

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

**ZPŮSOBY KOREKCE A STANDARDIZACE SIGNÁLU
V LASEROVÉ SPEKTROSKOPII**

APPROACHES TO SIGNAL CORRECTION AND STANDARDIZATION IN LASER SPECTROSCOPY

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Štěpán Schiffer

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Pavel Pořízka, Ph.D.

BRNO 2018

Zadání diplomové práce

Ústav: Ústav fyzikálního inženýrství
Student: **Bc. Štěpán Schiffer**
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: Přesná mechanika a optika
Vedoucí práce: **Ing. Pavel Pořízka, Ph.D.**
Akademický rok: 2017/18

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

Způsoby korekce a standardizace signálu v laserové spektroskopii

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Metoda spektroskopie laserem buzeného plazmatu (LIBS) se v současnosti prosazuje v oblasti in-situ analýzy. Tento netriviální přesun analytického systému z laboratoře do místa výskytu vzorku s sebou nese konstrukční i metodické změny. Jedním z klíčových je vývoj systému pro dálkovou prvkovou analýzu vzorků. Cílem, který je kladen této diplomové práci, je zavedení metodiky pro korekci a standardizaci signálu tak, aby bylo možné srovnávat signál detekovaný po ablaci materiálu za různých podmínek. Takto zavedená metodika ve zpracování signálu pak umožní souměřitelnost např. při měření v různé poloze vzorku vůči fokusační a sběrné optice LIBS systému.

Cíle diplomové práce:

Dílčí cíle diplomové práce jsou vystavěny tak, aby jako celek směřovaly k sestavení metodiky standardizace signálu. Prvním krokem je studium a rešerše jak doporučených, tak dalších literárních pramenů s důrazem na design experimentu a možnosti normalizace signálu. Dalším krokem je definovat vhodnou sadu vzorků, experimentální parametry a jejich systematickou změnu a nastavit vhodnou metriku pro srovnávání jednotlivých přístupů. Na sestaveném stolním LIBS systému odladit metodický přístup v měření a postprocessingu, analýze dat. Následně přenést tuto metodiky do praxe a provést experiment na dálkové sestavě.

Seznam doporučené literatury:

MEZZACAPPA, A. et al., Application of distance correction to ChemCam laser-induced breakdown spectroscopy measurements, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, vol. 120, pp. 19-29, 2016.

RAKOVSKÝ, J. et al., A review of the development of portable laser induced breakdown spectroscopy and its applications, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, vol. 101, pp. 269-287, 2014.

FORTES, F. J. and LASERNA, J. J., The development of fieldable laser-induced breakdown spectrometer: No limits on the horizon, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, vol. 65, no. 12, pp. 975-990, 2010.

SALLÉ, B. et al., Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in open-path configuration for the analysis of distant objects, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, vol. 62, no. 8, pp. 739-768, 2007.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2017/18

V Brně, dne

L. S.

prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

Abstrakt

Předmětem této diplomové práce je studium vlivu polohy vzorku vůči sběrné optice na výsledky měření v laserové spektroskopii. Jejím cílem je navržení vhodného způsobu standardizace signálu obdrženého za různých podmínek s ohledem na jeho využitelnost pro dálkovou analýzu. V teoretické části jsou shrnuty základy metody LIBS, přiblížení problematiky experimentu na dálkové sestavě a základní i pokročilé přístupy ke zpracování a korekci získaných spekter. Dále je navržen a popsán experiment sloužící k analýze vlivu sklonu vzorku a jeho vzdálenosti na detekovaný signál, který je následován zvolením vhodných způsobů pro jeho korekci. Závěrem je využitelnost a účinnost těchto metod experimentálně ověřena.

Summary

The subject of this diploma thesis is the study of a sample position influence on results of an experiment in laser spectroscopy. The aim is to design an appropriate way for standardization of signal obtained at different conditions with the respect to its applicability for stand-off analysis. In the theoretical part of the diploma thesis there are the basics of LIBS method described together with the issues of stand-off experiment and both, basic and advanced approaches for the processing and correction of obtained spectra. Also the experiment is designed here, which is used for the analysis of the sample inclination and distance influence on the detected signal. The choice of appropriate ways for the signal correction follows and their applicability and efficiency is then experimentally tested.

Klíčová slova

Spektroskopie laserem buzeného plazmatu, LIBS, stand-off LIBS, standardizace signálu, sklon, vzdálenost.

Keywords

Laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS, stand-off LIBS, signal standardization, inclination, distance.

SCHIFFER, Štěpán. *Způsoby korekce a standardizace signálu v laserové spektroskopii*. Brno, 2018. 74 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství. Vedoucí práce Pavel POŘÍZKA.

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně pod vedením Ing. Pavla Pořízky, Ph.D. s použitím zdrojů uvedených v seznamu literatury.

Bc. Štěpán Schiffer

Děkuji vedoucímu mé diplomové práce Ing. Pavlu Pořízkovi, Ph.D. za jeho cenné rady a postřehy, kterými mě při jejím psaní provázel. Poděkování patří také Ing. Davidu Prochazkovi, Ph.D. a všem členům výzkumné skupiny laserové spektroskopie, kteří se mnou mou práci konzultovali. Rád bych poděkoval také svým rodičům za jejich podporu při studiu.

Bc. Štěpán Schiffer

Obsah

Motivace	1
1. Metoda LIBS	3
1.1. Stručný popis metody LIBS a jejího vzniku	3
1.2. LIBS mezi ostatními analytickými metodami	4
1.3. Základní prvky LIBS aparatury	4
1.3.1. Laser	5
1.3.2. Fokusační optika	6
1.3.3. Sběrná optika	7
1.3.4. Spektrometr	8
1.3.5. Detektor	9
1.4. Laserem buzené plazma	11
1.4.1. Vznik a vývoj plazmatu	11
1.4.2. Časově rozlišené snímání	12
1.4.3. Spektrální čáry a jejich profily	13
1.4.4. Parametry plazmatu	14
Termodynamická rovnováha v plazmatu	15
Teplota plazmatu	16
Elektronová hustota v plazmatu	17
1.5. Vyhodnocení naměřených dat	18
1.5.1. Kvalitativní analýza	18
1.5.2. Kvantitativní analýza	19
1.5.3. Metrika pro srovnání	20
Limity detekce (LOD)	20
Poměr intenzity signálu ku šumu/pozadí (SNR a SBR)	21
Statistická přesnost naměřených dat	22
2. Stand-off LIBS	23
2.1. Stručný popis dálkové analýzy metodou LIBS	24
2.2. Optické systémy využívané pro <i>stand-off analýzu</i>	24
2.3. Faktory ovlivňující <i>Stand-off LIBS</i> experiment	25
2.3.1. Atmosferické vlivy	25
Bloudění paprsku	25
Pokles intenzity některých vlnových délek	26
2.3.2. Vliv míry rozostření svazku na hodnoty SNR	27
2.3.3. Vliv sklonu vzorku na výsledky měření	28
2.3.4. Vliv vzdálenosti vzorku na intenzitu detekovaného záření	30
3. Zpracování zaznamenaného signálu	33

3.1.	Standardizace signálu	33
3.1.1.	Vnitřní standardy	34
	Volba spektrálních čar pro normování	34
	Korelační přístup	34
3.1.2.	Další typy referenčních signálů	35
	Intenzita pozadí a celková emise plazmatu ve vybraném spektrálním okně	35
	Jiné než spektrochemické vlastnosti plazmatu	35
3.1.3.	Korekce signálu	36
	Korekce pomocí jednoho referenčního signálu	36
	Korekce s využitím několika referenčních signálů (multivariační korekce)	36
3.1.4.	Kombinace atomových a iontových čar	37
3.1.5.	Korekce vlivu vzdálenosti pro zařízení ChemCam	37
4.	Experimentální část práce	41
4.1.	Podmínky a uspořádání experimentu	41
4.1.1.	Vzorky	41
4.1.2.	Experimentální uspořádání měřicí aparatury	41
4.1.3.	Optimalizace podmínek experimentu	42
4.2.	Standardní zpracování naměřených dat	43
4.2.1.	Volba referenčního signálu pro snížení fluktuací v rámci měření	44
4.2.2.	Volba signálu k určení odlehlých dat	45
4.3.	Řešené problémy	46
4.3.1.	Změna vzdálenosti vzorku od sběrné optiky	47
	Normování převrácenou hodnotou čtverce vzdálenosti	47
	Normování pomocí Mg I jako vnitřního standardu	49
	Normování signálem zvoleným na základě vzájemné korelace	51
	Porovnání testovaných metod	55
4.3.2.	Změna sklonu vzorku	58
	Standardizace dat normováním k Mg I jako vnitřnímu standardu	58
	Nalezení signálu pro korekci dat pomocí korelačního přístupu	59
	Porovnání obdržných výsledků	60
4.4.	Aplikace navrženého přístupu na data naměřená v různých vzdálenostech a při různých sklonech vzorku	64
	Závěr	67
	Literatura	69
	Seznam použitých zkratk a symbolů	73

Motivace

Jednou z hlavních předností spektroskopie laserem buzeného plazmatu mezi ostatními metodami atomové emisní analýzy je možnost jejího použití v mimolaboratorních podmínkách, a to i pro dálkovou analýzu, která může být výhodná zvláště při zkoumání vzorku ve špatně dostupném nebo nebezpečném prostředí. Tato aplikace se nabízí mimo jiné také pro tvorbu rozsáhlých prvkových 2D map v krátkém čase. Signál získaný z různých pozic na vzorku je však ovlivněn nestálými podmínkami vzniku plazmatu a obecně tedy není možné informace o jednotlivých bodech mapy vzájemně porovnat aniž by byl signál předem korigován. Krom korekce dat experiment mimo laboratoř vyžaduje také odlišné konstrukční provedení měřicí aparatury. Prototyp sestavy určené pro dálkovou analýzu se nachází v laboratoři laserové spektroskopie na Ústavu fyzikálního inženýrství VUT v Brně. Tato práce si dává za cíl navržení metodiky pro standardizaci naměřených dat, která by využití existující aparatury pro spektrochemické mapování rozsáhlých ploch umožnila.

MOTIVACE

1. Metoda LIBS

1.1. Stručný popis metody LIBS a jejího vzniku

Zkratka LIBS, popř. LIPS, označuje metodu s názvem *laser-induced breakdown spectroscopy* (resp. *laser-induced plasma spectroscopy*) do češtiny překládaný jako spektroskopie laserem buzeného plazmatu. Princip této metody stojí na základech atomové emisní spektroskopie (AES), která využívá záření emitovaného excitovanými atomy a ionty zkoumaného vzorku k určení jeho původu (tzn. ke specifikaci složení vzorku, ze kterého záření vychází).

Prvním zásadním krokem vedoucím ke vzniku atomové spektroskopie byl objev Isaaca Newtona, který v roce 1666 pozoroval barevné spektrum slunečního záření rozloženého pomocí skleněného hranolu. Jen o několik let později Christian Huygens dokázal vlnový charakter světla, načež počátkem 19. století navázal Joseph von Fraunhofer, kterému se jako prvnímu podařilo pomocí difrakční mřížky změřit jeho vlnové délky. Krom toho Fraunhofer také pozoroval a popsal absorpční čáry slunečního záření. V roce 1826 John Herschel a William Fox Talbot zkoumali emisní spektra získaná hořením různých chemických látek a později publikovali práci zaměřenou na možnosti využití plamenové emisní spektroskopie (FES – *flame emission spectroscopy*). V roce 1860 pak Robert Bunsen a Gustav Kirchhoff ukázali souvislost mezi absorpčními a emisními spektry [1, 2] (ukázku absorpčního a emisního spektra na příkladu vodíku je možné vidět na obrázku 1.1). Tím byly položeny základy atomové emisní spektroskopie, která se díky objevům nových excitačních a ionizačních zdrojů stala společným jádrem řady metod spektrochemické analýzy jako jsou např. atomová emisní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-AES), mikrovlnně indukovaným plazmatem (MIP-AES) nebo optická emisní spektroskopie využívající elektrického výboje (GDOES).¹

K excitaci atomů dochází dodáním vnější energie, kterou atomy absorbují, a to tím mechanismem, že jejich elektrony přeskočí do vyšších energetických vrstev v elektronovém obalu. Při zpětném přechodu elektronů do nižších energetických hladin dochází k vyzáření pohlcené energie v podobě fotonů o určité frekvenci, která je dána energií konkrétního přechodu. Vzhledem k tomu, že energie těchto přechodů se u jednotlivých prvků liší, má každý prvek své charakteristické emisní spektrum, podle kterého je možné jej v zachyceném záření identifikovat. Zdrojem energie pro získání volných atomů a iontů (tzv. atomizaci a ionizaci vzorku) a jejich následnou excitaci je v případě metody LIBS fokusovaný laserový svazek. Ten dodáním velkého množství energie v krátkém časovém intervalu vybudí na povrchu vzorku plazma, z jehož záření lze získat informace o složení vzorku [4–6].

¹ICP-AES – *inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy*, MIP-AES – *microwave-induced plasma atomic emission spectroscopy*, GDOES – *glow discharge optical emission spectroscopy*.

1. METODA LIBS

Absorpční spektrum vodíku



Emisní spektrum vodíku



Obrázek 1.1: Absorpční a emisní spektrum vodíku v oblasti viditelného světla. Převzato a upraveno z [3].

1.2. LIBS mezi ostatními analytickými metodami

Krom technik AES se pro prvkovou analýzu vzorků využívá i mnoho jiných analytických metod (např. ICP-MS, LA-ICP-MS, XRF, SEM-EDX, IMS nebo GC-MS²) a každá z nich nabízí jiné výhody.

K přednostem spektroskopie laserem buzeného plazmatu patří zejména její potenciál analyzovat látky v jakémkoli skupenství, minimální nároky na přípravu vzorku a možnost přizpůsobení měřicí aparatury různým prostředím (např. nebezpečným nebo špatně dostupným) nebo pro dálkovou analýzu, se kterou je spojena i tato práce.

Mezi nevýhody této metody se řadí mj. náročnost kvantitativní analýzy, vysoké hodnoty detekčních limitů (často v řádu 10^0 ppm– 10^2 ppm³), malá přesnost reprodukovatelnosti výsledků nebo vysoká citlivost na změnu podmínek experimentu. I proto se zvláště metody ICP-MS, LA-ICP-MS a XRF často používají pro LIBS jako referenční metody a srovnávací.

Pro zesílení signálu a zvýšení přesnosti metody LIBS se využívá speciálních přístupů a kombinací s jinými metodami – např. DP-LIBS, NELIBS nebo LIBS+LIFS⁴[5, 6].

1.3. Základní prvky LIBS aparatury

Základní měřicí sestava pro LIBS experiment je na první pohled relativně jednoduchá – skládá se pouze z několika hlavních částí. Na počátku je laser, ze kterého vychází svazek záření generovaný v krátkých zesílených pulzech. Svazek je dále fokusační optikou zaostřen na povrch vzorku, kde vybudí plazma. Záření plazmatu je poté sběrnou optikou přivedeno do spektrometru, kde je rozloženo na jednotlivé vlnové délky a následně zaznamenáno na detektor. Na závěr je spektrum zachycené detektorem pomocí softwaru

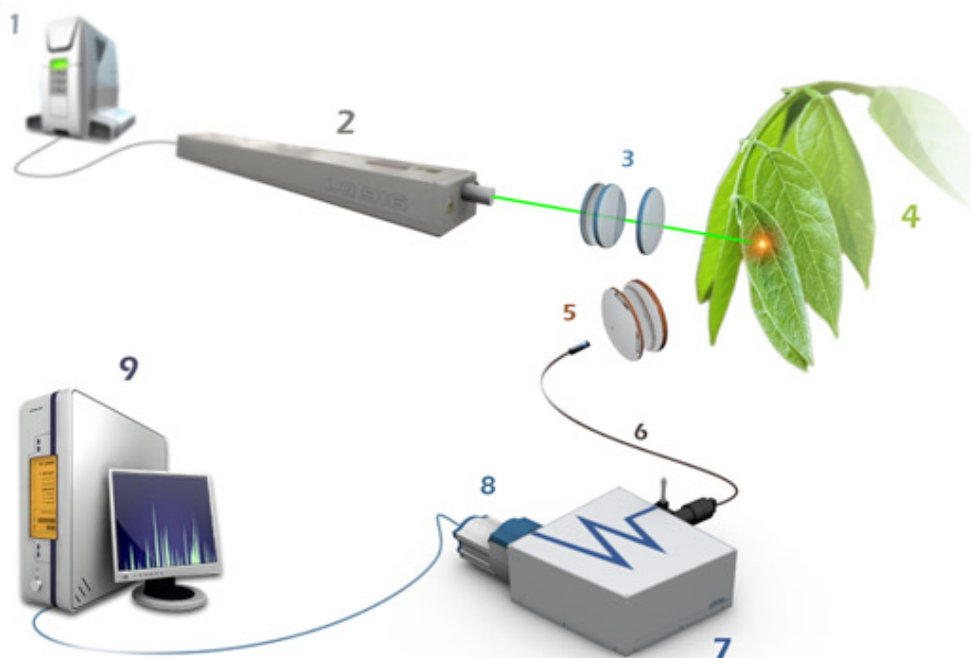
²ICP-MS – hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (*inductively coupled plasma mass spectrometry*), LA-ICP-MS – hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem a laserovou ablací (*laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*), XRF - rentgenová fluorescenční spektroskopie (*X-ray fluorescence spectroscopy*), SEM-EDX – rastrovací elektronová mikroskopie s energiově disperzní rentgenovou analýzou (*scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy*), IMS – iontová mobilní spektrometrie (*ion mobility spectrometry*), GC-MS – plynová chromatografie-hmotnostní spektrometrie (*gas chromatography-mass spectrometry*)

³ppm – částic na jeden milion (*parts per million*)

⁴DP-LIBS – *double pulse LIBS*, NELIBS – *nanoparticle enhanced LIBS*, LIBS+LIFS – *LIBS + laser-induced fluorescence spectroscopy*

1.3. ZÁKLADNÍ PRVKY LIBS APARATURY

v počítači zpracováno a vyhodnoceno. Parametry a podoba dílčích částí LIBS aparatury se mohou pro různé aplikace výrazně lišit. Schematické znázornění laboratorní LIBS aparatury zachycuje obrázek 1.2.



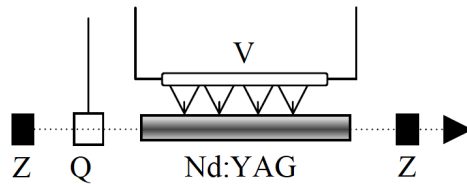
Obrázek 1.2: Zobrazení základních komponent sestavy pro LIBS experiment: 1) zdroj laseru, 2) laser, 3) fokusační optika, 4) vzorek, 5) a 6) sběrná soustava, 7) spektrometr, 8) detektor, 9) počítač se softwarem vyhodnocujícím získané spektrum. Převzato z [6].

