.3 Kvalitativní analýza

kde

$$\ln \left(\frac{I_{ji}^z \lambda}{A_{ji} g_j} \right)^* = \ln \left(\frac{I_{ji}^z \lambda}{A_{ji} g_j} \right) - z \ln \left[2 \frac{(2\pi m_e k)^{\frac{3}{2}} T^{\frac{3}{2}}}{h^3 N_e} \right] - \ln \left(\frac{C_S}{100} \frac{1}{U_S^0(T) (1 + \alpha_S^{10})} \right), \quad (4.20)$$

a

$$\alpha_S^{10} = \frac{2U_S^1(T)}{N_e U_S^0(T)} \frac{(2\pi m_e k)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \exp \left(-\frac{E_{\infty, S}^0 - \Delta E_{\infty}^0}{kT} \right). \quad (4.21)$$

V těchto rovnicích je N celková hustota emitorů [m^{-3}], C_S je koncentrace prvku [%] a U_S^0 , respektive U_S^1 , jsou partiční funkce odpovídající jednotlivým stupňům ionizace prvku S . S víceprvkovou metodou lze pracovat dvojím způsobem, buď může sloužit ke stanovení teploty tím, že všechny korigované intenzity musí ležet na přímce, nebo může sloužit k ověření, že plazma je stechiometrické tím, že intenzity jednotlivých prvků nebudou ležet na společné přímce, ale na několika rovnoběžkách [83].

4.3 Kvalitativní analýza

Na výsledky získané metodou LIBS lze pohlížet více způsoby. Nejjednodušším způsobem je kvalitativní analýza. Ta stanovuje, zda prvek ve vzorku přítomen je, či nikoli. Navzdory jednoduchosti nalézá kvalitativní analýza mnohá uplatnění, a to například při analýze brzdných stop [84], chemickém mapování [85], kontrole přítomnosti kontaminantů [86, 87] a jinde [88, 89, 90].

Podle [91] je kvantitativní analýza kombinací vědy, umu a zkušenosti. Kvantitativní analýza se zakládá na přiřazení spektrálních čar jednotlivým přechodům jednotlivých prvků. Tato činnost se jinak nazývá identifikace spektrálních čar. Vzhledem k faktu, že spektrální vyzařování vzorků složených z několika prvků je složité, protože se sestává z mnoha spektrálních čar¹³, zakládá se správná identifikace na následujících faktorech:

1. Známé složení vzorku. Se znalostí složení vzorku lze předpokládat, že některé spektrální čáry stopových prvků nemohou být přítomny kvůli čarám matričních prvků (spektrální interference). Naopak například železo má značné množství spektrálních čar a tak je možné prakticky jakoukoli nalezenou čaru přiřadit právě železu. Avšak s vědomím, že železo by ve vzorku nemělo být obsaženo, se množství přiřaditelných přechodů rapidně zúží, a tím se i zpřesní identifikace a celkově kvalitativní analýza.
2. Tabelované relativní intenzity vyzařování spektrálních čar. Některé databáze spektrálních čar [32] uvádějí relativní intenzitu vyzařování daného přechodu, tento údaj může usnadnit rozhodování v případě více možných variant identifikace.
3. Ionizace prvků. Jak je v této práci již několikrát zmíněno, v LIBS lze téměř vždy vyloučit přechody vyšší než první ionizace.
4. Experimentální podmínky. Podle nastavení experimentálních podmínek můžeme uvažovat přítomnost některých spektrálních čar. Například: použití UV nepropustné optiky vylučuje přítomnost všech čar pod $\approx 350 \text{ nm}$, přítomnost vzduchu vylučuje přítomnost čar pod $\approx 200 \text{ nm}$, časování experimentu rozhoduje o stupni ionizace plazmatu, plošná hustota výkonu dopadajícího elektromagnetického záření rozhoduje o celkové dosažitelné teplotě plazmatu a množství ablatovaného materiálu.

¹³Některé prvky vyzařují na stovkách vlnových délek, mezi ty nejčastěji diskutované patří: Fe, Cr, Ti, Zr, U.

5. Pozorování známých intenzivních čar. Vyzařování některých prvků obsažených v plazmatu má jednu nebo více charakteristických čar. Tyto čary jsou téměř vždy přítomné ve spektru.

Analyzujeme-li pevné látky, může zásadní nejistotu do měření přinést stav povrchu studovaného vzorku. Prvním nepříznivým vlivem je kontaminace vzorku při jeho přípravě, především při dotyku dojde k přenesení některých biogenních prvků (Ca a Mg), které jsou pak pozorovány ve spektru vzorku. Další vliv má odrazivost povrchu a to jak kvůli drsnosti povrchu, tak kvůli dramatickým změnám barvy, takto vznikne plazma za jiných excitačních podmínek, což může nepříznivě ovlivnit přítomnost některých čar stopových prvků.

4.4 Kvantitativní analýza

Kvantitativní analýza spočívá ve zjištění neznámé koncentrace zkoumané látky ve studovaném vzorku. Hlavní výhodou LIBS (nízké nároky na přípravu vzorku) se v kvantitativní analýze jeví jako jedna z hlavních nevýhod. Aby bylo dosaženo dostatečné přesnosti měření, je nutné dodržet co nejlépe shodnost experimentálních podmínek při kalibraci zařízení i při měření neznámých vzorků.

Podle [91] patří mezi hlavní faktory ovlivňující přesnost kvantitativní analýzy tyto parametry experimentů LIBS:

- Energie, vlnová délka a opakovací frekvence laseru.
- Citlivost a linearita detektoru, případně přesnost časování.
- Ohnisková vzdálenost fokusační čočky, nastavení sběru záření, složení a tlak okolního plynu.
- Homogenita složení vzorku, matriční jevy.

4.4.1 Kalibrační křivka

Základní způsob kvantitativní analýzy spočívá v sestrojení kalibrační křivky (anglicky „calibration curve“¹⁴). To je závislost změny velikosti detekovaného signálu na koncentraci studovaného prvku.

Kalibrační křivky se používají i v ostatních analytických metodách, nicméně v LIBS je obtížné získat podobné vzorky s různými koncentracemi studovaného prvku (takzvané matričně odpovídající vzorky (anglicky „matrix-matched standards“)). To platí zejména v případě pevných látek, kdy nejsou dostupné kvalitní kalibrační referenční materiály a změny koncentrace jsou zajišťovány při peletizaci práškových standardů s různým poměrem přídatného plniva. Například u ICP je vzorek rozpuštěn a změny koncentrace je následně dosaženo přidáním nosného média v různých poměrech. Tento fakt ukazuje, že za všech okolností je kvantitativní analýza limitována na daný typ vzorku a na omezenou škálu koncentrací. Detekovaným signálem je v jednodušším případě intenzita vyzařované čary daného prvku nebo ve složitějších případech poměr intenzit dvou a více čar. Komplexnější modely zahrnují do kalibrační křivky i koncentrace dalších prvků (princip používaný v rentgenové fluorescenci).

¹⁴V některých pracích se kalibrační křivce říká křivka růstu (COG z anglického „curve of growth“).

4.4 Kvantitativní analýza

Kvalitu kalibrační křivky, respektive kvantitativní analýzy, lze vyjádřit pomocí limitů detekce (LOD z anglického „limit of detection“). LOD je nejmenší množství nebo koncentrace hledané látky, které spolehlivě vyvolá signál na detektoru. Podle [91] můžeme LOD vypočítat z:

$$c_L = k s_{bl} m, \quad (4.22)$$

kde c_L je limit detekce, s_{bl} je standardní odchylka měření s nulovou koncentrací (blank měření), m je směrnice kalibrační křivky a k_c je předem zvolené celé číslo vyjadřující spolehlivost limitu detekce, pro $k_c = 3$ můžeme uvažovat hladinu spolehlivosti 90 %.

Výše zmíněné nevýhody sestavování kalibračních křivek byly motivací pro odvození bezkalibračních metod založených na teoretickém popisu záření plazmatu.

4.4.2 Bezkalibrační LIBS

V roce 1999 Ciucci a kol. [92] provedli podrobný rozbor rovnic popisujících záření plazmatu a odvodili metodu, která umožňuje vypočítat absolutní koncentrace zářičů v plazmatu úplnou analýzou spektra. Později se tato metoda začala označovat zkratkou CF-LIBS z anglického názvu „calibration-free LIBS“.

Předpoklady použitelnosti CF-LIBS jsou LTE a opticky tenké plazma. Základním krokem CF-LIBS je stanovení elektronové teploty. Intenzity čar jednotlivých prvků jsou pak zaneseny do Boltzmannova grafu, kde každý prvek a každý stupeň ionizace je reprezentován přímkou. Za předpokladu LTE jsou všechny přímky rovnoběžné a úseky vytyčené každou přímkou na ose y vyjadřují obsazenost stavů. Samotné stanovení absolutní koncentrace pak je jen převedení této obsazenosti na základě poměru partiční funkce a součtu partičních funkcí všech prvků v plazmatu.

Poslední krok znamená v některých případech zásadní obtíž. V případech, kdy se jedná o vzorky s podobným chemickým složením (například oceli se známým počtem možných legujících prvků), lze CF-LIBS považovat za velice efektivní. Avšak jedná-li se o neznámé vzorky, může kvantitativní analýze bránit nemožnost zařazení všech prvků pouze na základě přítomnosti jejich spektrální informace, a to kvůli spektrální interferenci nebo matričnímu jevu.

Z výše uvedeného popisu pak vyplývají další nepřímé předpoklady: vyzařování plazmatu musí být homogenní, stechiometrické poměry prvků v plazmatu musí být shodné s těmi ve vzorku a spektroskopické informace o studovaných přechodech musí být dostupné. Všechny předpoklady kladou zvýšené požadavky na stanovení přesných experimentálních podmínek.

4.4.3 Inverzní bezkalibrační LIBS

Inverzní bezkalibrační metoda (CFI-LIBS z anglického „calibration-free inverse LIBS“) byla popsána v roce 2012 v [93]. Ve zmiňované práci je zpochybněna přesnost metody CF-LIBS, protože dostupnost spektrometrických konstant a jejich přesnost jsou velice diskutabilní. V CFI je odvozeno, že základním parametrem ovlivňujícím přesnost kvantifikace měření je elektronová teplota, nebo v jejich případě nestechiometrického plazmatu, termodynamická teplota jednotlivých prvků. Pomocí Boltzmannových grafů jednotlivých konstituentů plazmatu spočítali, že každý prvek vykazuje jinou termodynamickou teplotu a koncentrace spočítané pomocí CF-LIBS nesouhlasí s certifikovanými hodnotami.

Na základě těchto zjištění navrhuji stanovit teplotu pomocí minimalizace odchylek certifikovaných a naměřených koncentrací. Tato teplota je pak jakousi referenční hodnotou teploty pro dané nastavení aparatury a druh vzorku.

Pro určení koncentrace neznámých vzorků musí být jejich chemické složení alespoň srovnatelné se složením vzorku a také experimentální podmínky se musí přibližně shodovat s těmi při měření známého vzorku. Spektrum neznámého vzorku je pak zpracováno metodou CF-LIBS za předpokladu LTE s termodynamickou teplotou shodnou s referenční teplotou naměřenou při kalibraci.

Je vidět, že se jedná spíše o kvazi-bezkalibrační metodu, jejíž použití je omezeno na úzký rozsah vzorků a nepřináší zásadní pokrok oproti CF-LIBS. Hlavní výhodou je, že minimalizace odchylek naměřených koncentrací souvisí se spektrálními čarami, které byly pro konstrukci Boltzmannových grafů použity. Protože samoabsorbované a špatně identifikované čáry budou vykazovat velké nelinearity, napovídá rozbor odchylek v závislosti na použitých čarách o správnosti použití té či oné spektrální čáry. Sami autoři naznačují, že tato metoda může napomoci při budování spektrálních databází pro CF-LIBS a bezkalibrační LIBS metody obecně.

4.4.4 Metoda jednobodové kalibrace

Metoda jednobodová kalibrace (OPC z anglického „One-Point Calibration method“) byla publikována v roce 2013 [94]. Principiálně se tato metoda opírá o stejné předpoklady jako CFI: opticky tenké plazma, lokální termodynamická rovnováha a měření matričně shodného vzorku. Prakticky se OPC liší od CF-LIBS tím, že kromě spektrální odezvy systému se snaží kompenzovat i nejistoty ve spektrometrických konstantách A_{ij} a g_j . Naopak proti CFI-LIBS se vymezuje tím, že není nutné dodržet všechny experimentální podmínky, stačí pouze matričně shodný vzorek.

Základem metody je spočítání CF-LIBS pro vzorek se známou koncentrací jednotlivých složek. Analýzou rozdílu koncentrací jsou pak vyvozeny kalibrační koeficienty pro úpravy intenzit každého prvku zvlášť. Tyto koeficienty definují nové souřadnice Boltzmannova grafu (nebo dokonce i Sahova-Boltzmannova grafu) a umožňují tak počítat koncentrace s mnohem větší přesností.

4.4.5 CSigma LIBS

Další bezkalibrační techniku popsali v roce 2014 Aragon a Aguilera [95]. Metoda, autory pojmenovaná CSigma, staví v základu na stejných rovnicích jako CF-LIBS, avšak raději než poměry intenzit jednotlivých čar sleduje předpokládané změny intenzit v závislosti na koncentraci prvků. První krok spočívá v charakterizaci plazmatu na daném vzorku. Plazma je charakterizováno teplotou, hustotou interagujících částic a dalšími třemi parametry závislými na nastavení měřicí aparatury (přístrojová funkce). Druhým krokem je odvození takzvaných „čarových průřezů“ (z anglického „line cross-section“). Ty jsou funkcí spektroskopických parametrů čáry, uvažované teploty a hustoty částic. Vynesím závislosti poměru intenzity vyzařování studované čáry a intenzity Planckova záření (na střední vlnové délce čáry při známé teplotě plazmatu) vůči součinu koncentrace a čarového průřezu získáme tzv. „obecnou kalibrační křivku“ (z anglického „generalized curve of growth“).

4.5 Současný stav automatické charakterizace

Sestrojením obecné kalibrační křivky na základě vlastnosti plazmatu a experimentálního systému a následným dosazením naměřené intenzity (normované intenzitou Planckova záření) lze určit koncentraci emitujících částic. Kromě zvýšených požadavků na teoretické znalosti umožňuje metoda CSigma také definovat obor koncentrací, ve kterém je pro daný problém použitelná, navíc metoda umožňuje zavrhnout spektra, jež nejsou vhodná ke konstrukci CSigma grafu (neboli obecné kalibrační křivky). Předpoklady o LTE, stechiometrické ablaci a opticky tenkém plazmatu však musí být nadále dodrženy.

Kritickému shrnutí úspěšnosti CF-LIBS zhruba 10 let od jejího publikování se věnuje [96]. Poslední tři zde zmíněné přístupy k bezkalibrační kvantitativní analýze jsou srovnány v nedávné studii [97], která se zaměřuje na robustnost, použitelnost a přesnost jednotlivých metod.

4.5 Současný stav automatické charakterizace

Dosud není uznán žádný obecný postup přiřazení spektrálních čar píkům ve spektru. Kvantitativní analýzu nebo klasifikaci lze v určitém rozsahu automatizovat pomocí pokročilých statistických metod, které jsou popsány ve druhé části předkládané práce. V následujících odstavcích jsou chronologicky seřazené vybrané přístupy k automatizaci charakterizace měření pomocí LIBS.

4.5.1 Korelační analýza

Automatická charakterizace je předmětem značného zájmu. Gornushkin a kol. [98] navrhli jednoduchou metodu identifikace (klasifikace) vzorků založenou na korelaci naměřených spekter se spektry uloženými v databázi. Porovnáváním lineární nebo pořadové korelace (anglicky „linear“ a „rank correlation“) neznámého vzorku se všemi vzorky v databázi a následnou statistickou analýzou výsledků lze tato spektra přiřazovat. Navrhovanou metodu autoři dále rozšířili o maskování a filtrování spekter [99].

4.5.2 Software pro semiautomatické zpracování dat

Jeden z prvních software zaměřený na semiautomatickou analýzu spekter vzniknuvších z LIBS je popsán v [100]. Software se skládá ze tří modulů, z nichž první slouží k prohlížení databáze čar a k vyhledávání čar podle kritérií. Druhý modul umožňuje vytváření umělých spekter na základě zvolených parametrů, jmenovitě to jsou: výběr čar, jejich ionizací a difrakčních řádů, tvar funkce, lorentzovské rozšíření, gaussovo rozšíření nebo jejich součet.

Aby byly postiženy koncentrace různých prvků ve spektru, umožňuje software určitý druh proporcionality a to jak mezi prvky, tak mezi jednotlivými přechody/stavy. Posledním modulem je modul pro analýzu spekter, který dovoluje odečtení pozadí, pomocí metody popsané pro rentgenovou fluorescenci (XRF) [101]. Další funkcí je hledání spektrálních čar, které lze provádět buď manuálně nebo automaticky. Při automatickém hledání spektrálních čar musí uživatel zvolit, jaké procentuální množství spektrálních čar z databáze musí být nalezeno ve spektru (při uvažovaném spektrálním okně) a dále, jaká musí být minimální relativní intenzita těchto čar. Automatický vyhledávač pak postupně projde všechna nastavení a odhadne přítomnost prvků.

Popsaný software dává uživateli řadu funkcí, avšak prezentované principy nepředstavují všechny možnosti analýzy v LIBS. Především práce s interními intenzitami namísto partičních funkcí, elektronových hustot a termodynamických teplot vnáší určitý stín na zvládnutí problematiky LIBS. Lze se domnívat, že automatická metoda vyhledávání čar bude fungovat značně hůře u širokospektrálních analyzátorů, které umožňují detekovat téměř všechny čáry, avšak absolutní intenzity mohou být značně zkreslené.

4.5.3 Metoda normalizovaných souřadnic

Ferrero a kol. [102] zvolili odlišný způsob. Místo přiřazování jednotlivých spektrálních čar vytvořili databázi měření a hodnotí míru souvztažnosti mezi naměřeným spektrem a spektry v databázi. Ve své práci se zaměřili na identifikaci plastů (konkrétně polyamid, polyethylen, polystyren, polypropylen a polyethylentereftalát (PET)). Metoda nazvaná „Metoda normalizovaných souřadnic“ (MNC z anglického „Method of Normalized Coordinates“) se zakládá na jednoduché úvaze z lineární algebry. Uvažujme neznámý vektor \vec{p} , vyjadřující spektrum v jednotlivých souřadnicích j , pak je našim úkolem najít průmět a_i do báze tvořené jednotlivými spektry v databázi $\{v\}_i$, což lze vektorově zapsat jako:

$$p_j = \sum_{i=1}^N a_i v_{ji}, \quad (4.23)$$

kde N je počet vektorů (spekter) v bázi (databázi), p_j je j -tá souřadnice neznámého vektoru (neznámé spektrum v bodě j), v_{ji} je j -tá souřadnice i -tého spektra v databázi a a_i je i -tá souřadnice p_j v nových souřadnicích. Tato úvaha vede na systém lineárních rovnic, kde je potřeba vyřešit N neznámých. Maticově lze tento systém vyjádřit jako:

$$\vec{p} = \mathbf{V}\vec{a}, \quad (4.24)$$

kde \vec{p} je sloupcový vektor o velikosti $(M \times 1)$, kde M odpovídá počtu vlnových délek měření, \vec{a} je sloupcový vektor nových souřadnic $(N \times 1)$ a \mathbf{V} je matice reprezentující novou souřadnou soustavu $(M \times N)$. Protože \mathbf{V} není obecně čtvercová matice a řešení řešení systému z (4.24) nelze přímo odvodit, navrhli autoři odvodit řešení násobením transponovanou \mathbf{V}^T zprava:

$$\mathbf{V}^T \vec{p} = \mathbf{V}^T \mathbf{V} \vec{a}, \quad (4.25)$$

řešení souřadnic \vec{a} pak je:

$$\vec{a} = (\mathbf{V}^T \mathbf{V})^{-1} \mathbf{V}^T \vec{p} \quad (4.26)$$

Autoři se vymezují především vůči použití korelací pro identifikaci spekter [98], jež díky použití velkého množství vlnových délek dávají falešně pozitivní výsledky. Jako výhodu použití navrhovaného postupu líčí možnost studia kombinací spekter, čili možnost identifikace například směsi PET a polystyrenu.

4.5.4 Vektorový model zpracování textu

Protože prostředky lineární algebry nejsou dostatečně robustní, Amato a kol. [103] hledali inspiraci v analýze textu. Navržená metoda je složitá na popis a nelze ji vyjádřit matematickými rovnicemi. Jedná se spíše o algoritmický popis přiřazování jednotlivých

4.5 Současný stav automatické charakterizace

spektrálních čar. Základem metody je vytvoření čárové databáze, která vyjadřuje selektivitu a relevanci jednotlivých spektrálních čar každého prvku. Selektivita čáry vyjadřuje unikátnost dané střední vlnové délky na základě počtu čar ostatních prvků v databázi nalezených v jejím malém okolí. Relevantnost čáry je spočítána jako poměr intenzity záření čáry zvoleného prvku a součtu intenzit ostatních čar zvoleného prvku.

Každý prvek, který je databáze schopna rozpoznat, je pak vyjádřen vektorem vah, které vyjadřují příslušnost dané čáry k prvku, případně nula pro nesouvisející čáru. Nevýhodou je, že tento vektor vah má stejný počet prvků, jako je počet čar v databázi. Pro identifikace je pak nutné naměřené spektrum rozdělit na spektrální čáry a každé spektrální čáře přiřadit malý rozsah podobných čar v databázi, případně nulu pro všechny odlehle čáry. Takto vznikne opět vektor se stejným počtem prvků, jako je počet čar v databázi. Identifikace poté spočívá ve skalárním součinu vah neznámého spektra a postupně všech prvků v databázi. Tímto postupem dojde k výpočtů skóre každého prvku pro danou čáru, prvek s nejvyšším skóre lze přiřadit studované čáře.

4.5.5 Korelace s teoretickým modelem

Stav automatického přiřazování spektrálních čar k prvkům vedl vědeckou skupinu z Moskevské státní univerzity k odvození dalšího principu [104]. Nejprve byla vytvořena modelová spektra, kde v sedmi krocích postupně simulovali jednotlivé jevy tvarující spektrum: chemické složení plazmatu, kvantové vlastnosti atomů, rozšíření čar, Starkův jev, šířku štěrbinu detektoru, velikost pixelu, digitalizace signálu. Takto bylo vytvořeno nejprve 105 modelových spekter s různou elektronovou hustotou a teplotou. Pro tato spektra byla spočítána Pearsonova korelace. Pro elektronovou hustotu a teplotu s největším koeficientem korelace bylo vytvořeno dalších 99 modelových spekter s menším krokem. Takto byla nalezena nejvíce odpovídající elektronová teplota $0,675 \text{ eV}$ a elektronová hustota $10^{16,7} \text{ cm}^{-3}$.

K přiřazení jednotlivých spektrálních čar pak dochází analýzou původního spektra a modelového spektra před přidáním rozšíření čar (tj. pouze seznam čar a jejich příslušných intenzit). Ke každému lokálnímu maximu nalezenému v naměřeném spektru je dosazen prvek nebo prvky ze spektra modelového. V případě, že lokálnímu maximu v rozsahu k nejbližším lokálním minimům náleží více spektrálních čar, za tu správnou je považována ta s největší relativní intenzitou (spočítanou vůči ostatním čarám modelového spektra). Popsaná metoda je vyzkoušena na vzorcích oceli na spektrálním rozsahu $393,34\text{--}413,04 \text{ nm}$, což lze považovat za náročný úkol kvůli četnosti čar železa a dalších stopových prvků v této spektrální oblasti.

4.5.6 Záměna spektrálních čar automatickými algoritmy

V [105] jsou podrobně rozebrány jevy vedoucí ke špatnému přiřazení prvků ke spektrálním čarám. Na příkladu iontové čáry hliníku Al II $281,619 \text{ nm}$ je ukázána její zaměnitelnost s čarami Mo II $281,744 \text{ nm}$ a Cs II $281,692 \text{ nm}$ při různých experimentálních parametrech. Hlavní příčinou záměny je Starkův posun, který pro stanovené experimentální parametry činí až 130 pm . Autoři navíc dodávají, že Starkův jev lze významně potlačit, volíme-li větší časové zpoždění mezi detektorem a laserovým pulzem (gate delay).

Závěr

Z předchozích kapitol vyplývá, že metoda LIBS umožňuje celou řadu analýz a to nejen chemického složení látek, ale i dalších vlastností, které jsou na složení závislé. Navíc je třeba dodat, že výsledky získané pomocí LIBS závisí, kromě chemického složení vzorku, na celé řadě experimentálních podmínek.

Volba podmínek, za kterých je experiment prováděn, je jedním z know-how fyziků, chemiků a všech ostatních akademických i neakademických pracovníků zabývajících se metodou LIBS. Změny každého experimentálního parametru, uvažovaného v první části této dizertační práce, mohou k výsledku přispívat jak příznivě, tak nepříznivě.

Pro automatickou charakterizaci vzorků na základě měření LIBS jsou opakovatelnost a stabilita výsledků krucální. Automatická charakteristika založená na třídění vzorků s různým chemickým složením může dávat nepřesné nebo špatné výsledky v případech, kdy změny spekter nesouvisí pouze s chemickým složením, ale také například s drsností, odrazivostí nebo barvou povrchu vzorku. Ke špatné funkci automatické charakterizace mohou také vést jevy (frakcionace nebo samoabsorpce) popsané v kapitole 2.6, které nejsou experimentálními parametry a v mnoha případech je nelze předvídat, avšak díky empirické zkušenosti je lze v konkrétní situaci vyzorovat a popsat.

Cílem této části práce bylo ukázat, že spektrum záření vyzařovaného laserem indukovaným plazmatem se s časem dynamicky mění (kapitola 1) a je závislé nejen na složení vzorku, ale i na experimentálních podmínkách. Automatizace procesu charakterizace vzorků pomocí LIBS musí v konkrétním případě dané okolnosti vyloučit nebo naopak zahrnout tak, aby tato metoda modelovala situaci co nejpřesněji. S ohledem na použitou aparaturu lze některé parametry měření kontrolovat (kapitola 3). Změny nekontrolovaných experimentálních podmínek je potřeba minimalizovat. Automatická charakterizace vzorků pouze na základě spekter staví na dobře popsané teorii záření plazmatu (kapitola 4) a lze konstatovat, že v nejbližších letech nedosáhne průlomovějších objevů, než konvenční zpracování spekter. Avšak s rostoucím počtem měření je jistá míra automatizace vítaným krokem i pro konvenční analýzu, kterou je tímto možné zjednodušit jen na významné reprezentanty daného souboru měření a dosáhnout kvalitních výsledků v kratším čase.

Další dvě části předkládané práce se postupně zabývají vybranými metodami multivariační statistické analýzy a komentářem k vybraným přijatým vědeckým publikacím autora. Multivariační statistická analýza tvoří základní penzum znalostí, na kterých lze automatickou charakterizaci stavět. Vědecké publikace zmíněné ve třetí části předkládané práce byly vybrány s ohledem na téma dizertační práce.

Použitá literatura

- [1] HAHN, David W; OMENETTO, Nicolás. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part I: review of basic diagnostics and plasma–particle interactions: still-challenging issues within the analytical plasma community. *Applied spectroscopy*. 2010, roč. 64, č. 12, s. 335–366 (cit. na s. 5, 20).
- [2] *G4 Pulsed Fibre Laser Specification: Specifikace vláknového laseru*. Southampton, Spojené království Velké Británie a Severního Irska, 2014 (cit. na s. 6).
- [3] *CFR User manual. Uživatelská příručka*. Les Ulis Cedex, Francie, 2012 (cit. na s. 6).
- [4] RODRIGUEZ, Miguel et al. Kilometer-range nonlinear propagation of femtosecond laser pulses. *Phys. Rev. E*. 2004, roč. 69, s. 036607. Dostupné z DOI: 10.1103/PhysRevE.69.036607 (cit. na s. 6).
- [5] STELMASZCZYK, Kamil; ROHWETTER, Philipp; MÉJEAN, Guillaume; YU, Jin; SALMON, Estelle; KASPARIAN, Jérôme; ACKERMANN, Roland; WOLF, Jean-Pierre; WÖSTE, Ludger. Long-distance remote laser-induced breakdown spectroscopy using filamentation in air. *Applied Physics Letters*. 2004, roč. 85, č. 18, s. 3977–3979. ISSN 00036951. Dostupné z DOI: 10.1063/1.1812843 (cit. na s. 6).
- [6] LASKIN, Alexander; LASKIN, Vadim; ŠIAULYS, Nerijus; ŠLEKYS, Gintas. Beam-shaping unit for micromachining. *SPIE Newsroom*. 2013, s. 1–3. ISSN 18182259. Dostupné z DOI: 10.1117/2.1201311.005038 (cit. na s. 7).
- [7] TROKEL, Stephen L.; SRINIVASAN, R.; BRAREN, Bodil. Excimer Laser Surgery of the Cornea. *American Journal of Ophthalmology*. 1983, roč. 96, č. 6, s. 710–715. ISSN 00029394. Dostupné z DOI: 10.1016/S0002-9394(14)71911-7 (cit. na s. 7).
- [8] ABELA, George S. Diagnostic and Therapeutic Cardiovascular Interventions IV. In: *Diagnostic and Therapeutic Cardiovascular Interventions IV*. 1994, sv. 2130 (cit. na s. 7).
- [9] KAUFMANN, Roland; HIBST, Raimund. Pulsed erbium:YAG laser ablation in cutaneous surgery. *Lasers in Surgery and Medicine*. 1996, roč. 19, č. 3, s. 324–330. ISSN 1096-9101. Dostupné z DOI: 10.1002/(SICI)1096-9101(1996)19:3<324::AID-LSM7>3.0.CO;2-U (cit. na s. 7).
- [10] OGURA, Makoto et al. Myocardium tissue ablation with high-peak-power nanosecond 1,064- and 532-nm pulsed lasers: Influence of laser-induced plasma. *Lasers in Surgery and Medicine*. 2002, roč. 31, č. 2, s. 136–141. ISSN 01968092. Dostupné z DOI: 10.1002/lsm.10081 (cit. na s. 7).

- [11] PRONKO, P.P; DUTTA, S.K; SQUIER, J; RUDD, J.V; DU, D; MOUROU, G. Machining of sub-micron holes using a femtosecond laser at 800 nm. *Optics Communications*. 1995, roč. 114, č. 1-2, s. 106–110. ISSN 00304018. Dostupné z DOI: 10.1016/0030-4018(94)00585-I (cit. na s. 7).
- [12] MOMMA, C; NOLTE, S; CHICHKOV, B N.; ALVENSLEBEN, F v.; TÜNNERMANN, A. Precise laser ablation with ultrashort pulses. *Applied Surface Science*. 1997, roč. 109-110, s. 15–19. ISSN 01694332. Dostupné z DOI: 10.1016/S0169-4332(96)00613-7 (cit. na s. 7).
- [13] MATHEW, Jose; GOSWAMI, G.L.; RAMAKRISHNAN, N.; NAIK, N.K. Parametric studies on pulsed Nd: YAG laser cutting of carbon fibre reinforced plastic composites. *Journal of Materials Processing Technology*. 1999, roč. 89-90, s. 198–203. ISSN 09240136. Dostupné z DOI: 10.1016/S0924-0136(99)00011-4 (cit. na s. 7).
- [14] TAM, Andrew C.; LEUNG, Wing P.; ZAPKA, Werner; ZIEMLICH, Winfrid. Laser-cleaning techniques for removal of surface particulates. *Journal of Applied Physics*. 1992, roč. 71, č. 7, s. 3515–3523. Dostupné z DOI: 10.1063/1.350906 (cit. na s. 7).
- [15] GOBERNADO-MITRE, I.; PRIETO, A. C.; ZAFIROPOULOS, V.; SPETSIDOU, Y.; FOTAKIS, C. On-Line Monitoring of Laser Cleaning of Limestone by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy and Laser-Induced Fluorescence. *Applied Spectroscopy*. 1997, roč. 51, č. 8, s. 1125–1129. ISSN 00037028. Dostupné z DOI: 10.1366/0003702971941944 (cit. na s. 7).
- [16] TAM, Andrew C.; PARK, Hee K.; GRIGOROPOULOS, Costas P. Laser cleaning of surface contaminants. *Applied Surface Science*. 1998, roč. 127-129, s. 721–725. ISSN 01694332. Dostupné z DOI: 10.1016/S0169-4332(97)00788-5 (cit. na s. 7).
- [17] KRISHNASWAMY, J.; RENGAN, A.; NARAYAN, J.; VEDAM, K.; MCHARGUE, C. J. Thin-film deposition by a new laser ablation and plasma hybrid technique. *Applied Physics Letters*. 1989, roč. 54, č. 24, s. 2455–2457. Dostupné z DOI: 10.1063/1.101070 (cit. na s. 7).
- [18] EASON, Robert. *Pulsed Laser Deposition of Thin Films Applications-Led Growth of Functional Materials*. [Online-Ausg.]. Hoboken: John Wiley & Sons, 2006. ISBN 9780470052112 (cit. na s. 7).
- [19] RUSSO, Richard E.; MAO, Xianglei; GONZALEZ, Jhanis J.; ZORBA, Vassilia; YOO, Jong. Laser Ablation in Analytical Chemistry. *Analytical Chemistry*. 2013, roč. 85, č. 13, s. 6162–6177. Dostupné z DOI: 10.1021/ac4005327. PMID: 23614661 (cit. na s. 7).
- [20] HAGLUND, Richard F. Microscopic and mesoscopic aspects of laser-induced desorption and ablation. *Applied Surface Science*. 1996, roč. 96-98, s. 1–13. ISSN 01694332. Dostupné z DOI: 10.1016/0169-4332(95)00371-1 (cit. na s. 7, 8).
- [21] SVENDSEN, W.; ELLEGAARD, O.; SCHOU, J. Laser ablation deposition measurements from silver and nickel. *Applied Physics A Materials Science & Processing*. 1996, roč. 63, č. 3, s. 247–255. ISSN 09478396. Dostupné z DOI: 10.1007/BF01567877 (cit. na s. 8).

POUŽITÁ LITERATURA

- [22] BOGAERTS, Annemie; CHEN, Zhaoyang; GIJBELS, Renaat; VERTES, Akos. Laser ablation for analytical sampling: what can we learn from modeling? *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2003, roč. 58, č. 11, s. 1867–1893. ISSN 05848547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2003.08.004 (cit. na s. 8, 9).
- [23] WALTERS, C. T.; CLAUER, A. H. Transient reflectivity behavior of pure aluminum at 10.6 μm . *Applied Physics Letters*. 1978, roč. 33, č. 8, s. 713–715. ISSN 00036951. Dostupné z DOI: 10.1063/1.90511 (cit. na s. 9).
- [24] LUNNEY, James G.; JORDAN, Rory. Pulsed laser ablation of metals. *Applied Surface Science*. 1998, roč. 127–129, s. 941–946. ISSN 01694332. Dostupné z DOI: 10.1016/S0169-4332(97)00770-8 (cit. na s. 9).
- [25] KULHÁNEK, Petr. *Úvod do teorie plazmatu*. 1. vyd. Praha: AGA, 2011. ISBN 978-80-904582-2-2 (cit. na s. 11).
- [26] BAI, Xueshi; CAO, Fan; MOTTO-ROS, Vincent; MA, Qianli; CHEN, Yanping; YU, Jin. Morphology and characteristics of laser-induced aluminum plasma in argon and in air: A comparative study. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2015, roč. 113, s. 158–166. ISSN 05848547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2015.09.023 (cit. na s. 12, 24).
- [27] GORNUSHKIN, I.B.; STEVENSON, C.L.; SMITH, B.W.; OMENETTO, N.; WINFORDNER, J.D. Modeling an inhomogeneous optically thick laser induced plasma: a simplified theoretical approach. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2001, roč. 56, č. 9, s. 1769–1785. ISSN 05848547. Dostupné z DOI: 10.1016/S0584-8547(01)00254-3 (cit. na s. 12).
- [28] NEGRE, Erwan; MOTTO-ROS, Vincent; PELASCINI, Frederic; YU, Jin. Classification of plastic materials by imaging laser-induced ablation plumes. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2016, roč. 122, s. 132–141. ISSN 05848547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2016.06.009 (cit. na s. 12).
- [29] HUTCHINSON, I. H. *Principles of plasma diagnostics*. 2nd ed. New York: Cambridge University Press, 2002. ISBN 0521803896 (cit. na s. 13, 17).
- [30] MONREAL, Benjamin. Single-electron cyclotron radiation. *Physics Today*. 2016, roč. 69, č. 1, s. 70–71. ISSN 00319228. Dostupné z DOI: 10.1063/PT.3.3060 (cit. na s. 13).
- [31] SCHLESSINGER, L.; WRIGHT, J. Inverse-bremsstrahlung absorption rate in an intense laser field. *Physical Review A*. 1979, roč. 20, č. 5, s. 1934–1945. ISSN 05562791. Dostupné z DOI: 10.1103/PhysRevA.20.1934 (cit. na s. 14).
- [32] A. KRAMIDA; YU. RALCHENKO; J. READER; AND NIST ASD TEAM [NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.3), [Online]. Available: <http://physics.nist.gov/asd> [2017, April 29]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.]. 2015 (cit. na s. 14, 16, 33, 35).
- [33] KURUCZ, R.L.; BELL, B. *Atomic Line Data Kurucz CD-ROM No. 23*. Cambridge, Mass.: Smithsonian Astrophysical Observatory, 1995 (cit. na s. 14).
- [34] SOMMERFELD, Arnold. *Atomic structure and spectral lines*. 3rd ed., rev. London: Methuen & Co., 1934 (cit. na s. 14).

- [35] INCZEDY, Janos; LENGYEL, Tamas; URE, Allan M; GELENCSEÉR, András; HULANICKI, Adam. Compendium of analytical nomenclature. *The Orange Book, 3rd Edn.* 1998 (cit. na s. 14).
- [36] MIZIOLEK, Andrzej W.; PALLESCHI, V.; SCHECHTER, Israel. *Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS): fundamentals and applications.* 1. vyd. New York: Cambridge University Press, 2006. ISBN 0521852749 (cit. na s. 16, 17, 22, 29).
- [37] GALAN, L. de; SMITH, R.; WINEFORDNER, J.D. The electronic partition functions of atoms and ions between 1500°K and 7000°K. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy.* 1968, roč. 23, č. 8, s. 521–525. ISSN 05848547. Dostupné z DOI: 10.1016/0584-8547(68)80032-1 (cit. na s. 16).
- [38] GRIEM., Hans R. *Principles of plasma spectroscopy.* 1st paperback ed. Cambridge (U.K.): Cambridge University Press, 2005. ISBN 9780521619417 (cit. na s. 17, 18, 34).
- [39] GRIEM, Hans R. *Spectral line broadening by plasmas.* 1. vyd. New York: Academic Press, 1974. ISBN 0123028507 (cit. na s. 18, 30, 31).
- [40] TORRES, J; JONKERS, J; SANDE, M J van de; MULLEN, J J A M van der; GAMERO, A; SOLA, A. An easy way to determine simultaneously the electron density and temperature in high-pressure plasmas by using Stark broadening. *Journal of Physics D: Applied Physics.* 2003, roč. 36, č. 13, s. L55–L59. ISSN 00223727. Dostupné z DOI: 10.1088/0022-3727/36/13/101 (cit. na s. 18).
- [41] KONJEVIĆ, N.; WIESE, W. L. Experimental Stark widths and shifts for spectral lines of neutral and ionized atoms. *Journal of Physical and Chemical Reference Data.* 1990, roč. 19, č. 6, s. 1307–1385. Dostupné z DOI: 10.1063/1.555847 (cit. na s. 18).
- [42] LESAGE, A. Experimental Stark widths and shifts for spectral lines of neutral and ionized atoms A critical review of selected data for the period 2001–2007. *New Astronomy Reviews.* 2009, roč. 52, č. 11-12, s. 471–535. ISSN 13876473. Dostupné z DOI: 10.1016/j.newar.2008.01.001 (cit. na s. 18).
- [43] GIGOSOS, Marco A; CARDEÑOSO, Valentín. New plasma diagnosis tables of hydrogen Stark broadening including ion dynamics. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics.* 1996, roč. 29, č. 20, s. 4795–4838. ISSN 09534075. Dostupné z DOI: 10.1088/0953-4075/29/20/029 (cit. na s. 18, 30).
- [44] HUMLÍČEK, J. Optimized computation of the voigt and complex probability functions. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer.* 1982, roč. 27, č. 4, s. 437–444. ISSN 00224073. Dostupné z DOI: 10.1016/0022-4073(82)90078-4 (cit. na s. 19).
- [45] ABRAROV, S.M.; QUINE, B.M.; JAGPAL, R.K. Rapidly convergent series for high-accuracy calculation of the Voigt function. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer.* 2010, roč. 111, č. 3, s. 372–375. ISSN 00224073. Dostupné z DOI: 10.1016/j.jqsrt.2009.09.005 (cit. na s. 19).