1.3.1. Laser

Úlohou laseru v LIBS aparatuře je vybuzení plazmatu na povrchu vzorku. Využívají se k tomu různé druhy laserů – v literatuře nejčastěji najdeme aplikace s pevnolátkovými nebo v menším zastoupení s plynovými excimerovými a CO₂ lasery. Díky vysokému výkonu a vhodné vlnové délce je jednou z hojně využívaných variant pevnolátkový laser jehož aktivním prostředím je neodymem dopovaný krystal yttrium aluminium granátu (Nd:YAG laser). Tento laser se skládá z xenonové výbojky, krystalu tvořícího aktivního prostředí, dvou zrcadel a Q-spínače (*Q-switch*) (viz obrázek 1.3).

Výbojka produkuje světlo o vlnových délkách od blízké ultrafialové až po blízkou infračervenou oblast, kterým je ozářeno aktivní prostředí laseru. Zde je malá část záření výbojky absorbována ionty neodymu (tzv. dopanty) přítomnými v YAG krystalu. Excitací neodymových iontů dochází ke vzniku inverzní populace s větším zastoupením vyšších energetických hladin. Prochází-li v tuto chvíli aktivním prostředím foton o frekvenci odpovídající energii zářivého přechodu dopujícího prvku, může dojít k tzv. stimulované emisi fotonů – dopadající foton stimuluje přechod soustavy do základního stavu, přičemž jsou

1. METODA LIBS



Obrázek 1.3: Schematické znázornění uspořádání prvků v pevnolátkovém Nd:YAG laseru. V – výbojka, Nd:YAG – krystal aktivního prostředí, Z – zrcadlo, Q – Q-spínač. Převzato a upraveno z [4].

emitovány fotony o stejné frekvenci a fázi. Počet emitovaných fotonů je zvýšen využitím rezonátoru – optické dutiny tvořené dvojicí zrcadel na koncích aktivního prostředí způsobujících opakovaný průchod fotonů krystalem.

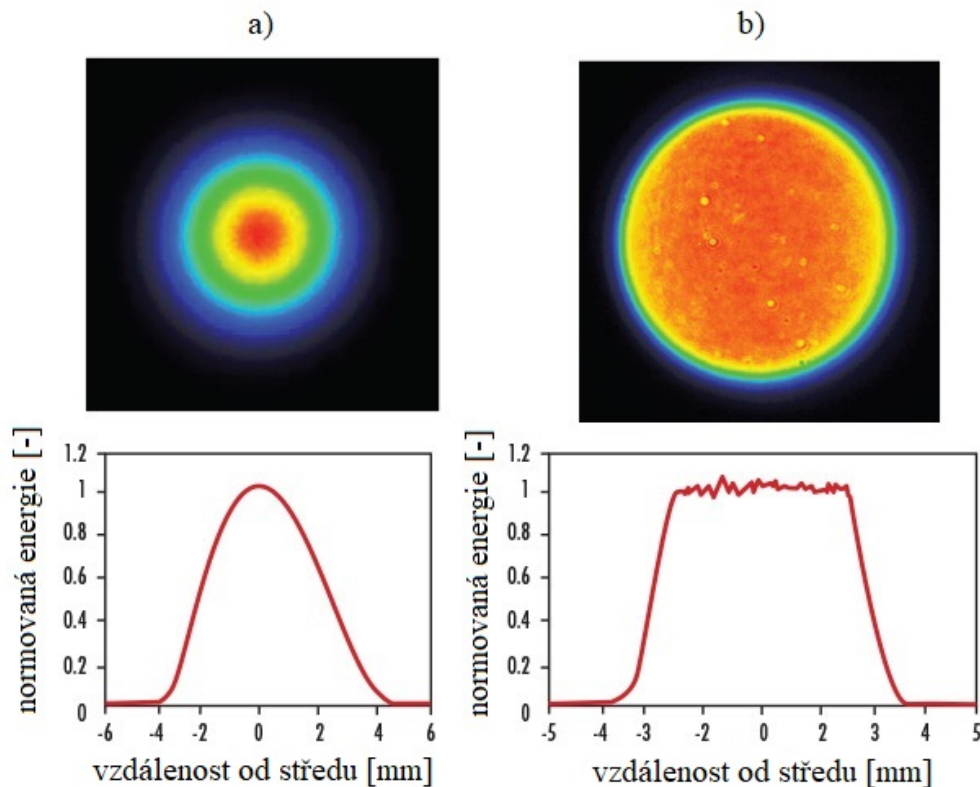
Stimulovaná emise fotonů může být řízena a značně zesílena do podoby vysoce intenzivních laserových pulzů pomocí Q-spínače. Tím je atenuátor nebo elektrooptická clona v rezonanční dutině zamezující návratu fotonů do aktivního prostředí, čímž oddálí počátek stimulované emise a umožní zvýšení inverzní populace. Ve chvíli, kdy je Q-spínač deaktivován, přestává dočasně omezovat šíření paprsku v rezonátoru. Tím se za prudkého snížení inverzní populace v krystalu vyzáří v krátkém laserovém pulzu velké množství energie. Tento pulz má v případě Nd:YAG laseru délku v rozmezí přibližně 5 ns–10 ns a výkon řádově od 10^{-1} MW až po 10^2 MW.

Základní vlnová délka Nd:YAG laseru je 1064 nm. Pomocí harmonického rezonátoru však může být snížena na kratší vlnové délky (532 nm, 355 nm, 266 nm a 213 nm) odpovídající vyšším harmonickým frekvencím. Krom nanosekundových laserů se můžeme v LIBS aplikacích setkat i s lasery generujícími pulzy o délce v řádech pikosekund a femtosekund.

Mimo délku a energii pulzu a vlnovou délku záření je vhodné zmínit také energiový profil laserového svazku. Dobře fokusovatelný je Gaussovský energiový profil, který je možné zaostřit do stopy o průměru v jednotkách mikrometrů. Z důvodu přítomnosti většího počtu módů v pevnolátkových laserech se výsledný tvar svazku od Gaussova odchyluje. To zvyšuje nároky na fokusaci svazku, snižuje stabilitu intenzity plazmatu a značně ovlivňuje tvar a velikost vzniklého kráteru [7]. Dalším často využívaným tvarem profilu je *flat-top* vyznačující se téměř konstantní nebo jen málo se měnící intenzitou po celém průřezu svazku. Tento typ profilu se v LIBS experimentech hodí zvláště pro hloubkové profilování a s ním spojenou tvorbu prvkových 3D map vzorku, kde je důležitým parametrem stálá hloubka kráteru určující hloubkové rozlišení. Porovnání Gaussovského svazku a *flat-top* vzniklého modifikací původního Gaussovského je na obrázku 1.4. Shrnutí některých prací zabývajících se hloubkovým profilováním a tvorbou chemických map je možné najít např. v přehledových publikacích [4, 5].

1.3.2. Fokusační optika

Pro vybuzení plazmatu na povrchu vzorku je zapotřebí dosažení značně vysoké plošné hustoty zářivého toku, řádově v GW/cm^2 . To je realizováno zaostřením laserového svazku do dostatečně malé stopy, jejíž velikost má vliv také na rozměry vytvořeného kráteru. K fokusaci svazku může být použito od pouhé jednoduché čočky přes soustavy čoček a zrcadel až po systémy s optickými vlákny nebo fokusační jednotku v podobě teleskopu.



Obrázek 1.4: Porovnání a) Gaussovského a b) *flat-top* energiového profilu. Převzato a upraveno z [8].

1.3.3. Sběrná optika

Sběrná optika slouží k přenosu záření plazmatu mezi vzorkem a spektrometrem. Stejně jako u fokusační optiky je i zde široká škála možností realizace sběrné sestavy s využitím obdobných prvků. Do spektrometru je záření přivedeno jeho zaostřením na vstupní štěrbinu nebo pomocí optického vlákna. Pro dosažení vyšší účinnosti detekce záření plazmatu je nutné brát v úvahu, že se jedná o bodový zdroj. Útlum záření vlivem jeho šíření v prostředí tedy roste s kvadrátem vzdálenosti⁵ mezi plazmatem a prvním fokusačním členem sběrné optiky. V případě optického vlákna jsou pro účinnost detekce podstatnými faktory pohltivost materiálu a zejména pak přesnost zaostření plazmatu do koncovky vlákna. Zvláště je-li pro fokusaci do vlákna použita obyčejná čočka nebo soustava čoček bez korekce barevné vady, může dojít ke značným ztrátám intenzity některé části spektra z důvodu přesné fokusace pouze pro jednu vlnovou délku. Mírná změna vzájemné polohy komponent sběrné optické soustavy se tak může projevit výraznou změnou poměrů intenzit spektrálních čar. Mnohdy bývají pro fokusaci laserového svazku i sběr záření plazmatu použity shodné trasy nebo i stejné komponenty. To se týká kolineárního uspořádání, kterého se využívá mj. i v řadě sestav pro dálkový LIBS.

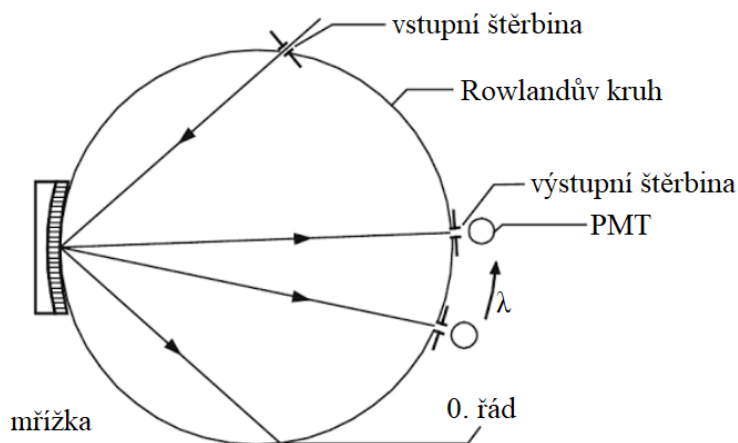
⁵zákon převrácených čtverců

1. METODA LIBS

1.3.4. Spektrometr

Po přivedení záření plazmatu pomocí sběrné optiky do spektrometru se prostřednictvím soustavy optických prvků (např. hranolů a mřížek) toto záření rozdělí na jednotlivé vlnové délky. V různých aparaturách se používají různé spektrometry, podle požadavků experimentu a také podle ceny. Dlouho byly v LIBS sestavách zahrnuty zejména spektrometry typu Paschen–Runge a Czerny–Turner rozkládající světlo do směru jedné osy. V dnešní době je však stále hojněji užíváno spektrometrů typu echelle rozkládajících světlo ve směru dvou os.

Uspořádání Paschen–Runge (viz obrázek 1.5) poskytuje možnost současného zkoumání vlnových délek širokého spektrálního rozsahu (v řádu 10^2 nm), kvalitní rozlišení (až v jednotkách pm [9]) a minimální zkreslení. Každou vlnovou délku je ale nutné snímat jiným detektorem (fotonásobičem) umístěným za výstupní štěrbinu Rowlandova kruhu⁶ určenou pro danou vlnovou délku. Využívá se tedy méně a hodí se spíše pro aplikace, kde máme zájem pouze o konkrétní prvky, respektive vlnové délky.

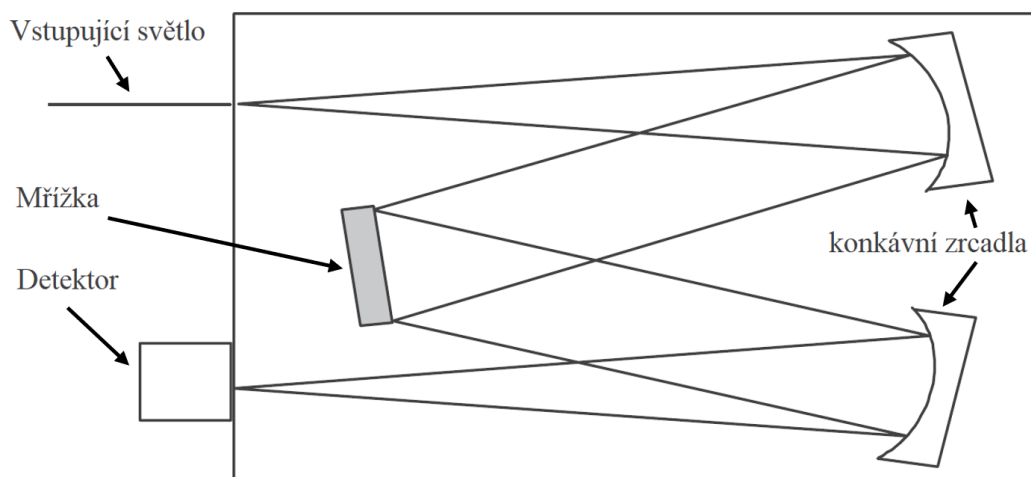


Obrázek 1.5: Schematické znázornění rozkladu světla spektrometrem typu Paschen–Runge. Převzato a upraveno z [10].

Spektrometry Czerny–Turner (schéma je na obrázku 1.6) na rozdíl od uspořádání Paschen–Runge nabízí zachycení kontinuálního spektra. Nicméně je nutné na základě výběru difrakční mřížky volit kompromis mezi šířkou zkoumaného spektra a rozlišením, kde šířka spektra se pohybuje v řádech 10^1 nm– 10^2 nm a rozlišení v řádech 10^{-2} nm– 10^{-1} nm [11].

Díky vysokému rozlišení (řádově 10^{-2} nm) a současně velkému rozsahu vlnových délek (řádově 10^2 nm) je pro velkou řadu LIBS aplikací nejvhodnější volbou spektrometr typu *echelle* využívající *echelle* mřížku (ta je charakteristická tvarem vrypů uzpůsobených pro větší úhly dopadu světla a tudíž i pro vyšší difrakční řády). Příchozí světlo je nejprve rozloženo ve směru jedné osy podle vlnových délek a poté pomocí dalšího disperzního prvku (např. hranolu) jsou od sebe ve směru druhé osy odděleny překrývající se difrakční řády. Rozložení záření do dvou os pomocí *echelle* spektrometru je schematicky vykresleno na obrázku 1.7 [5, 12, 13].

⁶Rowlandův kruh je řada štěrbin/kanáľů s detektory pro zaznamenání jednotlivých vlnových délek



Obrázek 1.6: Schéma spektrometru Czerny–Turner. Převzato a upraveno z [5].

1.3.5. Detektor

Detektor je v LIBS sestavě umístěn na spektrometru a slouží k zachycení rozloženého světla a jeho převedení na analytický signál zpracovatelný v počítači. Nezbytnými vlastnostmi detektoru jsou rychlé otevírání a zavírání hradla, časová synchronizace s laserovými pulzy, dobrá citlivost a účinnost přes rozsáhlou oblast vlnových délek.

Jednotlivé LIBS aplikace mohou využívat různé typy detektorů. Ty můžeme rozdělit na jednosenzorové: fotonásobiče – PMT (*photomultiplier tubes*) a fotodiody; lineární uspořádání senzorů: řady fotodiod – PDA (*photodiode arrays*), IPDA (*intensified PDA*) a lineární CCD čipy (*charge coupled devices*); dvourozměrně uspořádané detektory: 2D CCD, ICCD kamery (*intensified CCD*), EMCCD (*electron-multiplying CCD*) nebo CMOS kamery (*Complementary metal–oxide–semiconductor*).

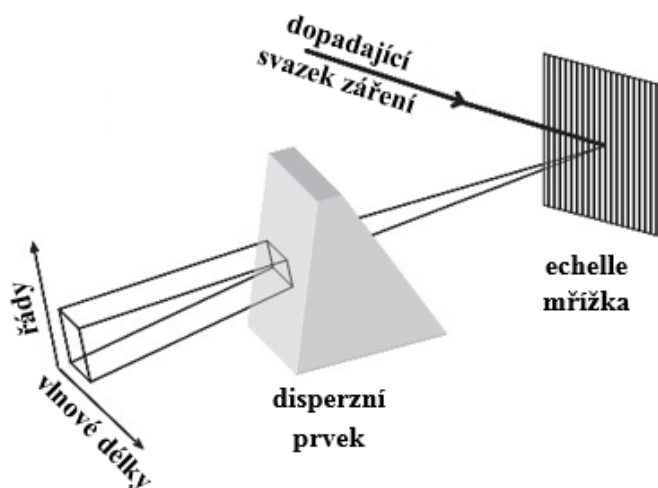
S fotonásobiči nebo fotodiodami se z důvodu značného omezení množství zkoumaných vlnových délek dnes setkáme už jen ve specifických případech, kde se využívá zejména jejich rychlosti a zvláště u PMT vysoké citlivosti ve viditelné části spektra. V minulosti však byly běžnou součástí mnoha LIBS experimentů – především pak v kombinaci se spektrometrem typu Paschen–Runge.

Jednorozměrné uspořádání senzorů je vhodné pro spektrometry rozkládající světlo do jedné osy (klasické mřížkové spektrometry např. typ Czerny–Turner). Jejich výhodou je vyšší vyčítací rychlost než u 2D detektorů a teoretická možnost nekonečně dlouhého detektoru z libovolně tvarované řady senzorů. Většinou ale narazíme na detektory v lineárním provedení.

Spektrometry typu *echelle* rozkládající světlo do dvou os vyžadují dvourozměrný detektor. Jedná se zejména o CCD kamery. Pro některé účely je ale možné využít také kamery pracující na bázi levnější technologie CMOS (*Complementary Metal–Oxide–Semiconductor*) výhodné díky vyšší vyčítací rychlosti [14].

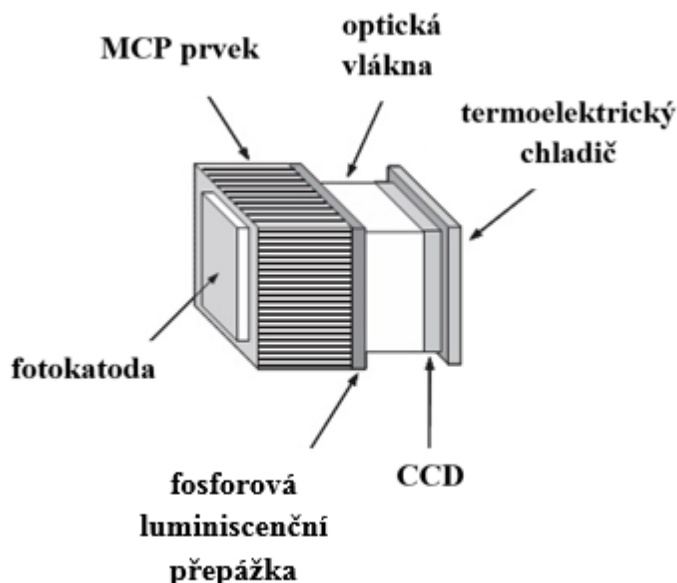
Vzhledem k tomu, že k nejdůležitějším parametrům detektorů pro LIBS experiment patří citlivost a rychlost přepínání stavu hradla, jsou klasické detektory postupně nahrazovány detektory se zvýšenou citlivostí – ICCD, IPDA. Ty obsahují zesilovací trubici skládající se z fotokatody, kanálkové destičky (MCP – *microchannel plate*) a luminiscenční přepážky. Po exponování fotokatody fotony se uvolní elektrony, které jsou elektrickým

1. METODA LIBS



Obrázek 1.7: Schematické znázornění rozkladu světla pomocí *echelle* spektrometru. Převzato a upraveno z [13].

polem urychleny a díky velké kinetické energii v kanálcích MCP prvku vytrhávají ze stěn další elektrony, čímž se jejich počet znásobí. Následně elektrony předají svou energii luminiscenční desce, která vyzáří světlo, jež je poté detekováno např. CCD kamerou [15]. ICCD detektor a jeho části jsou znázorněny na obrázku 1.8.



Obrázek 1.8: Zobrazení ICCD detektoru a jeho částí. Převzato a upraveno z [13].

Dalším prvkem zesilujícím signál je násobič elektronů, který je součástí EMCCD čipu. Násobič se skládá z několikastupňového registru, ve kterém dochází na základě nárazové ionizace k lavinovitému násobení počtu elektronů (kromě zesílení signálu je však násoben i šum)[16]. EMCCD ve srovnání s ICCD detektory vykazují vyšší citlivost a lepší poměr signálu ku šumu. Naopak podstatnou výhodou ICCD čipů je jejich velmi vysoká rychlost hradla [5, 12, 13].

I technologie CMOS nabízí vyspělejší a pro vědecké účely v oblasti laserové spektroskopie vhodnější variantu sCMOS (*Scientific CMOS*) v mnoha ohledech srovnatelnou nebo dokonce předčící EMCCD detektory. Přednostmi sCMOS detektorů je jejich dobrá citlivost, extrémně nízká hladina šumu, vysoká vyčítací rychlost, široký dynamický rozsah a vysoké rozlišení. Na rozdíl od EMCCD čipů navíc u sCMOS kamer nedochází k multiplikaci šumu.

1.4. Laserem buzené plazma

1.4.1. Vznik a vývoj plazmatu

Plazmatem se rozumí lokální uskupení atomů, iontů a volných elektronů, jehož celkový elektrický náboj je neutrální (jedná se o tzv. kvazineutralitu plazmatu) a kde přítomné částice vykazují kolektivní chování (plazma jako celek reaguje na vnější magnetické a elektrické pole a samo je také dokáže vytvářet). K jeho vzniku dochází po postupném zahřátí, roztavení a odpaření části vzorku za pomoci fokusovaného laserového svazku o dostatečně vysoké plošné hustotě zářivého toku (běžně v řádech $10^8 - 10^{10}$ W/cm²). Na povrchu vzorku pak zůstává patrný kráter o průměru v řádech $10^1 \mu\text{m} - 10^0$ mm a hloubce několika mikrometrů, kde rozměry a tvar kráteru jsou závislé mj. na fokusačních podmínkách a parametrech laseru, jako jsou energiový profil svazku nebo energie a doba trvání pulzu.

Odpařené atomy a molekuly ze vzorku jsou následně excitovány a ionizovány. Vzhledem k tomu, že ionizační energie molekul je mnohdy několikrát vyšší než energie fotonů odpovídajících používaným vlnovým délkám, je nutné aby docházelo k multifotonové a lavinové ionizaci, které jsou popsány vztahy 1.1 a 1.2 převzatými z [4], kde M je atom, M^+ je jednou ionizovaný atom, e^- je elektron, m je počet fotonů, ν je jim odpovídající frekvence a h je Planckova konstanta.



Při multifotonové ionizaci je tedy atomem pohlceno několik fotonů, což vede k uvolnění elektronu a vzniku kladného iontu. Volné elektrony se postupnými srážkami s dalšími částicemi ohřívají. Tím roste jejich energie a některé z nich jsou nakonec schopny ionizovat další atomy nebo molekuly – lavinová ionizace. Tento proces násobení elektronů pokračuje přibližně po dobu trvání laserového pulzu a vede k ionizaci plynu a průrazu atmosféry.

Jednou ze základních charakteristik plazmatu je stupeň ionizace. Pokud je zastoupení elektronů vzhledem k ostatním přítomným částicím nižší než 10 %, jedná se o slabě ionizované plazma, které sice částečně záření laseru absorbuje a rozptyluje, současně ale umožňuje jeho průchod ke vzorku, kde pokračuje proces ablace. V okamžiku, kdy frekvence plazmatu překročí frekvenci laseru nebo hustota elektronů přesáhne kritickou hodnotu n_c , stává se plazma pro laserový svazek dočasně neprůhledným. Kritická hodnota hustoty elektronů převzatá z [4]:

$$n_c \sim (10^{21}/\lambda^2)/\text{cm}^3, \quad (1.3)$$

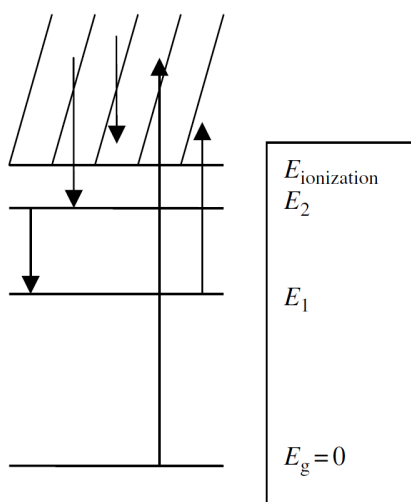
kde λ je vlnová délka záření v mikrometrech.

1. METODA LIBS

Plazma s časem postupně roste, nejvýrazněji podél osy svazku ve směru od vzorku. To je způsobeno vlivem ohřívání plazmatu laserovým pulzem a také tlakovou vlnou vzniklou při průrazu atmosféry, která se odráží od povrchu vzorku. Následkem této vlny je také možné vytvoření vyvýšeného prstence zatuhlého materiálu na okrajích kráteru.

1.4.2. Časově rozlišené snímání

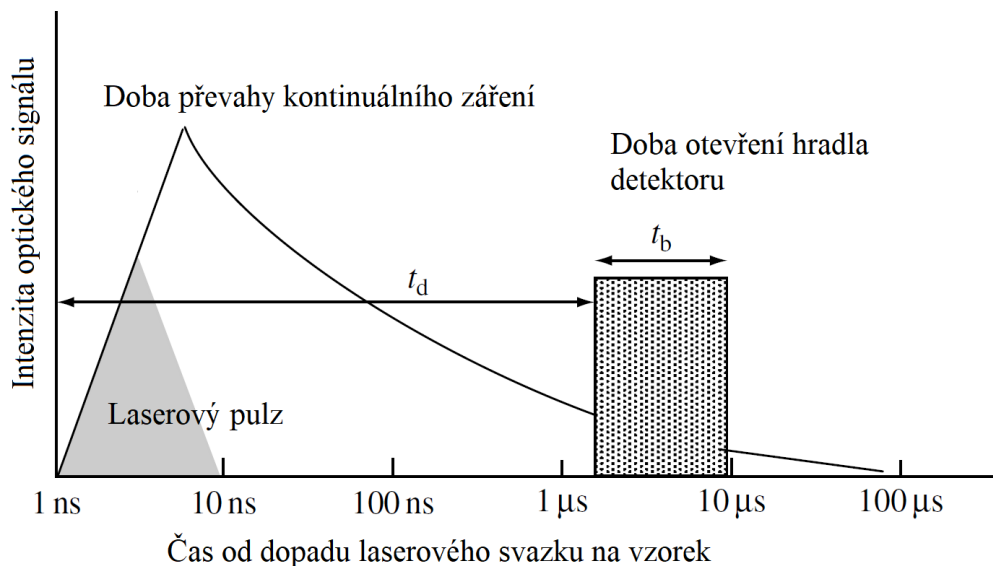
Předmětem zájmu metody LIBS je plazmatem emitované záření. Zde je nutné zmínit, že toto záření se dá rozdělit do několika skupin podle toho, jaký fyzikální proces stojí u příčiny jeho vzniku (schematické znázornění těchto procesů je vykresleno na obrázku 1.9). Na počátku existence plazmatu je stupeň ionizace vyšší a převládají v něm procesy spojené zejména s kolizemi volných elektronů, které vyústí v emisi brzdného záření (*free-free*). Také zde dochází k pohlcování volných elektronů atomy nebo ionty do určitých energetických hladin (rekombinaci elektronů s ionty) a přebytečnou energii opět vyzáří ve formě fotonů (*free-bound*). Světlo emitované při těchto dějích má podobu kontinuálního spektra, které bývá označováno jako pozadí, a neposkytuje žádné informace o složení vzorku. Ve chvíli, kdy plazma vyhasíná a sníží se jeho stupeň ionizace (typicky několik set nanosekund od laserového pulzu), začne intenzita tohoto záření klesat a postupně z něj vystupují spektrální čáry. Tyto čáry jsou spojené s emisí záření o vlnových délkách charakteristických pro přechody elektronů mezi konkrétními energetickými hladinami v elektronovém obalu atomů a iontů (*bound-bound*).



Obrázek 1.9: Typické procesy probíhající v plazmatu způsobující jeho záření. Zleva to jsou: *bound-bound*, *free-bound*, *free-free*, ionizace ze základní hladiny a ionizace z excitovaného stavu. Převzato z [4].

Emise spojitého pozadí a charakteristického spektra se částečně časově překrývají. Aby bylo možné je od sebe co nejlépe oddělit, musí být snímání plazmatu správně načasováno. Cílem je zachytit na detektor co nejnižší intenzitu pozadí a co nejvíce dobře rozlišitelných spektrálních čar. Pro popis doby snímání jsou tedy zavedeny dva důležité parametry. Prvním z nich je zpoždění detektoru (*gate delay*) udávající dobu uplynulou od počátku laserového pulzu po otevření hradla detektoru. Druhým pak je délka snímání (*gate width*) stanovující délku expozice detektoru, která se určuje tak, aby bylo zachyceno dostatečně

intenzivní spektrum, ale současně bylo zamezeno snímání po vyhasnutí plazmatu a tudíž i zbytečné zvýšení šumu. Obě hodnoty je nutné uvážlivě zvolit s ohledem na podmínky experimentu. Takto získané spektrum se nazývá časově rozlišené. Graf s vyznačením typické doby snímání při použití nanosekundového laseru je na obrázku 1.10 [4].



Obrázek 1.10: Běžné nastavení doby snímání při LIBS experimentu, kde t_d je zpoždění a t_b délka expozice. Převzato a upraveno z [4].

1.4.3. Spektrální čáry a jejich profily

Jak již bylo zmíněno, základem metody LIBS je zachycení dostatečně kvalitního spektra, ve kterém dokážeme rozlišit jednotlivé čáry, z jejichž vlastností je možné vyčíst a vypočítat řadu informací o plazmatu. Krom vlnové délky, která je spojená s jeho prvkovým složením, lze porovnávat také šířku čar úzce spjatou s teplotou plazmatu a elektronovou hustotou, nebo jejich tvar a posunutí vypovídající o převládajících mechanismech rozšiřování čar.

Nejvýznamnějšími příspěvky finální šířky spektrální čáry jsou Dopplerovo rozšíření a rozšíření v důsledku Starkova jevu. Vliv přirozené šířky spektrální čáry vycházející z Heisenbergova principu neurčitosti je možné vzhledem k mezím rozlišení spektrometru pro LIBS experimenty zanedbat.

Příčinou Dopplerova rozšíření je pohyb emitujících částic vzhledem k detektoru a je závislé pouze na jejich hmotnosti a teplotě. Tento typ rozšíření vede na Gaussovský tvar spektrální čáry a je popsán rovnicí 1.4 převzatou z [4]:

$$\Delta\lambda_D = 7,2 \times 10^{-7} (T/M)^{1/2} \lambda_0, \quad (1.4)$$

kde T je teplota, M relativní atomová hmotnost daného prvku a λ_0 je středová vlnová délka spektrální čáry.

Ostatní mechanismy ovlivňující šířku a tvar spektrálních čar (např. kolize s neutrálními atomy a molekulami) způsobují Lorentzovský tvar jejich profilu. Konvolucí Gaussovy a Lorentzovy funkce získáme Voigtův profil, který závisí na vzájemném poměru zmíněných

1. METODA LIBS

dvou funkcí. Voigtův profil se pak často používá při matematickém modelování, zpracování spekter a výpočtech.

Starkův jev je způsoben vzájemnými kolizemi emitujících částic s elektrony, případně v menším měřítku i s ionty. V jeho důsledku dochází k rozšíření spektrálních čar a k posunu jejich centrální vlnové délky. Jedná se o rozštěpení a posunutí energiových hladin vlivem elektrického pole vznikajícího pohybem elektronů a iontů. Starkův jev dělíme na lineární pro vodík a vodíkové ionty a kvadratický pro dvou a víceelektronové atomy. Lineární Starkův jev je popsán vztahem 1.5 převzatým a upraveným z [17]:

$$n_e = C(n_e, T) \Delta \lambda_s^{3/2}, \quad (1.5)$$

kde n_e je elektronová hustota, $C(n_e, T)$ je koeficient, který je pouze slabou funkcí elektronové hustoty a teploty, a λ_s je šířka spektrální čáry v polovině jejího maxima (FWHM)⁷. Kvadratický Starkův jev je vyjádřen rovnicí 1.6 převzatou a upravenou z [17]:

$$w_{total} \approx [1 + 1,75A(1 - 0,75R)] w \frac{n_e}{n_e^{ref}}. \quad (1.6)$$

V této rovnici má w_{total} význam výsledné pološířky spektrální čáry v polovině jejího maxima (HWHM)⁸, A je parametr příspěvku iontů, R je poměr průměrné vzdálenosti mezi ionty a Debyeovy stínicí délky⁹, w je HWHM spektrální čáry způsobená vlivem elektronové hustoty a n_e a n_e^{ref} jsou elektronová hustota a referenční elektronová hustota, která bývá většinou řádu 10^{16} cm^{-3} nebo 10^{17} cm^{-3} .

Příspěvek iontů je často v porovnání s příspěvkem elektronů zanedbatelný a rovnici 1.6 je potom možné zjednodušit na vztah 1.7:

$$w_{total} \approx \frac{w n_e}{n_e^{ref}}. \quad (1.7)$$

Další pozorovatelné rozšíření spektrálních čar, které vede na Gaussův tvar čáry, je způsobeno spektrometrem a nazývá se instrumentální. To je pro každou aparaturu jiné a v rámci spektra jeho příspěvek není konstantní.

Krom již zmíněných jevů mají na podobu čar vliv i Van der Waalovo nebo rezonanční rozšíření, která však jsou vzhledem k ostatním a k rozlišení spektrometru zanedbatelná [4, 5, 17, 18].

1.4.4. Parametry plazmatu

V LIBSu je naším záměrem vytvořit opticky tenké plazma v termodynamické rovnováze, jehož prvkové složení bude reprezentovat složení vzorku. Aby zastoupení prvků v plazmatu odpovídalo jejich zastoupení ve vzorku, musí být splněna podmínka stechiometrické ablace. Stechiometričnost ablace byla demonstrována při překročení plošné hustoty zářivého toku svazku na vzorku odpovídající 1 GW/cm^2 [4]. Obecně však tato hodnota závisí na optických vlastnostech vzorku, vlnové délce laseru a na délce a výkonu pulzu.

⁷full width at half maximum

⁸half width at half maximum

⁹Debyeova stínicí délka je vzdálenost v plazmatu, ve které dochází k odstínění potenciálu elektrického pole nepohyblivého náboje v poměru $1/e$. Vypočte se z teplot a koncentrací nabitých částic.

Hovoříme-li o plazmatu vytvořeném při LIBS experimentu, usilujeme spíše než o popis jednotlivých v něm přítomných částic o charakterizaci uskupení atomů, molekul, elektronů a iontů jako celku. Za předpokladu, že se plazma nachází v termodynamické rovnováze, je možné řadu jeho vlastností a v něm probíhajících složitých jevů (ve kterých se jinak vyskytuje celá řada proměnných) popsat pomocí jediného parametru – teploty. Mezi tyto vlastnosti patří např. poměrné zastoupení jednotlivých energetických hladin nebo rozdělení rychlostí částic. Z předpokladu termodynamické rovnováhy pak vychází mj. i kvantitativní analýza založená na vztahu mezi koncentracemi daných prvků a intenzitou jim odpovídajících spektrálních čar [4, 19].

Termodynamická rovnováha v plazmatu

S termodynamickou rovnováhou se v plazmatu prakticky nesetkáme, a to z důvodu jeho rozpínání a rychlé výměny energie s okolím. Proto fyzici zavedli užitečnou aproximaci, která uvažuje pouze lokální termodynamickou rovnováhu (LTE)¹⁰. Toto zjednodušení vyžaduje, aby se plazma skládalo alespoň z malých oblastí, které se v termodynamické rovnováze nacházejí. Rovnováha mezi těmito oblastmi ale být zaručena nemusí.

Tento stav většinou nastává až po uskutečnění dostatečného počtu srážek, které plazma ohřejí, což znamená, že se energie rozšíří napříč objemem plazmatu a různými druhy částic. I přesto se může stát, že ne všechny částice budou v termodynamické rovnováze – zejména pak pro těžší částice (atomy a ionty) a lehčí částice (elektrony) je typické, že se nejprve dostanou do rovnováhy odděleně a až poté se vyrovnává energie mezi lehkými a těžkými částicemi.

Aby se plazma mohlo dostat do lokální termodynamické rovnováhy, musí pro danou teplotu dosáhnout jisté prahové hodnoty elektronové hustoty, pro jejíž určení se užívá McWhirterovo kritérium. Prahová hodnota elektronové hustoty n_e určená pomocí McWhirterova kritéria je dána vztahem 1.8 převzatým z [5] má tvar:

$$n_e \geq 1,6 \cdot 10^{12} \sqrt{T} (\Delta E)^3, \quad (1.8)$$

kde T je teplota plazmatu v Kelvinech, a ΔE je nejvyšší rozdíl energií mezi hladinami v eV, pro který tato podmínka platí. V [4] se uvádí, že při LIBS experimentu za atmosferického tlaku, by pro zajištění LTE mělo být dostatečné exponování vzorku laserem o plošné hustotě zářivého toku $> 10^8$ W/cm², kde LTE nastává po několika stovkách nanosekund.