POUŽITÁ LITERATURA

- [46] SHERBINI, A.M. El; SHERBINI, Th.M. El; HEGAZY, H.; CRISTOFORRETTI, G.; LEGNAIOLI, S.; PALLESCI, V.; PARDINI, L.; SALVETTI, A.; TOGNONI, E. Evaluation of self-absorption coefficients of aluminum emission lines in laser-induced breakdown spectroscopy measurements. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2005, roč. 60, č. 12, s. 1573–1579. ISSN 05848547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2005.10.011 (cit. na s. 19).
- [47] BREDICE, F. et al. Evaluation of self-absorption of manganese emission lines in Laser Induced Breakdown Spectroscopy measurements. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2006, roč. 61, č. 12, s. 1294–1303. ISSN 05848547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2006.10.015 (cit. na s. 19).
- [48] D'ANGELO, Cristian A.; PACE, Diego M. Díaz; BERTUCCELLI, Graciela; BERTUCCELLI, Daniela. Laser induced breakdown spectroscopy on metallic alloys: Solving inhomogeneous optically thick plasmas. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2008, roč. 63, č. 3, s. 367–374. ISSN 05848547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2007.10.049 (cit. na s. 19).
- [49] CRISTOFORRETTI, G.; TOGNONI, E. Calculation of elemental columnar density from self-absorbed lines in laser-induced breakdown spectroscopy: A resource for quantitative analysis. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2013, roč. 79-80, s. 63–71. ISSN 05848547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2012.11.010 (cit. na s. 19).
- [50] RUSSO, R. Laser ablation in analytical chemistry—a review. *Talanta*. 2002, roč. 57, č. 3, s. 425–451. ISSN 00399140. Dostupné z DOI: 10.1016/S0039-9140(02)00053-X (cit. na s. 19).
- [51] GÜNTHER, Detlef; JACKSON, Simon E.; LONGERICH, Henry P. Laser ablation and arc/spark solid sample introduction into inductively coupled plasma mass spectrometers. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 1999, roč. 54, č. 3-4, s. 381–409. ISSN 05848547. Dostupné z DOI: 10.1016/S0584-8547(99)00011-7 (cit. na s. 19).
- [52] MAO, X. L.; CIOCAN, A. C.; RUSSO, R. E. Preferential Vaporization during Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy. *Applied Spectroscopy*. 1998, roč. 52, č. 7, s. 913–918. ISSN 00037028. Dostupné z DOI: 10.1366/0003702981944706 (cit. na s. 19).
- [53] HAHN, David W.; OMENETTO, Nicolás. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part II: Review of Instrumental and Methodological Approaches to Material Analysis and Applications to Different Fields. *Applied Spectroscopy*. 2012, roč. 66, č. 4, s. 347–419. ISSN 00037028. Dostupné z DOI: 10.1366/11-06574 (cit. na s. 20).
- [54] THOMPSON, Michael; ELLISON, Stephen L. R. A review of interference effects and their correction in chemical analysis with special reference to uncertainty. *Accreditation and Quality Assurance*. 2005, roč. 10, č. 3, s. 82–97. ISSN 09491775. Dostupné z DOI: 10.1007/s00769-004-0871-5 (cit. na s. 20).
- [55] *Diffraction Grating Handbook*. 3. vyd. Richardson Grating Laboratory, 1996 (cit. na s. 21, 23).

- [56] LINDBLOM, Peter. New compact Echelle spectrographs with multichannel time-resolved recording capabilities. *Analytica Chimica Acta*. 1999, roč. 380, č. 2-3, s. 353–361. ISSN 00032670. Dostupné z DOI: 10.1016/S0003-2670(98)00474-7 (cit. na s. 22, 23).
- [57] WIENS, Roger C. et al. The ChemCam Instrument Suite on the Mars Science Laboratory (MSL) Rover: Body Unit and Combined System Tests. *Space Science Reviews*. 2012, roč. 170, č. 1-4, s. 167–227. ISSN 00386308. Dostupné z DOI: 10.1007/s11214-012-9902-4 (cit. na s. 23).
- [58] NOLL, Reinhard; MÖNCH, Ingo; KLEIN, Oliver; LAMOTT, André. Concept and operating performance of inspection machines for industrial use based on laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2005, roč. 60, č. 7-8, s. 1070–1075. ISSN 05848547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2005.05.025 (cit. na s. 24).
- [59] HAKAMATA, Toshikazu. *Photomultiplier Tubes*. 3. vyd. Japonsko: Hamamatsu Photonics, 2007 (cit. na s. 24).
- [60] STURM, V.; PETER, L.; NOLL, R. Steel Analysis with Laser-Induced Breakdown Spectrometry in the Vacuum Ultraviolet. *Applied Spectroscopy*. 2000, roč. 54, č. 9, s. 1275–1278. ISSN 00037028. Dostupné z DOI: 10.1366/00037020019\ -51183 (cit. na s. 25).
- [61] *Opto-Semiconductor Handbook: solid state photodetectors*. Japonsko: Hamamatsu Photonics, 2014. Dostupné také z: https://www.hamamatsu.com/us/en/community/optical_sensors/articles/hamamatsu_photodetectors/index.html (cit. na s. 25).
- [62] ODA, E.; ISHIHARA, Y.; TERANISHI, N. Blooming suppression mechanism for an interline CCD image sensor with a vertical overflow drain. In: *1983 International Electron Devices Meeting*. 1983, s. 501–504. Dostupné z DOI: 10.1109/IEDM.1983.190553 (cit. na s. 25).
- [63] MARTIN, Margarita; CASTILLEJO, Marta; TORRES, Ricardo; SILVA, Diego; GUERRA-LIBRERO, Fernando. LIBS spectra of polychromes with a low cost CCD camera based detector. *Journal of Cultural Heritage*. 2000, roč. 1, s. S293–S296. ISSN 12962074. Dostupné z DOI: 10.1016/S1296-2074(00)00172-2 (cit. na s. 25).
- [64] MADAN, S.K.; BHAUMIK, B.; VASI, J.M. Experimental observation of avalanche multiplication in charge-coupled devices. *IEEE Transactions on Electron Devices*. 1983, roč. 30, č. 6, s. 694–699. ISSN 00189383. Dostupné z DOI: 10.1109/T-ED.1983.21191 (cit. na s. 25).
- [65] DUSSAULT, David; HOESS, Paul. *Noise performance comparison of ICCD with CCD and EMCCD cameras*. 2004. Dostupné z DOI: 10.1117/12.561839 (cit. na s. 25).
- [66] *Scientific Cameras | CCD, EMCCD, sCMOS, ICCD, InGaAs | Andor*. Spojené království Velké Británie a Severního Irska: Andor, 2017. Dostupné také z: <http://www.andor.com/scientific-cameras> (cit. na s. 26).

POUŽITÁ LITERATURA

- [67] *Switching from CCD to CMOS Cameras*. Německo: Basler, 2017. Dostupné také z: <https://www.baslerweb.com/en/support/knowledge-base/switch-ccd-cmos/> (cit. na s. 26).
- [68] ARAGÓN, C.; AGUILERA, J.A. Characterization of laser induced plasmas by optical emission spectroscopy: A review of experiments and methods. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2008, roč. 63, č. 9, s. 893–916. ISSN 05848547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2008.05.010 (cit. na s. 29, 30, 33).
- [69] RADZIEMSKI, Leon J.; LOREE, Thomas R.; CREMERS, David A.; HOFFMAN, Nelson M. Time-resolved laser-induced breakdown spectrometry of aerosols. *Analytical Chemistry*. 2002, roč. 55, č. 8, s. 1246–1252. ISSN 00032700. Dostupné z DOI: 10.1021/ac00259a016 (cit. na s. 29).
- [70] MAO, Xianglei L.; SHANNON, Mark A.; FERNANDEZ, Alberto J.; RUSSO, Richard E. Temperature and Emission Spatial Profiles of Laser-Induced Plasmas during Ablation Using Time-Integrated Emission Spectroscopy. *Appl. Spectrosc.* 1995, roč. 49, č. 7, s. 1054–1062. Dostupné také z: <http://as.osa.org/abstract.cfm?URI=as-49-7-1054> (cit. na s. 29).
- [71] MOTTO-ROS, V.; NEGRE, E.; PELASCINI, F.; PANCZER, G.; YU, J. Precise alignment of the collection fiber assisted by real-time plasma imaging in laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2014, roč. 92, s. 60–69. ISSN 05848547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2013.12.008 (cit. na s. 29).
- [72] MOON, Heh-Young; HERRERA, Kathleen K.; OMENETTO, Nicolás; SMITH, Benjamin W.; WINEFORDNER, J.D. On the usefulness of a duplicating mirror to evaluate self-absorption effects in laser induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2009, roč. 64, č. 7, s. 702–713. ISSN 05848547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2009.06.011 (cit. na s. 29).
- [73] SIMEONSSON, Josef B.; MIZIOLEK, Andrzej W. Time-resolved emission studies of ArF-laser-produced microplasmas. *Applied Optics*. 1993, roč. 32, č. 6, s. 939–. ISSN 00036935. Dostupné z DOI: 10.1364/AO.32.000939 (cit. na s. 29).
- [74] HUDDLESTONE, Richard H.; LEONARD, Stanley L. *Plasma diagnostic techniques*. New York: Academic Press, 1965 (cit. na s. 29).
- [75] BENGOCHEA, J.; ARAGÓN, C.; AGUILERA, J.A. Asymmetric Stark broadening of the Fe I 538.34 nm emission line in a laser induced plasma. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2005, roč. 60, č. 7-8, s. 897–904. ISSN 05848547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2005.05.019 (cit. na s. 30).
- [76] *Database for Stark broadening of isolated lines of atoms and ions in the impact approximation*. 2017. Dostupné také z: <http://stark-b.obspm.fr/index.php/home> (cit. na s. 30).
- [77] SHERBINI, Ashraf M. EL; ABOULFOTOUH, Abdelnasser M.; PARIGGER, Christian G. Electron number density measurements using laser-induced breakdown spectroscopy of ionized nitrogen spectral lines. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2016, roč. 125, s. 152–158. ISSN 05848547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2016.10.003 (cit. na s. 30).

- [78] ZHAO, X. Z.; SHEN, L. J.; LU, T. X.; NIEMAX, K. Spatial distributions of electron density in microplasmas produced by laser ablation of solids. *Applied Physics B Photophysics and Laser Chemistry*. 1992, roč. 55, č. 4, s. 327–330. ISSN 07217269. Dostupné z DOI: 10.1007/BF00333075 (cit. na s. 31).
- [79] CORSI, Michela; CRISTOFORETTI, Gabriele; HIDALGO, Montserrat; IRIARTE, Daniela; LEGNAIOLI, Stefano; PALLESCHI, Vincenzo; SALVETTI, Azenio; TONGNONI, Elisabetta. Effect of Laser-Induced Crater Depth in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Emission Features. *Appl. Spectrosc.* 2005, roč. 59, č. 7, s. 853–860. Dostupné také z: <http://as.osa.org/abstract.cfm?URI=as-59-7-853> (cit. na s. 31).
- [80] AGUILERA, J.A; ARAGÓN, C. Characterization of a laser-induced plasma by spatially resolved spectroscopy of neutral atom and ion emissions. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2004, roč. 59, č. 12, s. 1861–1876. ISSN 05848547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2004.08.003 (cit. na s. 32).
- [81] CIUCCI, A.; CORSI, M.; PALLESCHI, V.; RASTELLI, S.; SALVETTI, A.; TONGNONI, E. New Procedure for Quantitative Elemental Analysis by Laser-Induced Plasma Spectroscopy. *Applied Spectroscopy*. 1999, roč. 53, č. 8, s. 960–964. ISSN 00037028. Dostupné z DOI: 10.1366/0003702991947612 (cit. na s. 33).
- [82] BAUER, H.E.; LEIS, F.; NIEMAX, K. Laser induced breakdown spectrometry with an échelle spectrometer and intensified charge coupled device detection. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 1998, roč. 53, č. 13, s. 1815–1825. ISSN 05848547. Dostupné z DOI: 10.1016/S0584-8547(98)00234-1 (cit. na s. 33).
- [83] AGUILERA, J.A; ARAGÓN, C. Multi-element Saha–Boltzmann and Boltzmann plots in laser-induced plasmas. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2007, roč. 62, č. 4, s. 378–385. ISSN 05848547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2007.03.024 (cit. na s. 34, 35).
- [84] PROCHAZKA, David et al. Detection of visually unrecognizable braking tracks using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, a feasibility study. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2016, roč. 118, s. 90–97. ISSN 05848547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2016.02.013 (cit. na s. 35).
- [85] KAISER, Jozef; NOVOTNÝ, Karel; MARTIN, Madhavi Z.; HRDLIČKA, Aleš; MALINA, Radomír; HARTL, Martin; ADAM, Vojtěch; KIZEK, René. Trace elemental analysis by laser-induced breakdown spectroscopy—Biological applications. *Surface Science Reports*. 2012, roč. 67, č. 11-12, s. 233–243. ISSN 01675729. Dostupné z DOI: 10.1016/j.surfrep.2012.09.001 (cit. na s. 35).
- [86] YAMAMOTO, Karen Y.; CREMERS, David A.; FERRIS, Monty J.; FOSTER, Leeann E. Detection of Metals in the Environment Using a Portable Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Instrument. *Applied Spectroscopy*. 1996, roč. 50, č. 2, s. 222–233. ISSN 00037028. Dostupné z DOI: 10.1366/0003702963906519 (cit. na s. 35).

POUŽITÁ LITERATURA

- [87] DUDRAGNE, L.; ADAM, Ph.; AMOUROUX, J. Time-Resolved Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Application for Qualitative and Quantitative Detection of Fluorine, Chlorine, Sulfur, and Carbon in Air. *Applied Spectroscopy*. 1998, roč. 52, č. 10, s. 1321–1327. ISSN 00037028. Dostupné z DOI: 10.1366/0003702981\–942654 (cit. na s. 35).
- [88] MOSKAL, T. M.; HAHN, D. W. On-Line Sorting of Wood Treated with Chromated Copper Arsenate Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Applied Spectroscopy*. 2002, roč. 56, č. 10, s. 1337–1344. ISSN 00037028. Dostupné z DOI: 10.1366/000370202760355316 (cit. na s. 35).
- [89] CRAVETCHI, Igor V.; TASCHUK, Mike; RIEGER, Georg W.; TSUI, Ying Y.; FEDOSEJEVS, Robert. Spectrochemical microanalysis of aluminum alloys by laser-induced breakdown spectroscopy: identification of precipitates. *Applied Optics*. 2003, roč. 42, č. 30, s. 6138–. ISSN 00036935. Dostupné z DOI: 10.1364/AO.42.006138 (cit. na s. 35).
- [90] ORZI, Daniel J.O.; BILMES, Gabriel M. Identification and Measurement of Dirt Composition of Manufactured Steel Plates Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Applied Spectroscopy*. 2004, roč. 58, č.12, s. 1475–1480. ISSN 00037028. Dostupné z DOI: 10.1366/0003702042641425 (cit. na s. 35).
- [91] CREMERS, David A.; RADZIEMSKI, Leon J. *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. 1. vyd. Chichester: John Wiley, 2006. ISBN 978-047-0093-009 (cit. na s. 35–37).
- [92] CIUCCI, A.; CORSI, M.; PALLESCHI, V.; RASTELLI, S.; SALVETTI, A.; TOGNONI, E. New Procedure for Quantitative Elemental Analysis by Laser-Induced Plasma Spectroscopy. *Applied Spectroscopy*. 1999, roč. 53, č. 8, s. 960–964. ISSN 00037028. Dostupné z DOI: 10.1366/0003702991947612 (cit. na s. 37).
- [93] GAUDIUSO, R.; DELL’AGLIO, M.; PASCALE, O. De; SANTAGATA, A.; GIACOMO, A. De. Laser-induced plasma analysis of copper alloys based on Local Thermodynamic Equilibrium: An alternative approach to plasma temperature determination and archeometric applications. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2012, roč. 74-75, s. 38–45. ISSN 05848547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2012.06.034 (cit. na s. 37).
- [94] CAVALCANTI, G.H.; TEIXEIRA, D.V.; LEGNAIOLI, S.; LORENZETTI, G.; PARDINI, L.; PALLESCHI, V. One-point calibration for calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy quantitative analysis. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2013, roč. 87, s. 51–56. ISSN 05848547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2013.05.016 (cit. na s. 38).
- [95] ARAGÓN, C.; AGUILERA, J.A. CSigma graphs: A new approach for plasma characterization in laser-induced breakdown spectroscopy. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. 2014, roč. 149, s. 90–102. ISSN 00224073. Dostupné z DOI: 10.1016/j.jqsrt.2014.07.026 (cit. na s. 38).
- [96] TOGNONI, E.; CRISTOFORETTI, G.; LEGNAIOLI, S.; PALLESCHI, V. Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: State of the art. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2010, roč. 65, č. 1, s. 1–14. ISSN 05848547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2009.11.006 (cit. na s. 39).

- [97] GRIFONI, E.; LEGNAIOLI, S.; LORENZETTI, G.; PAGNOTTA, S.; POGGI-ALINI, F.; PALLESCHI, V. From Calibration-Free to Fundamental Parameters Analysis: A comparison of three recently proposed approaches. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2016, roč. 124, s. 40–46. ISSN 05848547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2016.08.022 (cit. na s. 39).
- [98] GORNUSHKIN, I. B.; SMITH, B. W.; NASAJPOUR, H.; WINEFORDNER, J. D. Identification of Solid Materials by Correlation Analysis Using a Microscopic Laser-Induced Plasma Spectrometer. *Analytical Chemistry*. 1999, roč. 71, č. 22, s. 5157–5164. Dostupné z DOI: 10.1021/ac9905524 (cit. na s. 39, 40).
- [99] GORNUSHKIN, I.B.; PANNE, U.; WINEFORDNER, J.D. Linear correlation for identification of materials by laser induced breakdown spectroscopy: Improvement via spectral filtering and masking. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2009, roč. 64, č. 10, s. 1040–1047. ISSN 05848547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2009.07.038 (cit. na s. 39).
- [100] MATEO, M.P.; NICOLÁS, G.; PIÑÓN, V.; ALVAREZ, J.C.; RAMIL, A.; YÁÑEZ, A. Versatile software for semiautomatic analysis and processing of laser-induced plasma spectra. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2005, roč. 60, č. 7-8, s. 1202–1210. ISSN 05848547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2005.05.010 (cit. na s. 39).
- [101] TORRES, E. L.; FUENTES, M. V.; GREAVES, E. D. SAX, software for the analysis of x-ray fluorescence spectra. *X-Ray Spectrometry*. 1998, roč. 27, č. 3, s. 161–165. ISSN 1097-4539. Dostupné z DOI: 10.1002/(SICI)1097-4539(199805/06)27:3<161::AID-XRS260>3.0.CO;2-D (cit. na s. 39).
- [102] FERRERO, A.; LUCENA, P.; HERRERA, R.G.; DOÑA, A.; FERNÁNDEZ-REYES, R.; LASERNA, J.J. Libraries for spectrum identification: Method of normalized coordinates versus linear correlation. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2008, roč. 63, č. 3, s. 383–388. ISSN 05848547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2007.11.040 (cit. na s. 40).
- [103] AMATO, G.; CRISTOFORETTI, G.; LEGNAIOLI, S.; LORENZETTI, G.; PALLESCHI, V.; SORRENTINO, F.; 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*. 2010, roč. 65, č. 8, s. 664–670. ISSN 05848547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2010.04.019 (cit. na s. 40).
- [104] LABUTIN, Timur A.; ZAYTSEV, Sergey M.; POPOV, Andrey M. Automatic Identification of Emission Lines in Laser-Induced Plasma by Correlation of Model and Experimental Spectra. *Analytical Chemistry*. 2013, roč. 85, č. 4, s. 1985–1990. ISSN 00032700. Dostupné z DOI: 10.1021/ac303270q (cit. na s. 41).
- [105] HÜBERT, Waldemar; ANKERHOLD, Georg. Elemental misinterpretation in automated analysis of LIBS spectra. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2011, roč. 400, č. 10, s. 3273–3278. ISSN 16182642. Dostupné z DOI: 10.1007/s00216-011-4793-x (cit. na s. 41).

Část II

Vybrané možnosti automatické
charakterizace

Kapitola 5

Úvod do multivariační analýzy

Multivariační analýza (MVDA z anglického „MultiVariate Data Analysis“) nebo také analýza vícerozměrných dat, či chemometrie, se zabývá statistickou analýzou náhodných vektorů $\vec{\xi}$ reprezentovaných m složkami $\xi_1 \cdots \xi_m$. Soubor měření je pak náhodný výběr reprezentovaný maticí \mathbf{X} , která je tvořena vektory náhodných veličin \vec{x}_j^T , které jsou tvořeny náhodnými veličinami $x_{j,1} \cdots x_{j,m}$ vybranými z $\vec{\xi}$ [1]:

$$\mathbf{X} = \begin{bmatrix} \vec{x}_1^T \\ \vdots \\ \vec{x}_j^T \\ \vdots \\ \vec{x}_n^T \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_{1,1} & \cdots & x_{1,i} & \cdots & x_{1,m} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{j,1} & \cdots & x_{j,i} & \cdots & x_{j,m} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{n,1} & \cdots & x_{n,i} & \cdots & x_{n,m} \end{bmatrix}. \quad (5.1)$$

Řádky matice \mathbf{X} jsou tzv. „objekty“ (v našem případě jednotlivá měření nebo pozorování¹⁵), sloupce jsou tzv. „znaky“ (nebo také vlastnosti¹⁶, či charakteristiky objektů, v našem případě vlnové délky, nebo intenzity spektrálních čar). Podle [2] a [1] pro multivariační analýzu platí, že počet vlastností m je menší než počet pozorování n , avšak v [2] terminologii rozšiřují o pojem „megavariační analýza“ (anglicky „megavariate analysis“), který umožňuje i případy $m > n$. V této práci se budeme držet jen pojmu multivariační analýza a zkratky MVDA, protože metody, nástroje i závěry lze uplatnit jak pro multi-, tak pro mega-variační analýzu. Podle [2] rozlišujeme tři základní druhy problémů: průzkumová analýza, klasifikace a regresní analýza. Těmto třem problémům vyhovují dva druhy dat:

Nestrukturovaná data - jediným popisem dat je matice $\mathbf{X}(n \times m)$, nepředpokládají se žádné vztahy nebo struktura mezi sloupci matice. Úkolem MVDA je pak zpravidla přehledová analýza nabízející informaci například o: odlehlých bodech, shlucích nebo vzájemných korelacích znaků.

¹⁵ Anglicky „objects“, „observations“.

¹⁶ Anglicky „variables“, „properties“.

Strukturovaná data - popis dat dělíme na matici nezávisle proměnných $\mathbf{X}(n \times m - p)$ a matici závisle proměnných $\mathbf{Y}(n \times p)$. MVDA v tomto případě hledá vztahy mezi závislými a nezávislými proměnnými.

Tři základní druhy problémů jsou rozvedeny v následujících statích.

5.1 Průzkumová analýza

Většina metod průzkumové analýzy umožňuje zobrazení vícerozměrných dat v běžných dvourozměrných grafech. Studium těchto obrazů lze identifikovat objekty nebo znaky, které vybočují z celkového souboru. Také lze pozorovat shlukování nebo jiné struktury souboru. Výhodou průzkumové analýzy je, že lze sledovat a popsat jak postupnou závislost, tak skokové změny.

K průzkumové analýze lze použít například metodu analýzy hlavních komponent (viz kapitola 6), faktorovou analýzu [1] nebo Sammonovo mapování [3]. Průzkumová analýza by měla být prvním krokem každé analýzy vícerozměrných dat,

Aplikace průzkumové analýzy na měření LIBS lze nalézt v mnoha pracích zabývajících se analýzou například: geologických vzorků [4, 5, 6, 7] (také v kapitole 12), diskriminaci vzorků půd [8], proveniencí drahokamů [9], analýzou mléka [10], analýzou léčivých bylinek [11] a jinými problémy [12, 13, 8, 14].

5.2 Klasifikační analýza

Pokud se v datech vyskytují nějaké shluky nebo skupiny objektů, lze je popsat nebo odhalit pomocí klasifikační analýzy. Klasifikační metody jednak umožňují zařazení objektů do předem známých skupin (diskriminační analýza). Dále umožňují klasifikační metody hledání vnitřně sourodých tříd objektů bez dodatečné informace (analýza shluků, anglicky „cluster analysis“). Navíc přidáme-li nové objekty do sady měření, lze testovat jejich příslušnost k jednotlivým třídám a zkoumat, jak do datového souboru zapadají.

Ke klasifikaci lze použít celou řadu metod. V této práci je popsána metoda podpurných vektorů (více v kapitole 7), dále v [1] jsou popsány: diskriminační analýza, logistická regrese, shlukování metodou nejbližších těžišť (anglicky „K-Means clustering“). V [2] je odvozena metoda slabého nezávislého modelování analogií tříd (SIMCA), která se zakládá na vícenásobné analýze hlavních komponent.

Klasifikační analýza v LIBS byla použita například pro: diskriminaci výbušnin [15, 16, 17], klasifikaci hornin [18, 19, 20] (také v kapitole 14), identifikaci energetických materiálů¹⁷ [21], klasifikace polymerů [22], identifikaci ocelí [23], diskriminaci krevní plazmy [13], diskriminaci vzorků půd [24, 8], identifikaci bakterií [25] a další [26, 27, 12, 28, 29].

5.3 Regresní analýza

Problematika regresní analýzy se zabývá modelováním závislosti vlastností (vysvětlující, predikující) objektů na spojitě veličině (vysvětlovaná, odezva) nebo vektoru veličin. Úko-

¹⁷Energetické materiály jsou takové, které v sobě skrývají velkou chemickou energii, patří zde například: trinitrotoulen, střelný prach, střelivina a jiné.

5.4 Předúprava vícerozměrných dat

lem je predikovat nové hodnoty závislých vlastností z měření vlastností nezávislých, pro měření metodou LIBS bude tato závislost nejčastěji koncentrace. Takto pomocí regresní analýzy dokážeme modelovat koncentraci neznámých vzorků. Dalšími výstupy regresní analýzy mohou být informace o tom, jak dobře jednotlivé vysvětlující vlastnosti ovlivňují odezvy, nebo jak na sobě vzájemně závisí.

Metody umožňující regresní analýzu jsou například projekce do latentních struktur (PLS¹⁸) nebo regrese hlavních komponent (PCR z anglického „Principal Component Regression“). Existuje řada prací využívajících multivariační regresní analýzu například při: analýze slitin [30, 31, 32], geologických vzorků [33, 34, 35, 36, 37], ocelí [38], rostlinného materiálu [39, 40], povrchu Marsu [41, 42] a v jiných případech [43, 44].

Obecně lze metody regresní i klasifikační analýzy řadit mezi tzv. „metody statistického učení“, v informatice se pak stejné principy uplatňují v tzv. „metodách strojového učení“ (anglicky „Machine learning“). Pojem strojového učení je v současné době více skloňovaným a to především kvůli uplatnění v informatice a to například v doporučujících systémech, našeptávačích, vyhledávacích nebo při hledání tváří v obraze. Se strojovým učením se vážou ještě další dva pojmy a to:

Učení s učitelem - kdy k vysvětlujícím znakům jsou dostupné i požadované odezvy, algoritmus se pak snaží odezvy modelovat pomocí vysvětlujících znaků tak, aby byl schopen predikovat odezvy pro nové prvky v modelu. V anglické literatuře se jedná o pojem „supervised learning“.

Učení bez učitele - kdy k vysvětlujícím znakům nejsou dostupné odezvy, algoritmus pouze hledá organizaci dat do shluků. V anglické literatuře se jedná o pojem „unsupervised learning“.

Mezi metody strojového učení lze řadit celou škálu algoritmů jakými jsou například: neuronové sítě, hluboké neuronové sítě, samoorganizované mapy (viz Kapitola 8), genetické algoritmy a rozhodovací stromy.

5.4 Předúprava vícerozměrných dat

Na přesnost multivariační analýzy má vliv i předúprava dat [45], kromě různých druhů filtrování a odečítání pozadí se používá normování. Druhy normování v LIBS jsou popsány například v [46], ty většinou vychází z fyzikální a chemické podstaty experimentů. Ze statistické analýzy pak plynou další druhy normování, které lze rozdělit na dvě kategorie: řádkové normování a sloupcové normování. Zde se omezíme pouze na normování popsané v [1]¹⁹, pro sloupce pak:

Sloupcové centrování - od jednotlivých řádků daného sloupce je odečten aritmetický průměr tohoto sloupce.

Sloupcová standardizace - jednotlivé prvky vybraného sloupce jsou poděleny směrodatnou odchylkou střední hodnoty prvků daného sloupce.

Sloupcové autoškálování - kombinace sloupcového centrování a sloupcové standardizace, nejprve je odečten aritmetický průměr, jednotlivé hodnoty jsou pak poděleny směrodatnou odchylkou.

¹⁸Anglicky „Projection to Latent Structures“ nebo „Partial Least Squares“, se shodnou zkratkou.

¹⁹V [1] je normování popsáno jako „standardizace“, my vycházíme spíše z anglického pojmu „normalization“, ten se pak zaměňuje i pojmem „internal standardization“.

Škálování sloupcovým rozsahem - hodnoty ve sloupci jsou škálovány na interval hodnot $0 - 1$, tj. odečtením minima a následným dělením rozdílu maxima a minima hodnot ve sloupci.

Sloupcové profily - každý znak sloupce je podělen celkovou sumou znaků ve sloupci, po tomto druhu normování je součet hodnot ve sloupci roven jedničce.

Obdobně lze definovat i řádkové typy předúprav, místo sloupců však počítáme po řádcích:

Řádkové centrování - od jednotlivých členů daného řádku je odečten aritmetický průměr celého řádku.

Řádková standardizace - hodnoty v řádku jsou škálovány tak, že standardní odchylka řádku je rovna jedné.

Řádkové autoškálování - kombinace řádkového centrování a standardizace, stejně jako v případě sloupcového autoškálování.

Škálování řádkovým rozsahem - od každého sloupce v daném řádku je odečteno minimum daného řádku a následně je tento sloupec podělen rozsahem celého řádku.

Řádkové profily - čísla v řádku jsou normována na jednotkovou sumu.

V nadcházejících kapitolách jsou podrobněji popsány vybrané metody z oboru multivariační statistické analýzy. Tyto metody byly vybrány s ohledem na Část III, kde jsou použity v případových studiích na reálných datech.

Kapitola 6

Metoda hlavních komponent (PCA)

Jednou z nejpoužívanějších metod přehledové analýzy je metoda hlavních komponent (PCA z anglického „Principal Component Analysis“), ta je založena na systematickém odebrání variace v datovém souboru. Historicky vzato byla PCA zavedena již v roce 1901 Pearsonem [1], který hledal roviny a přímky nejlépe vystihující systém bodů v prostoru [2]. Hlavním cílem PCA je rozklad zdrojových dat do strukturní a šumové matice. Zjednodušeně se jedná o transformaci původních znaků na nové proměnné, které nejsou korelované (jinými slovy jsou ortogonální). Nové proměnné se nazývají hlavní komponenty a jsou to lineární kombinace původních znaků. Hlavní komponenty jsou řazeny podle toho, kolik odebírají variability ze souboru. Odebraná variabilita je základní parametr každé komponenty a používá se pro sestavení indexového grafu úpatí (viz Kapitola 6.1).

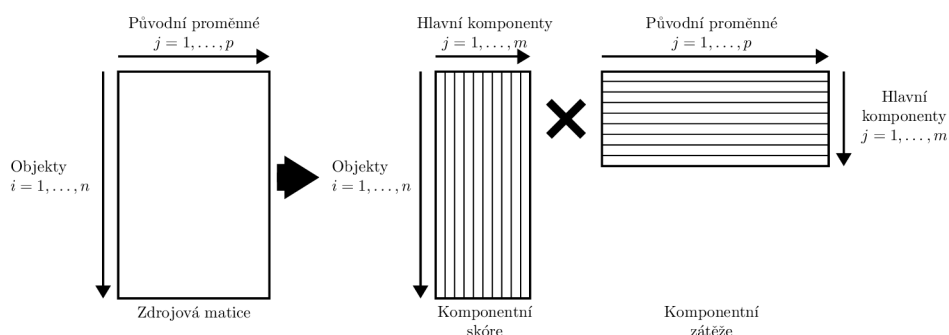
Vzhledem k tomu, že nejvíce variability odebere prvních pár komponent, slouží PCA k redukci dimenzionality dat. Místo analýzy stovek a tisíců znaků každého objektu lze použít komponentní skóre těchto objektů například pro první tři komponenty (konstrukce rozptylového diagramu komponentního skóre, Kapitola 6.2).

Zjednodušeně lze matematickou podstatu PCA vyjádřit pomocí rovnice:

$$\mathbf{X} = \mathbf{TP}^T + \mathbf{E}, \quad (6.1)$$

kde \mathbf{X} reprezentuje datový soubor, \mathbf{T} je matice komponentního skóre, \mathbf{P}^T je transponovaná matice komponentních vah a \mathbf{E} je matice reziduí. Vybráním počtu komponent pak definujeme statistický model reprezentující vstupní data a matici reziduí, která vyjadřuje odchylky modelu od skutečnosti. Maximální počet hlavních komponent je roven menšímu z $n - 1$ (o jednu méně než počtu objektů) nebo m (počet znaků souboru). Rozklad PCA je schematicky zobrazen na Obrázku 6.1, matematické odvození vah jednotlivých komponent je provedeno například v [1, 47].

V podstatě existují dva způsoby výpočtu hlavních komponent. Jedním je rozklad kovarianční matice na vlastní čísla a vlastní vektory (k rozkladu se používá metoda rozkladu na singulární hodnoty (SVD z anglického „Singular Value Decomposition“)), druhým je vyjádření komponent komponentu po komponentě. V prvním případě odpovídají vlastní



Obrázek 6.1: Schematický popis rozkladu PCA na skóre a váhy jednotlivých hlavních komponent.

vektory přímo koeficientům hlavních komponent a takto získaný model neobsahuje rezidua. Následně musí být určen optimální počet hlavních komponent. Sestavení kovarianční matice velkých datových souborů může být výpočetně náročné a v konečném důsledku nechceme všechny hlavní komponenty, pouze model vystihující soubor s dostatečnou přesností. V druhém případě lze jednotlivé komponenty vyjádřit krok po kroku:

1. Začneme s datovým souborem \mathbf{X} a vypočítáme rozklad metodou SVD²⁰ na součin dvou ortogonálních matic $\mathbf{t}_1\mathbf{p}_1^T$. Rozdíl $\mathbf{E}_1 = \mathbf{X} - \mathbf{t}_1\mathbf{p}_1^T$ je vlastně reziduem vyjádření \mathbf{X} a součin $\mathbf{t}_1\mathbf{p}_1^T$ vyjadřuje první hlavní komponentu.
2. V dalším kroku pokračujeme vyjádřením druhé hlavní komponenty $\mathbf{t}_2\mathbf{p}_2^T$ aplikací postupu z bodu 1 na matici \mathbf{E}_1 , výsledkem je $\mathbf{E}_2 = \mathbf{E}_1 - \mathbf{t}_2\mathbf{p}_2^T$. Dále platí, že $\mathbf{X} = \mathbf{t}_1\mathbf{p}_1^T + \mathbf{t}_2\mathbf{p}_2^T + \mathbf{E}_2$.
3. Postup opakujeme, dokud hodnoty \mathbf{E}_i nejsou dostatečně malé.

Výše popsany postup zaručuje automatický výběr optimálního počtu hlavních komponent, jiná pomůcka pro výběr optimálního počtu komponent je popsána v následující stati.

6.1 Diagram úpatí

Sloupcový graf vlastních čísel v závislosti na pořadí hlavní komponenty se nazývá Catellův indexový graf úpatí vlastních čísel (anglicky pak „Scree Plot“) [1], zkráceně diagram úpatí (Obrázek 6.2). Diagram úpatí slouží ke studiu množství odebrané variace jednotlivými hlavními komponentami, nejčastěji se využívá ke stanovení počtu „důležitých“ hlavních komponent. Je výhodné vyjádřit vlastní čísla $\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \dots \geq \lambda_m$ pomocí procent:

$$\Lambda_i = \frac{\lambda_i}{\sum_{j=1}^m \lambda_j} \cdot 100, \quad (6.2)$$

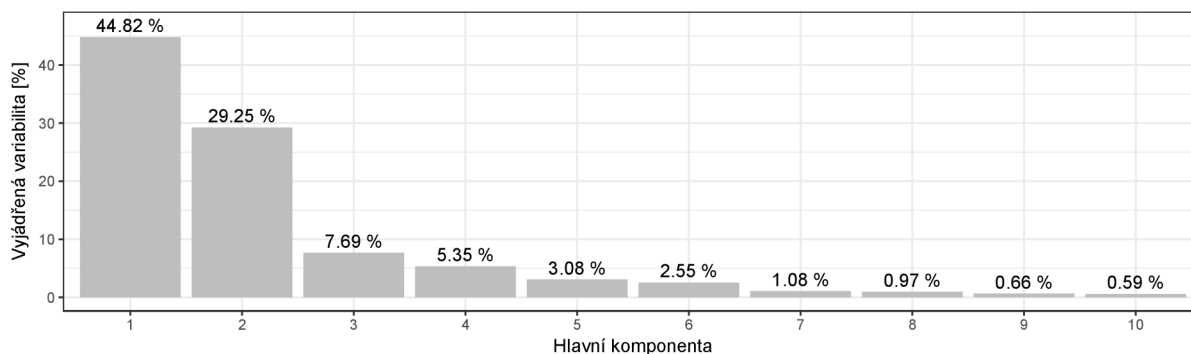
pak lze za optimální počet hlavních komponent považovat:

²⁰Metoda SVD hledá rozklad matice \mathbf{M} o rozměrech $m \times n$ na součin tří matic $\mathbf{U}\mathbf{\Sigma}\mathbf{V}^*$, kde $\mathbf{\Sigma}$ je diagonální matice o rozměrech $m \times n$, jejíž diagonála vyjadřuje singulární hodnoty, \mathbf{U} je ortogonální matice o rozměrech $m \times m$ a \mathbf{V} je ortogonální matice o rozměrech $n \times n$. Matice odvozené pomocí SVD mají mnoho využití, například lze odvodit, že součin \mathbf{UV}^* tvoří nejbližší ortogonální matici k \mathbf{M} , nebo při hledání nejlepší rotace prostoru pro srovnání dvou množin souřadnic [48].

6.2 Graf komponentních skóre

- hlavní komponenty před zřetelným zlomovým místem diagramu.
- hlavní komponenty vyjadřující 90 % variace.
- hlavní komponenty vyjadřující větší než průměrnou variaci.

Ačkoli je možné využít pro modelování zdrojových dat libovolný počet hlavních komponent, lze předpokládat, že vyšší hlavní komponenty modelují pouze šum a ke kvalitě modelu nepřispívají, přestože snižují velikost koeficientů reziduální matice.



Obrázek 6.2: Ukázka diagramu úpatí, první tři hlavní komponenty vyjadřují 80 % variability.

6.2 Graf komponentních skóre

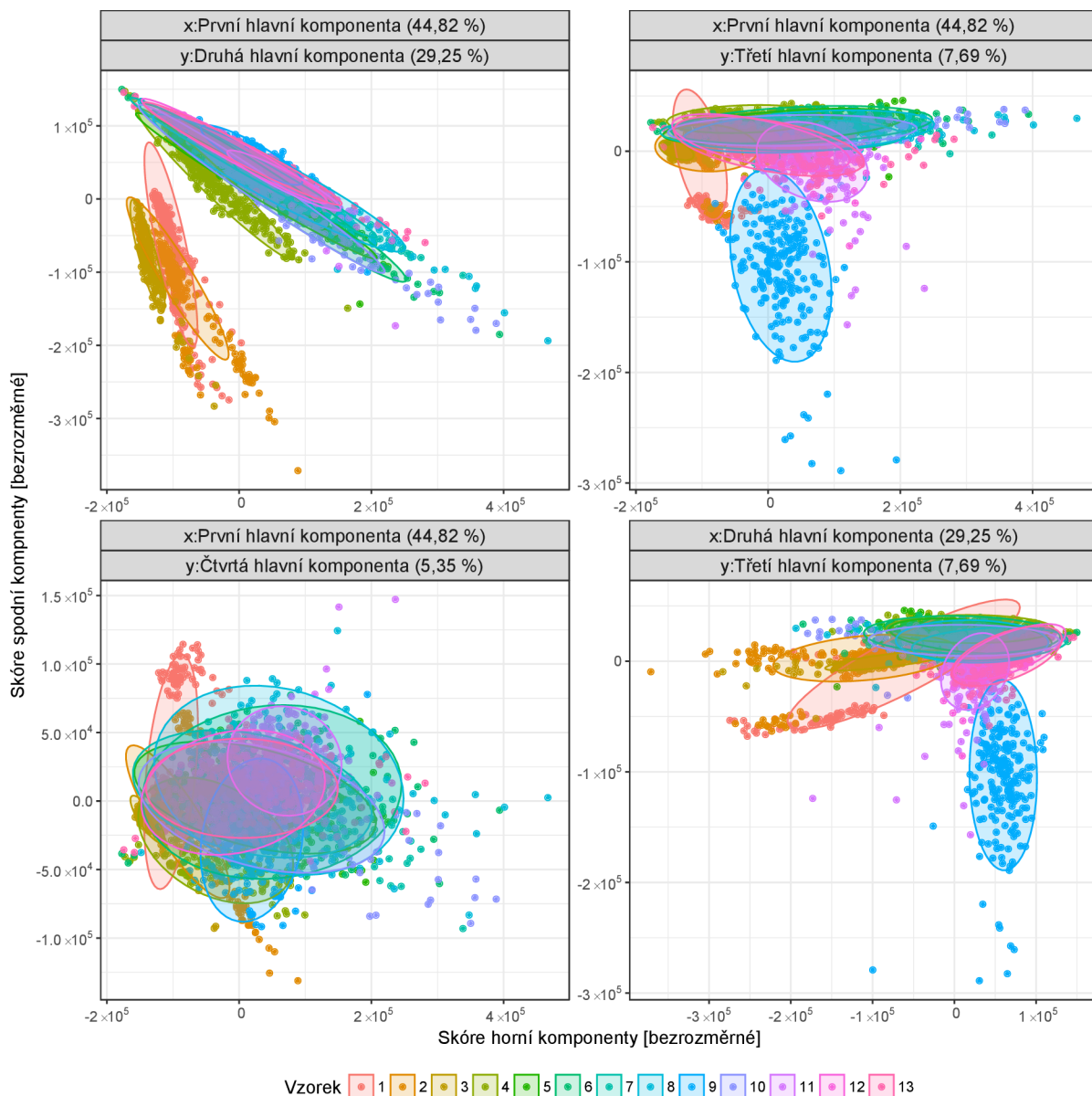
Vynesením závislosti skóre dvou hlavních komponent do os grafu získáme přehled o rozmístění objektů v nových souřadnicích. Takto sestrojenému grafu se říká také rozptylový diagram komponentního skóre [1] (anglicky „Scatterplot“). Obecně lze volit libovolné dvě hlavní komponenty, nicméně vzhledem k tomu, že první hlavní komponenta má největší význam, zobrazujeme nejčastěji kombinace s první hlavní komponentou. Obrázek 6.3 ukazuje příklad výběru různých komponent. Na základě grafů komponentního skóre můžeme v datovém souboru vyšetřit například shluky, odlehlost nebo osamělost objektů. Do grafu můžeme zanést ještě další informace o souboru a pokusit se tak vysvětlit skutečnou (například fyzikální) povahu jednotlivých komponent, tak jako je tomu například na Obrázku 6.3. Právě graf komponentních skóre prvních dvou hlavních komponent je použit při explorační analýze a slouží jako důkaz diskriminačního potenciálu dat (potažmo metody LIBS) v drtivé většině případů popsaných v Kapitole 5.1.

6.3 Graf komponentních vah

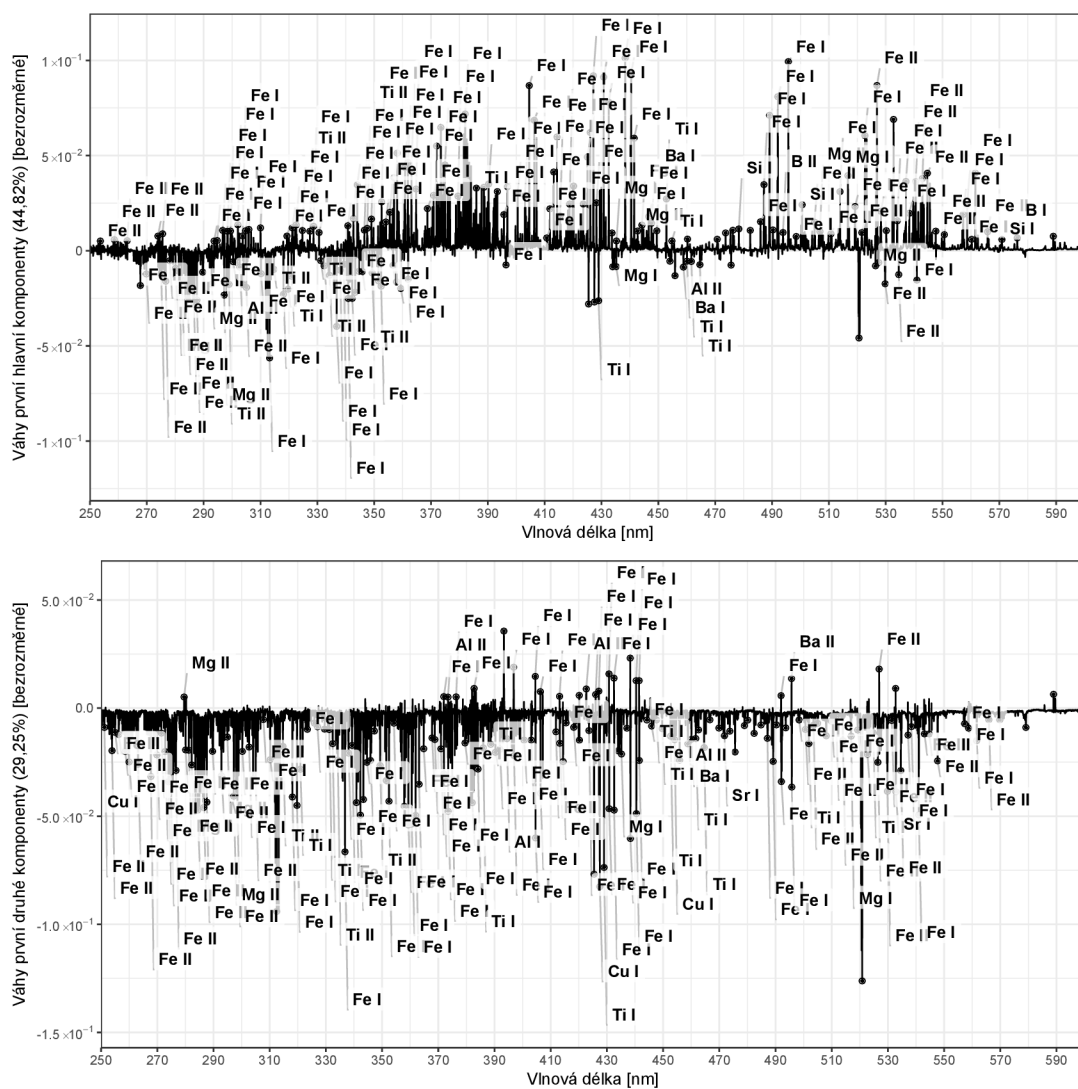
Popis dat pomocí PCA pak doplňuje graf komponentních vah (anglicky „Component Weights Plot“). Graf komponentních vah vyjadřuje příspěvky původních znaků do hlavních komponent, takto lze vysvětlit důležitost znaků pro hlavní komponenty. Graf lze sestavit vynesením závislosti vah dvou hlavních komponent. Vzdálenost znaků od středu grafu vyjadřuje jejich význam a směr vyjadřuje korelaci znaků, ty ležící ve stejných směrech přispívají společně do hlavních komponent a naopak znaky ležící naproti sobě jsou v antikorelaci, čili se vylučují. Ve spektroskopii pak s výhodou analyzujeme komponentní

váhy jedné komponenty (graf závislosti komponentních vah na původních znacích, Obrázek 6.4). Těmto vahám lze zpravidla přiřadit význam v podobě přiřazení jednotlivých spektrálních čar a prvků. Takto dostáváme informaci o tom, které prvky a jejich přechody diskriminují a popisují měření.

6.3 Graf komponentních vah



Obrázek 6.3: Graf komponentních skóre pro třináct vzorků ocelí. Čísla v závorkách uvádí množství popsané variability jednotlivými komponentami. Elipsy ohraničují oblasti, do kterých patří 95 % měření daného vzorku. Graf komponentních skóre první a čtvrté hlavní komponenty jasně ukazuje, že čtvrtá hlavní komponenta nenese téměř žádnou diskriminační informaci. Osamocené body v jednotlivých grafech lze považovat za chyby měření, jež zhoršují výsledky analýzy PCA.



Obrázek 6.4: Grafy komponentních vah první a druhé hlavní komponenty. K jednotlivým spektrálním čarám byly dosazeny odpovídající prvky. Je vidět, že pro první hlavní komponentu jsou zásadní příspěvky železných čar, nicméně jejich enormní množství znemožňuje hlubší analýzu.

Kapitola 7

Algoritmy podpůrných vektorů (SVM)

Pro klasifikaci lineárně neoddělitelných dat, kde se v prostoru znaků jednotlivé třídy překrývají, lze použít metodu podpůrných vektorů (SVM z anglického „Support Vector Machines“) [49]. Problematika SVM je definována jako hledání nadroviny, nejlépe dělící sadu dat na třídy. Matematický popis je podrobně popsán jinde [50, 51], my se zde omezíme na jednodušší variantu vysvětlení odvozenou v [49].

7.1 Lineárně oddělitelná data

Pro zjednodušení uvažujme pouze jednoduchý klasifikátor, který určuje, zda data do třídy patří či nikoli. V tom případě data vypadají jako N uspořádaných dvojic $(\vec{x}_1, y_1), (\vec{x}_2, y_2), \dots, (\vec{x}_N, y_N)$, kde $\vec{x}_i \in \mathbb{R}^p$ je i -tý objekt vyjádřený p znaky a $y_i \in \{-1, 1\}$ je binární informace o příslušnosti k dané třídě. Potom lze říct, že všechny vektory \vec{x} náležejí nadrovině platí-li pro ně:

$$f(\vec{x}) = \vec{x}^T \vec{\beta} + \beta_0 = 0, \quad (7.1)$$

kde $\vec{\beta}$ je jednotkový vektor, funkce $f(\vec{x})$ dělí prostor na dvě třídy vyjádřené pravidlem:

$$G(\vec{x}) = \text{sign}(\vec{x}^T \vec{\beta} + \beta_0) \quad (7.2)$$

Dosazením libovolného vektoru \vec{x} do rovnice (7.1) zjistíme jeho vzdálenost k nadrovině. Uvažujeme-li oddělitelné třídy, pak lze najít funkci $f(\vec{x})$, pro kterou platí $y_i f(\vec{x}_i) > 0$ pro všechny objekty \vec{x}_i , které chceme klasifikovat. Hledání funkce $f(\vec{x})$ lze převést na problém hledání maximální hodnoty M změnou hodnot $\vec{\beta}$ a β_0 , za podmínky $\|\vec{\beta}\| = 1$, pro kterou platí:

$$y_i (\vec{x}_i^T \vec{\beta} + \beta_0) \geq M, i = 1, \dots, N. \quad (7.3)$$

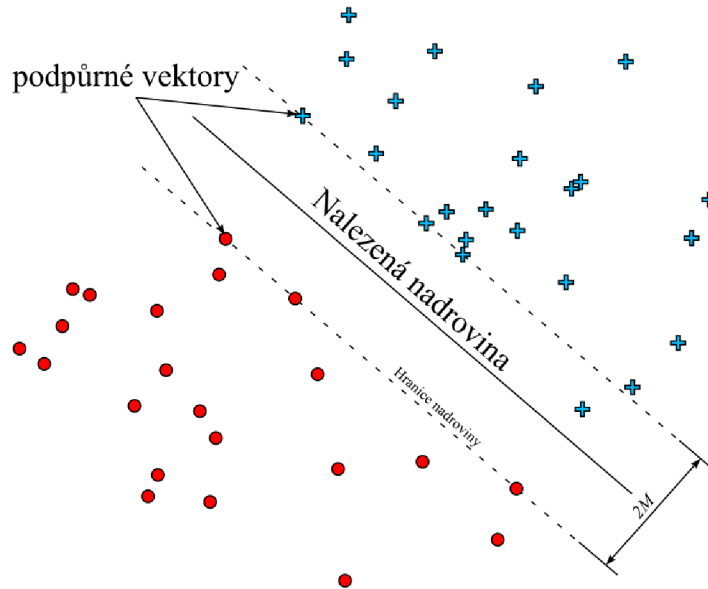
Hodnota M se nazývá hranice (anglicky „margin“) a definuje minimální vzdálenost bodů \vec{x}_i od nadroviny. Maximalizaci popsanou rovnicí (7.3) lze převést na minimalizaci ve tvaru:

$$\min_{\vec{\beta}, \beta_0} \|\vec{\beta}\| \quad (7.4)$$

$$\text{s ohledem na } y_i \left(\vec{x}_i^T \vec{\beta} + \beta_0 \right) \geq 1, i = 1, \dots, N.$$

Rovnice (7.4) je obvyklý způsob zápisu oddělitelnosti dat v SVM. V [50] je pak popsáno, jak tuto rovnici řešit. Schematický popis problému je na Obrázku 7.1, pro hranici M v minimalizační úloze platí $M = 1/\|\vec{\beta}\|$. Nalezená nadrovina společně s hodnotou M vymezují v prostoru \mathbb{R}^p oblast o šířce $2M$. Natrénovaný model SVM *de facto* tvoří ty vektory \vec{x}_i , které leží na hranici vymezené oblasti, tyto vektory se nazývají „podpůrné vektory“.

Nejsou-li třídy v daném prostoru znaků lineárně oddělitelné, můžeme postupovat jedním z postupů uvedených v následujících sekcích.



Obrázek 7.1: Schématické znázornění metody SVM. Nadrovina společně s hranicí M vymezují podprostor, ve kterém se nesmí nacházet žádné objekty. K zaznamenání tohoto modelu jsou potřeba pouze souřadnice objektů na hranici, tyto se nazývají podpůrné vektory.

7.2 Uvolnění omezení

Přirozeným řešením pro nerozdělitelné datové soubory je připustit, že některé body mohou být špatně klasifikovány. Zavedme správnost zařazení i -tého bodu jako $\xi = (\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N)$, podmínku definovanou v rovnici (7.3) lze pak modifikovat dvojím způsobem:

$$y_i \left(\vec{x}_i^T \vec{\beta} + \beta_0 \right) \geq M - \xi_i, \quad (7.5)$$

7.3 Přidávání rozměrů

nebo

$$y_i (\vec{x}_i^T \vec{\beta} + \beta_0) \geq M(1 - \xi_i), \quad (7.6)$$

$\forall i, \xi_i \geq 0, \sum_{i=1}^N \xi_i \leq \text{konstanta}$. V prvním případě uvažuje rovnice (7.5) porušení hranice klasifikace v reálných souřadnicích a absolutních délkách od okraje nadroviny. Ve druhém případě (rovnice (7.6)) se jedná o relativní vzdálenost, měřenou v násobcích velikosti hranice. Ačkoli se rozdíl mezi oběma rovnicemi zdá být zanedbatelný, rovnice (7.5) vede na mnohem složitější optimalizaci, než rovnice (7.6), která vede k jednomu optimálnímu řešení.

Proměnné ξ_i v rovnici (7.6) si lze představit jako čísla vyjadřující relativní chybu umístění na dané straně nadroviny. Pro hodnoty $\xi_i < 1$ ještě nedochází k chybě klasifikace, objekt pouze leží v oblasti mezi nadrovinou a hranicí oblasti definovanou pomocí M . Je-li však $\xi_i > 1$ objekt překročí správný poloprostor a dojde k chybě klasifikace. Z toho důvodu podmínka $\sum_{i=1}^N \xi_i \leq \text{konstanta}$ shora omezuje počet špatných klasifikací modelu. V mnoha implementacích se konstanta vyjadřuje tak, aby penalizovala každé chybné zařazení, označuje se pak písmenem C a nazývá se „cost“ parametr. Volbou $C = \infty$ pak řešíme opět problém bez uvážení špatného zařazení. Obdobně jako v předchozím případě (rovnice (7.4)) lze odvodit optimalizační úlohu ve tvaru:

$$\min_{\vec{\beta}, \beta_0} \|\vec{\beta}\| \text{ za podmíněk } \begin{cases} y_i (\vec{x}_i^T \vec{\beta} + \beta_0) \geq 1 - \xi_i \forall i, \\ \xi_i \geq 0, \sum_{i=1}^N \xi_i \leq C. \end{cases} \quad (7.7)$$

Ačkoli započítání možnosti špatné klasifikace umožňuje vytvořit modely i nerozdělitelných datových souborů, hranice takto vytvořené jsou stále lineární²¹. V další sekci je popsáno rozšíření SVM umožňující klasifikaci i pomocí nelineárních hranic.

7.3 Přidávání rozměrů

Zřejmou možností, jak převést lineární hranici na něco složitějšího, je rozšíření původních znaků pomocí báze funkcí $h_m(\vec{x}), m = 1, \dots, M$. Po rozšíření prostoru znaků na $h(\vec{x}_i) = (h_1(\vec{x}_i), h_2(\vec{x}_i), \dots, h_M(\vec{x}_i)), i = 1, \dots, N$ hledáme nelineární funkci $\hat{f}(\vec{x}) = h(\vec{x})^T \hat{\vec{\beta}}, \hat{\beta}_0$. Funkce $h_m(\vec{x})$ může být například polynomický rozvoj $h_m(\vec{x}) = \vec{x}^m$, což znamená, že množství nových znaků může být velké, někdy až nekonečné. Největší výhodou SVM pak je, že se s tímto problémem dokáže vyrovnat a řešit tak problémy ve vícerozměrných prostorech, kde jsou objekty zpravidla lineárně rozdělitelné.

Bez detailního postupu (odvozeno například v [49]) převedeme optimalizaci popsanou rovnicí (7.7) na maximalizaci hodnoty L_D ve tvaru:

$$L_D = \sum_{i=1}^N \alpha_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \alpha_i \alpha_j y_i y_j \vec{x}_i^T \vec{x}_j, \quad (7.8)$$

kde měníme parametry α_i s ohledem na podmínky $0 \leq \alpha_i \leq C$ a $\sum_{i=1}^N \alpha_i y_i = 0$.

²¹V angličtině se tato podmnožina problémů označuje termínem „Support Vector Classifier“.

V případě rozšíření prostoru znaků pomocí báze $h(\vec{x})$ se rovnice (7.8) změní na:

$$L_D = \sum_{i=1}^N \alpha_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \alpha_i \alpha_j y_i y_j \langle h(\vec{x}_i) h(\vec{x}_j) \rangle, \quad (7.9)$$

kde $\langle h(\vec{x}_i) h(\vec{x}_j) \rangle$ je skalární součin původních vektorů v rozšířeném prostoru. Právě skalární součin je jediné místo, kde se projevuje jak zvolená transformace souřadnic $h(\vec{x})$ tak vstupní data \vec{x}_i , proto se v SVM nedefinuje transformace $h(\vec{x})$ přímo, ale pomocí tzv. „jádrové“ funkce (anglicky „kernel function“):

$$K(\vec{x}, \vec{y}) = \langle h(\vec{x}) h(\vec{y}) \rangle, \quad (7.10)$$

která vyjadřuje skalární součin v transformovaných souřadnicích. Pro K by mělo platit, že matice tvořená jednotlivými skalárními součiny je pozitivně definitní. Nejčastější případy jádrové funkce jsou například:

$$\begin{aligned} \text{Polynom stupně :} & \quad K(\vec{x}, \vec{y}) = (1 + \langle \vec{x}, \vec{y} \rangle)^p, \\ \text{Radiální bázová funkce:} & \quad K(\vec{x}, \vec{y}) = \exp(-\gamma \|\vec{x} - \vec{y}\|^2), \\ \text{Neuronová síť:} & \quad K(\vec{x}, \vec{y}) = \tanh(\kappa_1 \langle \vec{x}, \vec{y} \rangle + \kappa_2). \end{aligned} \quad (7.11)$$

Převedení problému do více rozměrů společně s uvolněním klasifikační podmínky vede téměř vždy na řešení problému. Pro ověření správnosti řešení, nebo hledání nejlepších parametrů SVM, je nutné model validovat.

Kapitola 8

Samouspořádané mapy (SOM)

Samouspořádané mapy (SOM z anglického „Self-Organized Maps“) tvoří celou kategorii algoritmů, jejíž základ tvoří metoda odvozená v roce 1981 Tuevo Kohonenem [52, 53], tzv. Kohonenovo mapování (anglicky „Kohonen maps“). SOM lze řadit mezi algoritmy umělých neuronových sítí (ANN z anglického „Artificial Neural Networks“), umožňujících učení bez učitele. Díky své jednoduchosti a nízkému počtu parametrů se SOM těší velké popularitě a stávají se jednou z často používaných metod pro vizualizaci a hledání hierarchie dat. Dalším výhodným aspektem SOM je, že učení může probíhat postupně po jednom objektu a šetřit tím výpočetní výkon nebo dokonce umožnit online analýzu.

8.1 Základní algoritmus

Vstupní data představují stejně jako v předchozích případech objekty reprezentované vektory $\vec{x} \in \mathbb{R}^p$, kde p je počet vlastností daného objektu. Modelem (a vlastně i výsledkem SOM) je pak uspořádaná k -tice neuronů $\vec{m}_1, \vec{m}_2, \dots, \vec{m}_k, m_i \in \mathbb{R}^p, \forall i$, přičemž jednotlivé souřadnice každého vektoru \vec{m}_i nazýváme váhy. Neuronů jsou navíc uspořádány do dvourozměrné mřížky nejčastěji pravoúhlého nebo hexagonálního typu. Takto jsou každému neuronu \vec{m}_i přiřazeny celočíselné koordináty $l_j \in Q_1 \times Q_2$, kde $Q_1 = \{1, 2, \dots, q_1\}$, $Q_2 = \{1, 2, \dots, q_2\}$, kde pro q_1 a q_2 platí $K = q_1 \times q_2$.

Parametry modelu jsou počet iteračních kroků, míra ponaučení α (anglicky „learning rate“) a práh vzdálenosti (anglicky „threshold distance“). Na začátku učení jsou váhy jednotlivých neuronů iniciovány na výchozí hodnoty (buď náhodně nebo pomocí rozkladu (PCA, SVD)). V každé iteraci učení je proveden následující sled kroků:

1. Na začátku iterace je vybrán jeden objekt \vec{x}_i z datového souboru a je spočítána jeho vzdálenost ke všem neuronům v síti.
2. Neuron, k němuž je vybrán objekt nejbližší, se nazývá vítězný neuron \vec{m}_v (anglicky „winning neuron“) a jeho váhy jsou upraveny podle míry ponaučení:

$$\vec{m}_v = \vec{m}_v + \alpha (\vec{x}_i - \vec{m}_v) \quad (8.1)$$

3. Váhy neuronů sousedících s vítězným neuronem jsou upraveny podle míry ponaučení a funkce okolí h :

$$\vec{m}_j = \vec{m}_j + h(|l_j - l_v|) \alpha(\vec{x}_i - \vec{m}_j) \quad (8.2)$$

4. Míra ponaučení je proporcionálně zmenšena vzhledem k počtu zbývajících kroků.
5. Postup se opakuje od bodu 1.

Procesu učení SOM se také říká kompetitivně kooperativní učení, kdy kompetitivní část učení představuje hledání vítězného neuronu \vec{m}_v a kooperativní část představuje upravení neuronů v sousedství \vec{m}_v . Naučená síť neuronů zjednodušuje původní data a s jednotlivými neurony lze pracovat stejně jako s původními objekty. Tento přístup je aplikován v kapitole 14. V následujících dvou podkapitolách jsou uvedeny nástroje, jež lze použít pro odhalení struktury v původních datech na základě zjednodušených souřadnic a neuronových vah.

8.2 Analýza pomocí U-matice

Z vah naučené SOM neuronové sítě lze spočítat tzv. **U**-matici [54], která vyjadřuje vzájemné rozdíly mezi neurony s ohledem na původní vlastnosti objektů. **U**-matice má stejný počet prvků jako SOM, přičemž každý člen je spočítán podle vzdálenosti k přímým sousedům [55] \vec{m}_j :

$$U_i = \sum_j D(\vec{m}_i, \vec{m}_j), \quad (8.3)$$

kde D je metrika použitá při učení pro hledání nejbližšího neuronu. Vynesení hodnot **U**-matice do souřadnic SOM pomocí například šedotónové škály pak umožňuje hledat shluky.

Osamocené vysoké hodnoty **U**-matice odpovídají neuronům, které se hodně liší od ostatních, tyto neurony mohou reprezentovat odlehlá měření. Nízké hodnoty naopak odpovídají neuronům, které mají podobné vlastnosti a nejnižší hodnoty tak mohou reprezentovat centrum shluku. Zbytek shluku je pak tvořen rovnoměrně rozdělenými hodnotami **U**-matice až k jeho hranici. Hranice mezi jednotlivými shluky vytváří náhodné liniové obrazce vysokých hodnot **U**-matice obklopující jednotlivá centra.

8.3 Analýza komponentních rovin

Další možností, jak pracovat se SOM, je vytváření komponentních rovin [53] (anglicky „Component Planes“). Komponentní rovinu získáme vynesením vybrané vlastnosti (komponentní váhy) všech neuronů do mřížky odpovídající mřížce SOM v šedotónové škále nebo škále falešných barev. Studium komponentních rovin lze usuzovat, jakým způsobem jsou jednotlivé znaky v souboru korelovány. Obdobná analýza byla použita například v případové studii v kapitole 14. Při nižším počtu znaků lze vytvořit všechny komponentní roviny a sledovat přesně, které znaky tvoří jednotlivé neurony.

8.4 Rozšíření SOM

SOM představují velice obecný postup k hledání struktury v datových souborech. Díky tomu je lze jednodušeji vysvětlit než jiné metody. Tato jednoduchost umožňuje použití SOM v mnoha aplikacích a autoři této metody sledují bibliografické záznamy o mnohých z nich [56, 57]. Navíc s četností použití vzrostl také počet různých modifikací a specifických úprav SOM tak, aby fungovaly lépe pro některé úlohy. Vybrané modifikace jsou shrnuty v následujících statích.

Dávkové SOM

Pro práci s velkými datovými soubory byla odvozena metoda dávkových SOM [58, 59] (anglicky „Batch-SOM“). Její praktické využití bylo demonstrováno na 6840568 objektech, které byly reprezentovány 500 znaky. Konkrétně se jednalo o soubor abstraktů evropských, amerických a japonských patentů, ze kterých bylo za pomoci stochastických metod extrahováno 500 vlastností. Výsledná SOM měla 10002240 neuronů.

Postup zpracování dat při výpočtu dávkové SOM je následující:

1. Z původního souboru je vybrána podmnožina objektů, nazývaná dávka.
2. K objektům z každé dávky jsou pak přiřazeny vítězné neurony a během přiřazování nedochází k úpravě vah jednotlivých neuronů.
3. Váhy každého neuronu jsou upraveny podle vlastností jednotlivých objektů dle funkce $h(|l_j - l_v|)$ stejně jako v případě normální SOM.
4. Aby bylo dosaženo lepší konvergence, je výhodné \vec{m}_i normovat po každé dávkové změně [59].
5. Pokračujeme prvním krokem dokud nejsou změny vah dostatečně malé nebo po pevný počet kroků.

Dávkové SOM byly odvozeny pro paralelní zpracování a přináší tak značné zrychlení při práci s velkými datovými soubory.

Jádrové funkce

Stejně jako v případě SVM (kapitola 7) lze i SOM rozšířit o jádrové funkce [60, 61]. Zavedení jádrové funkce se v první řadě projeví při hledání vítězného neuronu \vec{m}_v , kde bude vzájemná vzdálenost objektu a neuronů diskriminována právě jádrovou funkcí $K(\vec{x}, \vec{y})$ (příklady jádrových funkcí jsou v podkapitole 7.3). Další změny se projeví v rovnicích (8.1) a (8.2), které je s ohledem na jádrovou funkci nutné převést na tvar:

$$\vec{m}_v = \vec{m}_v + \alpha \left(\frac{\partial}{\partial \vec{m}} K(\vec{m}_v, \vec{m}_v) - 2 \frac{\partial}{\partial \vec{m}} K(\vec{x}_i, \vec{m}_v) \right) \quad (8.4)$$

a

$$\vec{m}_j = \vec{m}_j + h(|l_j - l_v|) \alpha \left(\frac{\partial}{\partial \vec{m}} K(\vec{m}_v, \vec{m}_v) - 2 \frac{\partial}{\partial \vec{m}} K(\vec{x}_i, \vec{m}_v) \right). \quad (8.5)$$

Tento postup přináší nelinearitu a případné zvětšení prostoru také do procesu učení SOM.

V [62] je odvozena ještě o poznání složitější metoda, která využívá jádrové funkce a energetické potenciály pro zlepšení procesu klasifikace pomocí SOM. Je nutno dodat, že

jádrové funkce a další modifikace SOM tohoto typu přidávají do modelu značnou výpočetní náročnost, a tak naleznou uplatnění spíše v případech zpracování silně nelineárních heterogenních dat než v případě velkých datových souborů.

Učení s učitelem

SOM lze použít i pro učení s učitelem, nejjednodušší způsob této analýzy v podstatě popírá samotný princip učení s učitelem, nicméně vlastnosti SOM vyhovují takovému způsobu použití. V [63] ukazují, že díky kooperativní části učení jsou podobné objekty z datového souboru v mapě blízko sebe, a tak lze úspěšně použít síť naučenou bez zohlednění matice příznaků \mathbf{Y} . Kde $\vec{y}_i \in \mathbb{R}^q$ jsou příznaky, odpovídající jednotlivým objektům \vec{x}_i a q je počet příznaků přiřazených každému objektu v \mathbf{X} . V takovém případě je každému neuronu \vec{m}_j přiřazen příznak z \mathbf{Y} na základě přiřazení původních dat z \mathbf{X} do SOM. Příznaky k novým objektům \vec{x} jsou pak přiřazeny pouze na základě příznaku vítězného neuronu příslušícího objektu \vec{x} . Této metodě se také říká anglicky „Counter Propagation Network“ (CPN) a způsobu tréninku pak pseudo-učení s učitelem (anglicky „pseudo-supervised training“).

Jiný způsob učení s učitelem navrhuje sám Tuevo Kohonen (anglicky se metoda nazývá „Supervised Kohonen Network“ (SKN)). V [64] jsou k tréninku SOM použita data vzniknuvší spojením příznaků \vec{y}_i z \mathbf{Y} s původními znaky \vec{x}_i z \mathbf{X} : $\vec{x}_i' = \{x_1, x_2, \dots, x_p, y_1, y_2, \dots, y_q\}$. Po tréninku SKN jsou data zase rozdělena na znaky pocházející z \mathbf{X} a příznaky z \mathbf{Y} .

Další dva přístupy odvodili Melssen a kol. v [65]. První postup uvažuje započítání matice příznaků \mathbf{Y} do výpočtu vítězného neuronu. Název lze volně přeložit jako „ $X - Y$ splynutá síť“ (zkratka XYF z anglického výrazu „ $X - Y$ Fused Network“). Pro učení jsou vytvořeny dvě shodné mapy. Jedna odpovídá znakům z \mathbf{X} , označíme ji X map a neurony v ní $\vec{m}_i \in \mathbb{R}^p$, druhá odpovídá příznakům z \mathbf{Y} , označíme ji Y map a neurony v ní $\vec{u}_i \in \mathbb{R}^q$. V případě XYF je vítězný neuron hledán minimalizací funkce $S_{\text{Fused}}(i, j)$, kde i vyjadřuje index objektu ze vstupní matice a j vyjadřuje neuron v příslušné mapě:

$$S_{\text{Fused}}(i, j) = \varepsilon D_X(\vec{x}_i, \vec{m}_j) + (1 - \varepsilon) D_Y(\vec{y}_i, \vec{u}_j), \quad (8.6)$$

kde parametr ε s rostoucím počtem iterací klesá a slouží k regulaci významu jednotlivých matic pro učení, na začátku učení probíhá spíše podle hodnot \mathbf{X} a na konci jsou příspěvky \mathbf{X} a \mathbf{Y} vyrovnané. D_X je metrika pro výpočet vzdálenosti vektorů v \mathbb{R}^p , zpravidla eukleidovská vzdálenost. D_Y je metrika pro výpočet vzdálenosti vektorů v \mathbb{R}^q , zde lze využít nějakou metriku pro definování podobnosti \vec{y}_i a \vec{u}_j (Jaccardova nebo Tanimotova vzdálenost).

Poslední zde uváděnou možností učení SOM s učitelem jsou tzv. „Dvousměrné kohonenovy mapy“ (BDK z anglického „Bi-Directional Kohonen network“). V BDK jsou mapy X map a Y map použity odděleně. V prvním průchodu je trénována pouze mapa X map, k tréninku je použit každý objekt z \mathbf{X} v náhodném pořadí. Vítězný neuron je spočítán minimalizací funkce $S_{\text{WinnerX}}(i, j)$ definovanou obdobně jako:

$$S_{\text{WinnerX}}(i, j) = (1 - \varepsilon) D_X(\vec{x}_i, \vec{m}_j) + \varepsilon D_Y(\vec{y}_i, \vec{u}_j). \quad (8.7)$$

Význam parametrů je shodný s těmi v rovnici (8.6). V každém dalším kroku jsou mapy X map a Y map použity obě. Oboje váhy \vec{m}_i i \vec{u}_i jsou střídavě upravovány podle rovnice (8.7) a podle vztahu:

$$S_{\text{WinnerX}}(i, j) = \varepsilon D_X(\vec{x}_i, \vec{m}_j) + (1 - \varepsilon) D_Y(\vec{y}_i, \vec{u}_j). \quad (8.8)$$

8.4 Rozšíření SOM

Střídání rovnic (8.7)a (8.8) zohledňuje změny vah jak s ohledem na matici znaků \mathbf{X} , tak s ohledem na matici příznaků \mathbf{Y} . Odtud plyne název dvousměrná mapa.

Závěr

Multivariační analýza přináší nové možnosti ve zpracování dat z LIBS, včetně možnosti zpracování dat bez dodatečných informací nebo vyčerpávajících znalostí o fyzikálním původu spekter. Nové přístupy představuje klasifikační a průzkumová analýza. Konvenční kvantitativní analýze se pak nejvíce blíží multivariační regresní analýza.

Průzkumová analýza představuje možnost hledání vlnových délek nebo spektrálních oblastí, ve kterých se naměřená data nejvíce mění nebo liší. V kombinaci s konvenční analýzou je pak možné pomocí těchto vlnových délek určit, které chemické prvky korelují s rozdíly spekter, potažmo se složením vzorků. Průzkumová analýza však může vyjádřit i nevhodné veličiny, které se v souboru měření vyskytují. Nejčastější z nich je šum nebo složky vyjadřující nerovnoměrnost nebo dokonce naklonění vzorku. V některých případech tak průzkumová analýza přiřadí význam i nežádoucím experimentálním vlivům, které se nepodařilo eliminovat, a nevyjadřuje tak skutečnou podstatu experimentu. Jedním z příkladů může být rastrování mírně zakřivené plochy. V takovém případě by použití automatické metody jistě odhalilo variace v intenzitě signálu, které by nesly značný význam. Zkušený výzkumník nebude tyto poklesy intenzity korelovat se změnami koncentrací, ale právě s možností změny experimentálních podmínek v podobě vzdálenosti fokusační optiky od povrchu vzorku. Průzkumová analýza je popsána v kapitolách 5.1 a 6, navíc byla použita například v kapitole 12.

Novým přístupem, který vychází z užití multivariačních statistických metod, je klasifikační analýza. Ta umožňuje třídít spektra na základě jejich podobnosti a to i v případě, kdy nemáme žádné informace o počtu možných tříd nebo způsobu třídění. V případě učení s učitelem vytvoří klasifikační algoritmus model na základě známých tříd, díky modelu je pak možné řadit i neznámá spektra. Takový klasifikační model najde uplatnění při třídění kovů na recyklačních linkách nebo při třídění šamotových cihel na základě jejich opotřebení. Klasifikace bez učitele umožňuje třídít spektra výlučně podle vzájemné podobnosti. Při zpracování velkých datových souborů je díky tomu možné vybrat pouze reprezentanty jednotlivých tříd a podrobně je analyzovat konvenčními metodami. Nevýhodou klasifikace bez učitele je, že odlehlá měření, která vznikla například díky nerovnostem na povrchu vzorku, mohou automatický odhad tříd značně zkomplikovat a znehodnotit použitelnost modelu pro automatickou analýzu velkých datových souborů. Klasifikační analýzou se zabývá Kapitola 5.2, podrobný popis dvou vybraných metod je pak v kapitolách 7 a 8.

Propojení multivariačních statistických metod s metodou LIBS získává na popularitě. Multivariační statistické metody otevírají celou řadu nových aplikací LIBS. Tabulka 8.1 vyjadřuje současný stav problematiky na vybraných publikacích rozdělených dle použitých metod multivariační statistické analýzy a dle odvětví, ve kterém byla analýza aplikována. Citace byly vybrány na Web of Science pomocí vyhledávání klíčových slov a pak dále rafinovány na základě abstraktů a názvů.

Seznam prací v tabulce 8.1 není úplný, slouží pouze jako vodítko k určení nejpopulárnějších statistických metod, k utvoření představy o možných aplikacích, a také k demonstraci množství vydaných prací s tematikou multivariační statistické analýzy v LIBS. Každý citovaný článek je zařazen pouze do jednoho odvětví, ale může se opakovat pro různé metody. Principy PCA, SVM a SOM jsou rozepsány popořadě v kapitolách 6,7 a 8. PLS a PCR jsou zmíněny v kapitole 5 a patří mezi metody regresní analýzy. Jejich principem je vyjádření hledané proměnné pomocí lineární kombinace původních znaků. Metoda PLS se zakládá na hledání maximální kovariance hledané proměnné s původními znaky. Variantou PLS umožňující klasifikaci dat je PLS-DA (DA znamená diskriminační analýza, anglicky „Discrimination Analysis“). PLS-DA využívá stejných principů jako PLS, ale hlavním rozdílem je matice příznaků, která má v případě PLS-DA shodný počet sloupců jako je popisovaných tříd, a v každém řádku je vyplněn jedničkou pouze jeden sloupec. Takto jsou všechny řádky jednoznačně přiřazeny k třídám. PLS se těší velké oblibě díky tomu, že ji lze jednodušeji vysvětlit. Jednoduchost lze přisoudit především tomu, že charakter komponent je příbuzný s PCA.

Z nezavedených zkratk je třeba popsat umělé neuronové sítě (ANN z anglického „Artificial Neural Networks“) a analýzu nezávislých komponent (ICA z anglického „Independent Component Analysis“). ANN označuje soubor metod, které je možné využít k uspořádávání a trénování matematických struktur nazývaných neurony. Každý neuron si lze představit jako jeden výstup a soubor vstupů s vahami důležitosti. Všechny neurony jsou navzájem propojeny, díky tréninku jsou váhy nastaveny tak, že jednotlivá propojení vytvoří složitou rozhodovací síť. ICA je metoda založená na analýze distribuční funkce signálů, která se snaží rozdělit soubor měření na takové nezávislé složky, které budou mít normální rozdělení hodnot.

V poslední části předkládané práce jsou uvedeny vybrané aplikace multivariační analýzy, které byly přijaty jako vědecké publikace v předních multidisciplinárních a spektroskopických časopisech.

Tabulka 8.1: Přehledová rešerše dosud vydaných publikací rozdělená do devíti oborů a šesti skupin multivariačních analýz. Největší oblibě se těší metody PCA a PLS. Do metod PLS je započítána i varianta PLS-DA (popsána dále), která slouží ke klasifikační analýze. Nejčastěji adresovanými odvětvími jsou geologie a životní prostředí, v geologii je to způsobeno tím, že různé fáze mineralizace lze dobře chemicky rozlišit, avšak identifikovat kombinace prvků reprezentující tyto mineralizace spektrálními čarami je náročné pro konvenční analýzu. Naopak problémy studované v životním prostředí zpravidla zahrnují stále stejné biogenní prvky, multivariační metody mohou identifikovat vzorky na základě jiných parametrů interakce laseru a látky.

	SVM (13)	PCA (45)	PLS (79)	ANN (21)	PCR+SOM+ICA (6)	Ostatní (40)
Ocelářský průmysl (18)	[8]	[66] [8] [67] [68] [69] [70] [71] [72]	[73] [68] [74] [75] [76] [39] [77] [78]	[79] [80] [69] [72] [72]		[8] [68] [26]
Slévárenství (10)		[81] [82] [83] [84]	[85] [82] [86] [87] [84] [88]	[89] [90]	[82] [88]	[86] [84]
Geologie (36)	[91] [92] [93]	[14] [20] [91] [94] [95] [18] [96] [97] [9] [98] [99]	[42] [100] [101] [102] [103] [94] [92] [104] [93] [105] [106] [107] [108] [109] [35] [110] [111] [112] [113] [114] [115] [116] [117] [34] [98]	[112]	[118] [103]	[119] [103] [93] [107] [108] [109] [110] [111] [113] [116] [98]
Analýza neželezných slitin (4)		[120] [121]			[122]	[121] [123]
Kulturní dědictví (10)		[12] [124]	[125] [12] [126] [127]	[128] [129] [130] [131]		[13] [12] [126] [127] [124]
Potravinářství (16)	[132]	[133] [21] [134] [135] [136] [137] [138] [139]	[140] [141] [132] [135] [142] [137] [143] [144] [145] [146] [138]	[21] [139]		[133] [141] [135] [142] [137] [137] [143] [144] [145] [146] [138]
Životní prostředí (21)	[23] [147] [148] [67] [149] [150] [151]	[152] [153] [154] [155] [156]	[157] [23] [158] [101] [159] [147] [148] [160] [67] [150] [161] [162] [163]	[153] [164]		[23] [152] [162]
Nebezpečné látky (10)		[10] [165] [166] [167]	[168] [169] [167] [170] [171]	[10] [172]		[141]
Medicína (13)	[173]	[174]	[175] [173] [176] [177] [178] [179] [180] [181]	[173] [182] [183] [184]	[175]	[185] [173] [174]

Použitá literatura

- [1] MELOUN, Milan; MILITKÝ, Jiří. *Statistická analýza experimentálních dat*. Vyd. 2., upr. a rozš. Praha: Academia, 2004. ISBN 8020012540 (cit. na s. 57–59, 61–63).
- [2] *Multi- and megavariate data analysis: basic principles and applications*. 3rd, rev. ed. Malmö: Umetrics Academy, 2013. ISBN 9789197373050 (cit. na s. 57, 58, 61).
- [3] SAMMON, J.W. A Nonlinear Mapping for Data Structure Analysis. *IEEE Transactions on Computers*. 1969, roč. C-18, č. 5, s. 401–409. ISSN 00189340. Dostupné z DOI: 10.1109/T-C.1969.222678 (cit. na s. 58).
- [4] GOTTFRIED, Jennifer L.; HARMON, Russell S.; DE LUCIA Jr., Frank C.; MIZIOLEK, Andrzej W. Multivariate analysis of laser-induced breakdown spectroscopy chemical signatures for geomaterial classification. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2009, roč. 64, č. 10, s. 1009–1019. ISSN 0584-8547. Dostupné z DOI: {10.1016/j.sab.2009.07.005}. 5th International Conference on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, Berlin, GERMANY, SEP 22-26, 2008 (cit. na s. 58).
- [5] KLUS, Jakub et al. Multivariate approach to the chemical mapping of uranium in sandstone-hosted uranium ores analyzed using double pulse Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2016, roč. 123, s. 143–149. ISSN 05848547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2016.08.014 (cit. na s. 58).
- [6] RIFAI, Kheireddine et al. Analysis of gold in rock samples using laser-induced breakdown spectroscopy: Matrix and heterogeneity effects. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2017, roč. 134, s. 33–41. ISSN 05848547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2017.06.004 (cit. na s. 58).
- [7] ROMPPANEN, Sari; HÄKKÄNEN, Heikki; KASKI, Saara. Singular value decomposition approach to the yttrium occurrence in mineral maps of rare earth element ores using laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2017, roč. 134, s. 69–74. ISSN 05848547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2017.06.002 (cit. na s. 58).
- [8] YU, Ke-Qiang; ZHAO, Yan-Ru; LIU, Fei; HE, Yong. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Coupled with Multivariate Chemometrics for Variety Discrimination of Soil. *Scientific Reports*. 2016, roč. 6, č. 1. ISSN 2045-2322. Dostupné z DOI: 10.1038/srep27574 (cit. na s. 58, 79).