V případě, že je např. pomocí výše uvedeného kritéria potvrzena existence LTE, je možné mnohé veličiny, ke kterým patří např. rychlosti elektronů, poměrné zastoupení energetických hladin nebo stavu iontů, popsat pomocí jediné proměnné – teploty. Maxwellova rozdělovací funkce podle rychlosti f_M je potom dle [4] popsána vztahem:

$$f_M = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left(\frac{-mv^2}{2kT} \right), \quad (1.9)$$

kde m je hmotnost elektronu, v rychlost elektronu, k je Boltzmanova konstanta a T je teplota v Kelvinech.

Poměrné zastoupení energetických hladin j je dáno Boltzmanovým rozdělením v rovnicích 1.10 (vzhledem k základnímu stavu) a 1.11 (vzhledem k zastoupení jiné hladiny i) převzatých z [4]:

¹⁰local thermodynamic equilibrium

1. METODA LIBS

$$\frac{N_j}{N_o} = \frac{g_j}{Z} \exp\left(\frac{-E_j}{kT}\right), \quad (1.10)$$

$$\frac{N_j}{N_i} = \frac{g_j}{g_i} \exp\left[\frac{-(E_j - E_i)}{kT}\right], \quad (1.11)$$

kde i a j jsou označení dvou obecných hladin, N_o je celková populace částic, $N_{i,j}$ jsou populace hladin o energii $E_{i,j}$, $g_{i,j}$ jsou statistické váhy hladin $E_{i,j}$ a Z je partiční funkce, resp. statistická suma, základního stavu.

Intenzita spektrální čáry je dána vztahem 1.12 z [4]:

$$I = \frac{h\nu g A N}{4\pi} = \frac{hc N_o g A}{4\pi\lambda Z} \exp\left(\frac{-E}{kT}\right), \quad (1.12)$$

ve kterém I je intenzita ve W/sr, h je Planckova konstanta, ν je frekvence odpovídající čáry, A je Einsteinův koeficient a N je populace částic na určité hladině nebo jejich hustota, c je rychlost světla, λ je vlnová délka spektrální čáry a ostatní veličiny mají stejné značení jako v rovnicích 1.9 – 1.11.

Poměrné zastoupení atomů s různým stupněm ionizace v LTE je dáno Sahovou rovnicí. S její pomocí je možné určit teplotu ionizační rovnováhy. Pro její určení je nutné znát hodnotu elektronové hustoty a intenzitu spektrálních čar od atomů s různým stupněm ionizace. Tuto rovnici převzatou z [4] lze zapsat ve tvaru:

$$n_e \frac{N(Z,0)}{N(Z-1,0)} = \frac{2g(Z,0)}{g(Z-1,0)} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right), \quad (1.13)$$

kde $N(Z,0)$ je populace základního stavu stupně ionizace Z , $N(Z-1,0)$ je populace základního stavu stupně ionizace $Z-1$, $g(Z,0)$ a $g(Z-1,0)$ jsou statistické váhy základních stavů jednotlivých stupňů ionizace, m je hmotnost elektronu, n_e je elektronová hustota a ΔE je ionizační energie stupně ionizace Z vzhledem ke stupni ionizace $Z-1$.

Teplota plazmatu

Vycházíme-li ze vztahu 1.12, lze porovnáním intenzit dvou spektrálních čar, u kterých známe E , g a A (dostupné pro velkou řadu čar např. v online databázi NIST¹¹ [20]) vypočítat teplotu plazmatu. Poměr intenzit dvou čar vyjadřuje vztah 1.14:

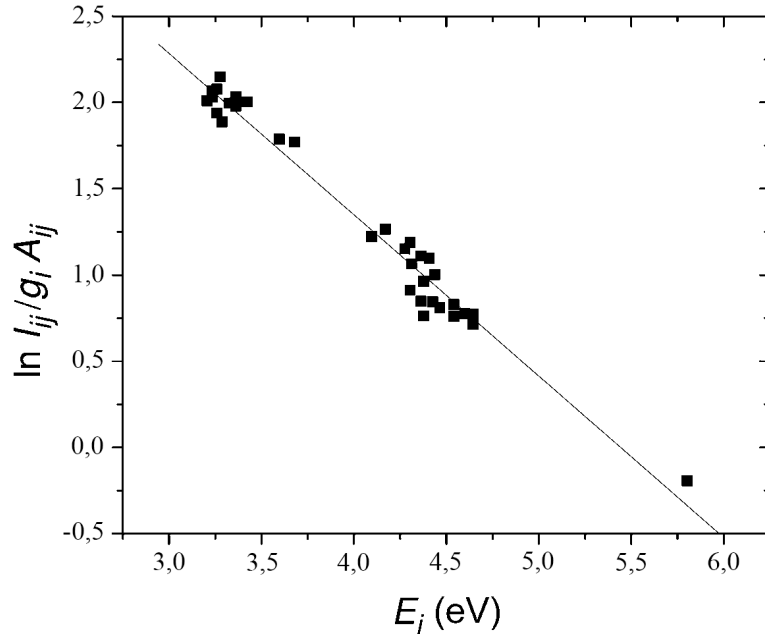
$$\frac{I'}{I} = \left(\frac{\lambda g' A'}{\lambda' g A}\right) \exp\left[\frac{-(E' - E)}{kT}\right]. \quad (1.14)$$

V případě, že šířky porovnávaných čar se výrazně liší, je vhodné dosazovat hodnotu intenzity obdrženu integrační metodou (výpočtem plochy pod křivkou – viz kapitola 1.5.2). Přesnějšího určení teploty dosáhneme grafickou analýzou s využitím většího počtu čar současně. Úpravou vztahu 1.12 do tvaru:

$$\ln\left(\frac{I\lambda}{gA}\right) = \frac{-E}{kT} - \ln\left(\frac{4\pi Z}{hcN_o}\right) \quad (1.15)$$

¹¹National Institute of Standards and Technology

obdržíme rovnici přímky se směrnicí $-1/kT$. Vykreslením závislosti levé strany rovnice na E a proložením těchto bodů přímkou dostaneme Boltzmannův graf (viz obrázek 1.11), ze kterého určením směrnice přímky a jednoduchou úpravou získáme hodnotu teploty T . Zásadní pro tento výpočet je dosažení přesných hodnot. Vhodné je také, jsou-li minimální a maximální hodnota horních energetických hladin co nejdále od sebe. Odchylka takto vypočtené teploty plazmatu se pohybuje v řádech 10^1 %. Obdobným způsobem lze určit teplotu plazmatu i ze Sahova–Boltzmannova grafu zahrnujícího intenzitu spektrálních čar dvou různých stupňů ionizace [4, 5].



Obrázek 1.11: Příklad Boltzmannova grafu pro atomové emisní čáry železa v hliníkové slitině. Převzato a upraveno z [5].

Elektronová hustota v plazmatu

Vzhledem k tomu, že elektronová hustota přispívá zejména ke Starkovu rozšíření, může být podle [4, 17] vypočítána např. z rovnic 1.5 a 1.6, resp. 1.7, kde před dosazením za w_{total} nejprve odečteme vliv ostatních rozšíření. Dalším způsobem je výpočet elektronové hustoty ze Starkova posunutí (viz např. rovnice (7) v [17]). K určení elektronové hustoty se však dá dojít i pomocí zjištění poměru zastoupení dvou stupňů ionizace stejného prvku s využitím Sahovy–Boltzmannovy metody. Výsledný vztah pro výpočet elektronové hustoty n_e převzatý a upravený z [5] má tvar:

$$n_e = 2 \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{I^I g^{II} A^{II}}{I^{II} g^I A^I} \exp \frac{-E_{ion} + E_i^{II} + E_m^I}{kT}, \quad (1.16)$$

kde horní index I zastupuje neionizovaný atom, horní index II první stupeň ionizace, E_{ion} je ionizační potenciál neutrálního atomu v základním stavu a E_i^{II} a E_m^I jsou horní hladiny energie pro jednou ionizovaný resp. neionizovaný atom.

1.5. Vyhodnocení naměřených dat

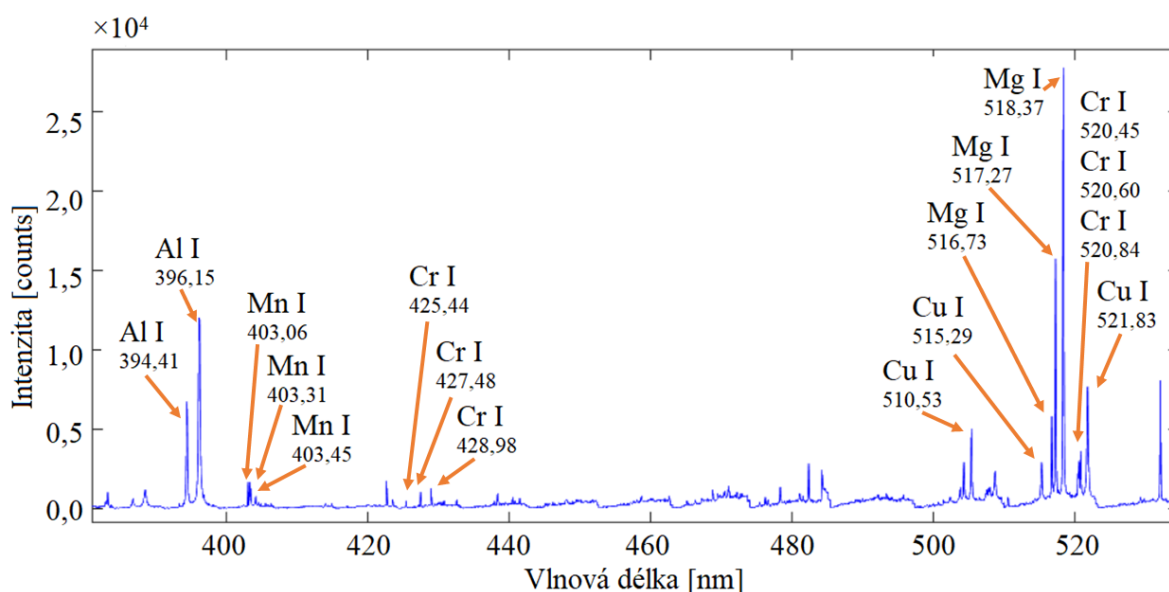
Podstatou každého LIBS experimentu je vyhodnocení spektra plazmatu, z něhož lze vyčíst informace o přítomných prvcích na základě znalosti vlnových délek, intenzit a relativních intenzit spektrálních čar. Podle toho, zda se jedná o vytvoření výčtu přítomných prvků nebo o určení jejich zastoupení ve vzorku, hovoříme o kvalitativní nebo kvantitativní analýze.

1.5.1. Kvalitativní analýza

Kvalitativní analýza spočívá v identifikaci prvků obsažených ve vzorku, která se provádí porovnáním čar emisních spekter jednotlivých prvků se spektrem rozloženého záření plazmatu. Tabelované hodnoty vlnových délek, relativních intenzit a dalších charakteristik velkého množství spektrálních čar lze najít v řadě publikací nebo např. v online dostupné databázi NIST [20].

U některých čar může být poněkud obtížné určit prvek, který stojí u jejich vzniku, a to např. z důvodu posunutí vlnové délky spektrální čáry nebo její interference s jinou čarou. Správnému rozhodnutí, o který prvek se jedná může pomoci jistá znalost zkoumaného vzorku a podmínek experimentu, relativní intenzita čar nebo informace o stavu ionizace daných prvků při emisi na této vlnové délce. Velmi užitečným vodítkem při určení původu spektrální čáry je i přítomnost dalších silných čar stejného prvku na jiných vlnových délkách. U většiny prvků jich ve spektrální oblasti využívané pro LIBS (většinou okolo 200 nm–800 nm) najdeme hned několik [4].

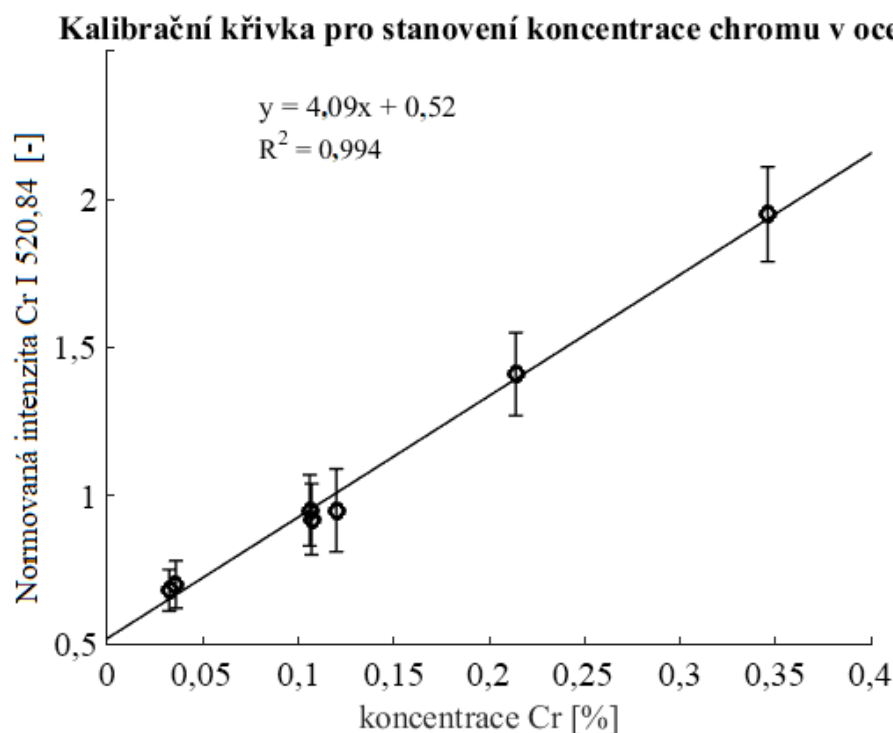
Kvalitativní analýza je omezená zejména limity detekce konkrétních prvků a kvalitou zaznamenaného spektra. Příklad LIBS spektra s popsányými spektrálními čarami podle odpovídajících prvků zachycuje obrázek 1.12.



Obrázek 1.12: Ukázka části LIBS spektra slitiny hliníku.

1.5.2. Kvantitativní analýza

Ultimátním cílem každé analytické metody je kvantitativní analýza, při které by se podařilo s vysokou přesností určit koncentrace zkoumaných prvků ve vzorku. V případě metody LIBS se jedná o netriviální úkol a její přesnost určená koeficientem determinace R^2 v obecném případě není příliš vysoká. Vhodným způsobem zpracování naměřených dat je však možné přesnost kvantitativní analýzy zlepšit. Pro kvantifikaci složení vzorku je u LIBSu ve většině případů nutné sestavit kalibrační křivku závislosti intenzity spektrální čáry na koncentraci jí odpovídajícího prvku s využitím kalibračních vzorků. Typický vzhled kalibrační křivky je vykreslen na obrázku 1.13.



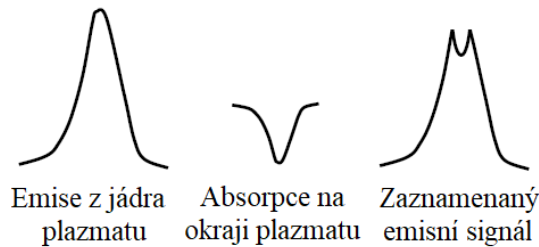
Obrázek 1.13: Příklad kalibrační křivky pro určení koncentrace chromu v oceli.

Kalibrační vzorky by měly mít stejnou formu jako vzorek zkoumaný (např. aerosol, leštěný kov, beton, vzorek půdy) a být mu co nejbližší i svým složením – zejména složením matrice. Kalibrace je navíc silně závislá na podmínkách experimentu a mnoha parametrech týkajících se vzorku i měřicí aparatury. Pro přesné sestavení kalibrační křivky je tedy žádoucí zajistit co nejvyšší stabilitu těchto parametrů pro všechny vzorky – kalibrační i zkoumané – což může být problém zejména u vzorků nehomogenních nebo vzorků se složitou geometrií.

Vliv složení vzorku na intenzitu signálu zkoumaného prvku se nazývá matriční jev. Může být způsoben rozdílnými fyzikálními vlastnostmi matrice, jako jsou tepelná kapacita, skupenské teplo vypařování, tepelná vodivost, absorpce nebo vlastnosti povrchu (drsnot, tvrdost, odrazivost), ovlivňujícími množství ablatovaného materiálu. Takto způsobená změna intenzity spektrálních čar může být korigována např. určením poměru intenzity signálu k signálu jiného prvku o známe koncentraci. Možnou příčinou matričního jevu jsou i chemické vlastnosti vzorku – např. zvýšení elektronové hustoty plazmatu vlivem rozdílných ionizačních energií matričních prvků [4].

1. METODA LIBS

Dalším jevem, který může ovlivnit intenzitu emisních čar a tím i výsledky kvantifikace je samoabsorpce. Ta se projevuje změnou tvaru profilu čáry – jejím propadem v oblasti maxima (viz schematický nákres na obrázku 1.14). Příčinou samoabsorpce je vysoká elektronová hustota plazmatu a klesající teplota plazmatu se vzdáleností od jeho středu. Ty mají za následek větší zastoupení atomů v základním stavu na okrajích plazmatu, kde mohou pohlcovat část záření emitovaného excitovanými atomy v jeho jádru. Protože fotony emitované při návratu atomů do základního stavu mají shodnou energii s energií přechodu stejných atomů do excitovaného stavu, je velká pravděpodobnost, že budou absorbovány právě atomy stejného prvku.



Obrázek 1.14: Schematických nákres změny profilu spektrální čáry vlivem samoabsorpce.

Tato práce s problémem kalibrace a kvantitativní analýzy při měnících se podmínkách experimentu velmi úzce souvisí. Konkrétně se zabývá vlivem změny geometrie vzorku (přesněji změnou jeho sklonu) a nestálé vzdálenosti mezi aparaturou a vzorkem na přesnost kvantitativní analýzy u dálkového měření, kde hraje velmi významnou roli. Touto problematikou se tedy budou více zabývat následující kapitoly.

V posledních letech někteří vědci pracují na vývoji bezkalibrační metody CF-LIBS (*calibration-free LIBS*). Tato metoda se stále teprve vyvíjí a kvalita jejích výsledků je závislá na druhu použitého vzorku. Z toho důvodu většina prací zabývajících se kvantitativní analýzou používá pro kvantifikaci kalibrační křivky [4].