- [9] MCMANUS, Catherine E.; MCMILLAN, Nancy J.; HARMON, Russell S.; WHITMORE, Robert C.; DE LUCIA Jr., Frank C.; MIZIOLEK, Andrzej W. Use of laser induced breakdown spectroscopy in the determination of gem provenance: beryls. *Applied Optics*. 2008, roč. 47, č. 31, s. G72. ISSN 1539-4522. Dostupné z DOI: 10.1364/ao.47.000g72 (cit. na s. 58, 79).
- [10] MONCAYO, S.; MANZOOR, S.; ROSALES, J.D.; ANZANO, J.; CACERES, J.O. Qualitative and quantitative analysis of milk for the detection of adulteration by Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). *Food Chemistry*. 2017, roč. 232, s. 322–328. ISSN 0308-8146. Dostupné z DOI: 10.1016/j.foodchem.2017.04.017 (cit. na s. 58, 79).
- [11] ANDRADE, Daniel; PEREIRA-FILHO, Edenir; KONIECZYNSKI, Pawel. Comparison of ICP OES and LIBS Analysis of Medicinal Herbs Rich in Flavonoids from Eastern Europe. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2016, roč. 5, č. 28. ISSN 01035053. Dostupné z DOI: 10.21577/0103-5053.20160236 (cit. na s. 58).
- [12] LEE, Yonghoon; NAM, Sang-Ho; HAM, Kyung-Sik; GONZALEZ, Jhanis; OROPEZA, Dayana; QUARLES, Derrick; YOO, Jonghyun; RUSSO, Richard E. Multivariate classification of edible salts: Simultaneous Laser-Induced Breakdown Spectroscopy and Laser-Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Analysis. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2016, roč. 118, s. 102–111. ISSN 0584-8547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2016.02.019 (cit. na s. 58, 79).
- [13] MELIKECHI, Noureddine; MARKUSHIN, Yuri; CONNOLLY, Denise C.; LASUE, Jeremie; EWUSI-ANNAN, Ebo; MAKROGIANNIS, Sokratis. Age-specific discrimination of blood plasma samples of healthy and ovarian cancer prone mice using laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2016, roč. 123, s. 33–41. ISSN 0584-8547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2016.07.008 (cit. na s. 58, 79).
- [14] SPERANÇA, Marco Aurelio; AQUINO, Francisco Wendel Batista de; FERNANDES, Marcelo Adorna; LOPEZ-CASTILLO, Alejandro; CARNEIRO, Renato Lajarim; PEREIRA-FILHO, Edenir Rodrigues. Application of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy and Hyperspectral Images for Direct Evaluation of Chemical Elemental Profiles of Coprolites. *Geostandards and Geoanalytical Research*. 2016, roč. 41, č. 2, s. 273–282. ISSN 1639-4488. Dostupné z DOI: 10.1111/ggr.12155 (cit. na s. 58, 79).
- [15] LUCIA, Frank C. De; GOTTFRIED, Jennifer L.; MUNSON, Chase A.; MIZIOLEK, Andrzej W. Double pulse laser-induced breakdown spectroscopy of explosives: Initial study towards improved discrimination. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2007, roč. 62, č. 12, s. 1399–1404. ISSN 05848547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2007.10.036 (cit. na s. 58).
- [16] GOTTFRIED, Jennifer L.; FRANK C. DE LUCIA, Jr; MUNSON, Chase A.; MIZIOLEK, Andrzej W. Strategies for residue explosives detection using laser-induced breakdown spectroscopy. *J. Anal. At. Spectrom.* 2008, roč. 23, č. 2, s. 205–216. ISSN 02679477. Dostupné z DOI: 10.1039/B703891G (cit. na s. 58).

POUŽITÁ LITERATURA

- [17] BAUER, Amy J. R.; FARRINGTON, Michael P.; SORAUF, Kellen; MIZIOLEK, Andrzej W. Laser-induced Breakdown Spectroscopy and Spectral Analysis of Improvised Explosive Materials. In: *Conference on Next-Generation Spectroscopic Technologies VII*. SPIE-INT SOC OPTICAL ENGINEERING, 2014, sv. 9101. Proceedings of SPIE. ISBN 978-1-62841-038-9. ISSN 0277-786X. Dostupné z DOI: {10.1117/12.2057930}. Conference on Next-Generation Spectroscopic Technologies VII, Baltimore, MD, MAY 05-06, 2014 (cit. na s. 58).
- [18] POŘÍZKA, P.; DEMIDOV, A.; KAISER, J.; KEIVANIAN, J.; GORNUSHKIN, I.; PANNE, U.; RIEDEL, J. Laser-induced breakdown spectroscopy for in situ qualitative and quantitative analysis of mineral ores. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2014, roč. 101, s. 155–163. ISSN 0584-8547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2014.08.027 (cit. na s. 58, 79).
- [19] POŘÍZKA, Pavel et al. Multivariate classification of echellograms: a new perspective in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy analysis. *Scientific Reports*. 2017, roč. 7, č. 1, s. 1–7. ISSN 20452322. Dostupné z DOI: 10.1038/s41598-017-03426-0 (cit. na s. 58).
- [20] RAI, Ab. Kr.; MAURYA, G. S.; KUMAR, R.; PATHAK, A. K.; PATI, J. K.; RAI, Aw. K. Analysis and Discrimination of Sedimentary, Metamorphic, and Igneous Rocks Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Journal of Applied Spectroscopy*. 2017, roč. 83, č. 6, s. 1089–1095. ISSN 1573-8647. Dostupné z DOI: 10.1007/s10812-017-0412-8 (cit. na s. 58, 79).
- [21] FARHADIAN, Amir Hossein; TEHRANI, Masoud Kavosh; KESHAVARZ, Mohammad Hossein; DARBANI, Seyyed Mohammad Reza. Energetic materials identification by laser-induced breakdown spectroscopy combined with artificial neural network. *Applied Optics*. 2017, roč. 56, č. 12, s. 3372. ISSN 1539-4522. Dostupné z DOI: 10.1364/ao.56.003372 (cit. na s. 58, 79).
- [22] COSTA, Vinicius Câmara; AQUINO, Francisco Wendel Batista; PARANHOS, Caio Marcio; PEREIRA-FILHO, Edenir Rodrigues. Identification and classification of polymer e-waste using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) and chemometric tools. *Polymer Testing*. 2017, roč. 59, s. 390–395. ISSN 01429418. Dostupné z DOI: 10.1016/j.polymertesting.2017.02.017 (cit. na s. 58).
- [23] ZHANG, Tianlong; XIA, Donghui; TANG, Hongsheng; YANG, Xiaofeng; LI, Hua. Classification of steel samples by laser-induced breakdown spectroscopy and random forest. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. 2016, roč. 157, s. 196–201. ISSN 0169-7439. Dostupné z DOI: 10.1016/j.chemolab.2016.07.001 (cit. na s. 58, 79).
- [24] HADDAD, J. El; CANIONI, L.; BOUSQUET, B. Good practices in LIBS analysis: Review and advices. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2014, roč. 101, s. 171–182. ISSN 05848547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2014.08.039 (cit. na s. 58).

- [25] MALENFANT, Dylan J.; GILLIES, Derek J.; REHSE, Steven J. Bacterial Suspensions Deposited on Microbiological Filter Material for Rapid Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Identification. *Applied Spectroscopy*. 2016, roč. 70, č. 3, s. 485–493. ISSN 00037028. Dostupné z DOI: 10.1177/0003702815626673 (cit. na s. 58).
- [26] PONTES, Marcio Jose Coelho; CORTEZ, Juliana; GALVAO, Roberto Kawakami Harrop; PASQUINI, Celio; ARAUJO, Mario Cesar Ugulino; COELHO, Ricardo Marques; CHIBA, Marcio Koiti; ABREU, Manica Ferreira de; MADARI, Beata Emarke. Classification of Brazilian soils by using LIBS and variable selection in the wavelet domain. *Analytica Chimica Acta*. 2009, roč. 642, č. 1-2, s. 12–18. ISSN 0003-2670. Dostupné z DOI: 10.1016/j.aca.2009.03.001 (cit. na s. 58, 79).
- [27] MYAKALWAR, Ashwin Kumar; SREEDHAR, S.; BARMAN, Ishan; DINGARI, Narahara Chari; RAO, S. Venugopal; KIRAN, P. Prem; TEWARI, Surya P.; KUMAR, G. Manoj. Laser-induced breakdown spectroscopy-based investigation and classification of pharmaceutical tablets using multivariate chemometric analysis. *Talanta*. 2011, roč. 87, s. 53–59. ISSN 00399140. Dostupné z DOI: 10.1016/j.talanta.2011.09.040 (cit. na s. 58).
- [28] JIYU, Peng; FEI, Liu; WENWEN, Kong; CHU, Zhang; KEQIANG, Yu; YONG, He. Rapid Identification of Varieties of Walnut Powder Based on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. 2017, roč. 60, č. 1. Dostupné z DOI: 10.13031/trans.11553 (cit. na s. 58).
- [29] COUSIN, Agnes et al. Classification of igneous rocks analyzed by ChemCam at Gale crater, Mars. *Icarus*. 2017, roč. 288, s. 265–283. ISSN 00191035. Dostupné z DOI: 10.1016/j.icarus.2017.01.014 (cit. na s. 58).
- [30] DOUCET, François R.; BELLIVEAU, Thomas F.; FORTIER, Jean-Luc; HUBERT, Joseph. Use of Chemometrics and Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Quantitative Analysis of Major and Minor Elements in Aluminum Alloys. *Applied Spectroscopy*. 2007, roč. 61, č. 3, s. 327–332. ISSN 00037028. Dostupné z DOI: 10.1366/000370207780220813 (cit. na s. 59).
- [31] ANDRADE, Jose Manuel; CRISTOFORETTI, Gabriele; LEGNAIOLI, Stefano; LORENZETTI, Giulia; PALLESCHI, Vincenzo; SHALTOUT, Abdallah A. Classical univariate calibration and partial least squares for quantitative analysis of brass samples by laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2010, roč. 65, č. 8, s. 658–663. ISSN 05848547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2010.04.008 (cit. na s. 59).
- [32] CONG, Zhi-bo; SUN, Lan-xiang; XIN, Yong; LI, Yang; QI, Li-feng. Comparison of Calibration Curve Method and Partial Least Square Method in the Laser Induced Breakdown Spectroscopy Quantitative Analysis. *Journal of Computer and Communications*. 2013, roč. 01, č. 07, s. 14–18. ISSN 23275219. Dostupné z DOI: 10.4236/jcc.2013.17004 (cit. na s. 59).

POUŽITÁ LITERATURA

- [33] LAVILLE, Stéphane; SABSABI, Mohamad; DOUCET, François R. Multi-elemental analysis of solidified mineral melt samples by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy coupled with a linear multivariate calibration. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2007, roč. 62, č. 12, s. 1557–1566. ISSN 05848547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2007.10.003 (cit. na s. 59).
- [34] CLEGG, Samuel M.; SKLUTE, Elizabeth; DYAR, M. Darby; BAREFIELD, James E.; WIENS, Roger C. Multivariate analysis of remote laser-induced breakdown spectroscopy spectra using partial least squares, principal component analysis, and related techniques. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2009, roč. 64, č. 1, s. 79–88. ISSN 0584-8547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2008.10.045 (cit. na s. 59, 79).
- [35] DYAR, M.D.; CARMOSINO, M.L.; BREVES, E.A.; OZANNE, M.V.; CLEGG, S.M.; WIENS, R.C. Comparison of partial least squares and lasso regression techniques as applied to laser-induced breakdown spectroscopy of geological samples. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2012, roč. 70, s. 51–67. ISSN 0584-8547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2012.04.011 (cit. na s. 59, 79).
- [36] MUKHONO, P.M.; ANGEYO, K.H.; DEHAYEM-KAMADJEU, A.; KADUKI, K.A. Laser induced breakdown spectroscopy and characterization of environmental matrices utilizing multivariate chemometrics. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2013, roč. 87, s. 81–85. ISSN 05848547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2013.05.031 (cit. na s. 59).
- [37] MARTIN, Madhavi Z.; MAYES, Melanie A.; HEAL, Katherine R.; BRICE, Deanne J.; WULLSCHLEGER, Stan D. Investigation of laser-induced breakdown spectroscopy and multivariate analysis for differentiating inorganic and organic C in a variety of soils. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2013, roč. 87, s. 100–107. ISSN 05848547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2013.05.026 (cit. na s. 59).
- [38] GONZAGA, Fabiano Barbieri; PASQUINI, Celio. A compact and low cost laser induced breakdown spectroscopic system: Application for simultaneous determination of chromium and nickel in steel using multivariate calibration. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2012, roč. 69, s. 20–24. ISSN 05848547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2012.02.007 (cit. na s. 59).
- [39] BRAGA, Jez Willian Batista; TREVIZAN, Lilian Cristina; NUNES, Lidiane Cristina; RUFINI, Iolanda Aparecida; SANTOS, Dario; KRUG, Francisco Jos. Comparison of univariate and multivariate calibration for the determination of micronutrients in pellets of plant materials by laser induced breakdown spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2010, roč. 65, č. 1, s. 66–74. ISSN 0584-8547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2009.11.007 (cit. na s. 59, 79).
- [40] SANTOS, Dário; NUNES, Lidiane Cristina; CARVALHO, Gabriel Gustinelli Arantes de; SILVA GOMES, Marcos da; SOUZA, Paulino Florêncio de; OLIVEIRA LEME, Flavio de; SANTOS, Luis Gustavo Cofani dos; KRUG, Francisco José. Laser-induced breakdown spectroscopy for analysis of plant materials: A review.

- Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2012, roč. 71-72, s. 3–13. ISSN 05848547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2012.05.005 (cit. na s. 59).
- [41] WIENS, R.C. et al. Pre-flight calibration and initial data processing for the Chem-Cam laser-induced breakdown spectroscopy instrument on the Mars Science Laboratory rover. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2013, roč. 82, s. 1–27. ISSN 05848547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2013.02.003 (cit. na s. 59).
- [42] ANDERSON, Ryan B.; CLEGG, Samuel M.; FRYDENVANG, Jens; WIENS, Roger C.; MCLENNAN, Scott; MORRIS, Richard V.; EHLMANN, Bethany; DYAR, M. Darby. Improved accuracy in quantitative laser-induced breakdown spectroscopy using sub-models. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2017, roč. 129, s. 49–57. ISSN 0584-8547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2016.12.002 (cit. na s. 59, 79).
- [43] NEIVA, Ariane Maciel; JACINTO, Manuel Antonio Chagas; ALENCAR, Maurício Mello de; ESTEVES, Sérgio Novita; PEREIRA-FILHO, Edénir Rodrigues. Proposition of classification models for the direct evaluation of the quality of cattle and sheep leathers using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) analysis. *RSC Adv*. 2016, roč. 6, č. 106, s. 104827–104838. ISSN 20462069. Dostupné z DOI: 10.1039/C6RA22337K (cit. na s. 59).
- [44] SANTOS AUGUSTO, Amanda dos; BARSANELLI, Paulo Lopes; PEREIRA, Fabiola Manhas Verbi; PEREIRA-FILHO, Edénir Rodrigues. Calibration strategies for the direct determination of Ca, K, and Mg in commercial samples of powdered milk and solid dietary supplements using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). *Food Research International*. 2017, roč. 94, s. 72–78. ISSN 09639969. Dostupné z DOI: 10.1016/j.foodres.2017.01.027 (cit. na s. 59).
- [45] POŘÍZKA, P.; KLUS, J.; HRDLIČKA, A.; VRÁBEL, J.; ŠKARKOVÁ, P.; PROCHAZKA, D.; NOVOTNÝ, J.; NOVOTNÝ, K.; KAISER, J. Impact of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy data normalization on multivariate classification accuracy. *J. Anal. At. Spectrom.* 2017, roč. 32, č. 2, s. 277–288. ISSN 02679477. Dostupné z DOI: 10.1039/C6JA00322B (cit. na s. 59).
- [46] ZOROV, Nikita B.; GORBATENKO, Alexander A.; LABUTIN, Timur A.; POPOV, Andrey M. A review of normalization techniques in analytical atomic spectrometry with laser sampling: From single to multivariate correction. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2010, roč. 65, č. 8, s. 642–657. ISSN 05848547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2010.04.009 (cit. na s. 59).
- [47] MELOUN, Milan; MILITKÝ, Jiří. *Kompendium statistického zpracování dat: metody a řešené úlohy*. Vyd. 2., přeprac. a rozš. Praha: Academia, 2006. ISBN 8020013962 (cit. na s. 61).
- [48] KABSCH, W. A solution for the best rotation to relate two sets of vectors. *Acta Crystallographica Section A*. 1976, roč. 32, č. 5, s. 922–923. ISSN 05677394. Dostupné z DOI: 10.1107/S0567739476001873 (cit. na s. 62).
- [49] HASTIE, Trevor; TIBSHIRANI, Robert; FRIEDMAN, J. H. *The elements of statistical learning: data mining, inference, and prediction*. 2. vyd. New York: Springer, 2003. ISBN 0387952845 (cit. na s. 67, 69).

POUŽITÁ LITERATURA

- [50] BURGESS, Christopher J.C. A Tutorial on Support Vector Machines for Pattern Recognition. *Data Mining and Knowledge Discovery*. 1998, roč. 2, č. 2, s. 121–167. ISSN 1573-756X. Dostupné z DOI: 10.1023/A:1009715923555 (cit. na s. 67, 68).
- [51] CRISTIANINI, Nello.; SHAW-TAYLOR, John. *An introduction to support vector machines: and other kernel-based learning methods*. 1. vyd. New York: Cambridge University Press, 2000. ISBN 0521780195 (cit. na s. 67).
- [52] KOHONEN, Teuvo. Self-organized formation of topologically correct feature maps. *Biological Cybernetics*. 1982, roč. 43, č. 1, s. 59–69. ISSN 03401200. Dostupné z DOI: 10.1007/BF00337288 (cit. na s. 71).
- [53] *Self-organizing neural networks: recent advances and applications*. Softcover reprint of the original 1st ed. 2002. S.l.: Physica Springer, 2014. ISBN 9783662003435 (cit. na s. 71, 72).
- [54] ULTSCH, A; SIEMON, H. *Exploratory data analysis: Using kohonen's topology preserving maps*. 1989. Technická zpráva. Technical Report 329, University of Dortmund, Germany (cit. na s. 72).
- [55] ULTSCH, Alfred. *U*-matrix: a tool to visualize clusters in high dimensional data*. Fachbereich Mathematik und Informatik Marburg, 2003 (cit. na s. 72).
- [56] KASKI, Samuel; KANGAS, Jari; KOHONEN, Teuvo. Bibliography of self-organizing map (SOM) papers: 1981–1997. *Neural computing surveys*. 1998, roč. 1, č. 3&4, s. 1–176 (cit. na s. 73).
- [57] OJA, Merja; KASKI, Samuel; KOHONEN, Teuvo. Bibliography of self-organizing map (SOM) papers: 1998-2001 addendum. *Neural computing surveys*. 2003, roč. 3, č. 1, s. 1–156 (cit. na s. 73).
- [58] KOHONEN, T.; KASKI, S.; LAGUS, K.; SALOJARVI, J.; HONKELA, J.; PATERO, V.; SAARELA, A. Self organization of a massive document collection. *IEEE Transactions on Neural Networks*. 2000, roč. 11, č. 3, s. 574–585. ISSN 10459227. Dostupné z DOI: 10.1109/72.846729 (cit. na s. 73).
- [59] KOHONEN, Teuvo. Essentials of the self-organizing map. *Neural Networks*. 2013, roč. 37, s. 52–65. ISSN 08936080. Dostupné z DOI: 10.1016/j.neunet.2012.09.018 (cit. na s. 73).
- [60] ANDRÁS, PÉTER. KERNEL-KOHONEN NETWORKS. *International Journal of Neural Systems*. 2002, roč. 12, č. 02, s. 117–135. ISSN 01290657. Dostupné z DOI: 10.1142/S0129065702001084 (cit. na s. 73).
- [61] INOKUCHI, R.; MIYAMOTO, S. LVQ clustering and SOM using a kernel function. In: *2004 IEEE International Conference on Fuzzy Systems (IEEE Cat. No.04CH37-542)*. Budapešť: IEEE, 2004, s. 1497–1500. ISBN 0780383532. ISSN 1098-7584. Dostupné z DOI: 10.1109/FUZZY.2004.1375395 (cit. na s. 73).
- [62] LAU, K.W.; YIN, H.; HUBBARD, S. Kernel self-organising maps for classification. *Neurocomputing*. 2006, roč. 69, č. 16-18, s. 2033–2040. ISSN 09252312. Dostupné z DOI: 10.1016/j.neucom.2005.10.003 (cit. na s. 73).

- [63] GASTEIGER, Johann; ZUPAN, Jure. Neural Networks in Chemistry. *Angewandte Chemie International Edition in English*. 1993, roč. 32, č. 4, s. 503–527. ISSN 05700833. Dostupné z DOI: 10.1002/anie.199305031 (cit. na s. 74).
- [64] KOHONEN, Teuvo. *Self-Organizing Maps*. Third edition. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2001. ISBN 9783642569272 (cit. na s. 74).
- [65] MELSEN, Willem; WEHRENS, Ron; BUYDENS, Lutgarde. Supervised Kohonen networks for classification problems. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. 2006, roč. 83, č. 2, s. 99–113. ISSN 01697439. Dostupné z DOI: 10.1016/j.chemolab.2006.02.003 (cit. na s. 74).
- [66] MENG, Deshuo; ZHAO, Nanjing; MA, Mingjun; FANG, Li; GU, Yanhong; JIA, Yao; LIU, Jianguo; LIU, Wenqing. Application of a mobile laser-induced breakdown spectroscopy system to detect heavy metal elements in soil. *Applied Optics*. 2017, roč. 56, č. 18, s. 5204. ISSN 1539-4522. Dostupné z DOI: 10.1364/ao.56.005204 (cit. na s. 79).
- [67] ZHANG, Lei; GONG, Yao; LI, Yufang; WANG, Xin; FAN, Juanjuan; DONG, Lei; MA, Weiguang; YIN, Wangbao; JIA, Suotang. Development of a coal quality analyzer for application to power plants based on laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2015, roč. 113, s. 167–173. ISSN 0584-8547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2015.09.021 (cit. na s. 79).
- [68] LEE, Yonghoon; HAM, Kyung-Sik; HAN, Song-Hee; YOO, Jonghyun; JEONG, Sungho. Revealing discriminating power of the elements in edible sea salts: Line-intensity correlation analysis from laser-induced plasma emission spectra. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2014, roč. 101, s. 57–67. ISSN 0584-8547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2014.07.012 (cit. na s. 79).
- [69] GABRIELA, Vitková; KAREL, Novotný; LUBOMÍR, Prokeš; HRDLIČKA, Aleš; KAISER, Jozef; NOVOTNÝ, Jan; MALINA, Radomír; PROCHAZKA, 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*. 2012, roč. 73, s. 1–6. ISSN 0584-8547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2012.05.010 (cit. na s. 79).
- [70] BOUSQUET, B.; SIRVEN, J.-B.; CANIONI, L. Towards quantitative laser-induced breakdown spectroscopy analysis of soil samples. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2007, roč. 62, č. 12, s. 1582–1589. ISSN 0584-8547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2007.10.018 (cit. na s. 79).
- [71] LEONE, N.; FATH, G.; ADAM, P. Avances in the detection of chemical and biological aerosolized pollutants by means of a field-transportable laser-induced breakdown spectroscopy-based detector. *High Temperature Material Processes (An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes)*. 2007, roč. 11, č. 1, s. 125–147. ISSN 1093-3611. Dostupné z DOI: 10.1615/hightempmatproc.v11.i1.110 (cit. na s. 79).

POUŽITÁ LITERATURA

- [72] SIRVEN, J.-B.; BOUSQUET, B.; CANIONI, L.; SARGER, L. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy of Composite Samples: Comparison of Advanced Chemometrics Methods. *Analytical Chemistry*. 2006, roč. 78, č. 5, s. 1462–1469. ISSN 1520-6882. Dostupné z DOI: 10.1021/ac051721p (cit. na s. 79).
- [73] FU, Xiao; DUAN, Fa-Jie; HUANG, Ting-Ting; MA, Ling; JIANG, Jia-Jia; LI, Yan-Chao. A fast variable selection method for quantitative analysis of soils using laser-induced breakdown spectroscopy. *J. Anal. At. Spectrom.* 2017, roč. 32, č. 6, s. 1166–1176. ISSN 1364-5544. Dostupné z DOI: 10.1039/c7ja00114b (cit. na s. 79).
- [74] YUAN, Tingbi; WANG, Zhe; LI, Zheng; NI, Weidou; LIU, Jianmin. A partial least squares and wavelet-transform hybrid model to analyze carbon content in coal using laser-induced breakdown spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*. 2014, roč. 807, s. 29–35. ISSN 0003-2670. Dostupné z DOI: 10.1016/j.aca.2013.11.027 (cit. na s. 79).
- [75] BRICKLEMYER, Ross S.; BROWN, David J.; BAREFIELD, James E.; CLEGG, Samuel M. Intact Soil Core Total, Inorganic, and Organic Carbon Measurement Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Soil Science Society of America Journal*. 2011, roč. 75, č. 3, s. 1006. ISSN 0361-5995. Dostupné z DOI: 10.2136/sssaj2009.0244 (cit. na s. 79).
- [76] YANG, Ningfang; EASH, Neal S.; LEE, Jaehoon; MARTIN, Madhavi Z.; ZHANG, Yong-Seon; WALKER, Forbes R.; YANG, Jae E. Multivariate Analysis of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Spectra of Soil Samples. *Soil Science*. 2010, roč. 175, č. 9, s. 447–452. ISSN 0038-075X. Dostupné z DOI: 10.1097/ss.0b013e3181f516ea (cit. na s. 79).
- [77] ESSINGTON, Michael E.; MELNICHENKO, Galina V.; STEWART, Melanie A.; HULL, Robert A. Soil Metals Analysis Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). *Soil Science Society of America Journal*. 2009, roč. 73, č. 5, s. 1469. ISSN 1435-0661. Dostupné z DOI: 10.2136/sssaj2008.0267 (cit. na s. 79).
- [78] YUN, Jong-Il; KLENZE, Reinhardt; KIM, Jae-Il. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for the On-Line Multielement Analysis of Highly Radioactive Glass Melt Simulants. Part II: Analyses of Molten Glass Samples. *Applied Spectroscopy*. 2002, roč. 56, č. 7, s. 852–858. ISSN 1943-3530. Dostupné z DOI: 10.1366/000370202760\171518 (cit. na s. 79).
- [79] EL HADDAD, J.; BRUYARE, D.; ISMAEL, A.; GALLOU, G.; LAPERCHE, V.; MICHEL, K.; CANIONI, L.; BOUSQUET, B. Application of a series of artificial neural networks to on-site quantitative analysis of lead into real soil samples by laser induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2014, roč. 97, s. 57–64. ISSN 0584-8547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2014.04.014 (cit. na s. 79).
- [80] EL HADDAD, J.; VILLOT-KADRI, M.; ISMAEL, A.; GALLOU, G.; MICHEL, K.; BRUYARE, D.; LAPERCHE, V.; CANIONI, L.; BOUSQUET, B. Artificial neural network for on-site quantitative analysis of soils using laser induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2013,

- roč. 79-80, s. 51–57. ISSN 0584-8547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2012.11.007 (cit. na s. 79).
- [81] SHAMEEM, K. M. Muhammed; CHOUDHARI, Khoobaram S.; BANKAPUR, Aseefhali; KULKARNI, Suresh D.; UNNIKRIISHNAN, V. K.; GEORGE, Sajan D.; KARTHA, V. B.; SANTHOSH, C. A hybrid LIBS-Raman system combined with chemometrics: an efficient tool for plastic identification and sorting. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2017, roč. 409, č. 13, s. 3299–3308. ISSN 1618-2650. Dostupné z DOI: 10.1007/s00216-017-0268-z (cit. na s. 79).
- [82] DEVANGAD, Praveen; UNNIKRIISHNAN, V. K.; TAMBOLI, M. M.; SHAMEEM, K. M. Muhammed; NAYAK, Rajesh; CHOUDHARI, K. S.; SANTHOSH, C. Quantification of Mn in glass matrices using laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) combined with chemometric approaches. *Anal. Methods*. 2016, roč. 8, č. 39, s. 7177–7184. ISSN 1759-9679. Dostupné z DOI: 10.1039/c6ay01930g (cit. na s. 79).
- [83] UNNIKRIISHNAN, V. K.; CHOUDHARI, K. S.; KULKARNI, Suresh D.; NAYAK, Rajesh; KARTHA, V. B.; SANTHOSH, C. Analytical predictive capabilities of Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) with Principal Component Analysis (PCA) for plastic classification. *RSC Advances*. 2013, roč. 3, č. 48, s. 25872. ISSN 2046-2069. Dostupné z DOI: 10.1039/c3ra44946g (cit. na s. 79).
- [84] TAN, Man Minh; CUI, Sheng; YOO, Jonghyun; HAN, Song-Hee; HAM, Kyung-Sik; NAM, Sang-Ho; LEE, Yonghoon. Feasibility of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) for Classification of Sea Salts. *Applied Spectroscopy*. 2012, roč. 66, č. 3, s. 262–271. ISSN 1943-3530. Dostupné z DOI: 10.1366/11-06379 (cit. na s. 79).
- [85] HERNANDEZ-GARCIA-A, Rafael; VILLANUEVA-TAGLE, Margarita E.; CALDERAN-PIATAR, Francisco; DURRUTHY-RODRIGUEZ, Maria D.; AQUINO, Francisco W.B.; PEREIRA-FILHO, Edenir R.; POMARES-ALFONSO, Mario S. Quantitative analysis of Lead Zirconate Titanate (PZT) ceramics by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in combination with multivariate calibration. *Microchemical Journal*. 2017, roč. 130, s. 21–26. ISSN 0026-265X. Dostupné z DOI: 10.1016/j.microc.2016.07.024 (cit. na s. 79).
- [86] AQUINO, Francisco W.B.; PEREIRA-FILHO, Edenir R. Analysis of the polymeric fractions of scrap from mobile phones using laser-induced breakdown spectroscopy: Chemometric applications for better data interpretation. *Talanta*. 2015, roč. 134, s. 65–73. ISSN 0039-9140. Dostupné z DOI: 10.1016/j.talanta.2014.10.051 (cit. na s. 79).
- [87] SINGH, Manjeet; KARKI, Vijay; MISHRA, Raman K.; KUMAR, Amar; KAUSHIK, C. P.; MAO, Xianglei; RUSSO, Richard E.; SARKAR, Arnab. Analytical spectral dependent partial least squares regression: a study of nuclear waste glass from thorium based fuel using LIBS. *J. Anal. At. Spectrom.* 2015, roč. 30, č. 12, s. 2507–2515. ISSN 1364-5544. Dostupné z DOI: 10.1039/c5ja00372e (cit. na s. 79).

POUŽITÁ LITERATURA

- [88] TRIPATHI, Markandey M.; ESELLER, Kemal E.; YUEH, Fang-Yu; SINGH, Jagdish P. Multivariate calibration of spectra obtained by Laser Induced Breakdown Spectroscopy of plutonium oxide surrogate residues. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2009, roč. 64, č. 11-12, s. 1212–1218. ISSN 0584-8547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2009.09.003 (cit. na s. 79).
- [89] LOPES, Marta B.; WOLFF, Jean-Claude; BIOUCAS-DIAS, Jose M.; FIGUEIREDO, Mario A. T. Study on the Effect of Pixel Resolution and Blending Grade on Near-Infrared Hyperspectral Unmixing of Tablets. *Applied Spectroscopy*. 2011, roč. 65, č. 2, s. 193–200. ISSN 1943-3530. Dostupné z DOI: 10.1366/10-06079 (cit. na s. 79).
- [90] SATTMANN, R. et al. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Polymer Identification. *Applied Spectroscopy*. 1998, roč. 52, č. 3, s. 456–461. ISSN 1943-3530. Dostupné z DOI: 10.1366/0003702981943680 (cit. na s. 79).
- [91] YANG, Hong-Xing; FU, Hong-Bo; WANG, Hua-Dong; JIA, Jun-Wei; SIGRIST, Markus W; DONG, Feng-Zhong. Laser-induced breakdown spectroscopy applied to the characterization of rock by support vector machine combined with principal component analysis. *Chinese Physics B*. 2016, roč. 25, č. 6, s. 065201. ISSN 1674-1056. Dostupné z DOI: 10.1088/1674-1056/25/6/065201 (cit. na s. 79).
- [92] TIAN, Ye; WANG, Zhennan; HAN, Xiaoshuang; HOU, Huaming; ZHENG, Ronger. Comparative investigation of partial least squares discriminant analysis and support vector machines for geological cuttings identification using laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2014, roč. 102, s. 52–57. ISSN 0584-8547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2014.10.014 (cit. na s. 79).
- [93] ZHU, Xiaoqin et al. Advanced statistical analysis of laser-induced breakdown spectroscopy data to discriminate sedimentary rocks based on Czerny-Turner and Echelle spectrometers. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2014, roč. 93, s. 8–13. ISSN 0584-8547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2014.01.001 (cit. na s. 79).
- [94] SHI, Qi; NIU, Guanghui; LIN, Qingyu; XU, Tao; LI, Fengjun; DUAN, Yixiang. Quantitative analysis of sedimentary rocks using laser-induced breakdown spectroscopy: comparison of support vector regression and partial least squares regression chemometric methods. *J. Anal. At. Spectrom.* 2015, roč. 30, č. 12, s. 2384–2393. ISSN 1364-5544. Dostupné z DOI: 10.1039/c5ja00255a (cit. na s. 79).
- [95] SYVILAY, D.; TEXIER, A.; ARLES, A.; GRATUZE, B.; WILKIE-CHANCELLIER, N.; MARTINEZ, L.; SERFATY, S.; DETALLE, V. Trace element quantification of lead based roof sheets of historical monuments by Laser Induced Breakdown Spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2015, roč. 103-104, s. 34–42. ISSN 0584-8547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2014.10.013 (cit. na s. 79).
- [96] LOFRUMENTO, Cristiana; RICCI, Marilena; BACHECHI, Luca; DE FEO, Denise; CASTELLUCCI, Emilio Mario. The first spectroscopic analysis of Ethiopian prehistoric rock painting. *Journal of Raman Spectroscopy*. 2011, roč. 43, č. 6, s. 809–816. ISSN 0377-0486. Dostupné z DOI: 10.1002/jrs.3096 (cit. na s. 79).

- [97] LANZA, Nina L.; CLEGG, Samuel M.; WIENS, Roger C.; MCINROY, Rhonda E.; NEWSOM, Horton E.; DEANS, Matthew D. Examining natural rock varnish and weathering rinds with laser-induced breakdown spectroscopy for application to ChemCam on Mars. *Applied Optics*. 2012, roč. 51, č. 7, s. B74. ISSN 1539-4522. Dostupné z DOI: 10.1364/ao.51.000b74 (cit. na s. 79).
- [98] SIRVEN, Jean-Baptiste; SALLE, Beatrice; MAUCHIEN, Patrick; LACOUR, Jean-Luc; MAURICE, Sylvestre; MANHAS, Gerard. Feasibility study of rock identification at the surface of Mars by remote laser-induced breakdown spectroscopy and three chemometric methods. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2007, roč. 22, č. 12, s. 1471. ISSN 1364-5544. Dostupné z DOI: 10.1039/b704868h (cit. na s. 79).
- [99] GIBB-SNYDER, Emily; GULLETT, Brian; RYAN, Shawn; OUDEJANS, Lukas; TOUATI, Abderrahmane. Development of Size-Selective Sampling of Bacillus Anthracis Surrogate Spores from Simulated Building Air Intake Mixtures for Analysis via Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Applied Spectroscopy*. 2006, roč. 60, č. 8, s. 860–870. ISSN 1943-3530. Dostupné z DOI: 10.1366/000370206778062192 (cit. na s. 79).
- [100] DYAR, M. Darby; FASSETT, Caleb I.; GIGUERE, Stephen; LEPORE, Kate; BYRNE, Sarah; BOUCHER, Thomas; CAREY, CJ; MAHADEVAN, Sridhar. Comparison of univariate and multivariate models for prediction of major and minor elements from laser-induced breakdown spectra with and without masking. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2016, roč. 123, s. 93–104. ISSN 0584-8547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2016.07.010 (cit. na s. 79).
- [101] SANGHAPI, Herva K.; AYYALASOMAYAJULA, Krishna K.; YUEH, Fang Y.; SINGH, Jagdish P.; MCINTYRE, Dustin L.; JAIN, Jinesh C.; NAKANO, Jini-chiro. Analysis of slags using laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2016, roč. 115, s. 40–45. ISSN 0584-8547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2015.10.009 (cit. na s. 79).
- [102] KUHN, Kerstin; MEIMA, Jeannet A.; RAMMLMAIR, Dieter; OHLENDORF, Christian. Chemical mapping of mine waste drill cores with laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) and energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) for mineral resource exploration. *Journal of Geochemical Exploration*. 2016, roč. 161, s. 72–84. ISSN 0375-6742. Dostupné z DOI: 10.1016/j.gexplo.2015.11.005 (cit. na s. 79).
- [103] BOUCHER, Thomas F.; OZANNE, Marie V.; CARMOSINO, Marco L.; DYAR, M. Darby; MAHADEVAN, Sridhar; BREVES, Elly A.; LEPORE, Kate H.; CLEGG, Samuel M. A study of machine learning regression methods for major elemental analysis of rocks using laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2015, roč. 107, s. 1–10. ISSN 0584-8547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2015.02.003 (cit. na s. 79).
- [104] CLEGG, Samuel M. et al. Planetary Geochemical Investigations Using Raman and Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Applied Spectroscopy*. 2014, roč. 68, č. 9, s. 925–936. ISSN 1943-3530. Dostupné z DOI: 10.1366/13-07386 (cit. na s. 79).

POUŽITÁ LITERATURA

- [105] QUARLES, C. Derrick; GONZALEZ, Jhanis J.; EAST, Lucille J.; YOO, Jong H.; MOREY, Mark; RUSSO, Richard E. Fluorine analysis using Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2014, roč. 29, č. 7, s. 1238. ISSN 1364-5544. Dostupné z DOI: 10.1039/c4ja00061g (cit. na s. 79).
- [106] FENG, Jie; WANG, Zhe; LI, Lizhi; LI, Zheng; NI, Weidou. A Nonlinearized Multivariate Dominant Factor-Based Partial Least Squares (PLS) Model for Coal Analysis by Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Applied Spectroscopy*. 2013, roč. 67, č. 3, s. 291–300. ISSN 1943-3530. Dostupné z DOI: 10.1366/11-06393 (cit. na s. 79).
- [107] ANDERSON, Ryan B.; BELL, James F. Correlating multispectral imaging and compositional data from the Mars Exploration Rovers and implications for Mars Science Laboratory. *Icarus*. 2013, roč. 223, č. 1, s. 157–180. ISSN 0019-1035. Dostupné z DOI: 10.1016/j.icarus.2012.11.029 (cit. na s. 79).
- [108] HARK, Richard R.; REMUS, Jeremiah J.; EAST, Lucille J.; HARMON, Russell S.; WISE, Michael A.; TANSI, Benjamin M.; SHUGHRUE, Katrina M.; DUNSIN, Kehinde S.; LIU, Chunyi. Geographical analysis of -conflict minerals- utilizing laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2012, roč. 74-75, s. 131–136. ISSN 0584-8547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2012.06.052 (cit. na s. 79).
- [109] ANDERSON, Ryan B.; BELL, James F.; WIENS, Roger C.; MORRIS, Richard V.; CLEGG, Samuel M. Clustering and training set selection methods for improving the accuracy of quantitative laser induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2012, roč. 70, s. 24–32. ISSN 0584-8547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2012.04.004 (cit. na s. 79).
- [110] MCMILLAN, Nancy J.; MONTOYA, Carlos; CHESNER, Warren H. Correlation of limestone beds using laser-induced breakdown spectroscopy and chemometric analysis. *Applied Optics*. 2012, roč. 51, č. 7, s. B213. ISSN 1539-4522. Dostupné z DOI: 10.1364/ao.51.00b213 (cit. na s. 79).
- [111] OLLILA, Ann M.; LASUE, Jeremie; NEWSOM, Horton E.; MULTARI, Rosalie A.; WIENS, Roger C.; CLEGG, Samuel M. Comparison of two partial least squares discriminant analysis algorithms for identifying geological samples with the ChemCam laser-induced breakdown spectroscopy instrument. *Applied Optics*. 2012, roč. 51, č. 7, s. B130. ISSN 1539-4522. Dostupné z DOI: 10.1364/ao.51.00b130 (cit. na s. 79).
- [112] ANDERSON, Ryan B.; MORRIS, Richard V.; CLEGG, Samuel M.; BELL, James F.; WIENS, Roger C.; HUMPHRIES, Seth D.; MERTZMAN, Stanley A.; GRAFF, Trevor G.; MCINROY, Rhonda. The influence of multivariate analysis methods and target grain size on the accuracy of remote quantitative chemical analysis of rocks using laser induced breakdown spectroscopy. *Icarus*. 2011, roč. 215, č. 2, s. 608–627. ISSN 0019-1035. Dostupné z DOI: 10.1016/j.icarus.2011.07.034 (cit. na s. 79).

- [113] HARMON, Russell S.; SHUGHRUE, Katrina M.; REMUS, Jeremiah J.; WISE, Michael A.; EAST, Lucille J.; HARK, Richard R. Can the provenance of the conflict minerals columbite and tantalite be ascertained by laser-induced breakdown spectroscopy? *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2011, roč. 400, č. 10, s. 3377–3382. ISSN 1618-2650. Dostupné z DOI: 10.1007/s00216-011-5015-2 (cit. na s. 79).
- [114] DYAR, M. Darby; TUCKER, Jonathan M.; HUMPHRIES, Seth; CLEGG, Samuel M.; WIENS, Roger C.; LANE, Melissa D. Strategies for Mars remote Laser-Induced Breakdown Spectroscopy analysis of sulfur in geological samples. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2011, roč. 66, č. 1, s. 39–56. ISSN 0584-8547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2010.11.016 (cit. na s. 79).
- [115] TUCKER, J.M.; DYAR, M.D.; SCHAEFER, M.W.; CLEGG, S.M.; WIENS, R.C. Optimization of laser-induced breakdown spectroscopy for rapid geochemical analysis. *Chemical Geology*. 2010, roč. 277, č. 1-2, s. 137–148. ISSN 0009-2541. Dostupné z DOI: 10.1016/j.chemgeo.2010.07.016 (cit. na s. 79).
- [116] ALVEY, Daniel C.; MORTON, Kenneth; HARMON, Russell S.; GOTTFRIED, Jennifer L.; REMUS, Jeremiah J.; COLLINS, Leslie M.; WISE, Michael A. Laser-induced breakdown spectroscopy-based geochemical fingerprinting for the rapid analysis and discrimination of minerals: the example of garnet. *Applied Optics*. 2010, roč. 49, č. 13, s. C168. ISSN 1539-4522. Dostupné z DOI: 10.1364/ao.49.00c168 (cit. na s. 79).
- [117] STEARNS, Jaime A.; MCELMAN, Sarah E.; DODD, James A. Identification of vapor-phase chemical warfare agent simulants and rocket fuels using laser-induced breakdown spectroscopy. *Applied Optics*. 2010, roč. 49, č. 13, s. C8. ISSN 1539-4522. Dostupné z DOI: 10.1364/ao.49.0000c8 (cit. na s. 79).
- [118] KLUS, Jakub; POŘÍZKA, Pavel; PROCHAZKA, David; MIKYSEK, Petr; NOVOTNÝ, Jan; NOVOTNÝ, Karel; SLOBODNÍK, Marek; KAISER, Jozef. Application of self-organizing maps to the study of U-Zr-Ti-Nb distribution in sandstone-hosted uranium ores. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2017, roč. 131, s. 66–73. ISSN 0584-8547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2017.03.008 (cit. na s. 79).
- [119] YAN, Chunhua; WANG, Zhanmei; RUAN, Fangqi; MA, Junxiu; ZHANG, Tianlong; TANG, Hongsheng; LI, Hua. Classification of iron ore based on acidity and alkalinity by laser induced breakdown spectroscopy coupled with N-nearest neighbours (N3). *Anal. Methods*. 2016, roč. 8, č. 32, s. 6216–6221. ISSN 1759-9679. Dostupné z DOI: 10.1039/c6ay01396a (cit. na s. 79).
- [120] AWASTHI, Shikha; KUMAR, Rohit; RAI, G.K.; RAI, A.K. Study of archaeological coins of different dynasties using libs coupled with multivariate analysis. *Optics and Lasers in Engineering*. 2016, roč. 79, s. 29–38. ISSN 0143-8166. Dostupné z DOI: 10.1016/j.optlaseng.2015.11.005 (cit. na s. 79).

POUŽITÁ LITERATURA

- [121] VÍTKOVÁ, Gabriela; PROKEŠ, Lubomír; NOVOTNÝ, Karel; POŘÍZKA, Pavel; NOVOTNÝ, Jan; VŠIANSKÝ, Dalibor; ČELKO, Ladislav; KAISER, Jozef. Comparative study on fast classification of brick samples by combination of principal component analysis and linear discriminant analysis using stand-off and table-top laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2014, roč. 101, s. 191–199. ISSN 0584-8547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2014.08.036 (cit. na s. 79).
- [122] PAGNOTTA, Stefano; LEZZERINI, Marco; RIPOLL-SEGUER, Laura; HIDALGO, Montserrat; GRIFONI, Emanuela; LEGNAIOLI, Stefano; LORENZETTI, Giulia; POGGIALINI, Francesco; PALLESCHI, Vincenzo. Micro-Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (Micro-LIBS) Study on Ancient Roman Mortars. *Applied Spectroscopy*. 2017, roč. 71, č. 4, s. 721–727. ISSN 1943-3530. Dostupné z DOI: 10.1177/0003702817695289 (cit. na s. 79).
- [123] DOLGIN, Bella; CHEN, Yuheng; BULATOV, Valery; SCHECHTER, Israel. Use of LIBS for rapid characterization of parchment. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2006, roč. 386, č. 5, s. 1535–1541. ISSN 1618-2650. Dostupné z DOI: 10.1007/s00216-006-0676-y (cit. na s. 79).
- [124] KANAWADE, Rajesh; MEHARI, Fanuel; KNIPFER, Christian; ROHDE, Maximilian; TANGERMANN-GERK, Katja; SCHMIDT, Michael; STELZLE, Florian. Pilot study of laser induced breakdown spectroscopy for tissue differentiation by monitoring the plume created during laser surgery - An approach on a feedback Laser control mechanism. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2013, roč. 87, s. 175–181. ISSN 0584-8547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2013.05.012 (cit. na s. 79).
- [125] RIBERDY, Vlora A.; FREDERICKSON, Christopher J.; REHSE, Steven J. Determination of the Zinc Concentration in Human Fingernails Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Applied Spectroscopy*. 2017, roč. 71, č. 4, s. 567–582. ISSN 1943-3530. Dostupné z DOI: 10.1177/0003702816687568 (cit. na s. 79).
- [126] GAZMEH, Meisam; BAHREINI, Maryam; TAVASSOLI, Seyed Hassan. Discrimination of healthy and carious teeth using laser-induced breakdown spectroscopy and partial least square discriminant analysis. *Applied Optics*. 2014, roč. 54, č. 1, s. 123. ISSN 1539-4522. Dostupné z DOI: 10.1364/ao.54.000123 (cit. na s. 79).
- [127] PUTNAM, Russell A.; MOHAIDAT, Qassem I.; DAABOUS, Andrew; REHSE, Steven J. A comparison of multivariate analysis techniques and variable selection strategies in a laser-induced breakdown spectroscopy bacterial classification. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2013, roč. 87, s. 161–167. ISSN 0584-8547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2013.05.014 (cit. na s. 79).
- [128] MANZOOR, S.; UGENA, L.; TORNERO-LOPEZ, J.; MARTIN, H.; MOLINA, M.; CAMACHO, J.J.; CACERES, J.O. Laser induced breakdown spectroscopy for the discrimination of *Candida* strains. *Talanta*. 2016, roč. 155, s. 101–106. ISSN 0039-9140. Dostupné z DOI: 10.1016/j.talanta.2016.04.030 (cit. na s. 79).

- [129] MONCAYO, S.; MANZOOR, S.; UGIDOS, T.; NAVARRO-VILLOSLADA, F.; CACERES, J.O. Discrimination of human bodies from bones and teeth remains by Laser Induced Breakdown Spectroscopy and Neural Networks. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2014, roč. 101, s. 21–25. ISSN 0584-8547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2014.07.008 (cit. na s. 79).
- [130] MANZOOR, S.; MONCAYO, S.; NAVARRO-VILLOSLADA, F.; AYALA, J.A.; IZQUIERDO-HORNILLOS, R.; VILLENA, F.J. Manuel de; CACERES, J.O. Rapid identification and discrimination of bacterial strains by laser induced breakdown spectroscopy and neural networks. *Talanta*. 2014, roč. 121, s. 65–70. ISSN 0039-9140. Dostupné z DOI: 10.1016/j.talanta.2013.12.057 (cit. na s. 79).
- [131] MARCOS-MARTINEZ, D.; AYALA, J.A.; IZQUIERDO-HORNILLOS, R.C.; VILLENA, F.J. Manuel de; CACERES, J.O. Identification and discrimination of bacterial strains by laser induced breakdown spectroscopy and neural networks. *Talanta*. 2011, roč. 84, č. 3, s. 730–737. ISSN 0039-9140. Dostupné z DOI: 10.1016/j.talanta.2011.01.069 (cit. na s. 79).
- [132] HE, Li-ao; WANG, Qianqian; ZHAO, Yu; LIU, Li; PENG, Zhong. Study on Cluster Analysis Used with Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Plasma Science and Technology*. 2016, roč. 18, č. 6, s. 647–653. ISSN 1009-0630. Dostupné z DOI: 10.1088/1009-0630/18/6/11 (cit. na s. 79).
- [133] ANUBHAM, S.K.; JUNJURI, R.; MYAKALWAR, A.K.; GUNDAWAR, M.K. An Approach to Reduce the Sample Consumption for LIBS based Identification of Explosive Materials. *Defence Science Journal*. 2017, roč. 67, č. 3, s. 254. ISSN 0011-748X. Dostupné z DOI: 10.14429/dsj.67.10690 (cit. na s. 79).
- [134] CIVIŠ, Svatopluk; CIVIŠ, Martin; SOVOVÁ, Kristýna; DRYAHINA, Kseniya; KUBIŠTA, Jiří; SKŘEHOT, Petr; ŠPANĚL, Patrik; KYNCL, Martin. Selected ion flow tube mass spectrometry analyses of laser decomposition products of a range of explosives and ballistic propellants. *Anal. Methods*. 2016, roč. 8, č. 5, s. 1145–1150. ISSN 1759-9679. Dostupné z DOI: 10.1039/c5ay03039k (cit. na s. 79).
- [135] LIU, Xiaona; ZHANG, Qiao; WU, Zhisheng; SHI, Xinyuan; ZHAO, Na; QIAO, Yanjiang. Rapid Elemental Analysis and Provenance Study of *Blumea balsamifera* DC Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Sensors*. 2014, roč. 15, č. 1, s. 642–655. ISSN 1424-8220. Dostupné z DOI: 10.3390/s150100642 (cit. na s. 79).
- [136] TIWARI, Manju; AGRAWAL, Rahul; PATHAK*, Ashok Kumar; RAI, Awadhesh Kumar; RAI, Gyanendra Kumar. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: An Approach to Detect Adulteration in Turmeric. *Spectroscopy Letters*. 2013, roč. 46, č. 3, s. 155–159. ISSN 1532-2289. Dostupné z DOI: 10.1080/00387010.2012.702707 (cit. na s. 79).
- [137] WANG, Qian-Qian; LIU, Kai; ZHAO, Hua. Multivariate Analysis of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Discrimination between Explosives and Plastics. *Chinese Physics Letters*. 2012, roč. 29, č. 4, s. 044206. ISSN 1741-3540. Dostupné z DOI: 10.1088/0256-307x/29/4/044206 (cit. na s. 79).

POUŽITÁ LITERATURA

- [138] GOTTFRIED, Jennifer L.; DE LUCIA, Frank C.; MUNSON, Chase A.; MIZIOLEK, Andrzej W. Standoff Detection of Chemical and Biological Threats Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Applied Spectroscopy*. 2008, roč. 62, č. 4, s. 353–363. ISSN 1943-3530. Dostupné z DOI: 10.1366/000370208784046759 (cit. na s. 79).
- [139] BOHLING, Christian; HOHMANN, Konrad; SCHEEL, Dirk; BAUER, Christoph; SCHIPPERS, Wolfgang; BURGMEIER, Jürg; WILLER, Ulrike; HOLL, Gerhard; SCHADE, Wolfgang. All-fiber-coupled laser-induced breakdown spectroscopy sensor for hazardous materials analysis. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2007, roč. 62, č. 12, s. 1519–1527. ISSN 0584-8547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2007.10.038 (cit. na s. 79).
- [140] YAO, Mingyin; YANG, Hui; HUANG, Lin; CHEN, Tianbing; RAO, Gangfu; LIU, Muhua. Detection of heavy metal Cd in polluted fresh leafy vegetables by laser-induced breakdown spectroscopy. *Applied Optics*. 2017, roč. 56, č. 14, s. 4070. ISSN 1539-4522. Dostupné z DOI: 10.1364/ao.56.004070 (cit. na s. 79).
- [141] WANG, Jinmei; ZHENG, Peichao; LIU, Hongdi; FANG, Liang. Classification of Chinese tea leaves using laser-induced breakdown spectroscopy combined with the discriminant analysis method. *Anal. Methods*. 2016, roč. 8, č. 15, s. 3204–3209. ISSN 1759-9679. Dostupné z DOI: 10.1039/c5ay03260a (cit. na s. 79).
- [142] GOTTFRIED, Jennifer L. Influence of metal substrates on the detection of explosive residues with laser-induced breakdown spectroscopy. *Applied Optics*. 2012, roč. 52, č. 4, s. B10. ISSN 1539-4522. Dostupné z DOI: 10.1364/ao.52.000b10 (cit. na s. 79).
- [143] GODOI, Quienly; LEME, Flavio O.; TREVIZAN, Lilian C.; PEREIRA FILHO, Edénir R.; RUFINI, Iolanda A.; SANTOS, Dario; KRUG, Francisco J. Laser-induced breakdown spectroscopy and chemometrics for classification of toys relying on toxic elements. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2011, roč. 66, č. 2, s. 138–143. ISSN 0584-8547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2011.01.001 (cit. na s. 79).
- [144] DE LUCIA, Frank C.; GOTTFRIED, Jennifer L. Influence of variable selection on partial least squares discriminant analysis models for explosive residue classification. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2011, roč. 66, č. 2, s. 122–128. ISSN 0584-8547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2010.12.007 (cit. na s. 79).
- [145] GOTTFRIED, Jennifer L.; DE LUCIA, Frank C.; MUNSON, Chase A.; MIZIOLEK, Andrzej W. Laser-induced breakdown spectroscopy for detection of explosives residues: a review of recent advances, challenges, and future prospects. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2009, roč. 395, č. 2, s. 283–300. ISSN 1618-2650. Dostupné z DOI: 10.1007/s00216-009-2802-0 (cit. na s. 79).
- [146] DE LUCIA Jr., Frank C.; GOTTFRIED, Jennifer L.; MUNSON, Chase A.; MIZIOLEK, Andrzej W. Multivariate analysis of standoff laser-induced breakdown spectroscopy spectra for classification of explosive-containing residues. *Applied Optics*. 2008, roč. 47, č. 31, s. G112. ISSN 1539-4522. Dostupné z DOI: 10.1364/ao.47.00g112 (cit. na s. 79).

- [147] YANG, Jianhong; YI, Cancan; XU, Jinwu; MA, Xianghong. Laser-induced Breakdown spectroscopy quantitative analysis method via adaptive analytical line selection and relevance vector machine regression model. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2015, roč. 107, s. 45–55. ISSN 0584-8547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2015.02.014 (cit. na s. 79).
- [148] TANG, Hongsheng; ZHANG, Tianlong; YANG, Xiaofeng; LI, Hua. Classification of different types of slag samples by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) coupled with random forest based on variable importance (VIRF). *Anal. Methods*. 2015, roč. 7, č. 21, s. 9171–9176. ISSN 1759-9679. Dostupné z DOI: 10.1039/c5ay02208h (cit. na s. 79).
- [149] LIANG, Long; ZHANG, Tianlong; WANG, Kang; TANG, Hongsheng; YANG, Xiaofeng; ZHU, Xiaoqin; DUAN, Yixiang; LI, Hua. Classification of steel materials by laser-induced breakdown spectroscopy coupled with support vector machines. *Applied Optics*. 2014, roč. 53, č. 4, s. 544. ISSN 1539-4522. Dostupné z DOI: 10.1364/ao.53.000544 (cit. na s. 79).
- [150] ZHANG, Tianlong; LIANG, Long; WANG, Kang; TANG, Hongsheng; YANG, Xiaofeng; DUAN, Yixiang; LI, Hua. A novel approach for the quantitative analysis of multiple elements in steel based on laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) and random forest regression (RFR). *J. Anal. At. Spectrom.* 2014, roč. 29, č. 12, s. 2323–2329. ISSN 1364-5544. Dostupné z DOI: 10.1039/c4ja00217b (cit. na s. 79).
- [151] ANABITARTE, Francisco; MIRAPEIX, Jesus; PORTILLA, Olga Maria Conde; LOPEZ-HIGUERA, Jose Miguel; COBO, Adolfo. Sensor for the Detection of Protective Coating Traces on Boron Steel With Aluminium; Silicon Covering by Means of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy and Support Vector Machines. *IEEE Sensors Journal*. 2012, roč. 12, č. 1, s. 64–70. ISSN 1530-437X. Dostupné z DOI: 10.1109/jsen.2011.2121902 (cit. na s. 79).
- [152] POŘÍZKA, Pavel; KLUS, Jakub; PROCHAZKA, David; KÉPEŠ, Erik; HRDLIČKA, Aleš; NOVOTNÝ, Jan; NOVOTNÝ, Karel; KAISER, Jozef. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy coupled with chemometrics for the analysis of steel: The issue of spectral outliers filtering. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2016, roč. 123, s. 114–120. ISSN 0584-8547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2016.08.008 (cit. na s. 79).
- [153] KONG, Haiyang; SUN, Lanxiang; HU, Jingtao; XIN, Yong; CONG, Zhibo. Selection of Spectral Data for Classification of Steels Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Plasma Science and Technology*. 2015, roč. 17, č. 11, s. 964–970. ISSN 1009-0630. Dostupné z DOI: 10.1088/1009-0630/17/11/14 (cit. na s. 79).
- [154] SINGH MAURYA, Gulab; JYOTSANA, Aradhana; KUMAR, Rohit; KUMAR, Ajai; RAI, A K. Analysis of deposited impurity material on the surface of the optical window of the Tokamak using LIBS. *Physica Scripta*. 2014, roč. 89, č. 7, s. 075601. ISSN 1402-4896. Dostupné z DOI: 10.1088/0031-8949/89/7/075601 (cit. na s. 79).

POUŽITÁ LITERATURA

- [155] YAO, Shunchun; DONG, Meirong; LU, Jidong; LI, Jun; DONG, Xuan. Correlation between grade of pearlite spheroidization and laser induced spectra. *Laser Physics*. 2013, roč. 23, č. 12, s. 125702. ISSN 1555-6611. Dostupné z DOI: 10.1088/1054-660x/23/12/125702 (cit. na s. 79).
- [156] YAO, Shunchun; LU, Jidong; CHEN, Kai; PAN, Shenghua; LI, Junyan; DONG, Meirong. Study of laser-induced breakdown spectroscopy to discriminate pearlitic/ferritic from martensitic phases. *Applied Surface Science*. 2011, roč. 257, č. 7, s. 3103–3110. ISSN 0169-4332. Dostupné z DOI: 10.1016/j.apsusc.2010.10.124 (cit. na s. 79).
- [157] GONZAGA, Fabiano Barbieri; BRAGA, Lescy Romulo; SAMPAIO, Alexandre Pimentel; MARTINS, Thiago de Souza; OLIVEIRA, Charles Giovani de; PACHECO, Raquel Moraes dos Santos. A simple method for forward variable selection and calibration: evaluation for compact and low-cost laser-induced breakdown spectroscopy system. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2017, roč. 409, č. 11, s. 3017–3024. ISSN 1618-2650. Dostupné z DOI: 10.1007/s00216-017-0247-4 (cit. na s. 79).
- [158] SINGH, M.; KARKI, V.; SARKAR, A. Optimization of Conditions for Determination of Cr and Ni in Steel by the Method of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy with the Use of Partial Least Squares Regression. *Journal of Applied Spectroscopy*. 2016, roč. 83, č. 3, s. 497–503. ISSN 1573-8647. Dostupné z DOI: 10.1007/s10812-016-0318-x (cit. na s. 79).
- [159] SARKAR, Arnab; KARKI, Vijay; AGGARWAL, Suresh K.; MAURYA, Gulab S.; KUMAR, Rohit; RAI, Awadhesh K.; MAO, Xianglei; RUSSO, Richard E. Evaluation of the prediction precision capability of partial least squares regression approach for analysis of high alloy steel by laser induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2015, roč. 108, s. 8–14. ISSN 0584-8547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2015.04.002 (cit. na s. 79).
- [160] WU, Shan; ZHANG, Tianlong; TANG, Hongsheng; WANG, Kang; YANG, Xiaofeng; LI, Hua. Quantitative analysis of nonmetal elements in steel using laser-induced breakdown spectroscopy combined with random forest. *Anal. Methods*. 2015, roč. 7, č. 6, s. 2425–2432. ISSN 1759-9679. Dostupné z DOI: 10.1039/c4ay02601b (cit. na s. 79).
- [161] BARBIERI GONZAGA, Fabiano; PASQUINI, Celio. A compact and low cost laser induced breakdown spectroscopic system: Application for simultaneous determination of chromium and nickel in steel using multivariate calibration. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2012, roč. 69, s. 20–24. ISSN 0584-8547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2012.02.007 (cit. na s. 79).
- [162] GOTTFRIED, Jennifer L. Discrimination of biological and chemical threat simulants in residue mixtures on multiple substrates. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2011, roč. 400, č. 10, s. 3289–3301. ISSN 1618-2650. Dostupné z DOI: 10.1007/s00216-011-4746-4 (cit. na s. 79).

- [163] STIPE, Christopher B.; HENSLEY, Brian D.; BOERSEMA, Jeffrey L.; BUCKLEY, Steven G. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy of Steel: A Comparison of Univariate and Multivariate Calibration Methods. *Applied Spectroscopy*. 2010, roč. 64, č. 2, s. 154–160. ISSN 1943-3530. Dostupné z DOI: 10.1366/000370210790619500 (cit. na s. 79).
- [164] LORENZETTI, G.; LEGNAIOLI, S.; GRIFONI, E.; PAGNOTTA, S.; PALLESCHI, V. Laser-based continuous monitoring and resolution of steel grades in sequence casting machines. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2015, roč. 112, s. 1–5. ISSN 0584-8547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2015.07.006 (cit. na s. 79).
- [165] SINGH, Jyotsana; KUMAR, Rohit; AWASTHI, Shikha; SINGH, Vinti; RAI, A.K. Laser Induced breakdown spectroscopy: A rapid tool for the identification and quantification of minerals in cucurbit seeds. *Food Chemistry*. 2017, roč. 221, s. 1778–1783. ISSN 0308-8146. Dostupné z DOI: 10.1016/j.foodchem.2016.10.104 (cit. na s. 79).
- [166] BHATT, Chet R.; ALFARRAJ, Bader; GHANY, Charles T.; YUEH, Fang Y.; SINGH, Jagdish P. Comparative Study of Elemental Nutrients in Organic and Conventional Vegetables Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). *Applied Spectroscopy*. 2017, roč. 71, č. 4, s. 686–698. ISSN 1943-3530. Dostupné z DOI: 10.1177/000370281\7692810 (cit. na s. 79).
- [167] BILGE, Gonca; SEZER, Banu; ESELLER, Kemal Efe; BERBEROGLU, Halil; TOPCU, Ali; BOYACI, Ismail Hakki. Determination of whey adulteration in milk powder by using laser induced breakdown spectroscopy. *Food Chemistry*. 2016, roč. 212, s. 183–188. ISSN 0308-8146. Dostupné z DOI: 10.1016/j.foodchem.2016.05.169 (cit. na s. 79).
- [168] DIXIT, Y.; CASADO-GAVALDA, Maria P.; CAMA-MONCUNILL, R.; MARKIEWICZ-KESZYCKA, Maria; CAMA-MONCUNILL, X.; CULLEN, P.J.; SULLIVAN, Carl. Quantification of rubidium as a trace element in beef using laser induced breakdown spectroscopy. *Meat Science*. 2017, roč. 130, s. 47–49. ISSN 0309-1740. Dostupné z DOI: 10.1016/j.meatsci.2017.03.013 (cit. na s. 79).
- [169] CAMA-MONCUNILL, Xavier; MARKIEWICZ-KESZYCKA, Maria; DIXIT, Yash; CAMA-MONCUNILL, Raquel; CASADO-GAVALDA, Maria P.; CULLEN, Patrick J.; SULLIVAN, Carl. Feasibility of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) as an at-line validation tool for calcium determination in infant formula. *Food Control*. 2017, roč. 78, s. 304–310. ISSN 0956-7135. Dostupné z DOI: 10.1016/j.foodcont.2017.03.005 (cit. na s. 79).
- [170] ANDERSEN, Maj-Britt Schmidt; FRYDENVANG, Jens; HENCKEL, Poul; RINNAN, Asmund. The potential of laser-induced breakdown spectroscopy for industrial at-line monitoring of calcium content in comminuted poultry meat. *Food Control*. 2016, roč. 64, s. 226–233. ISSN 0956-7135. Dostupné z DOI: 10.1016/j.foodcont.2016.01.001 (cit. na s. 79).

POUŽITÁ LITERATURA

- [171] KIM, Gibaek; KWAK, Jihyun; CHOI, Jeunghwan; PARK, Kihong. Detection of Nutrient Elements and Contamination by Pesticides in Spinach and Rice Samples Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2012, roč. 60, č. 3, s. 718–724. ISSN 1520-5118. Dostupné z DOI: 10.1021/jf203518f (cit. na s. 79).
- [172] MONCAYO, S.; ROSALES, J.D.; IZQUIERDO-HORNILLOS, R.; ANZANO, J.; CACERES, J.O. Classification of red wine based on its protected designation of origin (PDO) using Laser-induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). *Talanta*. 2016, roč. 158, s. 185–191. ISSN 0039-9140. Dostupné z DOI: 10.1016/j.talanta.2016.05.059 (cit. na s. 79).
- [173] ZDUNEK, R.; NOWAK, M.; PLINSKI, E. Statistical classification of soft solder alloys by laser-induced breakdown spectroscopy: review of methods. *Journal of the European Optical Society: Rapid Publications*. 2016, roč. 11. ISSN 1990-2573. Dostupné z DOI: 10.2971/jeos.2016.16006i (cit. na s. 79).
- [174] GOODE, Scott R.; MORGAN, Stephen L.; HOSKINS, Richard; OXSHER, Allison. Identifying alloys by laser-induced breakdown spectroscopy with a time-resolved high resolution echelle spectrometer. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2000, roč. 15, č. 9, s. 1133–1138. ISSN 1364-5544. Dostupné z DOI: 10.1039/b002190n (cit. na s. 79).
- [175] TAKAHASHI, Tomoko; THORNTON, Blair; SATO, Takumi; OHKI, Toshihiko; OHKI, Koichi; SAKKA, Tetsuo. Temperature based segmentation for spectral data of laser-induced plasmas for quantitative compositional analysis of brass alloys submerged in water. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2016, roč. 124, s. 87–93. ISSN 0584-8547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2016.08.025 (cit. na s. 79).
- [176] LI, Xiongwei; WANG, Zhe; LUI, Siu-Lung; FU, Yangting; LI, Zheng; LIU, Jianming; NI, Weidou. A partial least squares based spectrum normalization method for uncertainty reduction for laser-induced breakdown spectroscopy measurements. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2013, roč. 88, s. 180–185. ISSN 0584-8547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2013.07.005 (cit. na s. 79).
- [177] SORRENTINO, F.; CARELLI, G.; FRANCESCONI, F.; FRANCESCONI, M.; MARSILI, P.; CRISTOFORETTI, G.; LEGNAIOLI, S.; PALLESCHI, V.; TONGNONI, E. Fast analysis of complex metallic alloys by double-pulse time-integrated Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2009, roč. 64, č. 10, s. 1068–1072. ISSN 0584-8547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2009.07.037 (cit. na s. 79).
- [178] FREEDMAN, Andrew; IANNARILLI, Frank J.; WORMHOUDT, Joda C. Aluminum alloy analysis using microchip-laser induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2005, roč. 60, č. 7-8, s. 1076–1082. ISSN 0584-8547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2005.03.020 (cit. na s. 79).

- [179] ORTIZ, M.C.; SARABIA, L.; JURADO-LOPEZ, A.; LUQUE DE CASTRO, M.D. Minimum value assured by a method to determine gold in alloys by using laser-induced breakdown spectroscopy and partial least-squares calibration model. *Analytica Chimica Acta*. 2004, roč. 515, č. 1, s. 151–157. ISSN 0003-2670. Dostupné z DOI: 10.1016/j.aca.2004.01.003 (cit. na s. 79).
- [180] JURADO-LOPEZ, A.; LUQUE DE CASTRO, M. An atypical interlaboratory assay: Looking for an updated hallmark (-jewelry) method. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2001, roč. 372, č. 1, s. 109–114. ISSN 1618-2650. Dostupné z DOI: 10.1007/s00216-001-1129-2 (cit. na s. 79).
- [181] AMADOR-HERNANDEZ, J.; GARCIA-AYUSO, L. E.; FERNANDEZ-ROMERO, J. M.; LUQUE DE CASTRO, M. D. Partial least squares regression for problem solving in precious metal analysis by laser induced breakdown spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 2000, roč. 15, č. 6, s. 587–593. ISSN 1364-5544. Dostupné z DOI: 10.1039/b000813n (cit. na s. 79).
- [182] OH, Seong Y.; YUEH, Fang-Yu; SINGH, Jagdish P. Quantitative analysis of tin alloy combined with artificial neural network prediction. *Applied Optics*. 2010, roč. 49, č. 13, s. C36. ISSN 1539-4522. Dostupné z DOI: 10.1364/ao.49.000c36 (cit. na s. 79).
- [183] KOUJELEV, A.; SABSABI, M.; MOTTO-ROS, V.; LAVILLE, S.; LUI, S.L. Laser-induced breakdown spectroscopy with artificial neural network processing for material identification. *Planetary and Space Science*. 2010, roč. 58, č. 4, s. 682–690. ISSN 0032-0633. Dostupné z DOI: 10.1016/j.pss.2009.06.022 (cit. na s. 79).
- [184] INAKOLLU, Prasanthi; PHILIP, Thomas; RAI, Awadhesh K.; YUEH, Fang-Yu; SINGH, Jagdish P. A comparative study of laser induced breakdown spectroscopy analysis for element concentrations in aluminum alloy using artificial neural networks and calibration methods. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2009, roč. 64, č. 1, s. 99–104. ISSN 0584-8547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2008.11.001 (cit. na s. 79).
- [185] VORS, Evelyne; TCHEPIDJIAN, Krikor; SIRVEN, Jean-Baptiste. Evaluation and optimization of the robustness of a multivariate analysis methodology for identification of alloys by laser induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2016, roč. 117, s. 16–22. ISSN 0584-8547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2015.12.004 (cit. na s. 79).

Část III

Aplikace automatické
charakterizace na vybrané
problémy

Kapitola 9

Experimentální parametry vstupující do měření pomocí LIBS

V této a následujících kapitolách jsou popsány jednotlivé výstupy v podobě vědeckých publikací, na kterých se autor spolupodílel. Pořadí jednotlivých publikací je dáno podobností problematiky a ne chronologickým postupem.

První práce [1], v originále nazvaná „Effect of experimental parameters and resulting analytical signal statistics in laser-induced breakdown spectroscopy“, byla vydána na podzim roku 2016 a zabývá se statistickým zpracováním dat v LIBS. Základem práce je úvaha nad tím, jak působí jednotlivé kroky při zpracování dat v LIBS na statistiku souboru měření.

9.1 Motivace

Mezi tyto jednotlivé kroky patří především normalizace a výběr spektrální čáry. V případě homogenních vzorků tvoří statistický soubor měření, která vzniknou rastrováním po povrchu vzorku. Takto lze dosáhnout značného zvýšení stability měření. Přijatý manuskript se pak zabývá oprávněností nahrazení jednotlivých naměřených intenzit průměrem ze všech měření. Oprávněnost nahrazení je zjišťována pomocí Kolmogorova-Smirnovova (KS) testu, výsledky jsou srovnány s obecným rozdělením extrémních hodnot (GEVD z anglického „Generalized Extreme Value Distribution“) [2]. Druhou testovanou hypotézou je, jak průměrování či akumulace signálu ovlivňují distribuci hodnot a jestli naměřené hodnoty odpovídají centrální limitní větě.

Naměřený statistický soubor tvořilo 270 měření vzorku vyleštěného borosilikátového skla s certifikovaným složením uvedeným v Tabulce 9.1.

Tabulka 9.1: Chemické složení certifikovaného referenčního materiálu SRM 1411.

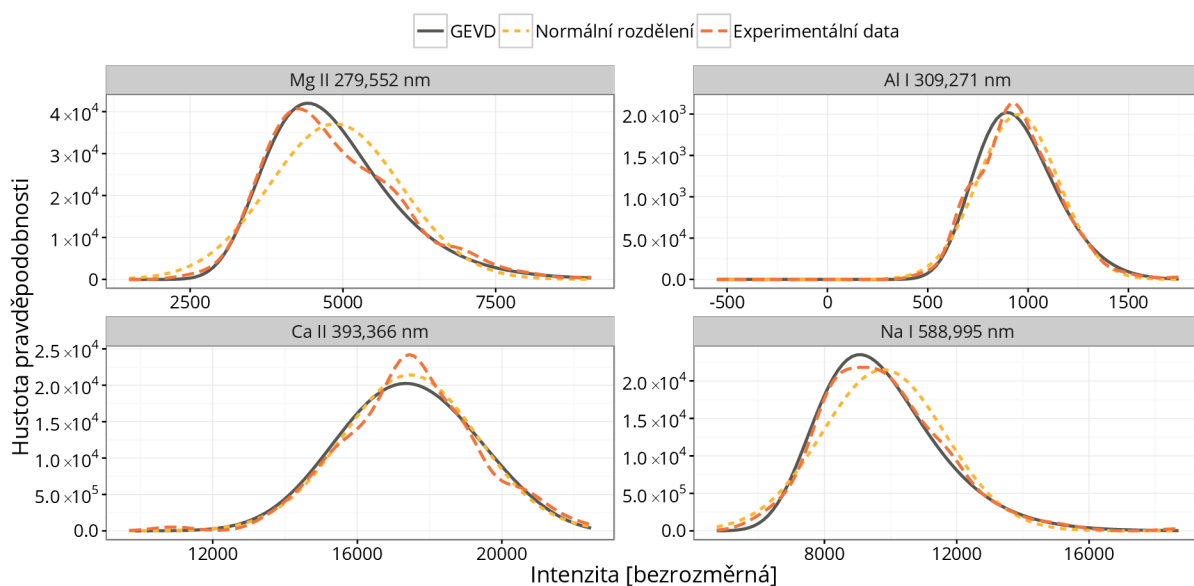
Hlavní sloučeniny	Procentuální zastoupení
SiO ₂	58,04 %
B ₂ O ₃	10,94 %
Na ₂ O	10,14 %
BaO	5,00 %
ZnO	3,85 %
K ₂ O	2,97 %
CaO	2,18 %
Stopové sloučeniny	Procentuální zastoupení
MgO	0,33 %
SrO	0,09 %

9.2 Pozorování a výsledky

První analýza se zabývala volbou spektrální čáry. Tabulka 9.2 shrnuje dosažené výsledky, kde D_{GEVD} a D_{Norm} jsou postupně KS statistiky vyjadřující správnost GEVD a normální distribuční funkce. Pro 270 měření by hodnoty D měly být menší než kritická hodnota $K_{0,95} = 0,082$, obecně lze pak říci, že menší hodnota vyjadřuje větší shodu mezi uvažovanou distribucí a rozdělením statistického souboru. Hodnoty μ_{GEVD} , μ_{Norm} , σ_{GEVD} a σ_{Gauss} jsou postupně bodový odhad střední hodnoty GEVD rozdělení, bodový odhad střední hodnoty normálního rozdělení, odhad šířky GEVD rozdělení a odhad šířky normálního rozdělení. Parametr ξ je dodatečným parametrem GEVD, který rozhoduje o tvaru rozdělení (anglicky „shape factor“). Z Tabulky 9.2 lze vyčíst, že díky dodatečnému parametru GEVD většinou lépe vystihuje skutečné rozdělení naměřených hodnot. Analýzou středních hodnot pak dostáváme, že v některých případech se odhady významně liší, což v praxi znamená, že nahrazením intenzity za průměrnou může dojít ke zkreslení výsledků. V takových případech by bylo lepší hodnotu nahradit střední hodnotou odhadnutou pomocí GEVD rozdělení, která je ve většině případů nižší. Rozdíly v distribucích pro vybrané případy jsou vyobrazeny na Obrázku 9.1. Další analýzy zkoumaly vliv pěti druhů interní standardizace na rozdělení intenzit ve statistickém souboru. Z výsledků je patrné, že interní standardizace zlepšuje D hodnoty především pro GEVD rozdělení. Protože běžným způsobem zlepšení limitů detekce v LIBS je akumulace více výstřelů, zabývá se popisovaná práce platností centrální limitní věty.

Centrální limitní věta stanovuje, že distribuční funkce součtů vzorků ze souborů s libovolným rozdělením bude mít normální rozdělení. Ve zkratce to znamená, že větší počet akumulací by měl způsobit zlepšení hodnoty D_{Norm} . Tento jev se nám podařilo prokázat analýzou různého počtu akumulací. Hodnota D_{Norm} se postupně snižovala až na hodnotu srovnatelnou s D_{GEVD} .

9.3 Diskuze



Obrázek 9.1: Hustota pravděpodobnosti experimentálně naměřených intenzit vybraných čar a odpovídající hustota normálního a GEVD rozdělení. Čáry byly vybrány na základě výsledků z Tabulky 9.2 tak, aby reprezentovaly různé kombinace výsledků KS testu. Převezato z [1].

9.3 Diskuze

Z měření a analýz vyplývá, že postup zpracování dat mění charakter statistického souboru, se kterým se v rámci LIBS analýzy pracuje. Dalším zajímavým výsledkem je, že množství akumulací je jeden z důležitých parametrů měření a data získaná různým počtem akumulací pocházejí z různých statistických souborů, a proto by neměla být přímo porovnávána (přestože mohou být matematicky normována počtem akumulací).

Tabulka 9.2: Porovnání statistických rozdělení vybraných čar ve vzorku borosilikátového skla. Převzato z [1]. D hodnota určuje správnost vystižení dané distribuce, kritická hodnota tohoto parametru pro 270 měření je $K_{0,95} = 0,082$, odhady, které nevyhovují jsou v tabulce zvýrazněny podtržením. Nižší D hodnota je vždy lepší, pro jednotlivé případy je to zvýrazněno tučným písmem.

Prvek	Mg II	Mg II	Si I	Al I	Ca II	Ca II	Sr II	Ba II	Na I	K I
λ_0 [nm]	279,55	280,27	288,16	309,27	393,37	396,85	421,55	493,41	589,00	766,49
E_i [eV]	0,000	0,000	0,781	0,014	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
E_k [eV]	4,434	4,422	5,082	4,022	3,151	3,123	2,940	2,512	2,104	1,617
D_{GEVD}	0,069	0,044	0,043	0,035	0,048	0,066	0,052	0,039	0,027	0,030
D_{Norm}	<u>0,095</u>	0,067	0,044	0,034	0,036	<u>0,086</u>	0,080	0,028	0,058	<u>0,095</u>
μ_{GEVD}	<u>3396</u>	3601	3924	677	16012	<u>30473</u>	1859	26961	5761	<u>1006</u>
μ_{Norm}	3622	3907	4146	756	16666	30904	2047	28142	6210	1168
σ_{GEVD}	496	604	631	173	1879	1900	394	3904	925	277
σ_{Norm}	545	721	623	190	1841	1762	450	3739	1053	359
ξ	-0,11	-0,06	-0,28	-0,14	-0,28	-0,50	-0,09	-0,36	-0,09	0,01

Kapitola 10

Vliv normalizace na přesnost klasifikace

Druhá práce [3] úzce související s přípravou dat před samotnou multivariační analýzou nese název „Impact of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy data normalization on multivariate classification accuracy“.

10.1 Motivace

Normování dat, nebo lépe interní standardizace měření, je další z technik vedoucích ke zpřesnění a zvýšení stability měření metodou LIBS. Přehled způsobů normování signálu je dostupný například v [4], kde se zabývají nejen možnostmi interní standardizace, ale také normováním k externím signálům jako je zvuk doprovázející výstřel laseru, ablatovaná hmotnost nebo elektrický proud způsobený pohybem nabitých částic v plazmatu. Práce je motivována především absencí informace o předúpravě dat v řadě publikací zabývajících se multivariační analýzou pomocí metody LIBS. Význam takové studií se zakládá na rostoucím počtu publikací spojujících multivariační analýzu a LIBS, nebo LIBS a chemometrii²². Kromě vědecké a publikační aktivity ve zmíněné vědecké oblasti upozorňuje na problematiku popisu zpracování dat i El Haddad a kol. [5]. Akceptovaná práce pak na třech sadách materiálových standardů ukazuje vliv různých způsobů předzpracování na přesnost klasifikace jednotlivých druhů vzorků.