1.5.3. Metrika pro srovnání

Limity detekce (LOD)

Při analýze spektra jsou pro danou metodu rozeznatelné pouze ty prvky, jejichž koncentrace je vyšší než jistá minimální hodnota zvaná limit detekce (LOD¹²) označovaná také c_L . Vztah pro výpočet detekčního limitu je definován jako hodnota koncentrace c_L odvozená od nejmenší naměřené hodnoty signálu x_L , která může být detekována s přijatelnou jistotou [4]. Hodnota signálu x_L je dána vztahem 1.17 převzatým z [12]:

$$x_L = \bar{X}_B + ks_B, \quad (1.17)$$

kde \bar{X}_B je průměr intenzity pozadí, s_B je směrodatná odchylka hodnot intenzity pozadí a k je číselný faktor vyjadřující požadovanou míru jistoty, který se volí $k = 3$ (tzn. že

¹²limit of detection

intenzita spektrální čáry je třikrát vyšší než hodnota šumu), což v ideálním případě odpovídá jistotě 95 %, z důvodu nízké hodnoty s_B je však rozumnější uvažovat jistotu 90 %. (Zvolíme-li faktor $k = 10$, získáme limit kvantifikace (LOQ¹³).

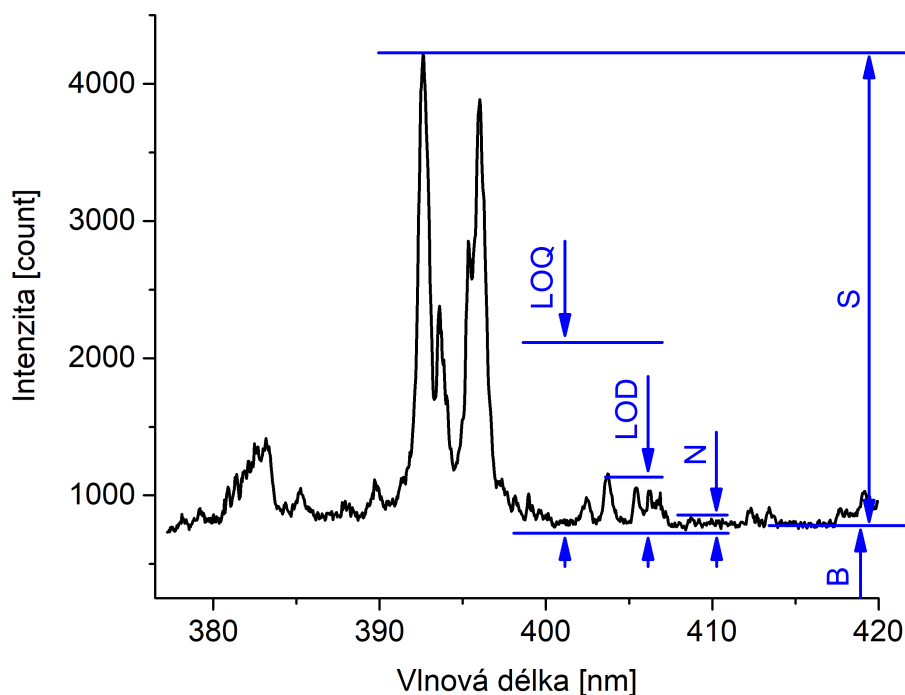
Rovnice pro výpočet limitu detekce převzatá z [12] má tvar:

$$c_L \equiv LOD = \frac{k s_B}{b}, \quad (1.18)$$

kde b je směrnice lineární části kalibrační křivky – v případě, že je kalibrační křivka proložena body v grafu závislosti intenzity na koncentraci, je strmost b vypočtena jako poměr změny intenzity ku změně koncentrace [4, 12].

Poměr intenzity signálu ku šumu/pozadí (SNR a SBR)

Velmi často používanými analytickými parametry sloužícími k porovnání spekter a intenzit čar jsou poměr signálu ku pozadí (SBR nebo S/B¹⁴) a poměr signálu ku šumu (SNR nebo S/N¹⁵). Pozadím se zde rozumí spojitě kontinuum (většinou vypočítané jako průměrná intenzita oblasti spektra bez emisních čar) a za hodnotu šumu se dosazuje jeho směrodatná odchylka. Hodnoty signálu, šumu a pozadí jsou vyznačeny v grafu na obrázku 1.15.



Obrázek 1.15: LIBS spektrum s vyznačenými hodnotami signálu konkrétní spektrální čáry (S), pozadí (B), šumu (N), limitu detekce (LOD) a limitu kvantifikace (LOQ).

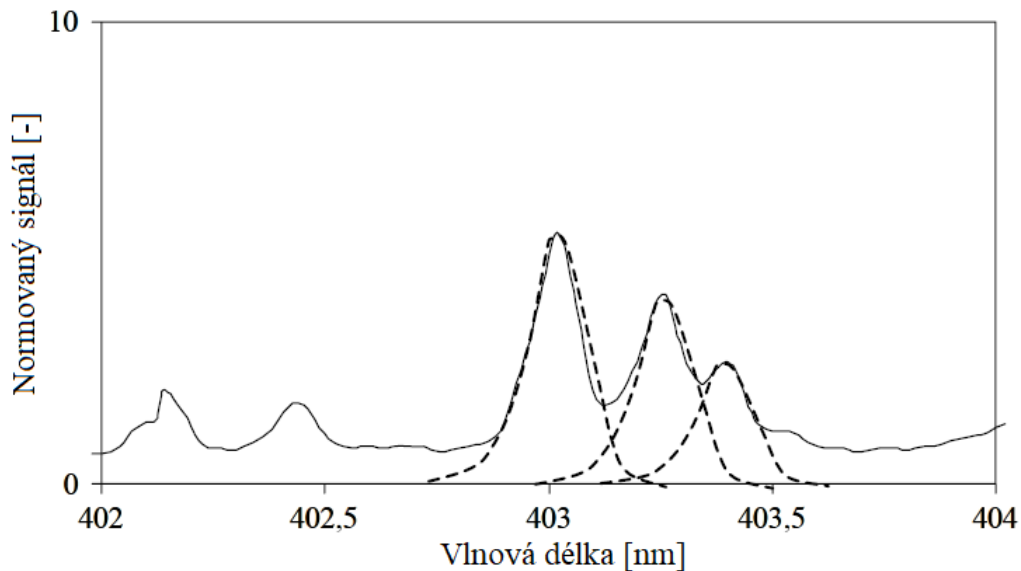
¹³limit of quantification

¹⁴signal-to-background ratio

¹⁵signal-to-noise ratio

1. METODA LIBS

V praxi jsou používány různé metody porovnání intenzity signálu. Lze jej porovnávat podle naměřené intenzity emisních čar v oblasti jejich maxima, přesněji pak podle plochy pod křivkou nebo, např. v případě interference s jinou spektrální čarou, podle plochy pod křivkou získanou aproximací profilu spektrální čáry Voigtovou funkcí (viz obrázek 1.16). Dochází-li k interferenci pouze na jedné straně spektrální čáry, je možné využít její symetrie a odečíst pozadí od její poloviny a tuto hodnotu poté vynásobit dvěma.



Obrázek 1.16: Aproximace profilu interferujících spektrálních čar Voigtovou funkcí. Převzato a upraveno z [4].

Statistická přesnost naměřených dat

Krátká doba zaznamenávání plazmatu a velká citlivost vůči podmínkám experimentu ve spojení s fluktuací energie laseru a nehomogenitou vzorku mají za následek výraznou nestabilitu naměřených dat mezi jednotlivými pulzy, která vede i k nízké opakovatelnosti měření. Z toho důvodu, je-li to vzhledem k danému experimentu možné, se pro zvýšení statistické přesnosti a opakovatelnosti experimentu provádí mnohdy desítky až stovky jednotlivých měření jejichž výsledky jsou zprůměrovány. Přesnost měření pak vychází z odchylek mezi jednotlivými měřeními a uvádí se převážně pomocí směrodatné odchylky – *SD* (*standard deviation*) nebo relativní směrodatné odchylky – *RSD* (*relative standard deviation*) vypočtených pomocí vztahů 1.19 a 1.20 převzatých z [4]:

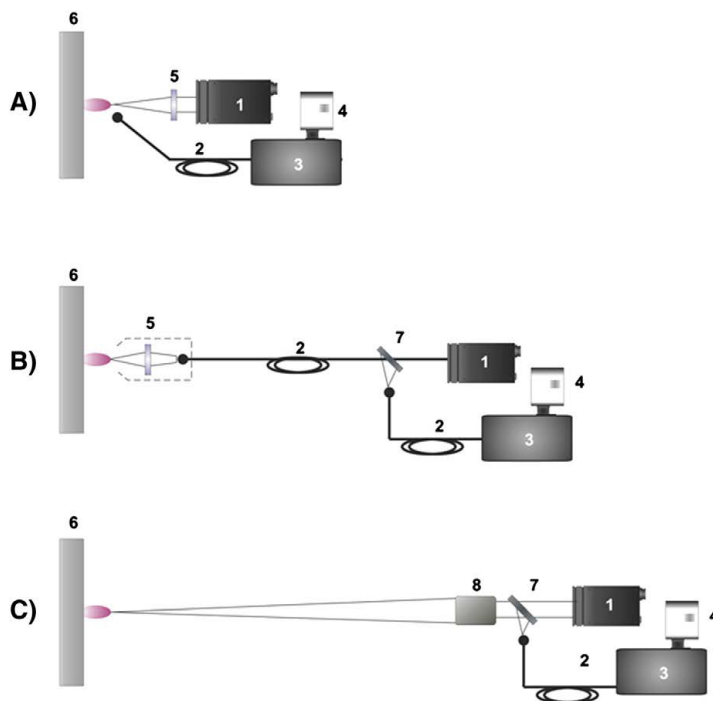
$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - M)^2}{n - 1}}, \quad (1.19)$$

kde n je počet jednotlivých měření, x_i výsledek jednoho měření a M aritmetický průměr všech měření, a

$$RSD = \frac{SD}{M}. \quad (1.20)$$

2. *Stand-off* LIBS

Jednou z velmi podstatných výhod metody LIBS je možnost jejího využití při měření v terénu. Pro tato měření je však zapotřebí aparatura přizpůsobená na mimolaboratorní podmínky, ve kterých má být používána. Ty mohou být poněkud rozmanité a v důsledku toho má i podoba měřicí sestavy mnoho variant. Laserna a Fortes v [21] zavedli terminologické rozdělení LIBS sestav podle způsobu přivedení laserového svazku ke vzorku a sběru záření plazmatu a jeho přivedení do spektrometru. Toto rozdělení sestává ze tří již dříve používaných pojmů: *portable* LIBS, *remote* LIBS (rLIBS) a *stand-off* LIBS (ST-LIBS). Obecně můžeme říci, že zařízení pro *portable* LIBS je kompaktní variantou LIBS aparatury přizpůsobenou k tomu, aby mohla být celá přenesena do bezprostřední blízkosti vzorku, zatímco instrumentace pro *remote* LIBS a *stand-off* LIBS umožňuje analýzu, při které není nutné dopravit sestavu přímo ke vzorku (a současně nemusí být přemístován ani vzorek). Rozdíl mezi *remote* LIBS a *stand-off* LIBS spočívá v tom, že zatímco u *remote* LIBS jsou laserový svazek i záření plazmatu přenášeny optickým kabelem, *stand-off* LIBS využívá přenos záření atmosférou pomocí teleskopu. Základní uspořádání *portable* LIBS, *remote* LIBS a *stand-off* LIBS jsou schematicky znázorněna na obrázku 2.1.



Obrázek 2.1: Možné konfigurace LIBS aparatury: A) *portable* LIBS, B) *remote* LIBS, C) *stand-off* LIBS. 1) laser, 2) optické vlákno, 3) spektrometr, 4) detektor, 5) fokusační čočka, 6) vzorek, 7) dichroické zrcadlo, 8) teleskop. Převzato z [21].

2. *STAND-OFF* LIBS

Vzhledem k tomu, že cílem této diplomové práce je navržení metodiky, která by v budoucnu byla využitelná i pro zpracování dat ze *stand-off* LIBS experimentu, bude zde dálková analýza alespoň stručně charakterizována. Podrobněji pak budou popsány faktory ovlivňující tento způsob měření, které by mohly být přínosem pro návrh způsobu korekce naměřených dat.

2.1. Stručný popis dálkové analýzy metodou LIBS

V případě *stand-off* uspořádání LIBS sestavy jsou laser i záření plazmatu přenášeny transparentní atmosférou, což umožňuje analýzu fyzicky nedostupných vzorků, které se mohou nacházet např. v nebezpečném prostředí, nebo rychlou analýzu od sebe vzdálených vzorků. Dále tento přístup chrání aparaturu před případným znečištěním nebo poškozením vlivem prostředí, ve kterém se vzorek nachází a v neposlední řadě pak nabízí možnost zkoumání ploch větších rozměrů bez nutnosti měnit pozici měřicí sestavy. Většina prací zabývajících se měřením pomocí *stand-off* LIBS systémů popisuje v první řadě jejich využití pro analýzu vzorků v pevném skupenství, které se mohou nacházet ve vzdálenosti desítek, v některých případech i stovek metrů.

Díky zmíněným výhodám má *stand-off* LIBS analýza širokou škálu uplatnění. Publikovány byly práce týkající se využití v průmyslu v oblasti třídění kovů a kovových rud [22], metalurgie [23] nebo jaderného průmyslu [24], dále pro vojenské účely (například pro detekci zbytků výbušnin) [25], ve vesmírných misích pro zkoumání povrchu planet [26, 27], při detekci nečistot v životním prostředí [28, 29] nebo při péči o kulturní památky [28, 30].

Dálková analýza v otevřené atmosféře však s sebou přináší i řadu problémů, se kterými se u laboratorní sestavy potýkat nemusíme. Je např. zřejmé, že v případě *stand-off* LIBS není možné manipulovat se vzorkem a měnit tedy jeho sklon nebo vzdálenost. V terénu je pak náročným úkolem sestavení kalibračních křivek, pro které by měly být použity referenční vzorky analyzované za stejných podmínek (tedy i ve stejné vzdálenosti, při shodném sklonu vzorku i složení matrice) jako zkoumaný vzorek (viz kapitola 1.5.2). Dojde-li tedy ke změně některého z parametrů ovlivňujícího vlastnosti naměřeného signálu, je nutné provést kalibraci znovu pro získání nové kalibrační křivky. Tento postup je vysoce neefektivní. Řešením je proto vyvinutí jiné metodiky pro zpracování dat umožňujícího provedení kvantitativní analýzy.

2.2. Optické systémy využívané pro *stand-off* analýzu

Optická uspořádání *stand-off* systémů můžeme rozdělit podle vzájemné polohy fokusační a sběrné optiky na systémy s kolineárním sběrem (někdy taky nazývané koaxiální nebo souosé) a systémy mimoosové. Mimoosové systémy jsou v jistých ohledech konstrukčně jednodušší a co se týče množství zachyceného záření plazmatu účinnější. Jejich nevýhodou je ale složitost vzájemného seřízení obou optických soustav při změně pozice vzorku. Kolineární uspořádání naopak využívá souososti optických cest laseru a sběru plazmatu, která manipulaci se zařízením při přestřování podstatně usnadňuje. U tohoto provedení je nutné od sebe oddělit záření plazmatu a laserový svazek, což může být realizováno několika způsoby.

Jednou možností je využití děliče svazků s reflexní vrstvou, která propouští vlnovou délku laseru a odráží záření plazmatu. Reflexní vrstva však odráží některé oblasti spektra

s nižší účinností a není proto příliš vhodná pro detekci širokého spektrálního rozsahu. Podobné řešení nabízí polopropustné zrcadlo, které propouští záření plazmatu a odráží vlnovou délku laseru. I v tomto případě jsou části spektra v okolí harmonických frekvencí laseru propouštěny s nižší účinností. Další variantou je sběr plazmatu pomocí zrcadla s otvorem pro průchod laserového svazku, nebo umístění eliptického zrcadla pro odražení laserového svazku do optické cesty sběrné soustavy. Tato konfigurace umožňuje detekci širokého spektra, ale dochází zde ke snížení účinnosti sběru záření kvůli centrální apertuře, respektive ke clonění eliptického zrcadla.

2.3. Faktory ovlivňující *Stand-off* LIBS experiment

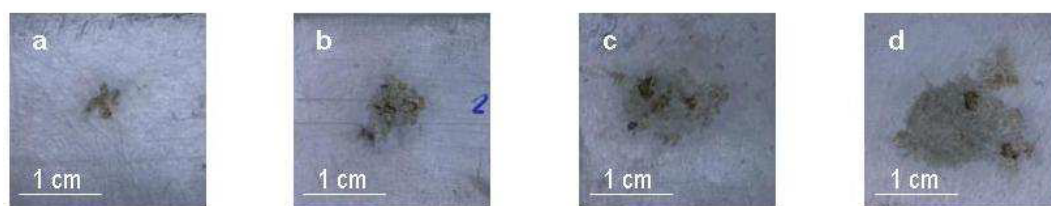
Stand-off analýza pomocí metody LIBS je ovlivněna širokou škálou různých faktorů komplikujících experiment samotný i následné zpracování a vzájemné srovnání naměřených spekter. Tyto faktory jsou spojeny jak se šířením laserového svazku atmosférou a jeho interakcí se vzorkem a procesem ablace, tak i s problematikou sběru záření plazmatu. Řadí se sem např. vlivy atmosféry, jako jsou povětrnostní podmínky, vlhkost vzduchu nebo atmosferický tlak, ale také přesnost fokusace svazku na vzorek, jeho sklon nebo změna prostorového úhlu sběru záření se vzdáleností vzorku od měřicí sestavy.

2.3.1. Atmosferické vlivy

Bloudění paprsku

Jedním z jevů provázejících průchod světelného svazku atmosférou je atmosferická turbulence, která způsobuje tzv. „bloudění paprsku“, což je jev kdy se paprsek vychyluje ze svého původního směru vlivem fluktuace indexu lomu (podle Snellova zákona). Kvůli vychýlení od své původní dráhy může v případě malých vzorků dojít k jejich minutí.

Laserna a kol. ve svém článku [31] publikovali snímky zachycující stopy zanechané na vzorku po laseru pro různé počty laserových pulzů (konkrétně pro 1 pulz, 20 pulzů, 100 pulzů a 1000 pulzů), kdy vzorek byl umístěn ve vzdálenosti 120 m. Tyto snímky jsou zobrazeny na obrázku 2.2.



Obrázek 2.2: Snímky zachycující stopu po laseru zanechanou na vzorku ve vzdálenosti 120 m pro různé počty laserových pulzů: a) 1 pulz, b) 20 pulzů, c) 100 pulzů, d) 1000 pulzů. Převzato z [31].