10.2 Pozorování a výsledky

První sadu materiálů tvořily standardy ocelí od několika různých výrobců (jmenovitě SPL Bohumín, Královopolská steel s.r.o a Německý spolkový úřad pro materiálový výzkum a zkušebnictví (BAM)). Jednalo se celkem o 38 různých druhů oceli. Druhá sada se sestávala ze 13 hliníkových referenčních materiálů od výrobců Gleich, BAM a MBH Analytical

²²Chemici často označují multivariační statistickou analýzu obecným pojmem „chemometrie“.

Ltd.. V poslední sadě pak byly připraveny pelety sedimentárních hornin s certifikovaným složením od výrobce OREAS. Celkem 40 pelet bylo připraveno z jemného prášku pomocí hydraulického lisu.

Tabulka 10.1: Vybrané spektrální čáry určené pro normalizaci jednotlivých sad vzorků.

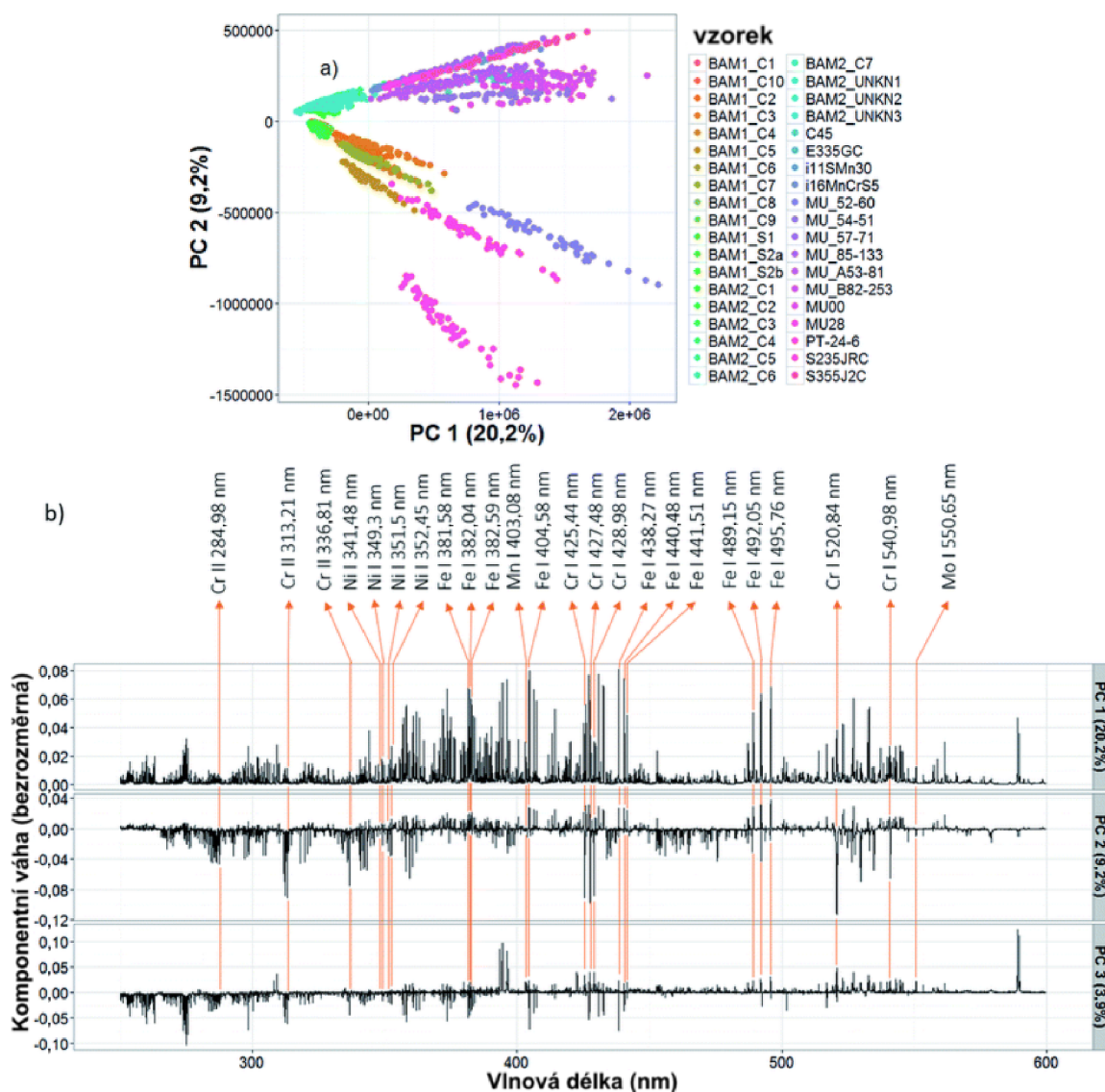
	sada ocelí	sada hliníků	sada hornin
první vybraná spektrální čára	Fe I 372 nm	Al I 309 nm	Ca I 422 nm
druhá vybraná spektrální čára	Fe I 405 nm	Al I 396 nm	Na I 589 nm

Při zpracování byla nejdříve širokospektrální data z rozsahu 200–900 nm redukována na užší oblast 250–700 nm. Tento postup lze obhájit faktem, že pod 250 nm je difrakční účinnost použitého spektrometru malá a nad 700 nm se ve spektru nevyskytují čáry prvků obsažených ve vzorcích (až na K I 766,49 nm a K I 769,89 nm, které jsou tímto ignorovány). Data z každé sady byla rozdělena na dvě množiny. Jedna sloužila pro trénink klasifikace a druhá pro validaci modelu. Spektra byla uspořádána do matice, kde řádky reprezentovaly jednotlivá měření a sloupce jednotlivé vlnové délky. V terminologii multivariační analýzy odpovídají jednotlivá měření objektům a vlnové délky vlastnostem. Datová sada byla před analýzou vizualizována pomocí PCA (kapitola 6), výsledky PCA pro sadu ocelových vzorků jsou na obrázku 10.1. Jako klasifikační metoda byla zvolena SIMCA [6, 7]. Pro jednotlivé datové soubory byly pak porovnávány celkové přesnosti klasifikace s ohledem na počet zvolených komponent a vybranou techniku normování. Techniky normování byly rozděleny do dvou tříd: řádkové normování a sloupcové normování. Zatímco sloupcové normování je předmětem spíše multivariační analýzy, řádkové normování je přirozené pro LIBS. Za reprezentanty sloupcového normování byly vybrány: sloupcové centrování, sloupcová standardizace a autoškálování [8]. Výsledky vyobrazené vpravo na obrázku 10.2 ukazují, že při volbě sloupcového normování nedochází k zásadním změnám, ale může dojít k volbě špatného typu normování (konkrétně autoškálování). Obrázek 10.2 vlevo představuje úspěšnosti klasifikace pro vybrané metody řádkového normování: řádkovým rozsahem, řádkové centrování, intenzitou čáry matričního prvku, maximální intenzitou, řádková standardizace a řádkové profily. Pro normování intenzitou čáry matričního prvku byly zvoleny vždy dvě čáry, které jsou popsány v Tabulce 10.1. Hodnoty získané pro řádkové normování ukazují na fakt, že běžně používané metody normování v LIBS mohou významně ovlivnit výslednou přesnost klasifikace.

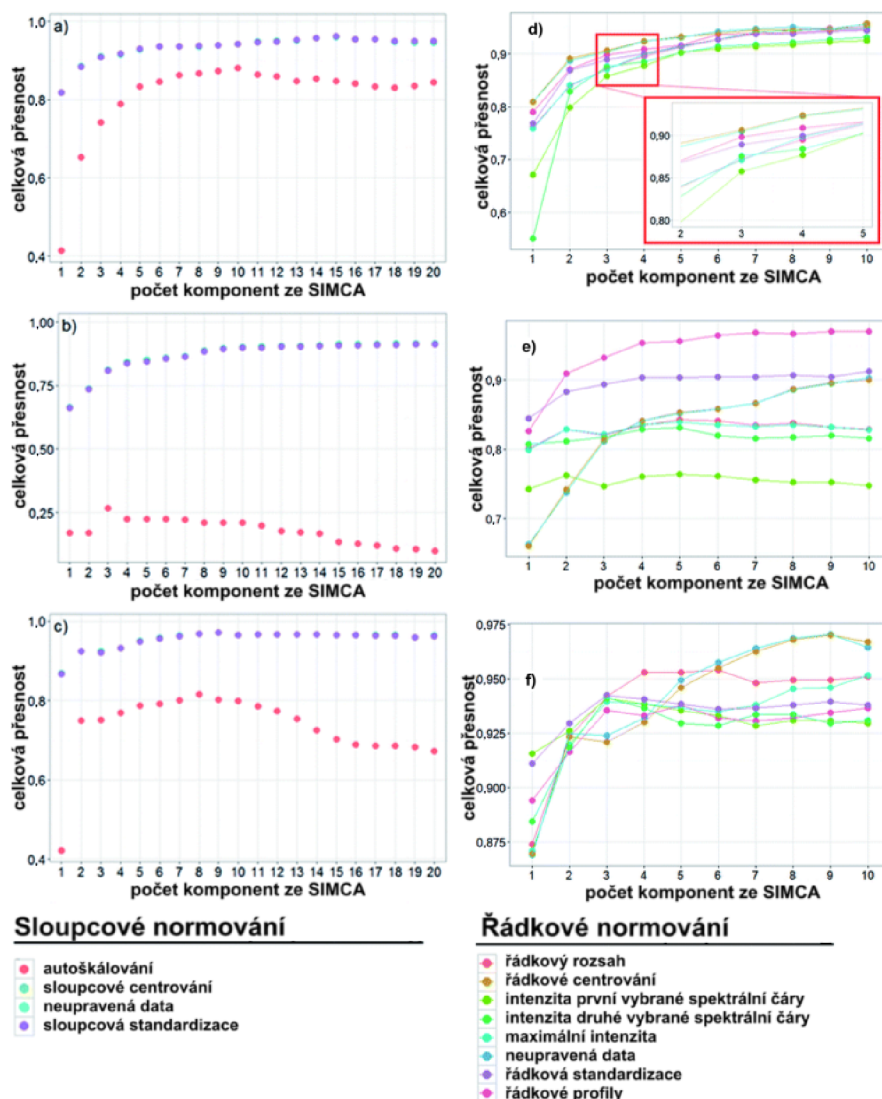
10.3 Diskuze

Závěr článku nabízí souhrn výsledků a ukazuje, že pravděpodobně neexistuje jednoznačně úspěšný postup pro zpracování dat, který by zaručeně vedl ke zlepšení přesnosti klasifikace. Spíše naopak lze říci, že nevhodná volba zpracování vede k signifikantnímu zhoršení přesnosti klasifikace, zejména jedná-li se o normování vůči intenzitě čáry matričního prvku a o autoškálování sloupců.

10.3 Diskuze



Obrázek 10.1: PCA analýza sady ocelových vzorků: **a)** graf komponentního skóre pro první a druhou hlavní komponentu, **b)** grafy komponentních vah pro první, druhou a třetí hlavní komponentu. Graf komponentního skóre zjednodušuje strukturu datového souboru. Rozdělí-li se vzorky do oddělených skupinek (klastřů) naznačuje to, že naměřená data obsahují dostatek informace pro klasifikaci. Graf komponentních vah ukazuje, které vlnové délky přispívají k sestrojení vybrané komponenty, doplněním odpovídajících spektrálních čar lze vizualizovat, které prvky nejvíce přispívají k odebrání variability a tím jsou důležité pro klasifikaci. Převzato a upraveno z [3].



Obrázek 10.2: Srovnání jednotlivých typů a)-c) sloupcového a d)-f) řádkového normování pro různé sady měření. Části a), b) a c) ukazují efekt sloupcového normování na celkovou přesnost klasifikace postupně pro různé druhy ocelí, hliníků a hornin. Z obrázku je patrné, že sloupcové normování nemá zásadní vliv, pouze autoškálování má velký negativní dopad na klasifikaci, který lze vysvětlit tím, že použitím celých spekter se do PCA dostává velké množství šumu, který se při autoškálování srovná se signály, tudíž zanikne důležitá informace. Části d), e) a f) ukazují efekt řádkového normování na celkovou přesnost klasifikace postupně pro oceli, hliníky a horniny. Lze snadno odvodit, že různé druhy řádkového normování mají na výslednou přesnost klasifikace vliv. Nicméně nejde vytvořit jednoznačný závěr o nejlepším způsobu normování, proto je důležité klást ještě větší důraz na ostatní autory, aby postupy zpracování dat detailně popisovali ve svých publikacích. Jako nejméně stabilní metoda se jeví normování k intenzitě spektrální čáry, jejíž účinek se mění s výběrem čáry a obsahem maticového prvku, což přirozeně vede k nekonzistentním výsledkům. Převzato a upraveno z [3].

Kapitola 11

Nalezení ideální konfigurace úzkopásmového spektrálního analyzátoru pomocí multivariačních metod

V [9] se autorský kolektiv zabývá možnostmi multivariačních metod pro optimalizaci nastavení úzkopásmového spektrálního analyzátoru. Práce nazvaná „Assessment of the most effective part of echelle laser-induced plasma spectra for further classification using Czerny-Turner spectrometer“ byla přijata na podzim roku 2016.

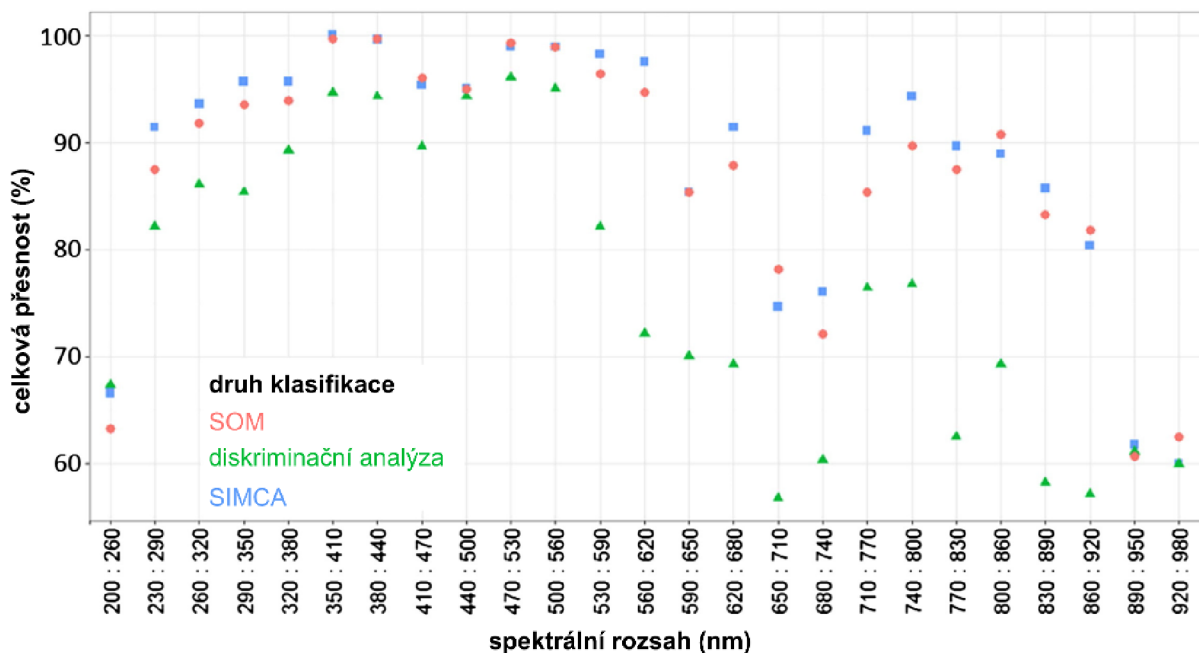
11.1 Motivace

Motivací pro tuto práci bylo studium možností nahrazení drahého spektrálního analyzátoru typu Echelle (Kapitola 3.1.1) s vysokou citlivostí a skvělým rozlišením spektrálním analyzátozem typu Czerny-Turner (Kapitola 3.1.2), který vyniká především robustností a nízkými pořizovacími náklady. Zlevnění instrumentace je klíčem pro expanzi metody LIBS do průmyslu. Navíc robustnost je jedním z hlavních parametrů pro umístění LIBS zařízení na těžké stroje, jakými jsou například těžební bagry, automatické roboty nebo drony.

11.2 Pozorování a výsledky

Měření byla provedena na sestavě pro dálkové experimenty LIBS [10], která byla vytvořena v laboratořích Fakulty strojního inženýrství Vysokého učení technického v Brně. Metoda hledání ideální konfigurace je prezentována na problému klasifikace 28 hornin s certifikovaným složením. Měřítkem správnosti je celková přesnost klasifikace. Data byla naměřena nejprve na sestavě s Echelle spektrálním analyzátozem EMU-210/65 (od výrobce Catalina

Kapitola 11. Nalezení ideální konfigurace úzkopásmového spektrálního analyzátoru pomocí multivariačních metod



Obrázek 11.1: Celková přesnost klasifikace v závislosti na zvoleném spektrálním rozsahu. Vypočítáno na širokospektrálních datech z měření pomocí Echelle spektrometru. Na základě této analýzy a s ohledem na složení vzorku byly vybrány dva rozsahy vlnových délek pro měření spektrometrem Czerny-Turner, a to 275–335 nm a 375–435 nm. Převzato a upraveno z [9].

scientific Instruments LLC) a EMCCD detektorem Falcon Blue (od výrobce Raptor photonics), a pak na spektrometru v uspořádání Czerny-Turner. Vzorky hornin byly rozděleny do čtyř tříd: sulfidické minerály, mineralizované mafity, křemičité dolomity a prachovce.

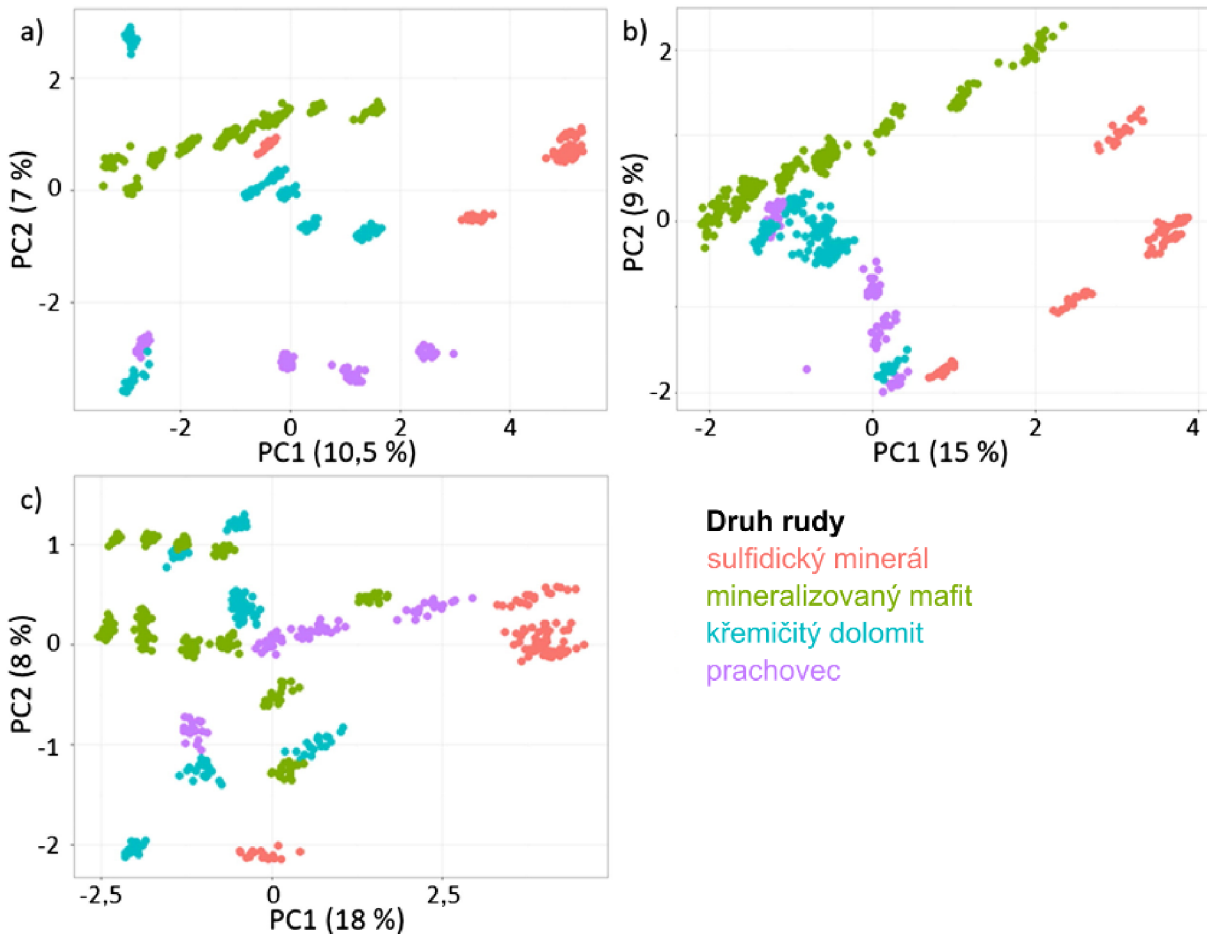
S ohledem na zvolenou spektrální šířku druhého detektoru (60 nm) byla provedena klasifikace hornin třemi různými metodami: SIMCA [6, 7], diskriminační analýza [8] a SOM (Kapitola 8). Spektrální okno o šířce 60 nm bylo postupně posouváno po rozsahu širokospektrálních datech s krokem 30 nm. Dosažené celkové přesnosti klasifikace jsou zobrazeny na Obrázku 11.1. Na základě výsledků celkové přesnosti byly pro další měření vybrány dva rozsahy vlnových délek, a to 275–335 nm a 375–435 nm. Protože přesnosti klasifikace na obou zvolených rozsazích byly větší než 99 %, byla spočtena PCA vizualizace všech tří datových souborů pro lepší pochopení úspěšnosti klasifikace (Obrázek 11.2). Pro úplné srovnání použití Echelle a Czerny-Turner spektrometru ukazuje Obrázek 11.3 vliv rozlišení spektrálního analyzátoru na komponentní váhy první a druhé hlavní komponenty. Výhody užití Czerny-Turner spektrometru podtrhuje úvaha nad kvantitativní analýzou, kdy byly limity detekce jednobodovou metodou popsanou v [11] použitím Czerny-Turner a Echelle spektrometru určeny postupně jako 4 $\mu\text{g/g}$ a 28 $\mu\text{g/g}$.

11.3 Diskuze

Popsaná metoda ukazuje, že multivariační metody lze použít i při návrhu detekčního systému pro klasifikaci hornin. Společně s fyzikálním a chemickým vzhledem do problematiky

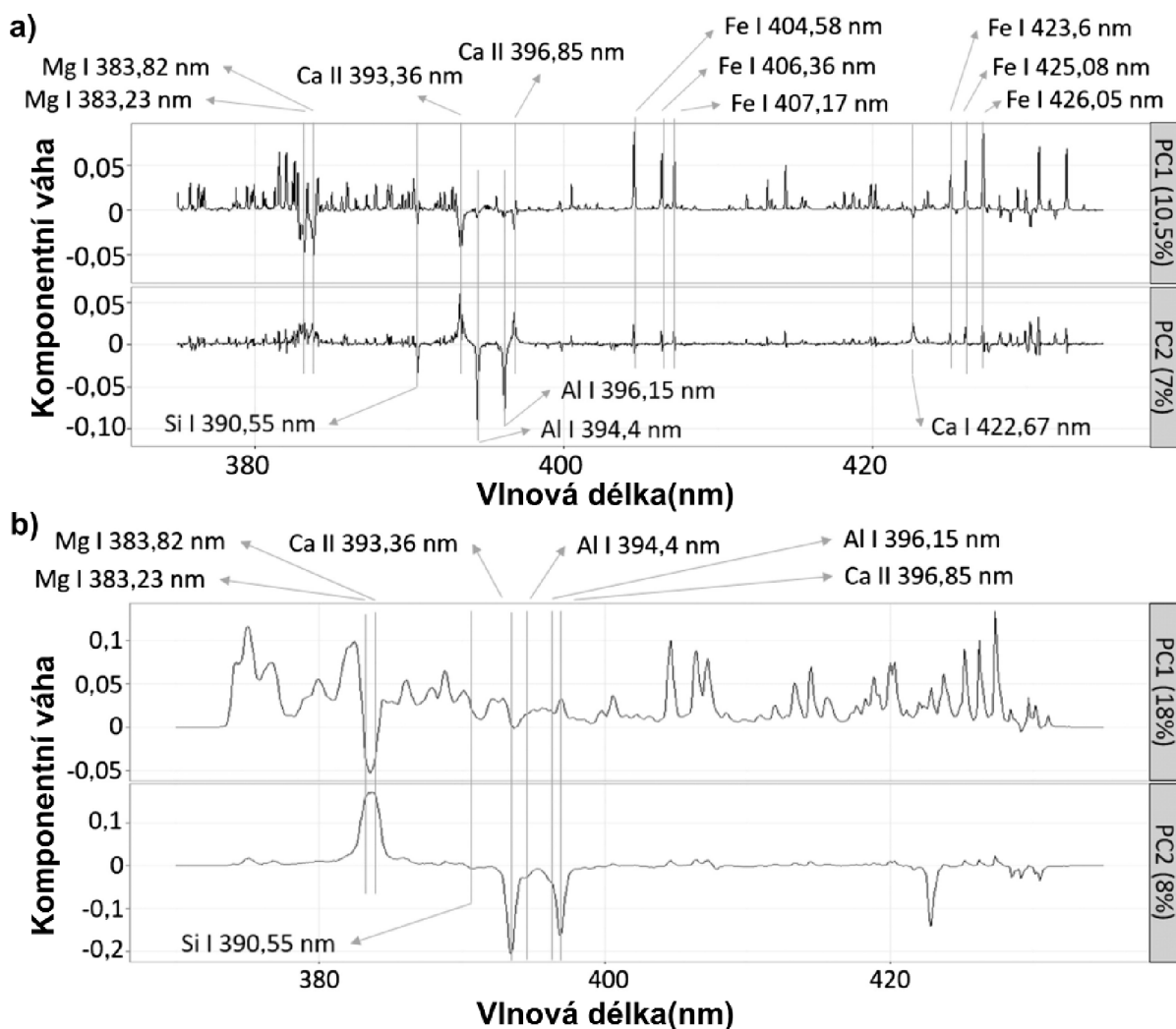
11.3 Diskuze

umožňuje statistické zpracování dat proniknout blíže k parametrům, které jsou významné pro návrh detekčního systému pro LIBS. Navržená metodika nalezne své uplatnění i mimo těžební průmysl, na který byla publikace směřována. Mezi výhody Czerny-Turner spektrometrů patří: větší opakovací frekvence, větší spektrální účinnost, robustnost. Koneckonců se nemusí metodika omezovat pouze na Czerny-Turner spektrometry ale i na další uspořádání spektrálních analyzátorů, která jsou popsána například v kapitole 3.1.4.



Obrázek 11.2: Graf závislosti komponentních skóre první a druhé hlavní komponenty se zvýrazněnými jednotlivými druhy hornin vypočítané z dat pořízených pomocí: **a)** Echelle spektrometru, **b)** Czerny-Turner spektrometru na rozsahu 275–335 nm a **c)** Czerny-Turner spektrometru na rozsahu 375–435 nm. Lze si povšimnout, že jednotlivé vzorky rud jsou ohraničené i v rámci tříd hornin. Dále je patrné, že měření pomocí Czerny-Turner spektrometru v případě **c)** odebrává více variability (číslo v závorce), což naznačuje, že zvolená spektrální oblast je významná pro odhalení rozdílů mezi spektry (vzorky). Převzato a upraveno z [9].

11.3 Diskuze



Obrázek 11.3: Graf komponentních vah první a druhé hlavní komponenty vypočítané z dat pořízených pomocí: **a)** Echelle spektrometru, **b)** Czerny-Turner spektrometru na rozsahu 375–435 nm. Je zřejmé, že spektrum pořízené pomocí Echelle spektrometru má výrazně členitější profil komponentních vah. To je způsobeno lepším rozlišením Echelle spektrometru. Nevýhodou je, že společně s více spektrálními čarami je zaznamenáno i větší množství šumu, což se odráží na celkové variabilitě odebrané komponentami (číslo v závorce). Přiřazení vrcholů komponentních vah spektrálním čarám jednotlivých prvků naznačuje význam koncentrace každého prvku pro rozlišení jednotlivých vzorků. Převzato a upraveno z [9].

Kapitola 12

Charakterizace uranonosné rudy pomocí PCA

Čtvrtá zde popisovaná práce [12] se zabývá charakterizací heterogenního vzorku uranonosné rudy. Práce byla přijata na podzim 2016 a v originále se nazývá „Multivariate approach to the chemical mapping of uranium in sandstone-hosted uranium ores analyzed using double pulse Laser-Induced Breakdown Spectroscopy“.

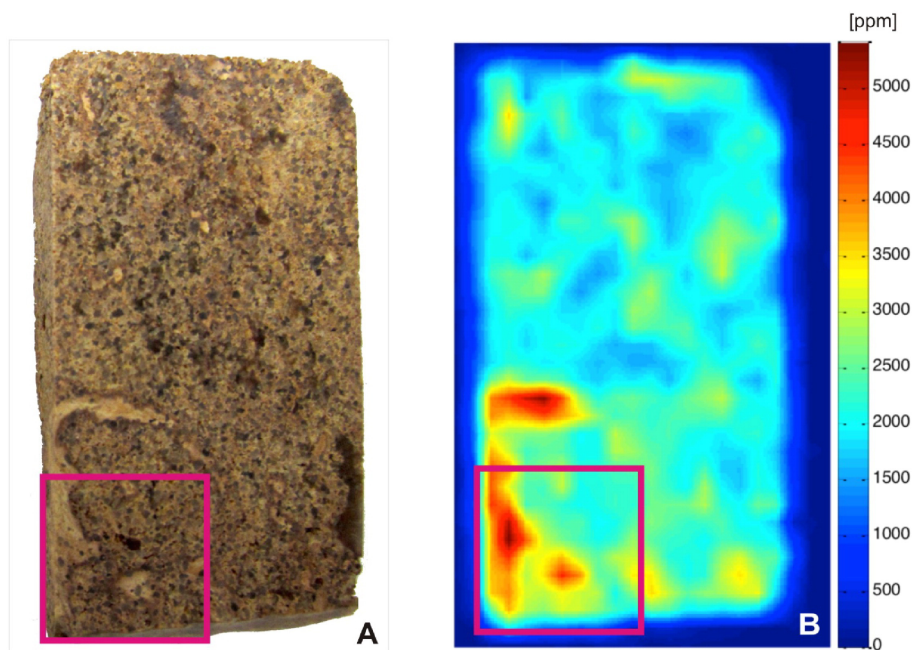
12.1 Motivace

Hlavním cílem práce bylo analyzovat prostorové rozložení uranu v pískovci v rozměrném datovém souboru více než dvaceti tisíc měření pořízeném pomocí širokospektrálního Echelle analyzátoru na přibližně dvaceti pěti tisících vlnových délkách. Datový soubor pochází z rastrování části uranonosného pískovce zobrazeného na Obrázku 12.1. Analýza takového množství dat byla ztížena chemickým složením vzorku, který se skládal z těžkých prvků, jež jsou reprezentovány enormním množstvím spektrálních čar. Tabulka 12.1 uvádí koncentrace prvků naměřené z části pískovce pomocí referenční metody (hmotnostní spektroskopie indukčně vázaného plazmatu (ICP-MS)) a počty spektrálních čar těchto prvků. Navíc podle [15] lze při experimentech s výbojovou trubicí²³ pozorovat více

Tabulka 12.1: Koncentrace prvků (hmotnostní procenta) v uranonosném pískovci a odpovídající počet spektrálních čar, který je určen z počtu záznamů pro atomové a jednou ionizované spektrální čáry na rozsahu 250–900 nm v databázi Kurucz [13]. Převzato a upraveno z [14].

Zr	Fe ₂ O ₃	U	Nb	P ₂ O ₅	TiO ₂
>5,00	1,41	0,38	0,34	0,10	0,91
1164	1603	1151	1306	6	3418

²³anglicky „Hollow-Cathode Lamp“



Obrázek 12.1: **A** fotografie vzorku, **B** koncentrace uranu zjištěná referenční metodou (XRF), růžový čtverec zvýrazňuje oblast vyřezanou a připravenou pro LIBS měření. Převezato z [12].

než 5000 spektrálních čar uranu na rozsahu 384,8–908,4 nm. Problém je tedy následující: při desetitisících spekter, kde každé může obsahovat tisíce čar různých prvků, je obtížné provádět běžnou analýzu zejména proto, že:

1. nevíme, zda hledaný prvek nelze ve spektru nalézt nebo
2. měříme v místě, kde neprochází uranonosná žíla nebo
3. jeho koncentrace v daném bodě byla pod limity detekce.

12.2 Pozorování a výsledky

Analýza probíhala čtyřmi různými způsoby. Nejprve byla nalezena iontová čára uranu U II 409,01 nm (Obrázek 12.2b), jejíž intenzita byla vypočítána a uspořádána do chemické mapy (Obrázek 12.3a). Dále byla vybrána oblast pozadí bez zřetelných čar 590–595 nm (Obrázek 12.2a). Intenzity v této oblasti byly numericky integrovány a uspořádány do chemické mapy (Obrázek 12.3b). Posléze byly provedeny dvě analýzy pomocí PCA (kapitola 6). Třetím způsobem byla výpočetně náročná analýza všech dat (provedena na speciálním výpočetním PC) a čtvrtým bylo provedení PCA analýzy pouze tisíce reprezentativních vzorků (provedeno na běžném osobním PC).

Výběr tisíce reprezentantů proběhl na základě výpočtu úplného spektrálního výkonu zaznamenaného v každém spektru (numerický integrál přes celou naměřenou oblast). Hodnoty úplného výkonu byly seřazeny a rozděleny do pěti tříd. Z každé třídy bylo pak náhodně vybráno 200 spekter, které vytvořily reprezentativní²⁴ vzorek datové sady. V obou

²⁴Podrobnější analýza, která byla provedena v rámci posterové prezentace na konferenci ESAS 2016 v maďarském Egeru ukázala, že i při opakovaných náhodných výběrech, vychází skóre první hlavní kompo-

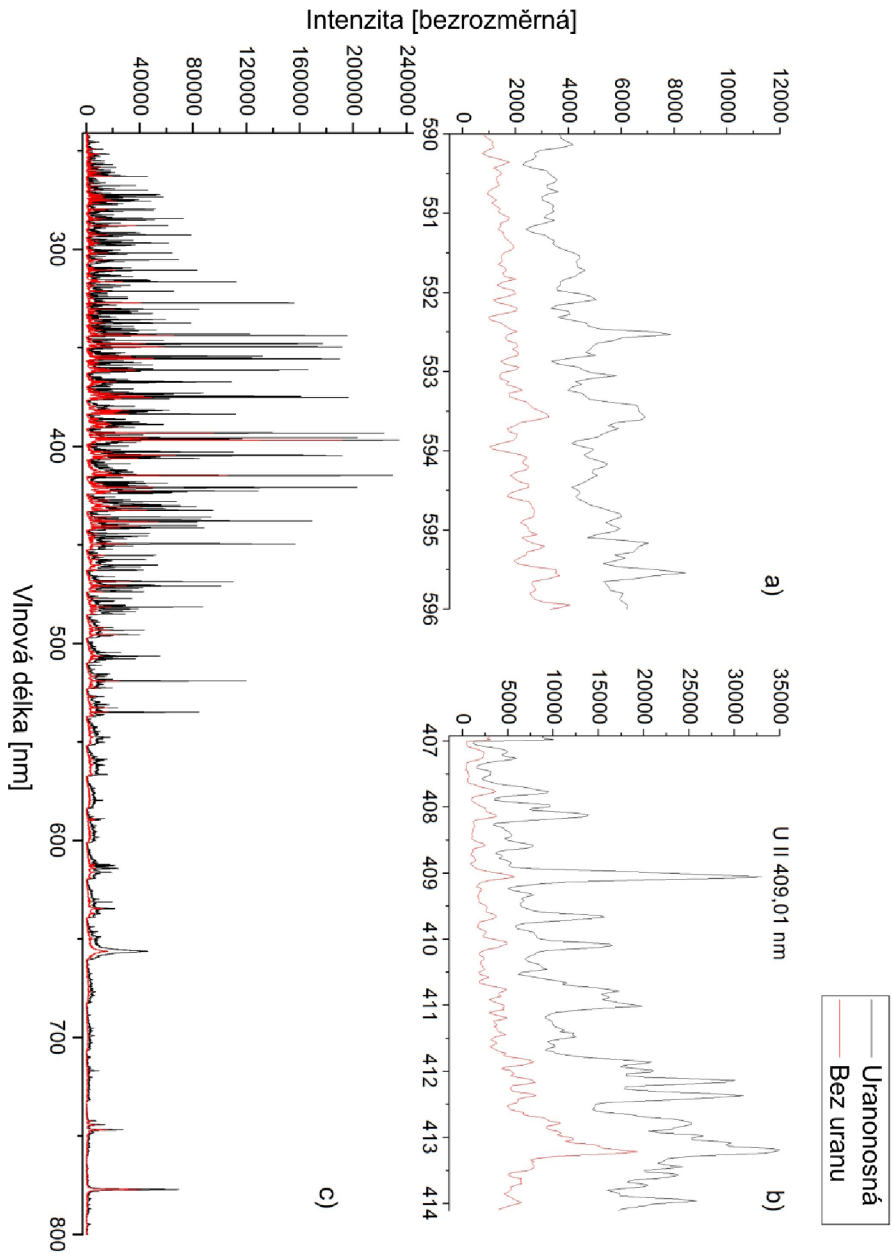
12.3 Diskuze

případech analýzy PCA byly s uranonosnou žilou korelovány skóre první hlavní komponenty. Ty byly uspořádány do chemické mapy (Obrázek 12.3c,d). Výsledné chemické mapy byly porovnány nejen mezi sebou, ale také s chemickou mapou uranu získanou pomocí referenční metody (XRF). Získané výsledky jsou uvedeny v Tabulce 12.2.

12.3 Diskuze

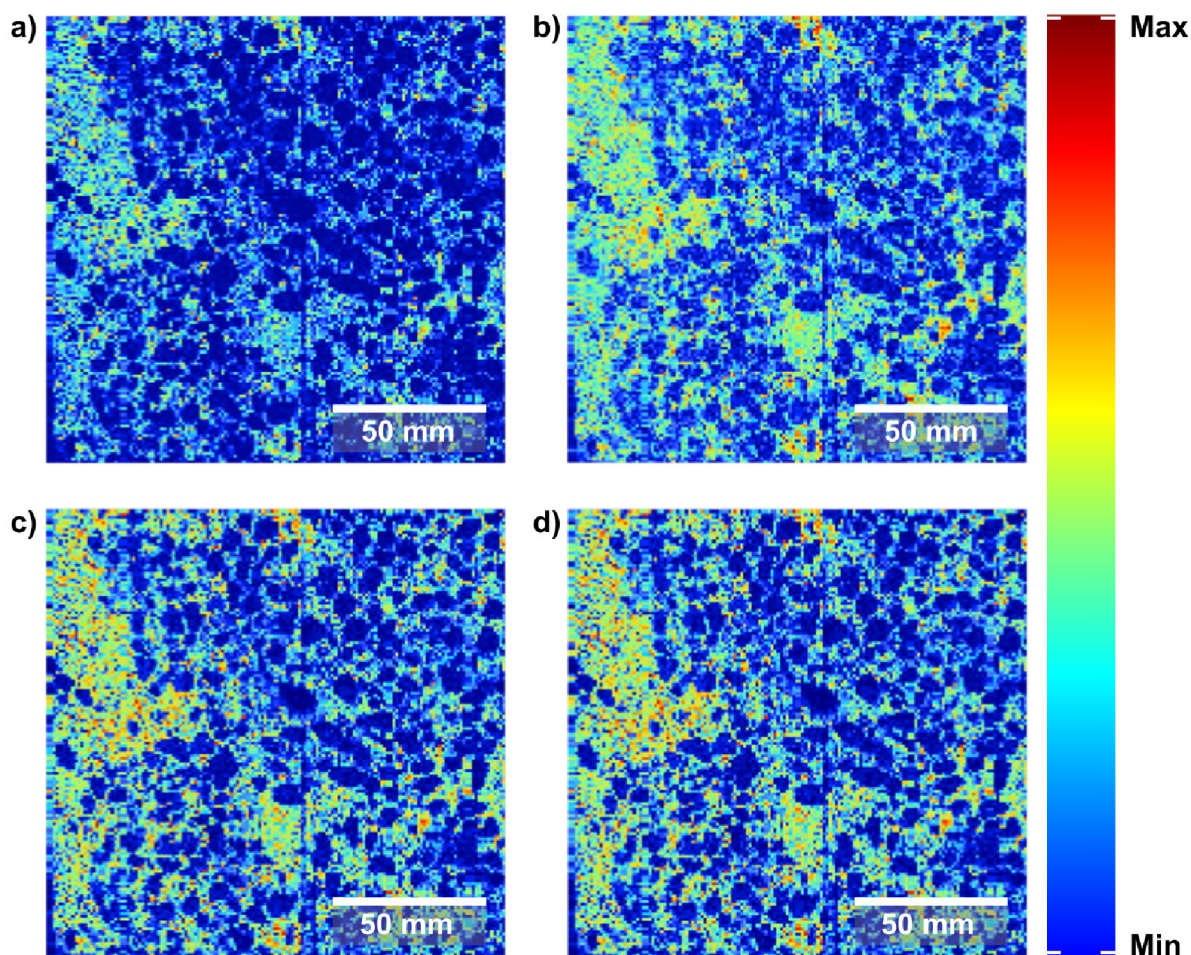
Uran patří mezi vyhledávané prvky v těžebním průmyslu, a to především pro jeho využití v jaderné energetice. Pomocí PCA bylo možné identifikovat uranonosnou žílu bez nutnosti hledání a identifikace spektrálních čar uranu. Navíc, pomocí správného předzpracování dat, byly sníženy nároky na výpočetní výkon a čas. Jelikož všechny výsledky byly v dostatečné korelaci s referenčním měřením, lze konstatovat, že LIBS se vyrovná analytickým technikám běžně používaným v geologii. Nevýhodu užití PCA lze spatřit ve skutečnosti, že skóre první hlavní komponenty nemají přesný fyzikálně chemický význam, a slouží tak především k vizualizaci a orientaci v datovém souboru. Nicméně i zlepšení orientace v souboru je možno považovat za zásadní příspěvek k chemickému mapování pomocí LIBS.

nenty stejně s odchylkou do 5 %.



Obrázek 12.2: Srovnání spekter s obsahem uranu a bez jeho přítomnosti v různých spektrálních rozsazích: **a)** rozsah 290–800 nm, kde bylo integrováno pozadí, **b)** rozsah okolo čáry U II 409,01 nm, **c)** úplné spektrum pořízené pomocí Echelle spektrometru. Přeřazeno a upraveno z [12].

12.3 Diskuze



Obrázek 12.3: Výsledné chemické mapy LIBS vypočítané čtyřmi různými způsoby: **a)** výpočtem intenzity čáry U II 409,01 nm, **b)** výpočtem numerického integrálu na rozsahu 590–595 nm, **c)** ze skóre první hlavní komponenty PCA z celého souboru dat, **d)** ze skóre první hlavní komponenty PCA z vybraných spekter. Lze vidět, že všechny přístupy odhalují přibližně stejnou distribuci uranonosné žíly v pískovci. Číselně je tento fakt vyjádřen v Tabulce 12.2. Převzato a upraveno z [12].

Tabulka 12.2: Vzájemné korelace výsledných map získaných pomocí různých přístupů a mapy získané pomocí referenční metody (XRF). Převezato a upraveno z [12].

	U II 409,01 nm	rozsah 590–595 nm	úplná PCA	výběrová PCA	XRF
U II 409,01 nm	1,00000	0,91031	0,94653	0,94644	0,80039
rozsah 590–595 nm	0,91031	1,00000	0,95479	0,95440	0,77935
úplná PCA	0,94653	0,95479	1,00000	0,99997	0,79633
výběrová PCA	0,94644	0,95440	0,99997	1,00000	0,79634
XRF	0,80039	0,77935	0,79633	0,79634	1,00000

Kapitola 13

Charakterizace uranonosné rudy pomocí SOM

Poznatky a analýzy z [12] jsou dále rozvedeny v práci [14] na téma „Application of self-organizing maps to the study of U-Zr-Ti-Nb distribution in sandstone-hosted uranium ores“ přijaté v březnu 2017. Charakterizace rozdělení uranu je dále rozšířena o analýzu substituentů a mineralizací uranonosného pískovce.

13.1 Motivace

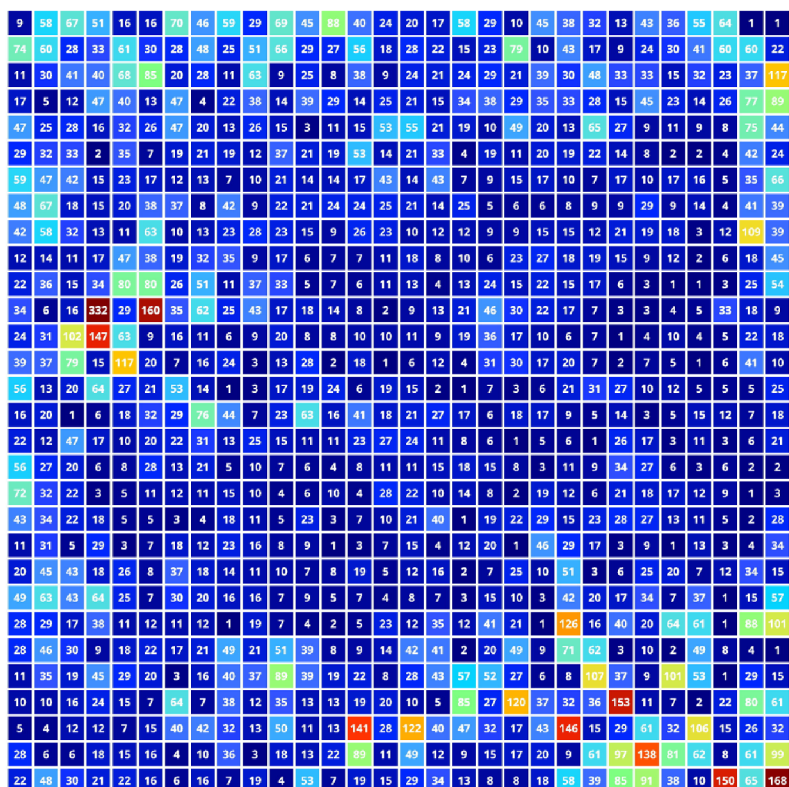
Jak je uvedeno v diskuzi předchozí kapitoly PCA analýza umožnila „pouze“ automaticky diskriminovat měření na základě variability. Spektra s vysokými skóre první hlavní komponenty byla úspěšně korelovaná s uranonosnou žílou.

Navazující studie se zabývá přítomností ostatních prvků. Pomocí SOM (kapitola 8) se snaží vysvětlit, které prvky se ve spektrech vyskytují společně (prvkové asociace), a které nikoliv (izolace prvku). Znalost asociací prvků, případně jejich záměn, je hlavním záměrem studia mineralizace hornin. Studium mineralizace hornin má zásadní význam pro těžbu. Asociace některých prvků přímo definují kvalitu a výtěžnost horniny.

13.2 Pozorování a výsledky

Datový soubor použitý v této studii je shodný se souborem z kapitoly 12. Stejným principem jako v kapitole 12 bylo vybráno 1000 reprezentativních spekter, které byly analyzovány metodou SOM. Metoda SOM byla nastavena na síť 30×30 neuronů uspořádaných v pravoúhlé mřížce. Pro trénování bylo použito kruhové okolí s koeficientem učení klesajícím z 0,05 na 0,01 ve 100 krocích.

Natrénovaná síť je graficky znázorněna na Obrázku 13.1. Protože do SOM byla zadána celá spektra, odpovídají váhy neuronů přímo vlnovým délkám. Tento fakt nám umožňuje zpracovávat váhy neuronů stejně jako intenzity spekter.



Obrázek 13.1: Vizualizace natrénované SOM, čísla a barvy reprezentují počet spekter z celého datového souboru, které odpovídají nejlépe danému neuronu. Převzato z [14].

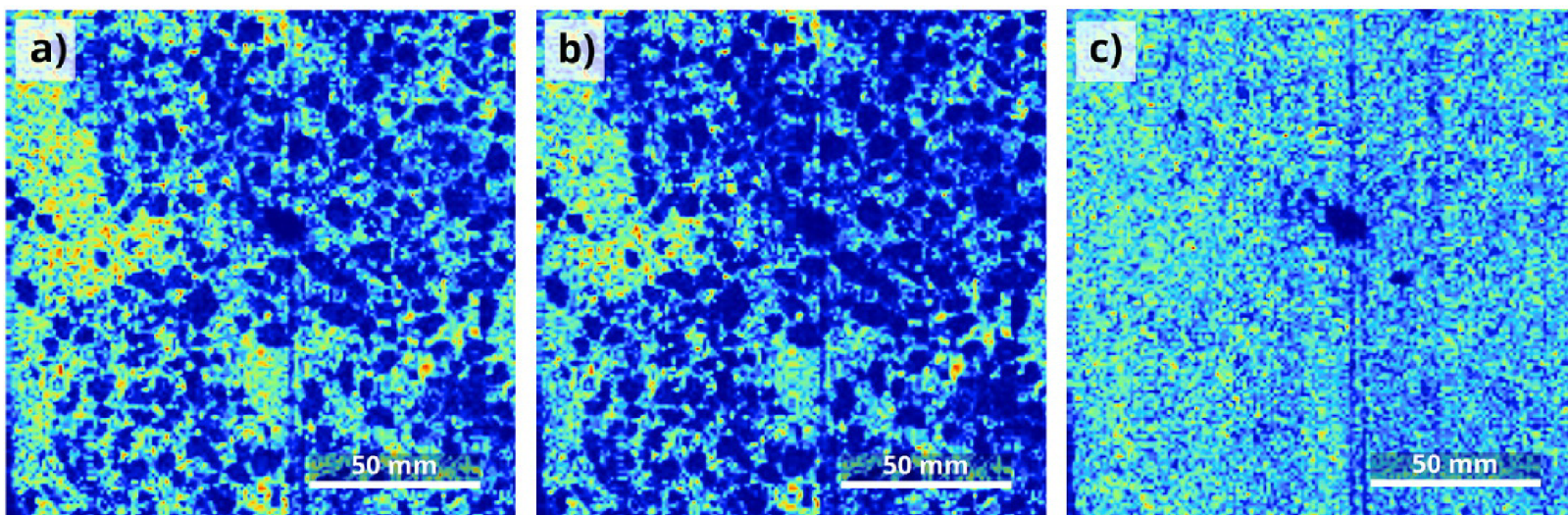
Pro demonstraci rozdílů a praktickou ukázkou zjednodušené analýzy pomocí SOM ukazují Obrázky 13.2 a 13.3 intenzitu vybraných čar významných prvků (U, Si a Zr). Obrázek 13.3 názorněji ukazuje, že U se vyskytuje výhradně společně s Zr, a že Si je přítomen pouze tam, kde není Zr. Tyto závěry jsou ve výborné korelaci s geologickým popisem, který značí, že Zr a U spolu tvoří minerál hydrozirkon a Si je vlastně hlavní matriční prvek pískovce, ve kterém se hydrozirkon vyskytuje jako mineralizace.

Další analýza datového souboru se zabývala intenzitami čar dalších prvků z Tabulky 12.1. Obrázek 13.4 ukazuje intenzity čar dalších prvků: Ti, Fe, Nb a Si. Prvek Si byl vybrán znovu kvůli vyloučení spektrální interference. Získané výsledky naznačují, že Ti se vyskytuje zcela izolovaně, a že Fe a Nb tvoří společnou minerální fázi. Asociaci Nb a Zr lze vysvětlit tím, že Nb je považován za častého substituenta Zr, což opodstatňuje slabé signály Nb v levém dolním kvadrantu.

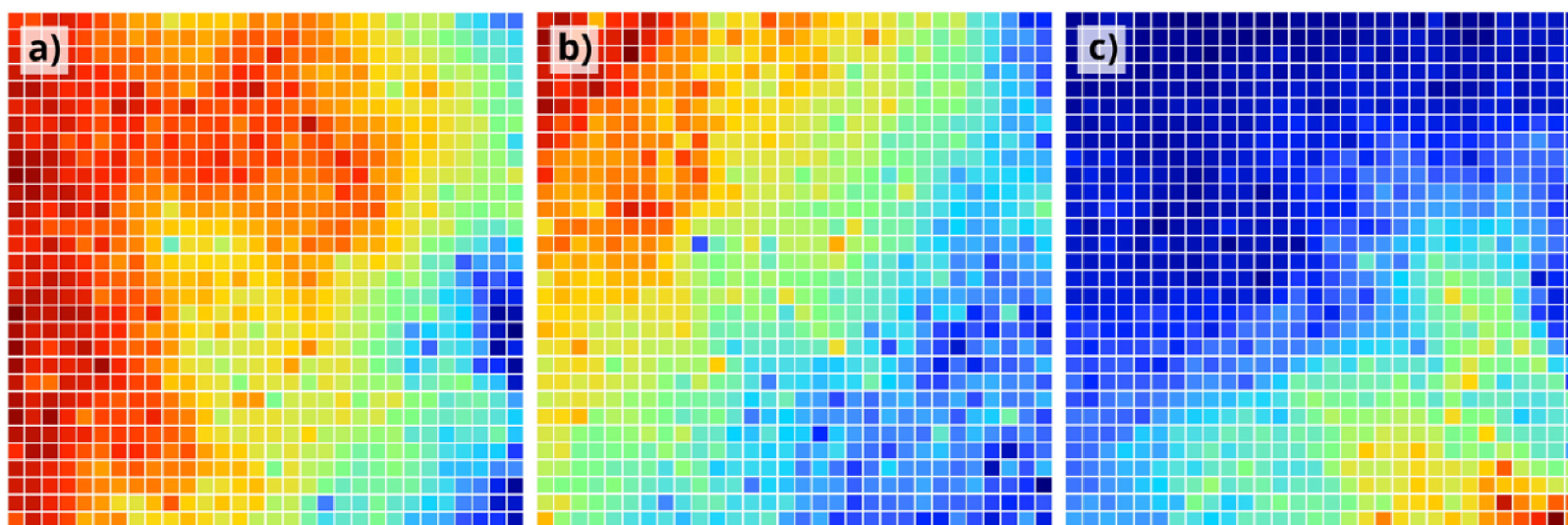
Poslední analýza souboru dat řeší otázku, jak zobrazit informaci ze SOM zpět do chemické mapy. Obrázek 13.5 srovnává chemickou mapu získanou pomocí výpočtu intenzity čáry Ti a Nb s chemickou mapou, vypočtenou jako korelace každého spektra s váhami neuronu, který vykazoval největší intenzitu pro Ti a Nb.

13.3 Diskuze

Použití SOM umožnilo vytvořit hlubší analýzu a detailní pochopení mineralizace uranonosného pískovce. Celkově lze konstatovat, že SOM nabízí dobrou alternativu k PCA, s

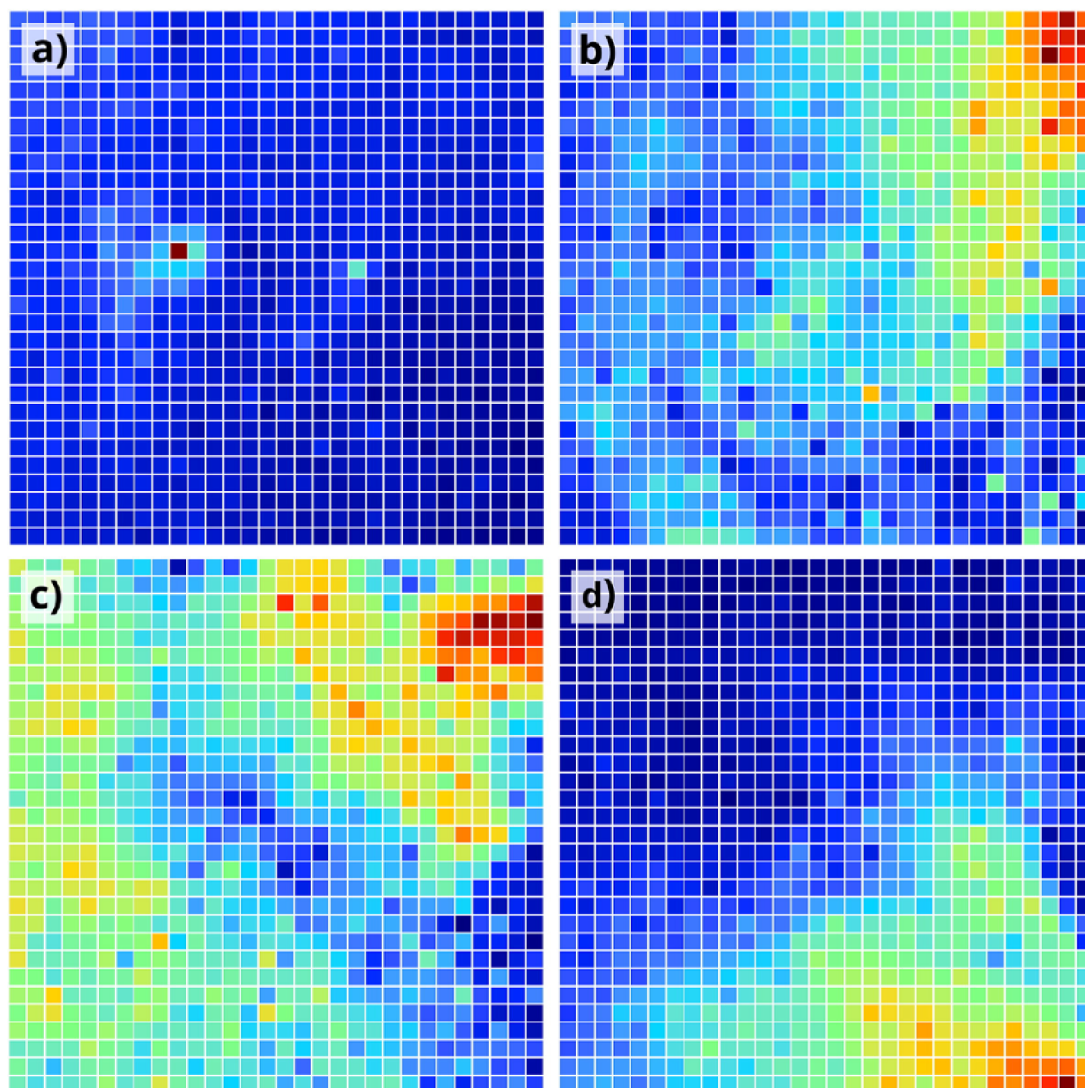


Obrázek 13.2: Konvenční chemická mapa spočítaná z intenzity: a) Zr II 349,621 nm, b) U II 409,013 nm, c) Si I 251,431 nm. Převzato z [14].



Obrázek 13.3: Součty vah SOM uspořádané do mřížky, sečteny jsou váhy odpovídající spektrální čáře: a) Zr II 349,621 nm, b) U II 409,013 nm, c) Si I 251,431 nm. Převzato z [14].

13.3 Diskuze



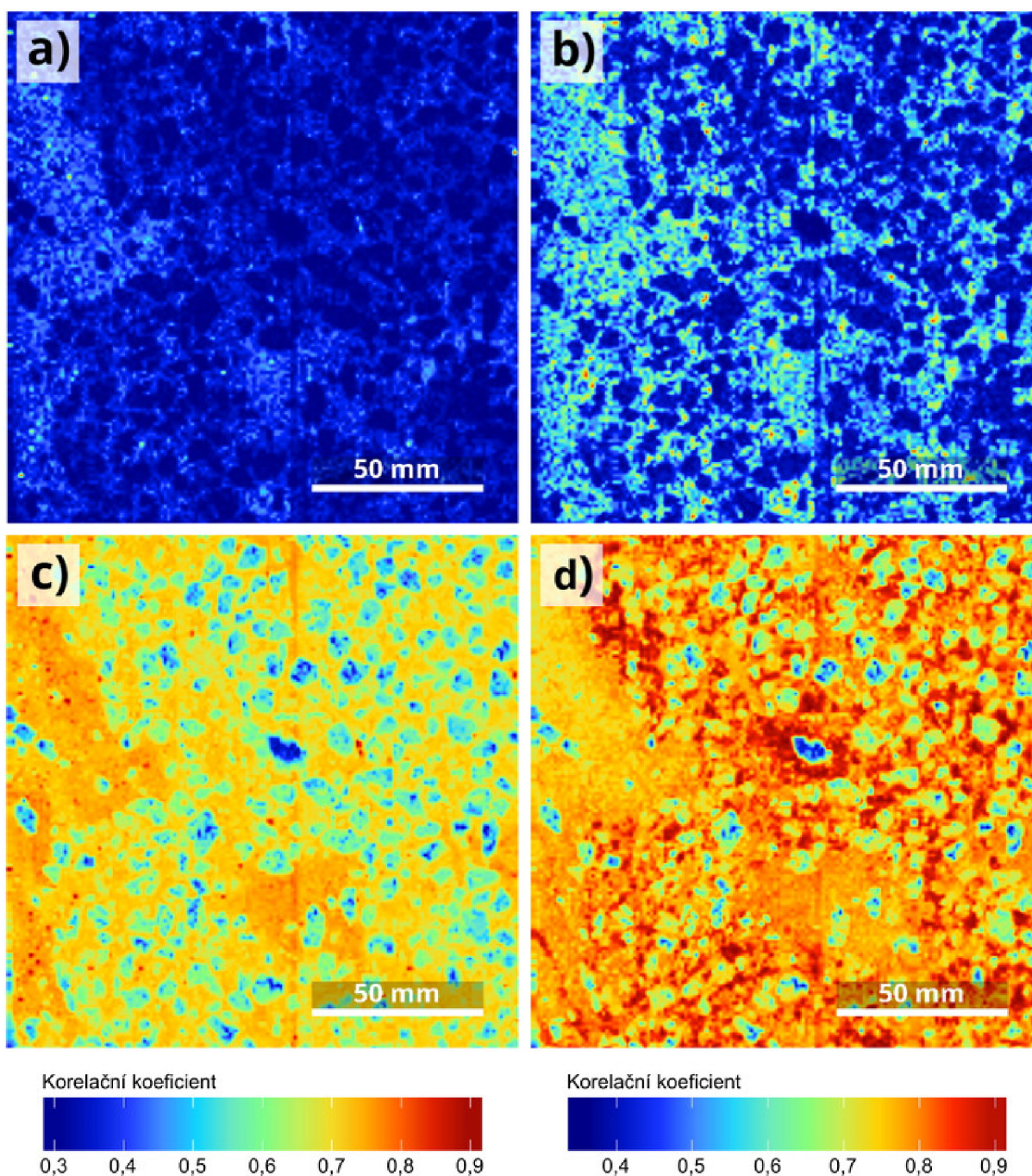
Obrázek 13.4: Součty vah SOM uspořádané do mřížky, sečteny jsou váhy odpovídající spektrální čáře: a) Ti II 325,424 nm, b) Fe I 358,1195 nm, c) Nb I 255,139 nm, d) Si I 288,158 nm. Převzato z [14].

Kapitola 13. Charakterizace uranonosné rudy pomocí SOM

ohledem na zjednodušení práce s velkým datovým souborem.

Výhodou SOM je pak možnost zkoumat vzájemné vztahy prvků s ohledem na přítomnost spektrálních čar v jednotlivých spektrech. Nakonec bylo prokázáno, že informace ze SOM metody lze efektivně převést zpět do chemické mapy, kde je možné dosáhnout detailnějších výsledků, než v případě konvenčního zpracování. Závěrem je potřeba zdůraznit, že pro všechny nalezené výsledky byla nalezena platná geologická vysvětlení.

13.3 Diskuze



Obrázek 13.5: Srovnání chemických map vytvořených: **a)**, **b)** konvenční metodou a **c)**, **d)** pomocí SOM. Vybrané intenzity odpovídají spektrální čáře: **a)** Ti II 325,424 nm a **b)** Nb I 255,139 nm. Mapy ze SOM vznikly výpočtem korelace každého spektra s vahami neuronů s maximální hodnotou z obrázků: **c)** Obrázek 13.4a a **d)** Obrázek 13.4c. Převzato a upraveno z [14].

Kapitola 14

Klasifikace hornin z echellogramů

Poslední zde uváděná práce [16] se zabývá možnostmi klasifikace vzorků na základě echellogramů - surových dat z detektoru připevněném na Echelle spektroskopu (kapitola 3.1.1). Práce byla přijata v dubnu 2017 a nese název „Multivariate classification of echellograms: a new perspective in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy analysis“.

14.1 Motivace

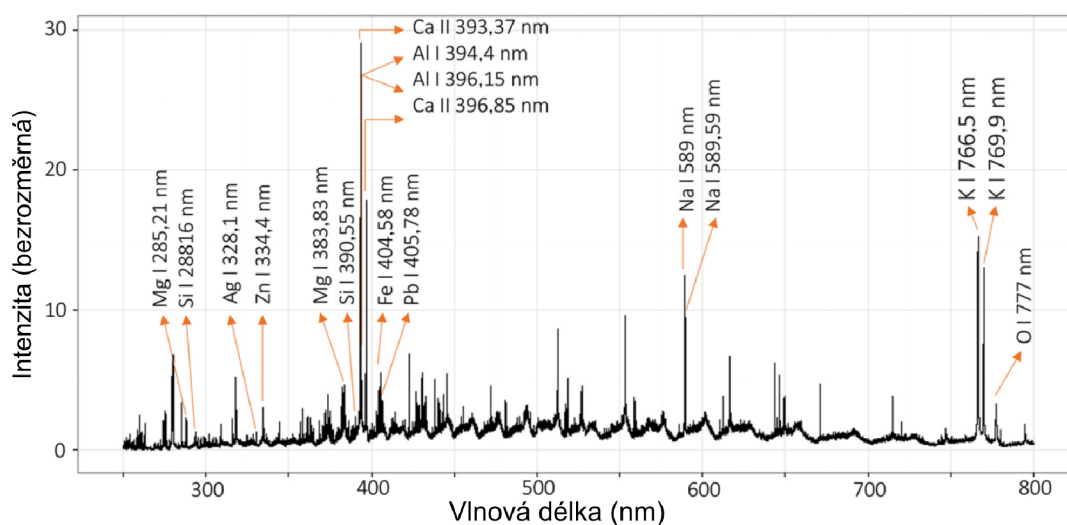
Hlavní motivací práce bylo zrychlení opakovací frekvence Echelle spektrometrů při zachování přesnosti klasifikace použitím metod zpracování obrazu přímo na echellogramech. Ačkoli jsou Echelle spektrometry hojně používané, oproti ostatním typům spektrometrů mají nižší opakovací frekvenci. To je způsobeno především nutností vyčítat celý obraz z detektoru a ten následně převádět na spektrum.

O převod se stará ovládací software dodaný výrobcem, protože je potřeba znát optické vlastnosti spektrometru. Z difrakční účinnosti jednotlivých optických prvků je matematicky vypočítán ideální kompromis mezi spektrálním rozlišením a spektrální účinností. V závislosti na výrobcu může tento proces trvat desítky až stovky milisekund, což je výrazným limitem pro chemické mapování s vysokou opakovací frekvencí. Možnost vyčítání jenom části obrazu by vedla k rapidnímu zrychlení měření. V ideálním případě tato oblast může být vybrána pomocí multivariačních metod zcela automaticky v závislosti na nárocích na klasifikaci, která má být dosažena.

14.2 Pozorování a výsledky

Metoda byla demonstrována na sadě měření 50 vzorků hornin s certifikovaným složením, které byly rozděleny do 13 tříd. Horniny, původně dodané jako prášek, byly hydraulickým lisem stlačeny do pelet. Pomocí spektroskopu Emu-65 (výrobce Catalina Scientific, USA) s EMCCD detektorem Falcon Blue (výrobce Raptor Photonics, Irsko) bylo naměřeno 1000

spekter každého vzorku, vždy $10\times$ na 100 různých pozic. Data byla zaznamenána jak ve formě spektra (Obrázek 14.1), tak ve formě echellogramu (Obrázek 14.2).



Obrázek 14.1: Konvenční LIBS spektrum vzorku O131b. Označené spektrální čáry lze nalézt i v odpovídajícím echellogramu na Obrázku 14.2. Převzato a upraveno z [16].

Před klasifikací byla data ještě předupravena. V případě spekter se jednalo o normování řádkovými profily (tj. vydělením každého sloupce součtem všech sloupců v řádku). U echellogramů byla provedena nejprve histogramová ekvalizace a následně bylo určeno 225, 86 a 21 nejvýznamnějších pixelů (Obrázek 14.3). Tyto pixely byly stanoveny na základě rozdílů mediánových echellogramů pro jednotlivé třídy hornin.

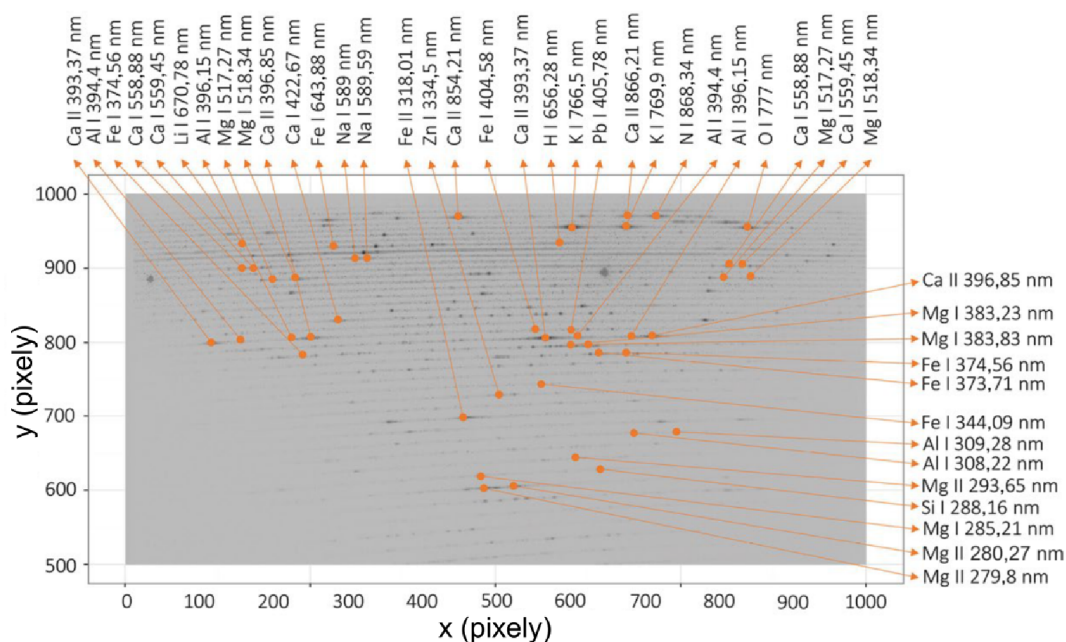
Účinnost použití echellogramů byla demonstrována na klasifikaci hornin dvojím způsobem. Jednak rozdělením na původních 50 vzorků, pak i na 13 tříd hornin dle chemického složení. Pro klasifikaci byly použity dvě metody: SVM (kapitola 7) a logistická regrese [8] (L2R LR [17]). Pro demonstraci možné redukce informace byly v případě echellogramů postupně použity všechny tři počty vybraných pixelů. Výsledky jsou shrnuty v Tabulce 14.1.

14.3 Diskuze

Na příkladu klasifikace hornin bylo ukázáno, že při převodu echellogramů na spektra může dojít ke ztrátě významné informace. Konvenční převod echellogramů na spektra je oříznutí a transformace přibližně jednoho milionu pixelů z echellogramu na přibližně třicet tisíc vlnových délek spektra. Navržená metoda umožňuje provést podobnou transformaci. S ohledem na konkrétní problém klasifikace hornin lze dosáhnout ořezu až na stovky pixelů.

Úspěšnost metody nabízí nový trend ve zpracování informací z měření LIBS. Velká redukce potřebných dat může přinést zásadní zrychlení analýzy. S využitím CMOS detektorů (kapitola 3.2.4), které umožňují náhodný přístup k pixelům, představuje tato metoda moderní způsob zpracování dat v LIBS.

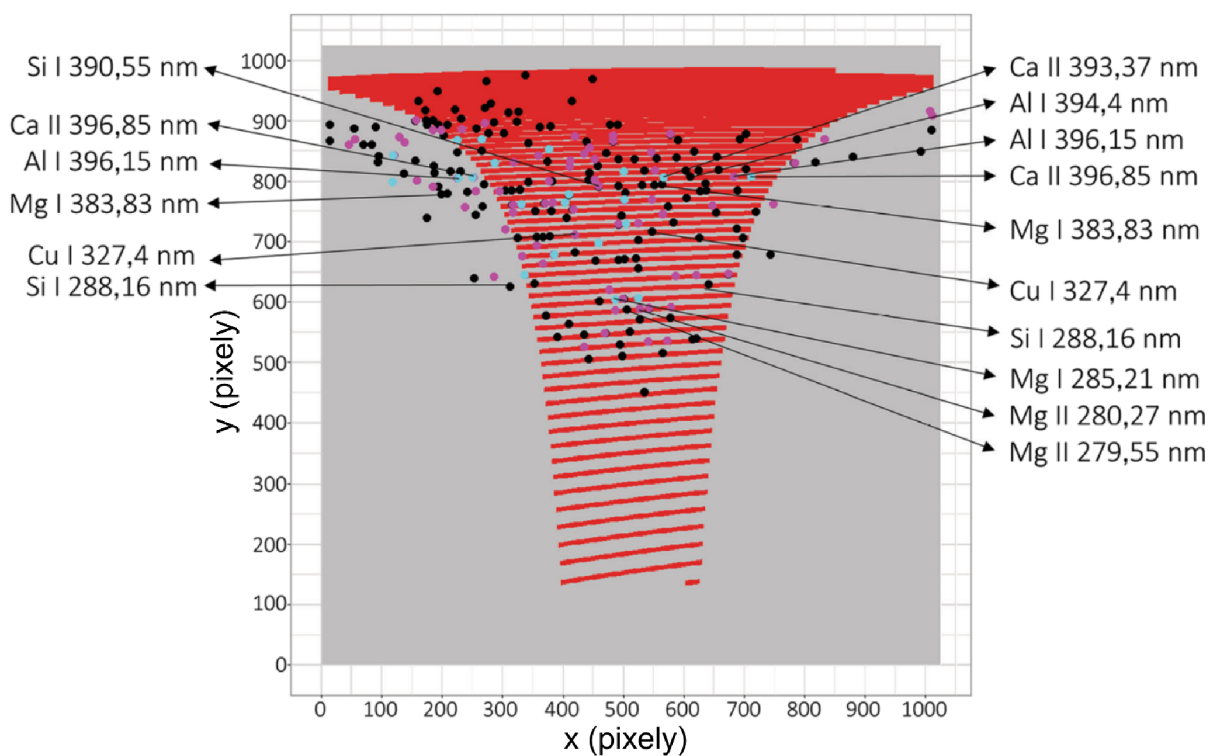
14.3 Diskuze



Obrázek 14.2: Echellogram záření plazmatu naměřený na vzorku O131b (odpovídající spektrum je vykresleno na Obrázku 14.1). Lze si povšimnout, že některé vlnové délky se v echellogramu vyskytují vícekrát. V případě převodu na spektrum jsou opakující se spektrální čáry buď ignorovány nebo sečteny ve správném poměru (na základě spektrální účinnosti). Různé řády echellogramu tvoří jednotlivé proužky a v každém řádu je spektrální rozlišení různé. Převzato a upraveno z [16].

Tabulka 14.1: Výsledky přesnosti klasifikace jednotlivých vzorků a typů hornin v závislosti na metodě klasifikace a charakteru dat: spektra nebo pixely vybrané z echellogramů. Převzato a upraveno z [16].

Data	Metoda	Přesnost	Druhy tříd
Konvenční spektrum (35000 vlnových délek)	SVM	96,5	50 vzorků
Výběr 225 pixelů echellogramu	SVM	98,13	50 vzorků
Výběr 86 pixelů echellogramu	SVM	97,7	50 vzorků
Výběr 21 pixelů echellogramu	SVM	96,5	50 vzorků
Konvenční spektrum (35000 vlnových délek)	L2R LR	95,5	50 vzorků
Výběr 225 pixelů echellogramu	L2R LR	97,2	50 vzorků
Výběr 86 pixelů echellogramu	L2R LR	97,3	50 vzorků
Výběr 21 pixelů echellogramu	L2R LR	92,5	50 vzorků
Konvenční spektrum (35000 vlnových délek)	SVM	98,9	13 hornin
Výběr 225 pixelů echellogramu	SVM	99,2	13 hornin
Výběr 86 pixelů echellogramu	SVM	99,13	13 hornin
Výběr 21 pixelů echellogramu	SVM	98,5	13 hornin
Konvenční spektrum (35000 vlnových délek)	L2R LR	98,9	13 hornin
Výběr 225 pixelů echellogramu	L2R LR	99,3	13 hornin
Výběr 86 pixelů echellogramu	L2R LR	98,9	13 hornin
Výběr 21 pixelů echellogramu	L2R LR	95,4	13 hornin



Obrázek 14.3: Znázornění pixelů vybraných pro klasifikaci: 255 černých bodů, 86 purpurových bodů a 21 azurových bodů. Červeně je znázorněna oblast převodu echellogramu na spektra. Lze pozorovat, že některé body významné pro klasifikaci leží mimo konvenčně zpracovávanou oblast. Převzato a upraveno z [16].

Závěr

Poslední část dizertační práce dává možnost nahlédnout do aplikací již popsaných metod pomocí komentáře k přijatým vědeckým publikacím. Kapitola 9 pojednává o různorodosti záření jednotlivých prvků během stejného experimentu. Tato studie představuje možná úskalí, jimž mohou metody automatické charakterizace čelit. Kapitola 10 rozebírá vliv jednotlivých přístupů k normalizaci na přesnost klasifikace a ukazuje, že kalibrace a před-úprava dat mají vliv na úspěšnost klasifikace. Hlavním tématem kapitoly 11 je použití multivariační statistické analýzy pro optimalizaci měření. Optimalizace měření LIBS pro levnější laboratorní sestavy má význam pro expanzi metody LIBS do průmyslu.

Kapitoly 12 a 13 spojuje analýza vzorku uranonosného pískovce. V kapitole 12 jde o použití přehledové analýzy pomocí PCA a korelování takto získaných výsledků s konvenční analýzou a referenční metodou. Získané korelace jsou téměř perfektní a dokazují tak použitelnost multivariačních statistických metod i v případě vzorků složených z prvků s komplexní strukturou spektrálních čar. Kapitola 13 ukazuje, že pomocí SOM lze redukovat rozsáhlý datový soubor. Redukovanou verzi datového souboru lze analyzovat konvenčními metodami a zkoumat tak asociace či izolace jednotlivých prvků ve vzorku. Postupnou analýzou dat se podařilo odhalit izolaci míst s vysokým obsahem titanu, které se týkaly pouze tří z desítky tisíc spekter. Poslední případová studie (kapitola 14) se zabývá novou možností použití obrazové analýzy na surová data (echellogramy) z Echelle spektrometrů (kapitola 3.1.1). Úspěch použití obrazové analýzy naznačuje nové způsoby zrychlení a zjednodušení klasifikační analýzy v LIBS.

Impakt popisovaných prací a autorův podíl na nich podrobně rozebírá Tabulka 14.2. Úplný seznam vědeckých výstupů je uveden v poslední kapitole předkládané práce.

Poznatky získané během studia vyústily v nový koncept popisu spektrálních dat, který je popsán v kapitole 15. Koncept využívá teoretické znalosti vyzařování plazmatu a zohledňuje přístupy používané v oborech multivariační statistické analýzy a strojového učení.

Tabulka 14.2: Přehled publikací, z nichž bylo čerpáno v této části s impaktním faktorem a autorovým podílem.

Název	Seznam autorů	Počet citací	Podíl [%]	Impaktní faktor
Multivariate classification of echellograms: a new perspective in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy analysis	POŘÍZKA, P.; KLUS, J.; MAŠEK, J.; RAJNOHA, M.; PROCHAZKA, D.; MODLITBOVÁ, P.; NOVOTNÝ, J.; BURGET, R.; NOVOTNÝ, K.; KAISER, J.	0	20	4,259
Application of self-organizing maps to the study of U-Zr-Ti-Nb distribution in sandstone-hosted uranium ores	KLUS, J.; POŘÍZKA, P.; PROCHAZKA, D.; MIKYSEK, P.; NOVOTNÝ, J.; NOVOTNÝ, K.; SLOBODNÍK, M.; KAISER, J.	0	50	3,241
Impact of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy data normalization on multivariate classification accuracy	POŘÍZKA, P.; KLUS, J.; HRDLIČKA, A.; VRÁBEL, J.; ŠKARKOVÁ, P.; PROCHAZKA, D.; NOVOTNÝ, J.; NOVOTNÝ, K.; KAISER, J.	2	15	3,379
Effect of experimental parameters and resulting analytical signal statistics in laser-induced breakdown spectroscopy	KLUS, J.; POŘÍZKA, P.; PROCHAZKA, D.; NOVOTNÝ, J.; NOVOTNÝ, K.; KAISER, J.	2	20	3,241
Assessment of the most effective part of echelle laser-induced plasma spectra for further classification using Czerny-Turner spectrometer	POŘÍZKA, P.; KLUS, J.; PROCHAZKA, D.; VÍTKOVÁ, G.; BRADA, M.; NOVOTNÝ, J.; NOVOTNÝ, K.; KAISER, J.	1	20	3,241
Multivariate approach to the chemical mapping of uranium in sandstone-hosted uranium ores analyzed using double pulse Laser-Induced Breakdown Spectroscopy	KLUS, J.; MIKYSEK, P.; PROCHAZKA, D.; POŘÍZKA, P.; PROCHAZKOVÁ, P.; NOVOTNÝ, J.; TROJEK, T.; NOVOTNÝ, K.; SLOBODNÍK, M.; KAISER, J.	2	18	3,241

Použitá literatura

- [1] KLUS, Jakub; POŘÍZKA, Pavel; PROCHAZKA, David; NOVOTNÝ, Jan; NOVOTNÝ, Karel; KAISER, Jozef. Effect of experimental parameters and resulting analytical signal statistics in laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2016, roč. 126, s. 6–10. ISSN 05848547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2016.10.002 (cit. na s. 105, 107, 108).
- [2] *An Introduction to Statistical Modeling of Extreme Values*. 1. vyd. London: Springer London, 2001. ISBN 9781447136750 (cit. na s. 105).
- [3] POŘÍZKA, P.; KLUS, J.; HRDLIČKA, A.; VRÁBEL, J.; ŠKARKOVÁ, P.; PROCHAZKA, D.; NOVOTNÝ, J.; NOVOTNÝ, K.; KAISER, J. Impact of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy data normalization on multivariate classification accuracy. *J. Anal. At. Spectrom.* 2017, roč. 32, č. 2, s. 277–288. ISSN 02679477. Dostupné z DOI: 10.1039/C6JA00322B (cit. na s. 109, 111, 112).
- [4] ZOROV, Nikita B.; GORBATENKO, Alexander A.; LABUTIN, Timur A.; POPOV, Andrey M. A review of normalization techniques in analytical atomic spectrometry with laser sampling: From single to multivariate correction. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2010, roč. 65, č. 8, s. 642–657. ISSN 05848547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2010.04.009 (cit. na s. 109).
- [5] HADDAD, J. El; CANIONI, L.; BOUSQUET, B. Good practices in LIBS analysis: Review and advices. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2014, roč. 101, s. 171–182. ISSN 05848547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2014.08.039 (cit. na s. 109).
- [6] BRERETON, Richard G. *Applied chemometrics for scientists*. 1. vyd. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2007. ISBN 9780470016862 (cit. na s. 110, 114).
- [7] *Multi- and megavariable data analysis: basic principles and applications*. 3rd, rev. ed. Malmö: Umetrics Academy, 2013. ISBN 9789197373050 (cit. na s. 110, 114).
- [8] MELOUN, Milan; MILITKÝ, Jiří. *Statistická analýza experimentálních dat*. Vyd. 2., upr. a rozš. Praha: Academia, 2004. ISBN 8020012540 (cit. na s. 110, 114, 134).
- [9] POŘÍZKA, Pavel; KLUS, Jakub; PROCHAZKA, David; VÍTKOVÁ, Gabriela; BRADA, Michal; NOVOTNÝ, Jan; NOVOTNÝ, Karel; KAISER, Jozef. Assessment of the most effective part of echelle laser-induced plasma spectra for further classification using Czerny-Turner spectrometer. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2016, roč. 124, s. 116–123. ISSN 05848547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2016.09.004 (cit. na s. 113, 114, 116, 117).