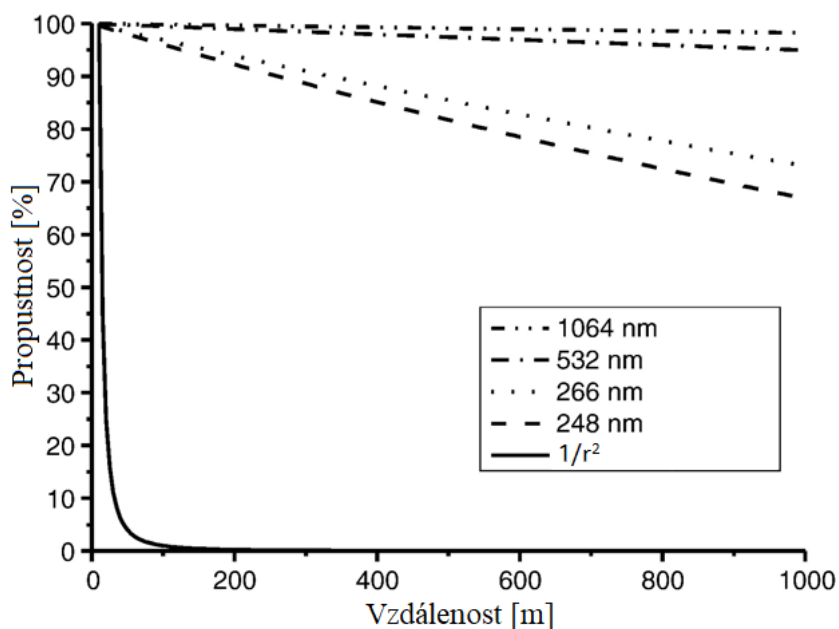
Turbulence také způsobuje fluktuace úhlu dopadu svazku na vzorek a ovlivňuje energetický profil laserového svazku, který může značně snížit poměr mezi signálem a šumem. Na obrázku 2.3 je možné v průřezu laserovým svazkem pozorovat vliv atmosferické turbulence na jeho intenzitu a rozložení energie.



Obrázek 2.3: Vliv atmosferické turbulence na průřez laserového svazku: a) v blízkosti zdroje, b) v blízkosti vzorku. Převzato a upraveno z [31].

Pokles intenzity některých vlnových délek

Dalším problémem způsobeným vlivem atmosféry je atenuace záření, které jí prochází. Ferrero a Laserna v [32] uvádí, že vlnové délky laseru používané pro *stand-off* LIBS jsou ovlivněny jen minimálně v porovnání s úbytkem intenzity světla z plazmatu, která klesá podle zákona převrácených čtverců vzdáleností od zdroje záření. Porovnání poklesu intenzity laserového svazku s útlumem záření plazmatu vlivem platnosti zákona převrácených čtverců je znázorněno v grafu na obrázku 2.4.

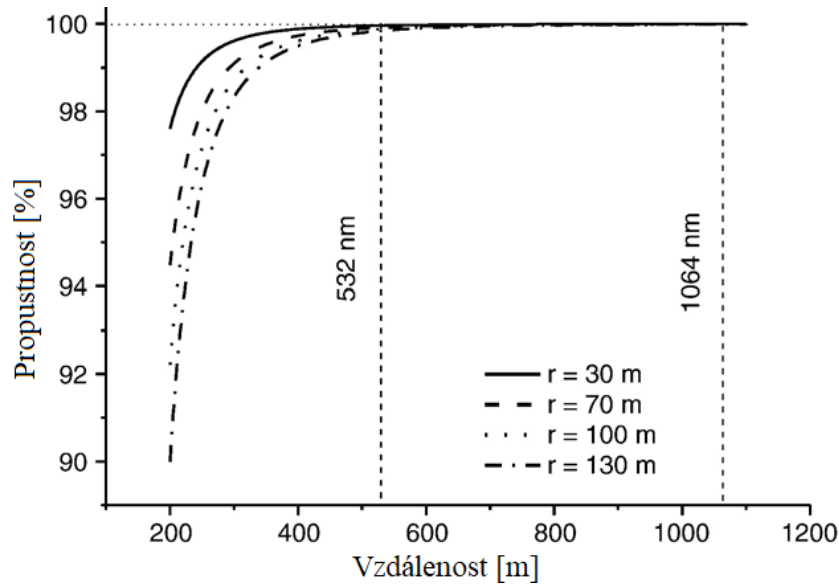


Obrázek 2.4: Porovnání útlumu záření laseru a záření bodového zdroje podle zákona převrácených čtverců vzdálenosti (*inverse square law*). Převzato a upraveno z [32].

Podstatně větší význam však má řešení tohoto problému pro záření přicházející od vzorku. Fakt, že propustnost atmosféry není konstantní pro celý interval zkoumaných vlnových délek, způsobuje, že se změna vzdálenosti zkoumaného vzorku neprojeví na všech

2.3. FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ *STAND-OFF* LIBS EXPERIMENT

spektrálních čarách stejným způsobem, zvláště pak v oblasti UV záření, které je zemskou atmosférou do značné míry pohlcováno (viz obrázek 2.5).



Obrázek 2.5: Propustnost atmosféry v závislosti na vlnové délce záření pro různé vzdálenosti od vzorku. Převzato a upraveno [32].

Alejandro Ferrero používá teoretický model pro propustnost atmosféry, kde propustnost je závislá na vlnové délce, vzdálenosti od vzorku a zániku záření (součtu rozptylu vlivem molekul, absorpce vlivem molekul, rozptylu vlivem aerosolů a absorpce vlivem aerosolů). Ferrero dále uvádí, že známe-li propustnost atmosféry, je možné zmiňovaný problém pomocí tohoto modelu vyřešit. Rovnice pro výpočet propustnosti má pak podle něj tvar

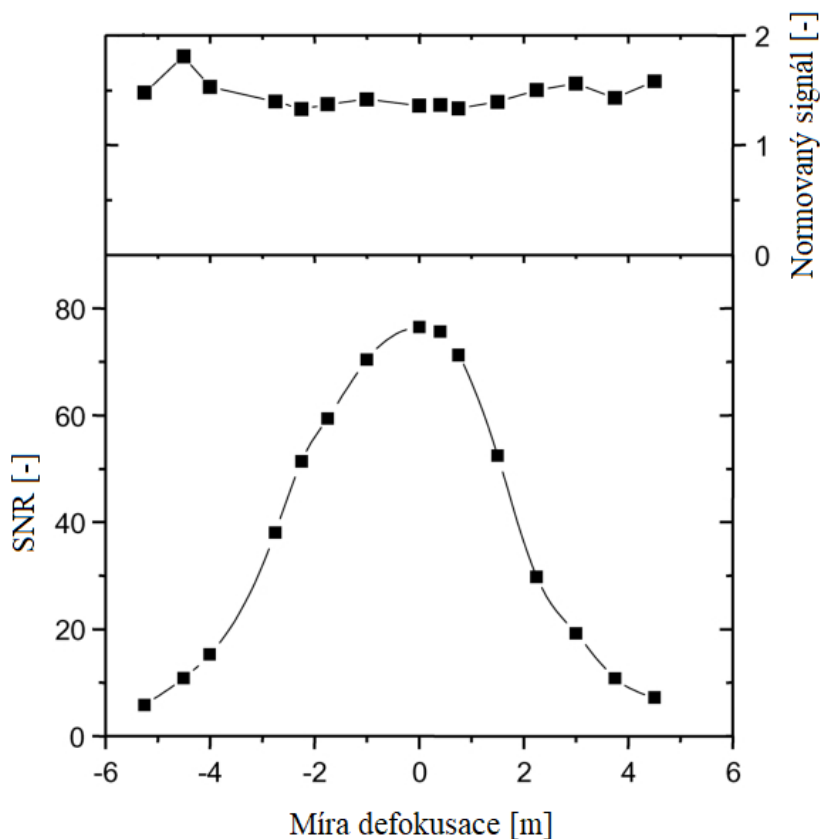
$$\tau = \exp[-\gamma_{ext}(\lambda)r], \quad (2.1)$$

kde γ_{ext} je hodnota zániku záření jako zmíněná suma čtyř faktorů, λ je vlnová délka a r je vzdálenost od vzorku.

2.3.2. Vliv míry rozostření svazku na hodnoty SNR

Při změně vzdálenosti vzorku je nutné na něj znovu řádně zaostřit. V případě, že se změní vzdálenost bez přeostržení, dochází k poklesu plošné hustoty zářivého toku na povrchu vzorku a tím i ke snížení intenzity záření plazmatu, tudíž i k poklesu poměru signálu a šumu a růstu RSD (jak je zaznamenáno v grafu na obrázku 2.6) [33].

Autoři [33] však uvádí, že problém nárůstu RSD není závažný, jelikož se jedná pouze o odchylky v jednotkách procent. Naopak hodnota intenzity klesá ve srovnání s přesností mnohem výrazněji, zejména pro některé vlnové délky. Autoři ale nabízí i možné řešení, kterým je normování signálu použitím spektrální čáry železa jako referenčního signálu, což by mohlo zlepšit využitelnost *stand-off* LIBS pro kvantitativní analýzu.



Obrázek 2.6: Závislost poměru signálu emisní čáry Cr I 540.97 ku šumu na rozostření laserového svazku v rozsahu 10 m, pro vzorek ve vzdálenosti 40 m. V horní části obrázku je zobrazeno zvýšení stability signálu pomocí jeho normování s využitím spektrální čáry Fe I 537.14. Převzato a upraveno z [33].

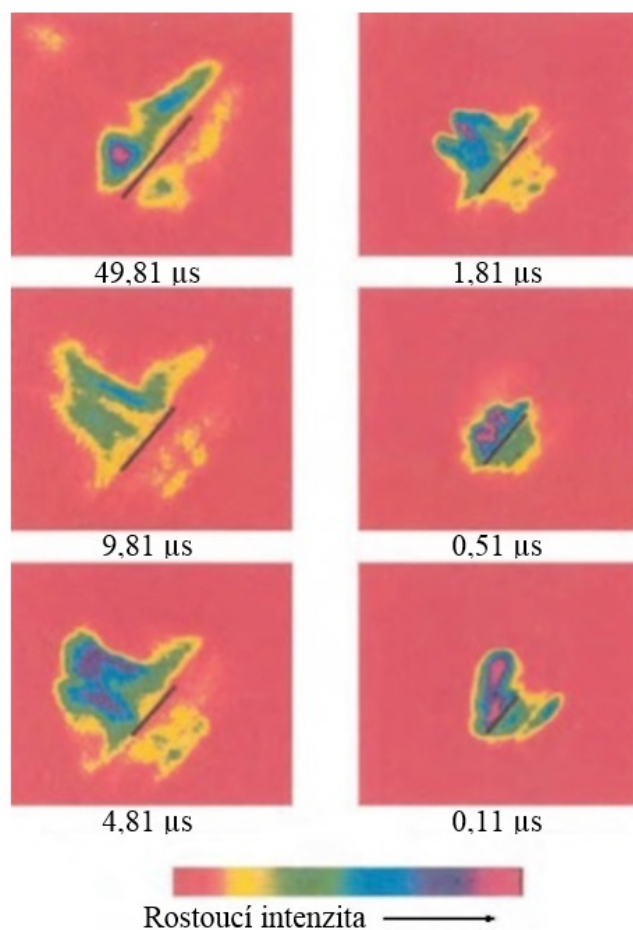
2.3.3. Vliv sklonu vzorku na výsledky měření

Na naměřený signál má značný vliv také úhel sklonu vzorku vzhledem k ose laserového svazku. Jeho projev na intenzitě vybraných spektrálních čar a na časovém šíření plazmatu v prostoru zkoumali na stolní sestavě autoři [34, 35]. V rámci své studie pozorovali, že zpočátku plazma roste ve směru laserového svazku, po určitém čase se ale v důsledku vysokého tlaku v blízkosti vzorku začíná šířit ve směru kolmém k jeho povrchu (viz obrázek 2.7).

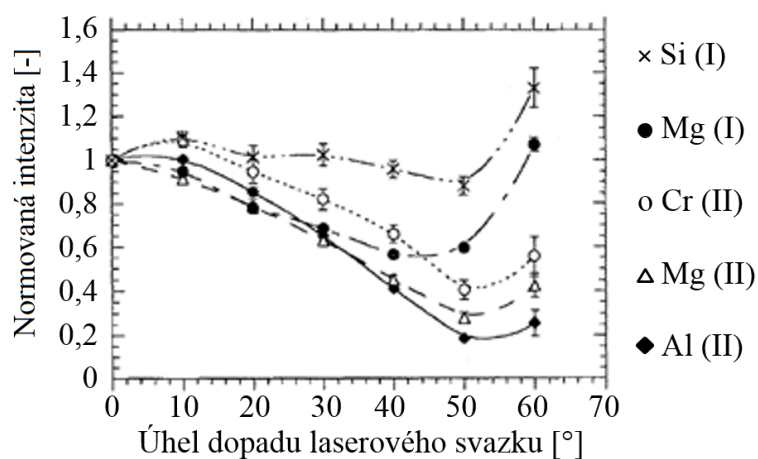
U intenzity spektrálních čar pak mohli sledovat její pokles se sklonem rostoucím až do 50° . Po jeho překročení ale intenzita vzrostla, jak je zaznamenáno v grafu na obrázku 2.8. Toto chování je možné odůvodnit měnící se plochou interakce laserového svazku s plazmatem, která se mohla zpočátku zmenšovat a pro sklony nad 50° opět růst. Klesající intenzitu emisních čar s rostoucím sklonem lze vysvětlit také snižující se plošnou hustotou zářivého toku na vzorku vlivem zvětšující se stopy laserového svazku na jeho povrchu, která ovlivňuje množství ablatovaného materiálu.

Dalším důsledkem změny úhlu sklonu vzorku je snímání jiné části plazmatu vlivem změny pozorovacích podmínek. Vzhledem k tomu, že rozložení prvků v plazmatu není homogenní (viz obrázek 2.9), může tak dojít ke značně rozdílné podobě zachyceného spektra.

2.3. FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ *STAND-OFF* LIBS EXPERIMENT

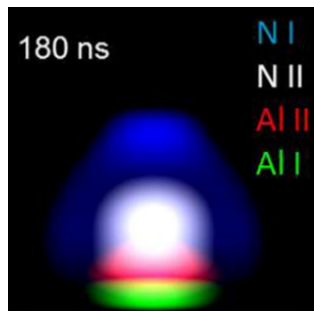


Obrázek 2.7: Časový vývoj šíření plazmatu při sklonu vzorku 50°. Převzato a upraveno z [4].



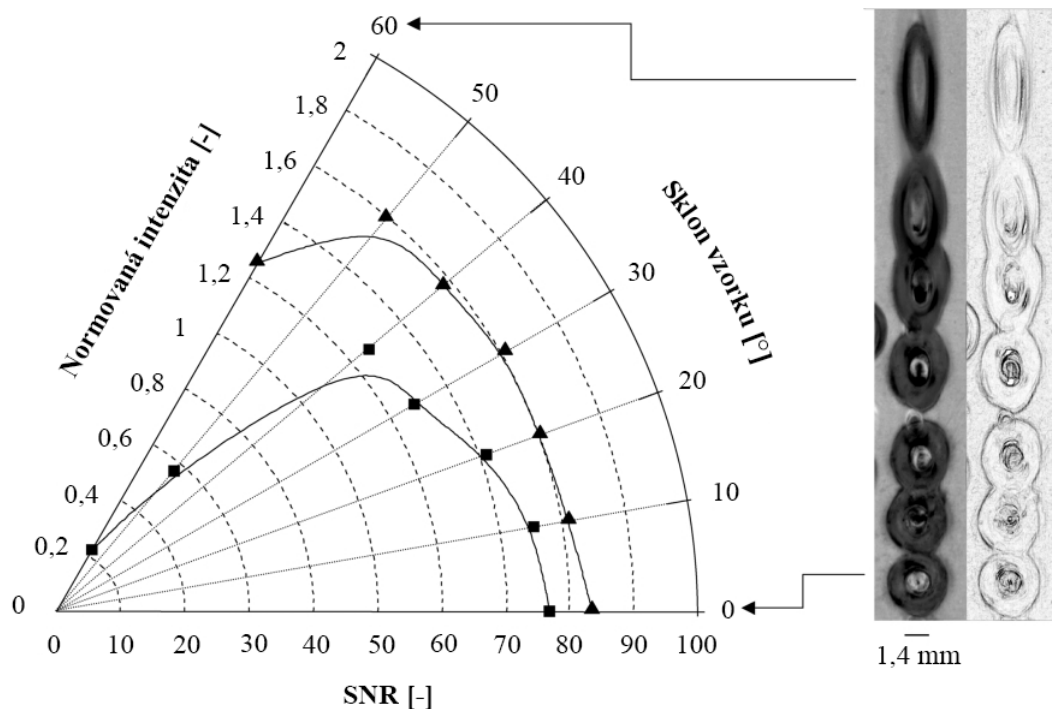
Obrázek 2.8: Změna intenzity atomových a iontových spektrálních čar v závislosti na sklonu vzorku. Převzato a upraveno z [35].

Palanco v [33] prezentuje experiment monitorující vliv sklonu vzorku na detekovaný signál při měření pomocí *stand-off* LIBS sestavy. Graf s výsledky jeho experimentu uka-



Obrázek 2.9: Rozložení atomů a iontů dusíku a hliníku v laserem vybuzeném plazmatu. Převzato a upraveno z [36].

zuje, že zatímco poměr signálu a šumu začíná prudce klesat pro sklon větší než 40° , normovaný signál je stabilní až do sklonu 50° . Sklon 60° pak označil jako kritický (viz obrázek 2.10).



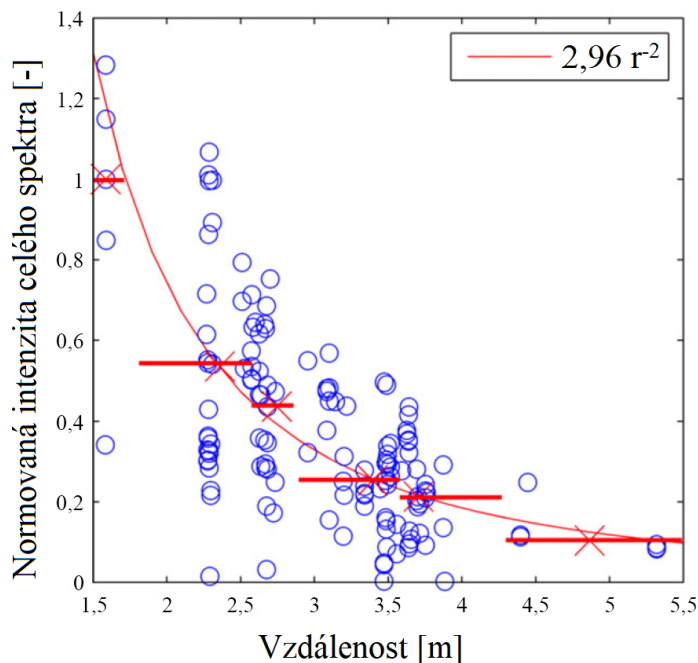
Obrázek 2.10: Vliv sklonu vzorku na normovaný signál, poměr signálu a šumu a tvar kráteru (■ SNR, ▲ normalizovaný signál). Převzato a upraveno z [33].