- [10] NOVOTNÝ, Jan. *Dálkově řízená laserová spektroskopie (LIBS)*. Brno, 2012. Disertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství (cit. na s. 113).
- [11] HAHN, David W.; OMENETTO, Nicolás. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part II: Review of Instrumental and Methodological Approaches to Material Analysis and Applications to Different Fields. *Applied Spectroscopy*. 2012, roč. 66, č. 4, s. 347–419. ISSN 00037028. Dostupné z DOI: 10.1366/11-06574 (cit. na s. 114).
- [12] KLUS, Jakub et al. Multivariate approach to the chemical mapping of uranium in sandstone-hosted uranium ores analyzed using double pulse Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2016, roč. 123, s. 143–149. ISSN 05848547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2016.08.014 (cit. na s. 119, 120, 122–125).
- [13] KURUCZ, R.L.; BELL, B. *Atomic Line Data Kurucz CD-ROM No. 23*. Cambridge, Mass.: Smithsonian Astrophysical Observatory, 1995 (cit. na s. 119).
- [14] KLUS, Jakub; POŘÍZKA, Pavel; PROCHAZKA, David; MIKYSEK, Petr; NOVOTNÝ, Jan; NOVOTNÝ, Karel; SLOBODNÍK, Marek; KAISER, Jozef. Application of self-organizing maps to the study of U-Zr-Ti-Nb distribution in sandstone-hosted uranium ores. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2017, roč. 131, s. 66–73. ISSN 05848547. Dostupné z DOI: 10.1016/j.sab.2017.03.008 (cit. na s. 119, 125–129, 131).
- [15] CHINNI, Rosemarie C.; CREMERS, David A.; RADZIEMSKI, Leon J.; BOSTIAN, Melissa; NAVARRO-NORTHRUP, Claudia. Detection of Uranium Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Applied Spectroscopy*. 2009, roč. 63, č. 11, s. 1238–1250. ISSN 00037028. Dostupné z DOI: 10.1366/000370209789806867 (cit. na s. 119).
- [16] POŘÍZKA, Pavel et al. Multivariate classification of echellograms: a new perspective in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy analysis. *Scientific Reports*. 2017, roč. 7, č. 1, s. 1–7. ISSN 20452322. Dostupné z DOI: 10.1038/s41598-017-03426-0 (cit. na s. 133–136).
- [17] FAN, Rong-En; CHANG, Kai-Wei; HSIEH, Cho-Jui; WANG, Xiang-Rui; LIN, Chih-Jen. LIBLINEAR: A Library for Large Linear Classification. *J. Mach. Learn. Res.* 2008, roč. 9, s. 1871–1874. ISSN 1532-4435. Dostupné také z: <http://dl.acm.org/citation.cfm?id=1390681.1442794> (cit. na s. 134).

Kapitola 15

Nový koncept automatické identifikace prvků ve spektru

Z výše uvedených informací vyplývá, že nejdůležitějším krokem automatické charakterizace je automatické přiřazení spektrálních čar jednotlivým píkům ve spektru. V rámci studia byl vypracován nový koncept, kterým lze spektrální čáry automaticky přiřadit. Tento koncept byl prezentován na konferenci EMSLIBS 2017 v italské Pise.

15.1 Postup automatické identifikace

Koncept automatické identifikace je založen na sérii klasifikátorů, z nichž každý vyjadřuje jednoduchou informaci o právě zpracovávaném bodu spektra. Klasifikátory je možno rozdělit na dva typy. První z nich se zabývá hledáním píků ve spektru. Jeho výstupem je seznam středních vlnových délek odpovídajících jednotlivým nalezeným píkům (Tabulka 15.1). Druhý typ klasifikátoru zpracovává každý pík v seznamu středních vlnových délek a vytváří rozhodovací tabulku (Tabulky 15.2).

15.1.1 Hledání píků

Klasifikátory prvního typu musí pro každý bod ve spektru rozhodnout, do jaké míry se jedná o pík. V našem případě jsme použili dva klasifikátory:

1. Vybraný bod spektra je označen za pík, jsou-li všechny body levého a pravého okolí o velikosti m menší.
2. Vybraný bod spektra je označen za pík, je-li jeho intenzita větší než prahová hodnota I_{\min} .

Pro klasifikátory prvního typu platí, že jejich výstupem je vždy pouze jednička nebo nula.

Klasifikátor lze použít vícekrát, pokaždé s jiným nastavením. Tím jsou započítány i píky vyhovující více pravidlům. V případě použití více klasifikátorů je za pík považován takový bod ve spektru, který vyhovuje většině z nich. Tabulka 15.1 představuje píky nalezené ve spektru vzorku borosilikátového skla.

Tabulka 15.1: Střední vlnové délky a intenzity 38 nejintenzivnějších nalezených píků.

Pořadí	Střed [nm]	Intenzita [bezroz.]	Pořadí	Střed [nm]	Intenzita [bezroz.]
1	259,391	$1,77 \times 10^3$	20	396,871	$3,07 \times 10^4$
2	279,108	$2,40 \times 10^3$	21	403,105	$2,54 \times 10^3$
3	279,562	$1,42 \times 10^4$	22	404,158	$2,74 \times 10^3$
4	280,279	$1,60 \times 10^4$	23	422,685	$6,13 \times 10^3$
5	281,664	$2,53 \times 10^3$	24	430,275	$1,93 \times 10^3$
6	285,234	$4,38 \times 10^3$	25	448,08	$1,59 \times 10^3$
7	293,918	$1,77 \times 10^3$	26	466,41	$1,73 \times 10^3$
8	305,053	$1,65 \times 10^3$	27	482,398	$1,54 \times 10^3$
9	305,753	$4,12 \times 10^3$	28	517,295	$3,17 \times 10^3$
10	306,665	$3,02 \times 10^3$	29	518,395	$5,35 \times 10^3$
11	308,266	$1,89 \times 10^3$	30	521,808	$3,23 \times 10^3$
12	309,337	$6,59 \times 10^3$	31	656,369	$4,01 \times 10^3$
13	324,766	$3,93 \times 10^3$	32	704,177	$2,52 \times 10^3$
14	327,41	$2,15 \times 10^3$	33	705,665	$1,62 \times 10^3$
15	358,704	$2,41 \times 10^3$	34	744,324	$2,01 \times 10^3$
16	383,246	$3,97 \times 10^3$	35	746,909	$3,60 \times 10^3$
17	393,363	$1,13 \times 10^4$	36	777,439	$8,52 \times 10^3$
18	394,464	$2,16 \times 10^4$	37	818,839	$2,29 \times 10^3$
19	396,206	$4,42 \times 10^4$	38	821,714	$3,53 \times 10^3$

15.1.2 Přiřazování spektrálních čar

Klasifikátory druhého typu přiřazují spektrální čáry píků pomocí rozhodovacích tabulek. Každý řádek tabulky tvoří jiný klasifikátor, sloupce pak tvoří jednotlivé prvky, které se algoritmus snaží přiřadit. Tabulka 15.2 představuje příklad rozhodování pro vybrané čáry a prvky. Pro přiřazování spektrálních čar byly navrženy tři klasifikátory:

Pozice čáry, z naměřené střední vlnové délky píku je pro každý uvažovaný prvek stanovena pravděpodobnost identifikace na základě rozdílu s nejbližším tabelovaným přechodem ze spektroskopických tabulek;

Intenzita čáry, poměr maximální intenzity studované čáry je porovnán s ostatními nalezenými čarami přiřaditelnými uvažovanému prvku. Vyhovuje-li poměr intenzit pravděpodobnostem přechodu, jsou tyto hodnoty mezi sebou vynásobeny. Takto jsou vyloučeny identifikace, které porušují rovnováhu;

Počet čar, na základě nejbližší čáry uvažovaného prvku je spočítáno množství spektrálních čar s podobnými vlastnostmi (energie přechodu, stupeň ionizace). Vybrané čáry jsou pak porovnány s píky v tabulce. Čím více podobných čar je nalezeno, tím je skóre vyšší.

15.2 Vyhodnocování výsledků

Výsledky dosažené pomocí rozhodovacích tabulek lze vyhodnocovat různými způsoby. Jedním ze způsobů je považovat za správně přiřazený prvek ten, jehož součet klasifikačních

15.3 Diskuze

skóre je největší. Dalším způsobem je rozhodovat na základě většiny, čili prvek, který má pro většinu klasifikátorů největší skóre, je správně přiřazen. Nejlepším způsobem je rozhodovat na základě maxima součinu jednotlivých skóre. Tento postup však vyžaduje, aby skóre byly omezeny pouze na interval $\langle 0, 1 \rangle$.

Přiřazení spektrálních čar jednotlivým píkům ve spektru je vyobrazeno na obrázku 15.1.

15.3 Diskuze

Způsob automatické identifikace je navržen s ohledem na známé postupy, jimiž se výzkumníci sami řídí. První krok, hledání píků, je z oboru zpracování signálu a se spektroskopii příliš nesouvisí, nicméně i do této fáze vyhodnocování lze spektroskopické poučky zapracovat. Jedná se například o návrh klasifikátorů, které budou píky hodnotit na základě šířky nebo proložení Gaussovým, Lorentzovým či Voigtovým profilem. Druhý krok, vytvoření rozhodovacích tabulek, představuje hlavní přínos metody.

Tabulka 15.2: Rozhodovací tabulky pro vybrané píky ve spektru.
Pík číslo 6

Klasifikátor	Mg I	Mg II	Fe I	Fe II	Si I	Si II	Ti I	Ti II
Pozice čáry	0,79	0,00	0,46	0,72	0,00	0,00	0,00	0,00
Intenzita čáry	0,45	0,00	0,00	0,68	0,00	0,00	0,00	0,00
Počet čar	5,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00

Pík číslo 7

Klasifikátor	Mg I	Mg II	Fe I	Fe II	Si I	Si II	Ti I	Ti II
Pozice čáry	0,29	0,00	0,00	0,67	0,00	0,00	0,00	0,34
Intenzita čáry	0,00	0,00	0,00	0,53	0,00	0,00	0,00	0,00
Počet čar	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00

Pík číslo 9

Klasifikátor	Mg I	Mg II	Fe I	Fe II	Si I	Si II	Ti I	Ti II
Pozice čáry	0,00	0,00	0,91	0,00	0,00	0,00	0,00	0,45
Intenzita čáry	0,00	0,00	0,99	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Počet čar	0,00	0,00	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Pík číslo 10

Klasifikátor	Mg I	Mg II	Fe I	Fe II	Si I	Si II	Ti I	Ti II
Pozice čáry	0,00	0,00	0,65	0,00	0,00	0,00	0,00	0,86
Intenzita čáry	0,00	0,00	0,98	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Počet čar	0,00	0,00	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01

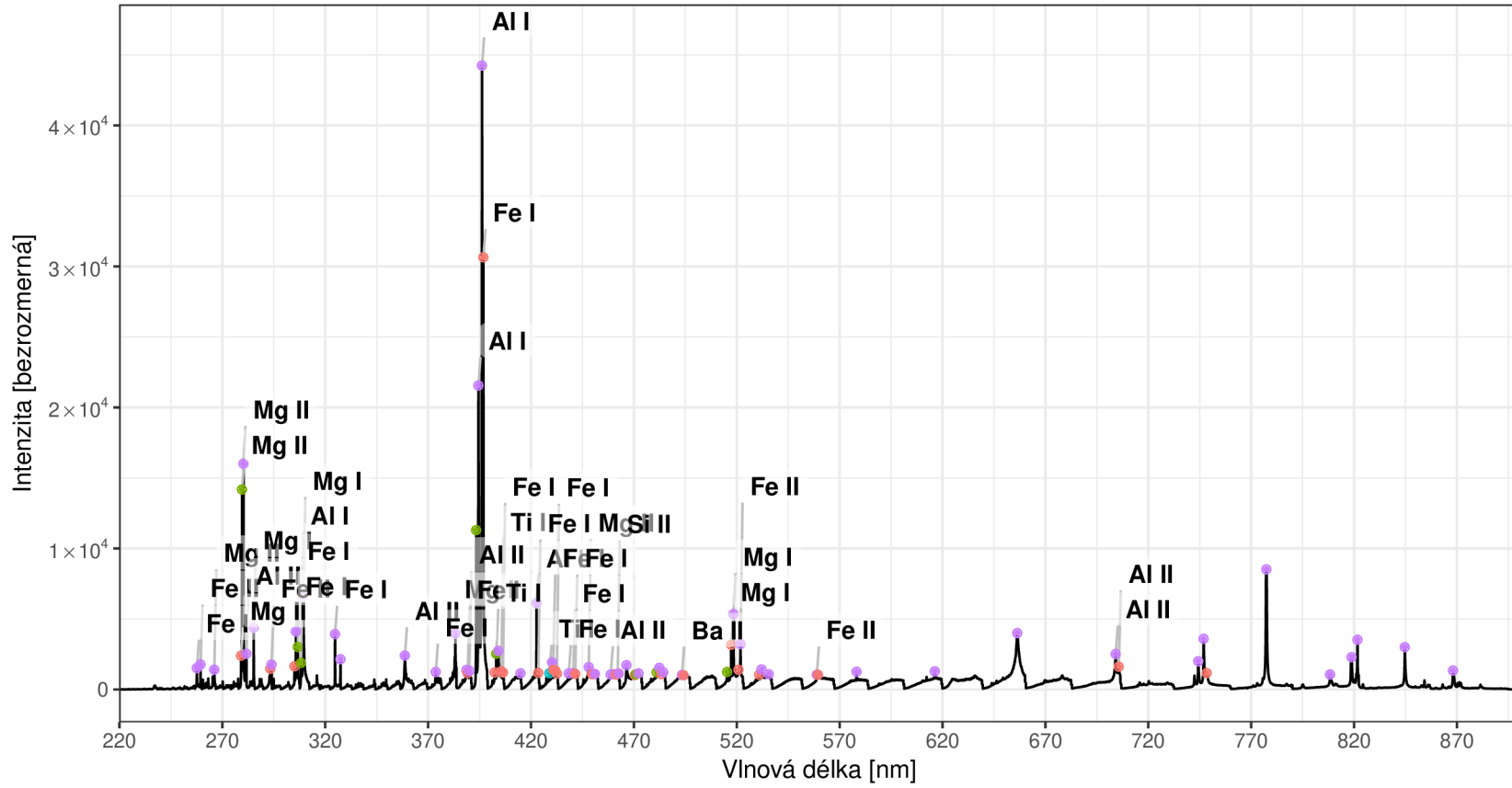
Rozhodovací tabulky umožňují zpětně vystopovat, jakým způsobem se algoritmus rozhoduje a určit, které klasifikátory přispívají přesnosti vyhodnocení nejvíce. Lze navrhnout

i další klasifikátory, například klasifikátor zohledňující termodynamickou teplotu bude rozhodovat na základě poměrů intenzit jednotlivých čar pro vybranou teplotu. Takový klasifikátor lze použít i vícekrát, s různým parametrem teploty, to umožňuje dosáhnout lepších výsledků, jelikož je pravděpodobné, že správná teplota a správný prvek budou mít největší skóre.

Navrhovaný koncept lze rozšířit pomocí vah. Uvažujeme-li váhy jednotlivých sloupců, zohledňujeme koncentraci nebo pravděpodobnost, s jakou se prvek ve vzorku vyskytuje. Váhy sloupců tedy umožňují vyloučit některé prvky pro identifikaci. Uvážíme-li váhy jednotlivých řádků, vyjadřujeme tím míru, do jaké jsou jednotlivé klasifikátory spolehlivé.

Celý koncept lze použít pro modelování různých situací. Pomocí správného přiřazení a učícího algoritmu je možné váhy jednotlivých klasifikátorů automaticky trénovat a tím dosáhnout přesnějších výsledků, případně vyloučit ty klasifikátory, které přidávají falešnou informaci. Kombinací sloupcových a řádkových vah lze snížit množství chybných klasifikací pro užší skupinu vzorků.

Navrhovaný koncept představuje univerzální možnost rozložení problematiky identifikace čar do jednoduchých jednotek, se kterými lze následně pracovat pomocí automatických metod. Právě tyto metody mohou rozhodovat o jednotlivých vahách a tím ladit klasifikátory na různé aplikace.



Obrázek 15.1: Identifikované spektrální čáry jednotlivých prvků ve spektru laserem buzeného plazmatu borosilikátového skla.

Kapitola 16

Závěr dizertační práce

Předkládaná dizertační práce se zabývá možnostmi automatické charakterizace vzorků na základě měření spektroskopii laserem buzeného plazmatu. Práce je rozdělena do tří částí, které postupně vysvětlují fyzikální princip metody LIBS, matematický základ multivariální statistické analýzy a použití těchto metod ve vědecké práci.

Témata jednotlivých kapitol jsou volena s ohledem na propojení dvou vědních oborů, a sice matematické analýzy a laserové spektroskopie. Úvod do principů vzniku laserem buzeného plazmatu, jeho záření a snímání spektra přináší podrobnější vhled těm, jež se zabývají čistě statistickým zpracováním dat. Mluvíme-li o automatické charakterizaci, pak můžeme říci, že všechny jevy, které záření plazmatu ovlivňují, jsou potenciálním faktorem, který k automatické charakterizaci slouží. Teoretický popis jevů popsany v první části ukazuje na možná úskalí, se kterými se budou muset algoritmy automatické charakterizace vypořádat. Zmíněná úskalí pramení zejména z fyzikální a stochastické podstaty vzniku laserem buzeného plazmatu. Podrobné znalosti konstrukce detektorů a uspořádání experimentu mohou vést k novým přístupům v oblasti zpracování neupravených dat.

Druhá část popisuje principy multivariální analýzy a usnadňuje fyzikům a spektroskopikům vstup do oboru multivariální analýzy. Vybrané metody jsou popsány nejen s důrazem na jejich použití ve spektroskopii, ale také s ohledem na autorem již publikované práce, které jsou popsány ve třetí části.

Na základě znalostí a zkušeností získaných během studia byl odvozen nový koncept popisu spektrálních dat. Tento koncept reaguje na potřebu automatické identifikace spektrálních čar ve spektrech LIBS. Automatická identifikace čar dosud nemá pevný rámec metod ani užívané paradigma, které by naznačovaly jednoznačný způsob přiřazení té či oné spektrální čáry vybranému píku ve spektru. Popsaný koncept se snaží vystihnout empirii identifikace, se kterou se autor během práce setkal, a položit tak základ systematickému zpracování spekter. Navrhovaný koncept lze rozšířit nejen o další empirické metody, ale i o možnosti automatizace přiřazování pomocí neuronových sítí nebo genetických algoritmů. Za hlavní výhodu nového přístupu lze považovat jednoduchost vyjadřování nových metod a možnost zpětně trasovat rozhodování automatické identifikace v případě shody nebo nejednoznačnosti přiřazení.

Nastíněný koncept se stane stěžejním předmětem další vědecké práce, jeho potenciál dokazuje ohlas z mezinárodní vědecké konferenci specializované na LIBS.

Seznam zkratek

ANN	Umělé neuronové sítě Artificial Neural Networks
BAM	Německý spolkový úřad pro materiálový výzkum a zkušebnictví Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
BDK	Dvousměrné kohonenovy mapy Bi-Directional Kohonen network
CGS	Centimetr-gram-sekunda
CCD	Zařízení s vázanými náboji Charge Coupled Device
CF-LIBS	Bezkalibrační spektroskopie laserem indukovaného plazmatu Calibration Free Laser Induced Breakdown Spectroscopy
CFI-LIBS	Inverzní bezkalibrační spektroskopie laserem indukovaného plazmatu Calibration Free Inverse Laser Induced Breakdown Spectroscopy
CMOS	Doplňující se kov-oxid-polovodič Complementary Meta-Oxide-Semiconductor
CPN	Proti-šířící se síť Counter Propagation Network
EMCCD	Elektrony násobící zařízení s vázanými náboji Electron Multiplying Charge Coupled Device
FWHM	Šířka čáry Full Width at Half Maximum
GEVD	Zobecněné rozdělení extrémních hodnot Generalized Extreme Value Distribution
IB	Inverzní brzdné záření Inverse Bremsstrahlung
ICA	Analýza nezávislých komponent Independent Component Analysis

ICP	Indukčně vázané plazma Inductively Coupled Plasma
ICP-MS	Hmotnostní spektroskopie indukčně vázaného plazmatu Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy
KS	Kolmogorov-Smirnovův test Kolmogorov-Smirnov test
LA-ICP-OES	Optická emisní spektroskopie indukčně vázaného laserem buzeného plazmatu Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy
LA-ICP-MS	Hmotnostní spektroskopie indukčně vázaného laserem buzeného plazmatu Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy
LIBS	Spektroskopie laserem indukovaného plazmatu Laser-Induced Breakdown Spectroscopy
LOD	Limit detekce Limit Of Detection
LTE	Lokální termodynamická rovnováha Local Thermodynamic Equilibrium
MCP	Soubor fotonásobičů Micro-Channel Plate
MNC	Metoda normalizovaných souřadnic Method of Normalized Coordinates
MVDA	Multivariační analýza MultiVariate Data Analysis
NIST	Národní institut standardů a technologie National Institute of Standards and Technology
OPC	Metoda jednobodové kalibrace One-Point Calibration method
PCA	Analýza hlavních komponent Principal Component Analysis
PCR	Regrese hlavních komponent Principal Component Regression
PET	Polyethylentereftalát PolyEthylenTereftalate

PLS	Projekce do latentních struktur Projection to Latent Structures
PLS-DA	Diskriminační analýza projekcí do latentních struktur Projection to Latent Structures Discrimination Analysis
SI	Mezinárodní systém jednotek Le Système International d'Unités
SIMCA	Slabé nezávislé modelování analogií tříd Soft Independent Modelling of Class Analogies
SOM	Samospořádané mapy Self-Organized Maps
SVD	Rozklad na singulární hodnoty Singular Value Decomposition
SVM	Algoritmy podpůrných vektorů Support Vector Machines
UV	Ultrafialový UltraViolet
XRF	Rentgenová fluorescence X-Ray Fluorescence
XYF	$X - Y$ splynutá síť $X - Y$ Fused network

Seznam použitých symbolů

Kapitola 1 Interakce laseru a látky

α	absorpční koeficient [m^{-1}]
C_p	tepelná kapacita [$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]
E	energie elektromagnetického záření [J]
ΔH_{1v}	molární skupenské teplo varu [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$]
I	intenzita elektromagnetického záření [$\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$]
I_0	intenzita dopadajícího elektromagnetického záření [$\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$]
I_{pl}	intenzita záření plazmatu pro zvolenou vlnovou délku [$\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$]
k	Boltzmannova konstanta $1,38064 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
κ	tepelná vodivost [$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]
l	tloušťka vrstvy par [m]
L_V	molekulové skupenské teplo varu [J]
λ	vlnová délka [nm]
N	průměrná hustota atomů a iontů [m^{-3}]
p_0	tlak okolního prostředí [bar]
p_{vap}	tlak par nad povrchem vzorku [bar]
φ	úhlová složka polárních souřadnic [rad]
r	radiální složka polárních souřadnic [m]
R	molární plynová konstanta $8,3144598 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
R_p	odrazivost povrchu vzorku
R_{pl}	odrazivost plazmatu pro zvolenou vlnovou délku

ρ	hustota [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]
$\rho_{\text{vap,s}}$	hustota par těsně nad povrchem vzorku [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]
σ_{P}	účinný průřez fotoionizace
t	čas [s]
T	teplota uvnitř vzorku [K]
T_s	povrchová teplota [K]
T_b	teplota bodu varu [K]
θ	úhel dopadu laseru
x	vzdálenost od povrchu vzorku [m]

Kapitola 2 Teoretický popis záření plazmatu

A_{ij}	pravděpodobnost spontánní emise nebo Einsteinův koeficient spontánní emise [s^{-1}]
α	koeficient poklesu teploty [s^{-1}]
b	parametr vyjadřující radiální pokles teploty plazmatu [m^{-2}]
B_{ij}	Einsteinův koeficient indukované emise [s^{-1}]
B_{ji}	Einsteinův koeficient absorpce [s^{-1}]
c	rychlost světla ve vakuu $299\,792\,458 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
E_i	spodní energiová hladina vázaného elektronu [eV]
E_j	horní energiová hladina vázaného elektronu [eV]
E_{ion}	ionizační potenciál [eV]
η	parametr vyjadřující poměr mezi projevem Gaussova a Lorentzova mechanismu rozšíření
f	pološířka čáry Voigtova rozšíření [m]
g_i	počet degenerovaných stavů hladiny i
g_j	počet degenerovaných stavů hladiny j
G	Gaussův profil
h	Planckova konstanta $4,135\,667\,662 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}$
I	intenzita spektra

k	Boltzmannova konstanta $1,38064 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
L	Lorentzův profil
m_a	klidová hmotnost atomu [kg]
m_e	hmotnost elektronu $9,109383 \times 10^{-31} \text{ kg}$
n_i	hustota částic ve stavu i v prostoru [m^{-3}]
n_e	hustota elektronů v plazmatu [cm^{-3}]
n^{I}	obsazenost elektronů atomu v základním stavu
n^{II}	obsazenost elektronů jednou ionizovaného atomu
N_i	počet atomů ve stavu i
N_{iS}	počet atomů prvku S ve stavu i
n_j	hustota částic ve stavu j v prostoru [m^{-3}]
N_j	počet atomů ve stavu j
N_S	počet atomů prvku S
ν_{ij}	frekvence fotonu vyzářeného přechodem mezi hladinami i a j [s^{-1}]
$\rho(\nu)$	hustota energie elektromagnetického záření na jednotku frekvence
$\sigma_{ij}(\nu)$	srážkový průřez
T	termodynamická teplota [K]
$T(x)$	rozdělení teploty plazmatu [K]
T_a	teplota atomu [K]
T_f	teplota plazmatu na konci časového intervalu [K]
T_m	teplota středu plazmatu [K]
T_{m0}	počáteční maximální teplota plazmatu [K]
τ	doba trvání excitace [s]
U_S	partiční funkce prvku S [eV]
\vec{v}	rychlost elektronu [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]
$\Delta\nu$	rozšíření spektrální čáry [m]
$\Delta\nu_{\frac{1}{2}}$	šířka spektrální čáry [m]
ν_0	střed spektrální čáry [m]

Kapitola 4 Optická charakterizace plazmatu

a_0	Bohrův poloměr $0,529\,177 \times 10^{-10}$ m
A	parametr iontového rozšíření (anglicky „ion broadening parameter“)
A_{jl}^i	Einsteinův koeficient přechodu ze stavu j do stavu l atomu na i -tém stupni ionizace [s^{-1}]
A_{ji}	Einsteinův koeficient spontánní emise [s^{-1}]
c	rychlost světla ve vakuu $299\,792\,458$ m · s ⁻¹
c_L	limit detekce
C_S	koncentrace prvku [%]
d	parametr elektronově-srážkového posunu (anglicky „electron-impact shift parameter“) [m]
d_{total}	Starkovo posunutí [m]
e	elementární náboj $1,602\,176 \times 10^{-19}$ C
ΔE	rozdíl energiových hladin studovaného přechodu [eV]
ΔE_∞	korekční faktor zohledňující potenciály v plazmatu [eV]
E_∞	ionizační energie iontu [eV]
E_H	ionizační energie vodíku 13,6 eV
E_l^i	Energie přechodu ze stavu j do stavu l atomu na i -tém stupni ionizace [eV]
ε	emisivita integrovaná podél profilu čáry [$W \cdot m^{-3} \cdot sr^{-1}$]
ε_0	permitivita vakua $8,854\,187 \times 10^{-12}$ F · m ⁻¹
g_l^i	stupeň degenerace přechodu ze stavu j do stavu l atomu na i -tém stupni ionizace
h	Planckova konstanta $4,135\,667\,662 \times 10^{-15}$ eV · s
χ^Z	ionizační energie nižší ionizace [eV]
I_{jl}^i	intenzita spektrální čáry přechodu ze stavu j do stavu l atomu na i -tém stupni ionizace
I_{ji}^z	intenzita naměřené spektrální čáry
k	Boltzmannova konstanta $1,380\,64$ J · K ⁻¹
k_c	předem zvolené celé číslo vyjadřující spolehlivost limitu detekce

λ	střední vlnová délka naměřené spektrální čáry [m]
λ_{ji}^i	vlnová délka spektrální čáry přechodu ze stavu j do stavu l atomu na i -tém stupni ionizace [m]
$\Delta\lambda_S$	šířka zvolené spektrální čáry vodíku [m]
$\Delta\lambda_S^{\text{line}}$	naměřené Starkovo rozšíření vybrané spektrální čáry [m]
m	směrnice kalibrační křivky
m_e	hmotnost elektronu $9,109383 \times 10^{-31}$ kg
N	celková hustota emitorů [m ⁻³]
N_e	elektronová hustota [cm ⁻³]
N_e^{ref}	tabelovaná hodnota elektronové hustoty [cm ⁻³]
N_i	počet atomů ve stavu i
N_j	počet atomů ve stavu j
N^z	hustota atomů na z -tém stupni ionizace
R	poměr střední vzdálenosti mez ionty a Debyeho stínící délky
ρ'_D	Debyeho poloměr [m]
s_{bl}	standardní odchylka měření s nulovou koncentrací
T	teplota plazmatu [K]
T_e	elektronová teplota [K]
U^z	partiční funkce prvku na z -tém stupni ionizace [eV]
U_S^z	partiční funkce prvku S na z -tém stupni ionizace [eV]
w	elektronová-srážková pološířka (anglicky „electron-impact half width“) [m]
w_{total}	šířka spektrální čáry pro kvadratický Starkův jev [m]
z	stupeň ionizace
ω_S	tabelovaná hodnota rozšíření vybrané spektrální čáry [m]

Publikace autora

Články v impaktovaných časopisech

POŘÍZKA, P.; KLUS, J.; HRDLIČKA, A.; VRÁBEL, J.; ŠKARKOVÁ, P.; PROCHAZKA, D.; NOVOTNÝ, J.; NOVOTNÝ, K.; KAISER, J. *Impact of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy data normalization on multivariate classification accuracy*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2017, vol. 32, no. 2, p. 277-288. ISSN: 1364-5544.

POŘÍZKA, P.; KLUS, J.; PROCHAZKA, D.; KÉPEŠ, E.; HRDLIČKA, A.; NOVOTNÝ, J.; NOVOTNÝ, K.; KAISER, J. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy coupled with chemometrics for the analysis of steel: The issue of spectral outliers filtering*. Spectrochimica Acta Part B, 2016, vol. 123, no. 1, p. 114-120. ISSN: 0584-8547.

MODLITBOVÁ, P.; NOVOTNÝ, K.; LUBAL, P.; JEBAVÁ, A.; POŘÍZKA, P.; KLUS, J.; FARKA, Z.; HRDLIČKA, A.; KAISER, J. *2d distribution mapping of quantum dots injected onto filtration paper by laser-induced breakdown spectroscopy*. Spectrochimica Acta Part B, 2017, vol. 131, no. 3, p. 107-114. ISSN: 0584-8547.

KLUS, J.; POŘÍZKA, P.; PROCHAZKA, D.; MIKYSEK, P.; NOVOTNÝ, J.; NOVOTNÝ, K.; SLOBODNÍK, M.; KAISER, J. *Application of self-organizing maps to the study of U-Zr-Ti-Nb distribution in sandstone-hosted uranium ores*. Spectrochimica Acta Part B, 2017, vol. 131, no. 3, p. 66-73. ISSN: 0584-8547.

POŘÍZKA, P.; KLUS, J.; MAŠEK, J.; RAJNOHA, M.; PROCHAZKA, D.; MODLITBOVÁ, P.; NOVOTNÝ, J.; BURGET, R.; NOVOTNÝ, K.; KAISER, J. *Multivariate classification of echellograms: a new perspective in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy analysis*. Scientific Reports, 2017, vol. 7, no. 3160, p. 1-12. ISSN: 2045-2322.

PROCHAZKA, D.; BILÍK, M.; PROCHAZKOVÁ, P.; BRADA, M.; KLUS, J.; POŘÍZKA, P.; NOVOTNÝ, J.; NOVOTNÝ, K.; TICOVÁ, B.; BRADÁČ, A.; SEMELA, M.; KAISER, J. *Detection of visually unrecognizable braking tracks using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, a feasibility study*. Spectrochimica Acta Part B, 2016, no. 118, p. 90-97. ISSN: 0584-8547.

KLUS, J.; POŘÍZKA, P.; PROCHAZKA, D.; NOVOTNÝ, J.; NOVOTNÝ, K.; KAISER, J. *Effect of experimental parameters and resulting analytical signal statistics in laser-*

induced breakdown spectroscopy. Spectrochimica Acta Part B, 2016, vol. 126, no. 6, p. 6-10. ISSN: 0584-8547.

POŘÍZKA, P.; KLUS, J.; PROCHAZKA, D.; VÍTKOVÁ, G.; BRADA, M.; NOVOTNÝ, J.; NOVOTNÝ, K.; KAISER, J. *Assessment of the most effective part of echelle laser-induced plasma spectra for further classification using Czerny-Turner spectrometer*. Spectrochimica Acta Part B, 2016, vol. 124, no. 1, p. 116-123. ISSN: 0584-8547.

KLUS, J.; MIKYSEK, P.; PROCHAZKA, D.; POŘÍZKA, P.; PROCHAZKOVÁ, P.; NOVOTNÝ, J.; TROJEK, T.; NOVOTNÝ, K.; SLOBODNÍK, M.; KAISER, J. *Multivariate approach to the chemical mapping of uranium in sandstone-hosted uranium ores analyzed using double pulse Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. Spectrochimica Acta Part B, 2016, vol. 123, no. 1, p. 143-149. ISSN: 0584-8547.

POŘÍZKA, P.; ROČŇÁKOVÁ, I.; KLUS, J.; PROCHAZKA, D.; SLÁDKOVÁ, L.; ŠPERKA, P.; SPOTZ, Z.; ČELKO, L.; NOVOTNÝ, K.; KAISER, J. *Estimating the grade of Mg corrosion using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2015, vol. 2015, no. 7, p. 2099-2106. ISSN: 0267-9477.

PROCHAZKA, D.; KAISER, J.; BILÍK, M.; PROCHAZKOVÁ, P.; KLUS, J.; POŘÍZKA, P.; NOVOTNÝ, J.; NOVOTNÝ, K.; BRADÁČ, A.; SEMELA, M. *Detection of tire tread particles using laser-induced breakdown spectroscopy*. Spectrochimica Acta Part B, 2015, vol. 108, no. 1, p. 1-7. ISSN: 0584-8547.

Články v neimpaktovaných časopisech

NÁDASKÝ, P.; ŠUSTEK, Š.; KLUS, J.; OHLÍDAL, M.; VODÁK, J. *Scattermeter for measurements of solar cells*. In Optical Systems Design 2015: Optical Fabrication, Testing, and Metrology V. Proceedings of SPIE. 2015. p. 96280-96288. ISBN: 9781628418170. ISSN: 0277-786X.

NÁDASKÝ, P.; KLUS, J.; OHLÍDAL, M. *Měření úhlového rozdělení intenzity světla rozptýleného solárním článkem*. Jemná mechanika a optika, 2014, roč. 59, č. 6-7, s. 165-168. ISSN: 0447-6441.

Příspěvky v konferenčních sbornících

POŘÍZKA, P.; PROCHAZKA, D.; KLUS, J.; NOVOTNÝ, J.; TESAŘOVÁ, M.; KAISER, J. *Capability of the stand-off LIBS device equipped with either echelle or Czerny-Turner spectrometer for rocks classification*. Book of Abstracts of the 13th European Workshop on Laser Ablation. Hajdrihova 19, SI-1000, Ljubljana, Slovenia: National institut of Chemistry Slovenia, 2016. p. 109-109. ISBN: 978-961-6104-31-9.

ŠKARKOVÁ, P.; NOVOTNÝ, K.; LUBAL, P.; POŘÍZKA, P.; KLUS, J.; FARKA, Z.; HRDLIČKA, A.; KAISER, J. *2D distribution mapping of CdTe quantum dots injected onto filtration paper by laser-induced breakdown spectroscopy*. 13th International Interdisciplinary Meeting on Bioanalysis. 2016. p. 239-242. ISBN: 978-80-904959-4- 4.

POŘÍZKA, P.; KLUS, J.; PROCHAZKA, D.; VÍTKOVÁ, G.; NOVOTNÝ, J.; NOVOTNÝ, K.; KAISER, J. *Assesment of the most effective part of echelle LIP spectra for classification purposes; for further use of Czerny-Turner spectrometer*. European Symposium on Atomic Spectrometry ESAS 2016 - Book of abstracts. H-1015 Budapest, Hattyú u. 16, II/ 8: Hungarian Chemical Society, 2016. p. 123-123. ISBN: 978-963-9970-65- 6.

KLUS, J.; PROCHAZKA, D.; POŘÍZKA, P.; NOVOTNÝ, J.; NOVOTNÝ, K.; KAISER, J. *Study of sandstone-hosted uranium ore chemical composition by means of laser induced breakdown spectroscopy*. Materials structure & micromechanics of fracture - abstract booklet. Brno: VUTIUM Brno, 2016. p. 195-195. ISBN: 978-80-214-5357- 9.

KLUS, J.; POŘÍZKA, P.; PROCHAZKA, D.; NOVOTNÝ, J.; NOVOTNÝ, K.; KAISER, J. *Multivariate approach to study of elemental association in sandstone-hosted uranium ores*. European Symposium on Atomic Spectrometry ESAS 2016 - Book of abstracts. H-1015 Budapest, Hattyú u. 16, II/ 8: Hungarian Chemical Society, 2016. p. 120-120. ISBN: 978-963-9970-65- 6.

KLUS, J.; DOLOŽÍLEK, M. *Remote experiment Charging and discharging capacitor*. In 7. konference o matematice a fyzice na vysokých školách technických s mezinárodní účastí Sborník příspěvků, část 2 - fyzika. 1. Brno: Univerzita Obrany, 2011. p. 57-62. ISBN: 978-80-7231-816- 2.

Konferenční abstrakty

KLUS, J.; MIKYSEK, P.; PROCHAZKA, D.; POŘÍZKA, P.; NOVOTNÝ, J.; HRDLIČKA, A.; NOVOTNÝ, K.; KAISER, J. *Multivariate approach to detection of uranium using LIBS*. 2016.

ŠKARKOVÁ, P.; NOVOTNÝ, K.; JEBAVÁ, A.; LUBAL, P.; POŘÍZKA, P.; KLUS, J.; HRDLIČKA, A.; KAISER, J. *2D distribution mapping of Quantum Dots injected on chromatographic paper by various LIBS setups*. 2016.

KLUS, J.; POŘÍZKA, P.; PROCHAZKA, D.; MIKYSEK, P.; NOVOTNÝ, J.; NOVOTNÝ, K.; KAISER, J. *Study of mineralization in geological samples by means of LIBS and neural networks*. 2016.

POŘÍZKA, P.; KLUS, J.; PROCHAZKA, D.; MAŠEK, J.; POVODA, L.; NOVOTNÝ, J.; BURGET, R.; NOVOTNÝ, K.; KAISER, J. *Utilization of raw echellograms in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. 2016.

KLUS, J.; POŘÍZKA, P.; PROCHAZKA, D.; NOVOTNÝ, J.; NOVOTNÝ, K.; KAISER, J. *Statistical Analysis of Acquisition Parameters Variability and its Influence in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. 2015.

POŘÍZKA, P.; PROCHAZKA, D.; ROČŇÁKOVÁ, I.; SPOTZ, Z.; KLUS, J.; NOVOTNÝ, J.; ČELKO, L.; NOVOTNÝ, K.; KAISER, J. *Study of material degradation employing laser-induced breakdown spectroscopy*. 2015.

Funkční vzorky

KURUC, M.; PETRILAK, M.; NOVOTNÝ, J.; KLUS, J.; KAISER, J.: Vakuový systém; Systém regulace atmosféry. Laboratoř laserové spektroskopie, A3/609, ÚFI, FSI, Technická 2, Brno.