2.3.4. Vliv vzdálenosti vzorku na intenzitu detekovaného záření

Změna vzdálenosti vzorku od měřicí sestavy přináší krom výše popisovaného poklesu energie svazku a nepřesnosti zaměření vzorku vlivem bloudění paprsku zejména již také zmiňovaný značný pokles intenzity detekovaného záření plazmatu. K tomu dochází z důvodu změny prostorového úhlu sběru záření. Autoři [26] potvrdili, že pokles intenzity záření plazmatu se vzdálenosti odpovídá zákonu převrácených čtverců, což sledovali na intenzitě

2.3. FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ *STAND-OFF* LIBS EXPERIMENT

celého spektrálního okna¹ (viz obrázek 2.11). Pro jednotlivé vlnové délky se však podle jimi naměřených spekter míra útlumu lišila. Navrhli proto způsob korekce intenzity signálu pro jednotlivé spektrální čáry (viz kapitola 3.1.5). Laserna pak v závěru [31] navrhuje normování naměřeného signálu k pozadí.



Obrázek 2.11: Vliv vzdálenosti mezi vzorkem a sběrnou optikou na intenzitu signálu pozorovaný na spektrech zachycených zařízením ChemCam). Převzato a upraveno z [26].

¹Integrovaná intenzita přes celé zaznamenané spektrum nebo jeho vybranou část – spektrální okno

2. *STAND-OFF* LIBS

3. Zpracování zaznamenaného signálu

Celkový signál obdržený při LIBS experimentu odpovídá počtu fotonů, které dopadly na detektor. Spektrum tohoto signálu je tedy vyjádřením četnosti detekovaných fotonů rozdělených podle jejich vlnových délek. Každá spektrální čára zastupuje přechod mezi energiovými hladinami v plazmatem obsažených atomech, kde vlnová délka je dána rozdílem energií těchto hladin. Intenzita spektrální čáry, nebo spíše plocha pod křivkou dané spektrální čáry, reprezentuje četnost těchto přechodů, které v plazmatu proběhnou v časovém intervalu, kdy je jeho záření zaznamenáváno detektorem. Celkový signál je potom součtem signálu spektrálních čar, intenzity kontinuálního pozadí a náhodného šumu detektoru, což jsou základní parametry, kterých se využívá pro další zpracování spektra.

Intenzita spektrálních čar i pozadí je závislá na intenzitě záření plazmatu (nebo jeho pozorované části). Ta souvisí s množstvím ablatovaného materiálu, teplotou a elektronovou hustotou plazmatu, což jsou parametry úzce spjaté s vlastnostmi laserového pulzu (energií, délkou, vlnovou délkou, mírou fokusace) a geometrií vzorku ovlivňující plošnou hustotu zářivého toku na povrchu vzorku a směr šíření plazmatu. Zásadní vliv na podobu zachyceného spektra má také pozice sběrné optiky určující snímanou část plazmatu a útlum záření, který je funkcí vzdálenosti mezi spektrometrem a plazmatem jako zdrojem záření.

Vznik a vývoj plazmatu jsou značně komplexní procesy náchylné i na nepatrné změny parametrů měřicí sestavy nebo vlastností vzorku. Na výsledné podobě spektra se tedy může projevit i mírná nehomogenita složení a struktury povrchu vzorku nebo fluktuační energie laseru. Pro zvýšení statistické přesnosti naměřených dat proto bývá mnohdy pořízeno větší množství spekter, která jsou poté zprůměrována, nebo jinak statisticky zpracována.

V první části této práce zabývající se obecným popisem LIBS již byly zmíněny základy kvantitativní analýzy, včetně její citlivost na změny experimentálních podmínek a vlastností vzorku. Princip kvantitativní analýzy vychází ze vztahu mezi intenzitou signálu jednotlivých čar a zastoupením jim odpovídajících prvků ve vzorku. Výše zmíněné faktory ovlivňující naměřenou intenzitu signálu však jejich přesnou kvantifikaci podstatně znesnadňují. Vzhledem k tomu, že není možné monitorovat vliv všech těchto parametrů ani zajistit jejich stabilitu, přibývají studie hledající jiný přístup, který by vedl ke zvýšení přesnosti kvantitativní analýzy. Sem se řadí i mnohé standardizační metody založené mj. na různých způsobech normování naměřených dat. Shrnutí používaných normovacích metod v laserové spektroskopii publikovali v přehledovém článku [37] Zorov a kol.

3.1. Standardizace signálu

Principem normování naměřených dat je porovnání dvou nebo více signálů s cílem minimalizovat vliv nestálých podmínek experimentu na vyhodnocovaná data. Nutnou pod-

3. ZPRACOVÁNÍ ZAZNAMENANÉHO SIGNÁLU

mínkou pro dosažení zlepšení výsledků je dostatečná korelace studovaného signálu se signálem referenčním. Referenčním signálem může být některá z charakteristik plazmatu vycházejících přímo ze spektrochemické analýzy nebo signál získaný naměřením jiných než spektrochemických vlastností plazmatu. Pokročilejším způsobem korekce signálu je multivariační přístup založený na korelaci zkoumaného analytického signálu s několika signály referenčními.

3.1.1. Vnitřní standardy

Běžným způsobem korekce naměřeného signálu, který se aplikuje v mnoha odvětvích spektrochemické analýzy, je využití vnitřního standardu (*internal standard*). Jedná se o přístup, kdy se namísto signálu od jedné spektrální čáry sleduje poměr intenzity této čáry ku intenzitě referenční čáry, která zastupuje prvek, jehož koncentrace ve vzorku je známá. Tento typ korekce signálu má za cíl zejména snížení vlivu fluktuace množství ablatovaného materiálu.

Používají se dva typy vnitřních standardů: některá z méně intenzivních spektrálních čar matričního prvku, nebo intenzivní spektrální čára prvku, který byl do vzorku přidán a původně se v něm nevyskytoval. První typ se používá u pevných vzorků, druhý při analýze kapalin nebo vzorků ve formě malých částecek [37].

Volba spektrálních čar pro normování

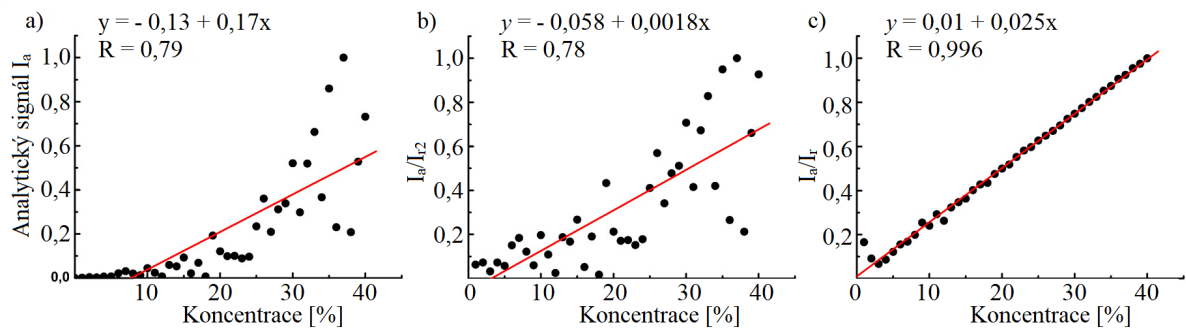
Ne všechny dvojice spektrálních čar jsou pro normování dat vhodné. Obecné pravidlo pro výběr správné dvojice zkoumané a referenční čáry sice neexistuje, v literatuře se však uvádí, že vzájemně porovnávané čáry by měly mít podobnou hodnotu excitační energie a jejich intenzita by se neměla lišit více než desetkrát [37]. Zmiňovaná blízkost excitačních energií zvolených spektrálních čar je důležitá z důvodu závislosti intenzity čar na teplotě plazmatu vyplývající ze vztahu 1.12. Při výběru spektrálních čar, jejichž excitační energie se příliš neliší, může být teplota zanedbána (viz rovnice 1.14).

Kvalita a obecně možnost korekce signálu je ovlivněna také nehomogenitou složení plazmatu, mění se teplotou a hustotou v rámci jeho objemu a vývojem plazmatu v čase. Pro zvýšení univerzálnosti tohoto přístupu by porovnávané spektrální čáry měly pocházet ze stejné části plazmatu. Nalézt vhodnou dvojici čar, které by splňovaly všechna zmíněná kritéria je ale náročné a mnohdy dokonce nemožné. Loge proto v [38] navrhl metodu normování pomocí několika kroků, která výběr dvojice čar podstatně zjednodušuje. Podle jeho návrhu je nejprve vypočtena teplota, pro kterou se poté určí relativní populace vnitřního standardu na konkrétní energiové hladině. Intenzita signálu zkoumaných prvků je nakonec normována pomocí relativní populace (vypočtené s využitím teploty) pro energiové hladiny, ze kterých pochází dané emisní čáry.

Korelační přístup

Nalezení vhodné referenční čáry pro korekci signálu může být provedeno také na základě ověření jejich vzájemné korelace (viz obrázek 3.1). Pokud je korelační koeficient obou signálů nízký, ke zlepšení stability nedojde, naopak může dojít k jeho zhoršení (obrázek 3.1 b)). Podaří-li se však najít referenční signál, který bude se zkoumaným dobře korelovat, je zlepšení stability zkoumaného signálu zaručené (obrázek 3.1 c)).

Výhodou korelačního přístupu je fakt, že nevyžaduje znalost žádných parametrů plazmatu a spektrálních čar a vychází pouze z naměřených dat.



Obrázek 3.1: Vliv vzájemné korelace analytického a referenčního signálu na výsledek normování (a) analytický signál, b) normování při nízkém vzájemném korelačním koeficientu, c) normování při dobré vzájemné korelaci). Převzato a upraveno z [37].

Obecnou nevýhodou všech přístupů využívajících vnitřních standardů je nízká účinnost u vzorků s nerovnoměrným rozmístěním vnitřního standardu.

3.1.2. Další typy referenčních signálů

Intenzita pozadí a celková emise plazmatu ve vybraném spektrálním okně

Intenzita spektrálních čar souvisí s množstvím ablatovaného materiálu a s teplotou plazmatu, které se projeví i na vlastnostech celého spektra. Z toho důvodu je možné jako referenčního signálu pro korekci nestabilního zkoumaného signálu použít krom intenzity jiné spektrální čáry také další parametry plazmatu, kterými jsou např. intenzita pozadí nebo celková intenzita plazmatu ve vybraném spektrálním okně. I zde platí, že pro zvýšení stability signálu je nutné, aby spolu oba signály dostatečně dobře korelovali.

Normování signálu spektrálních čar ku pozadí pomáhá také k nalezení spekter nevypovídajících o skutečných vlastnostech plazmatu v důsledku přesycení detektoru, které do analýzy vnáší značnou chybu. Zvláště po odstranění těchto odlehlých spekter může poměr signálu ku pozadí stabilitu signálu značně zvýšit. U pozadí je také vhodné podotknout, že jeho intenzita i fluktuace mezi jednotlivými pulzy se mohou na různých vlnových délkách (tj. v rozdílných částech spektra) podstatně lišit. To může být důvodem k využití namísto pozadí intenzity celého spektra nebo zvoleného spektrálního okna. V některých případech je tento přístup možné použít pro korekci samoabsorpce, jak uvádí Zorov v [37].

Jiné než spektrochemické vlastnosti plazmatu

Krom spektrochemických parametrů plazmatu existují i některé jeho další vlastnosti a jevy doprovázející jeho vznik a vývoj, jenž s nimi úzce souvisí a mohou být použity pro zvýšení stability signálu. Řadí se mezi ně např. akustický signál vzniklý při průrazu atmosféry doprovázející ablací vzorku, který souvisí s celkovým množstvím ablatovaného materiálu. Dalším je elektrický signál nebo jeho výchylka naměřená s využitím nabitého deskového kondenzátoru, kde plazma vzniká mezi jeho deskami a detekovaný signál má podobu poklesu napětí vlivem změny vodivosti prostředí mezi deskami kondenzátoru. V [37] je popsáno také normování pomocí Mieho rozptylu¹. Vzhledem k tomu, že měření těchto

¹Mieho rozptyl je označení pro rozptyl elektromagnetického záření na homogenní kouli vycházející z Mieho řešení Maxwellových rovnic

3. ZPRACOVÁNÍ ZAZNAMENANÉHO SIGNÁLU

vlastností v mimolaboratorních podmínkách nebo při dálkové analýze, k níž mají směřovat výsledky této práce, by bylo značně komplikované a v praxi téměř neproveditelné, nebudou zde tyto způsoby korekce blíže popisovány.

3.1.3. Korekce signálu

Korekce pomocí jednoho referenčního signálu

Pro dosažení účinné korekce analytického signálu a zvýšení jeho stability pomocí signálu referenčního je často nutné důkladné studium jejich korelace. K tomu může posloužit tzv. *korelační diagram*, což je graf, v němž jsou vyneseny hodnoty analytického signálu v závislosti na referenčním. Nabízí se dva přístupy vedoucí k vytvoření korelačního diagramu. První využívá data obdržena při konstantních experimentálních podmínkách (nastavení, laseru, fokusační optiky i sběru) a vede ke zvýšení stability signálu mezi jednotlivými pulzy v rámci daného experimentálního nastavení. Druhý způsob slouží ke snížení fluktuací signálu vlivem změny množství ablatovaného materiálu nebo účinnosti sběru záření v důsledku měnících se podmínek experimentu.

Míra korelace je určena koeficientem determinace R^2 vypočteným pomocí Pearsonova vzorce, který určuje sílu závislosti jedné veličiny na druhé. Při prokládání dat křivkou např. pomocí metody nejmenších čtverců je před konečným výpočtem křivky nejlepší shody vhodné pro její přesnější určení odstranit jasně rozpoznatelné odlehle hodnoty. Tím se zvýší i přesnost korekce signálu.

Můžeme rozlišit dva druhy normování: přímé a korelační. Přímé normování již bylo zmíněno výše a jedná se o podělení jednoho signálu druhým, přičemž jejich poměr může být vypočten pro každý pulz nebo jako průměrná hodnota pro více pulzů. Může být aplikováno s cílem snížení fluktuace signálu i zvýšení linearitu kalibrační křivky. Výhodou přímého normování je jeho jednoduchost a rychlost. Nevýhodou je podmínka při využití ke zlepšení přesnosti kvantitativní analýzy, která vyžaduje, aby korelační přímka v korelačním diagramu protínala osu y v bodě 0 (s jistou tolerancí v rámci chyby měření), kde y je osa odpovídající zkoumanému signálu.

Korelační normování vychází z parametrů korelačních křivek, jako jsou strmost nebo korelační koeficient (resp. koeficient determinace). Na rozdíl od přímého normování tato metoda vyžaduje explicitní vyjádření korelační křivky a je časově náročnější. Odsud ovšem vychází také její hlavní výhody. Díky tomu, že se data prokládají přímkou, není normovaný signál závislý na poloze průsečíku s osou y a na dalších vlastnostech korelačního diagramu, jako jsou existence minima, resp. maxima [37].

Korekce s využitím několika referenčních signálů (multivariační korekce)

Naměřená data při LIBS experimentu jsou závislá na řadě faktorů, kde každý má obecně jiný vliv na výsledný signál. Stejně tak referenční signál v rozdílných podobách může souviset s různými z nich. Pro zvýšení přesnosti standardizace naměřených dat tedy může být mnohdy vhodné využití několika referenčních signálů vedoucí ke korekci více než jen jednoho vlivu. Pro správnou funkčnost korekce by referenční signály měly splňovat tyto podmínky: neměly by na sobě být funkčně závislé; každý by měl souviset s jiným faktorem ovlivňujícím naměřená data.

Pokud pro normování dat využijeme dvou referenčních signálů, můžeme je vykreslit ve 3D grafu jako závislost zkoumaného analytického signálu A (vyneseného na osu z) na referenčních signálech R_1 a R_2 (vynesených na osy x a y), kde naměřená data jsou

v grafu zobrazena jako body o souřadnicích $[A, R_1, R_2]$ a směrnice jimi proložené přímky $\text{tg}\beta$ odpovídající multivariálně korigovanému signálu MVS je dána rovnicí 3.1 převzaté z [37]:

$$MVS \equiv \text{tg}\beta = \left(\sqrt{\frac{1}{\text{tg}\alpha_1} + \frac{1}{\text{tg}\alpha_2}} \right)^{-1}, \quad (3.1)$$

kde $\text{tg}\alpha_1$ a $\text{tg}\alpha_2$ jsou směrnice korelačních přímek odpovídajících korekci pomocí příslušného referenčního signálu R_1 nebo R_2 a současně jsou projekcí směrnice $\text{tg}\beta$ do roviny xz , resp. yz .

3.1.4. Kombinace atomových a iontových čar

Standardizací signálu se zabývali také Hou a kol., kteří v [39] prezentují vytvořený algoritmus korigující fluktuaci naměřených dat vlivem měnících se ablačních podmínek na základě jejich provázání se změnou teploty plazmatu a elektronové hustoty. Autoři vychází ze známého jevu, že chování obou, atomových a iontových spektrálních čar, je teplotou plazmatu a elektronovou hustotou ovlivněno různým způsobem. Navržený algoritmus využívá kombinované intenzity těchto dvou druhů čar, kde při vhodně zvoleném kombinačním koeficientu poskytuje podstatné snížení citlivosti na stavu plazmatu.

Z experimentálních dat byly vybrány atomové čáry a iontové čáry pro první stupeň ionizace (Cu I 406 nm a Cu II 218 nm). Ve vytvořených grafech zobrazujících závislost intenzity čar na teplotě plazmatu a elektronové hustotě (normované pouze k maximální hodnotě intenzity) je jasně patrná značná citlivost obou čar na změny parametrů plazmatu (viz obrázky 3.2 a) a b)). Po normování signálu součtem intenzit obou čar se značně snížila závislost na elektronové hustotě. Závislost na teplotě plazmatu však přetrvávala a její trend byl pro atomovou čáru opačný než pro iontovou (obrázek 3.2 c) a d)). Byl proto odvozen vztah pro kombinovanou intenzitu, kde příspěvek atomové čáry je dán koeficientem c a příspěvek iontové čáry rozdílem $(1 - c)$. Hodnota koeficientu byla určena na základě simulace. Po korekci kombinovanou intenzitou byla výsledná závislost intenzity čar na parametrech plazmatu značně snížena, což je patrné z grafu na obrázku 3.3.

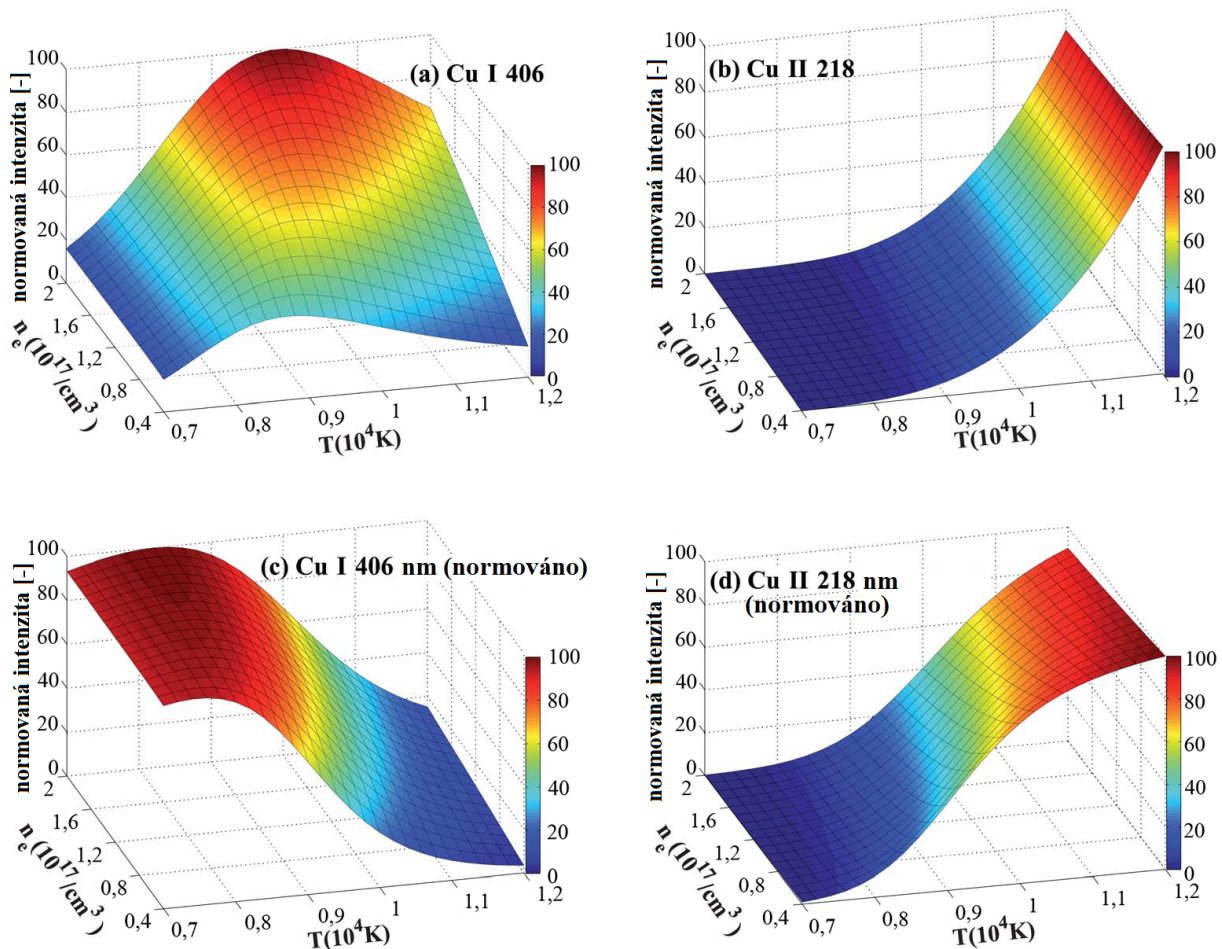
Před normováním kombinovanou intenzitou byly spektrální čáry normovány k intenzitě celého spektrálního okna kvůli snížení fluktuací mezi jednotlivými pulzy. Díky navrženému algoritmu bylo dosaženo snížení RSD a zvýšení přesnosti kalibrační křivky (zvýšení koeficientu determinace z 0,97 na 0,99).

3.1.5. Korekce vlivu vzdálenosti pro zařízení ChemCam

Vesmírná laboratoř *Mars Science Laboratory* analyzující povrch planety Mars s využitím zařízení *ChemCam* se při dálkové LIBS analýze potýká zejména s problémem nestálé účinnosti sběru záření a ablačních podmínek vlivem měnící se vzdálenosti mezi vzorkem a zařízením. Byl proto navržen způsob kalibrace vzdálenosti pomocí vytvoření vnitřního spektroskopického *proxy standardu* popsaného v [26]. V [27] byl později tento přístup rozšířen a upraven a byly prezentovány výsledky aplikace navržené metodiky.

Vytvoření standardu je založeno na důkladném prozkoumání kvality naměřených spekter a profilů vybraných spektrálních čar použitých k sestavení kalibračních křivek vzdálenosti pro jednotlivé emisní čáry. Díky tomu, že celý povrch planety Mars je pokryt vrstvou prachu o homogenním složení, je možné spektrum obdržené při prvním laserovém pulzu na daném místě použít pro určení vzdálenosti mezi analyzovaným objektem a sběrnou optikou. Kalibrační křivky jsou proto vytvořené na základě závislosti spektrálních čar na

3. ZPRACOVÁNÍ ZAZNAMENANÉHO SIGNÁLU

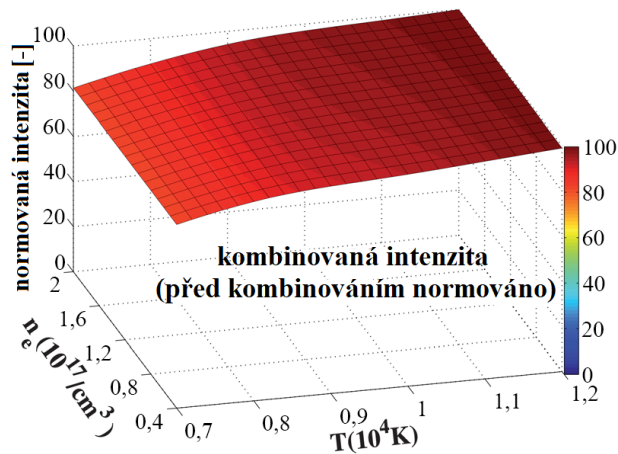


Obrázek 3.2: Závislost intenzity atomových spektrálních čar Cu I 406 nm (vlevo) a Cu II 218 nm (vpravo) na teplotě plazmatu a elektronové hustotě. Grafy a) a b) znázorňují intenzitu normovanou pouze k maximální hodnotě, grafy c) a d) intenzitu po normování součtem intenzit obou čar. Převzato a upraveno z [39].

vzdálenosti. Vzhledem k tomu, že všechna spektra jsou získána za stejných instrumentálních podmínek jako spektra použitá pro kalibraci, je možné kalibrační křivky aplikovat na všechna naměřená data.

Pro kalibraci byla vybrána spektra splňující dané podmínky. Byly vybrány spektrální čáry o poměru signálu ku šumu vyšším než deset a vysoké kvalitě profilů čar zkoumané podle přesnosti s jakou je lze proložit Lorentzovou funkcí. Bylo také zkoumáno složení spekter a vybrána byla jen ta u nichž bylo jisté, že pochází pouze z Marsovského prachu a nejsou nijak kontaminována materiálem ležícím pod ním.

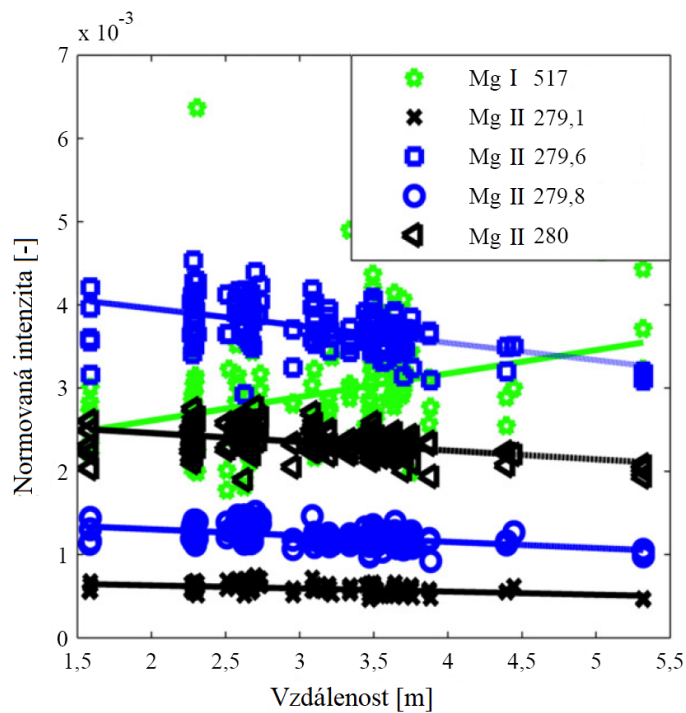
Při analýze kalibračních dat se ukázalo, že pokles celkové intenzity spektrálních oken (určených spektrálním rozsahem jednotlivých použitých spektrometrů) se vzdáleností odpovídá převrácené hodnotě čtverce vzdálenosti. Další odchylky mezi jednotlivými měřeními jsou redukovány normováním v rámci automatického zpracování dat, které zahrnuje: vynásobení záření zdroje jeho zobrazenou plochou, pozorovacím úhlem, šířkou zásobníku vlnových délek detektoru, integračním časem a optickou propustností systému pro sběr záření plazmatu [26, 40]. Vybrané spektrální čáry byly po běžném automatickém zpracování a normování intenzity podle vzdálenosti proloženy přímkou na základě lineární regrese.



Obrázek 3.3: Změna intenzity atomových spektrálních čar Cu I 406 nm (vlevo) a Cu II 218 nm (vpravo) s teplotou plazmatu a elektronovou hustotou po normování intenzity ke kombinované intenzitě obou čar, při volbě hodnoty kombinačního koeficientu 0,72. Převzato a upraveno z [39].

Takto zpracovaná data vykazovala rozdílný sklon regresní přímky pro atomové a iontové čáry (viz obrázek 3.4), z čehož bylo usouzeno, že by kalibrační křivky vzdálenosti měly být vytvořeny zvlášť pro každou emisní čáru. Jako korekce pro normování dalších naměřených spekter slouží právě sklon regresní přímky. S přibývajícimi daty by se odchylky jednotlivých bodů od přímky měly snižovat a přesnost korekce tedy zvyšovat. V navazujícím článku [27] Mezzacappa a kol. uvádí, že tento přístup přispěl ke zlepšení stability signálu, neumožňuje však korekci celého spektra, jmenovitě spektrálních čar hořčíku a titanu z oxidů MgO a TiO₂, pro které je potřeba navrhnout jiný způsob korekce.

3. ZPRACOVÁNÍ ZAZNAMENANÉHO SIGNÁLU



Obrázek 3.4: Vývoj předzpracovaného signálu poděleného čtvercem vzdálenosti vzhledem ke vzdálenosti vzorku od sběrné optiky sloužící jako korekce pro normování jednotlivých spektrálních čar. Převzato a upraveno z [26].

4. Experimentální část práce

Jednou z možností dálkového měření s vysokým potenciálem pro využití v průmyslových i vědeckých aplikacích je tvorba rozsáhlých prvkových 2D map. S ní je však spojen požadavek na schopnost metody porovnat mezi sebou jednotlivá spektra získaná za různých podmínek fokusace laserového svazku na povrch vzorku a sběru záření plazmatu. Konkrétně se jedná o změnu vzdálenosti mezi optickou sestavou a vzorkem a změnu sklonu zkoumané plochy v rozsahu odpovídajícím rozměrům rastrované oblasti vzorku a jeho vzdálenosti od měřicí aparatury. Změna obou parametrů – vzdálenosti vzorku i jeho sklonu – mají vliv na vznik a vývoj plazmatu (množství ablatovaného materiálu, elektronovou hustotu, teplotu a směr šíření plazmatu) i na účinnost sběru jeho záření (vzhledem k prostorovému úhlu sběru, zachycené části plazmatu, poklesu intenzity záření vlivem jeho pohlcení či rozptýlení atmosférou).

Cílem experimentální části je zmapovat vliv faktorů spojených s podmínkami ablace vzorku a sběru záření plazmatu, které negativně ovlivňují obdržení signál, a navrhnout způsob, jak ho korigovat. Protože by práce měla být aplikovatelná pro dálkovou LIBS analýzu, bude v rámci možností i uspořádání a nastavení laboratorní experimentální sestavy uzpůsobeno tak, aby na něm bylo možné podmínky dálkové analýzy simulovat. Měření bylo provedeno v laboratoři laserové spektroskopie na Ústavu fyzikálního inženýrství Fakulty strojního inženýrství VUT v Brně.

4.1. Podmínky a uspořádání experimentu

4.1.1. Vzorky

Ve všech provedených experimentech byl používán vzorek BAM 311 dostupný v laboratoři. Jde o slitinu AlCuMg₂ s příměsí dalších stopových prvků (viz tabulka 4.1). Vzorek byl zvolen na základě některých jeho výhodných vlastností, k nimž patří dostatečné množství emisních čar detekovatelných při zvolených experimentálních podmínkách, jednoduchá úprava povrchu pro možnost dalšího použití nebo jeho velikost (průměr 60 mm) vhodná pro používanou měřicí sestavu a současně umožňující provést dostatečný počet měření za daných podmínek (důležitý pro kvalitní statistické zpracování dat).

Před použitím byl povrch vzorku obroušen brusným papírem a očištěn nanesením isopropylalkoholu a jeho setřením.

4.1.2. Experimentální uspořádání měřicí aparatury

Měření byla provedena na laboratorní sestavě, jejíž součástí je Nd:YAG laser Quantel Brilliant B s Q-spínáním a generátorem druhé harmonické frekvence, poskytujícím pulzy o vlnové délce 532 nm. Energie pulzu byla nastavována pomocí atenuátoru.

4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST PRÁCE

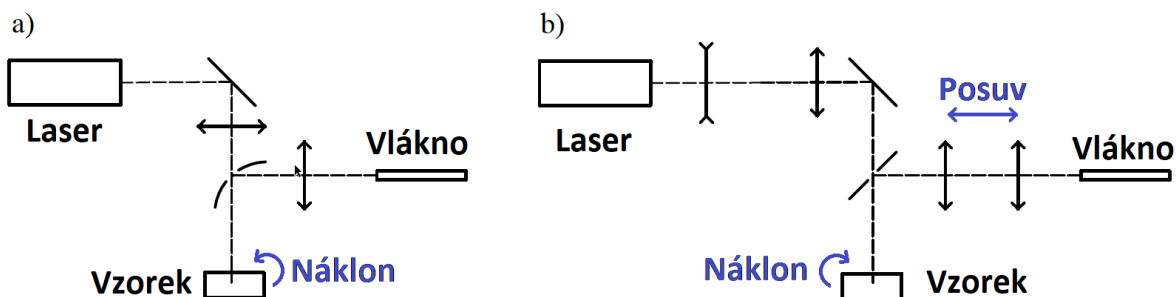
Tabulka 4.1: Složení vzorku BAM 311 s vyznačením detekovaných prvků. Hodnoty v tabulce jsou uvedeny v hmotnostních procentech. Informace o složení slitiny jsou převzaty z [41].

BAM 311 (Hliníková slitina AlCuMg2)	Li	Be	Na	Mg	Al	Si	Ca	Ti	V
	0,00053	0,00052	0,0018	1,567	Bal.	0,204	0,00056	0,056	0,024
	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	Zr	Cd
	0,104	0,694	0,31	0,052	4,653	0,2	0,0159	0,14	0,0013
	Sn	Pb	Bi						
	0,0127	0,0504	0,05						

Detekované prvky

Pro měření byly použity dvě optické větve, z nichž jedna (viz obrázek 4.1 a)) vedla laserový svazek do komory s automatizovaným manipulátorem s mikroposuvem ve třech osách a možností manuálně naklánět vzorek do maximálního sklonu 40° . Druhá, boční větev (obrázek 4.1 b)), přiváděla svazek ke vzorku umístěnému na sestavě stolečků umožňující ruční mikroposuv ve směru vertikálním a v jednom směru v horizontální rovině. První větev sloužila k měření vlivu náklonu vzorku, druhá k měření vlivu změny vzdálenosti mezi vzorkem a sběrnou optikou a její kombinace s náklonem.

V případě obou větví byl svazek přiveden na vzorek pomocí soustavy zrcátek a čoček a sběr záření plazmatu byl realizován kolineárně s využitím zrcátka s otvorem, z něhož bylo odražené světlo sesbíráno soustavou čoček a fokusováno do optického vlákna ústícího do spektrometru Andor, Mechelle 5000 vybaveného ICCD kamerou Andor, iStar 734i.



Obrázek 4.1: Schematické znázornění uspořádání experimentální sestavy.

4.1.3. Optimalizace podmínek experimentu

Před začátkem experimentu byla provedena optimalizace nastavitelných parametrů měřicí sestavy, zejména pak energie laserového pulzu (E), zpoždění detektoru (GD) a doby snímání plazmatu (GW). K optimalizaci byla využita boční větev při nulovém sklonu vzorku, nastavení zisku fotonásobiče na $Gain$ 180 a celkovém počtu pulzů pro jedno nastavení 25 (5 akumulací na 5 pozicích na vzorku vzájemně posunutých o 1 mm). Optimalizace energie a zpoždění detektoru byly provedeny pro rozsah energií 19,6 mJ–34,5 mJ a zpoždění detektoru 0,5 μ s–2,0 μ s při době otevřeného hradla 15 μ s. Optimalizace otevření hradla

4.2. STANDARDNÍ ZPRACOVÁNÍ NAMĚŘENÝCH DAT

Tabulka 4.2: Optimalizace nastavení zpoždění a doby otevření hradla detektoru a energie laseru. Hodnoty pro zvolené nastavení jsou vyznačeny zelenou barvou.

		Energie (E) [mJ]				
		19,6	24	29,5	34,5	
Zpoždění detektoru (GD) [μ s]	0,5	I [counts]	1,3E+06	1,3E+06	1,3E+06	1,3E+06
		SNR [-]	7,3	9,4	9,9	8,6
		RSD [%]	7,9	8,0	2,4	15,5
	1,0	I [counts]	2,8E+04	2,7E+04	2,9E+04	2,8E+04
		SNR [-]	86,0	91,8	101,8	94,5
		RSD [%]	14,6	19,4	10,5	19,5
	1,5	I [counts]	3,3E+04	2,7E+04	2,6E+04	2,0E+04
		SNR [-]	170,5	182,1	176,6	118,5
		RSD [%]	20,8	13,6	13,4	25,2
	2,0	I [counts]	1,8E+04	1,6E+04	1,6E+04	1,5E+04
		SNR [-]	98,6	106,5	129,1	123,7
		RSD [%]	10,6	16,0	21,5	37,1
GW [μ s]	5,0	I [counts]				2,1E+04
		SNR [-]				136,4
		RSD [%]				11,0
	10,0	I [counts]				2,4E+04
		RSD [%]				18,8
	15,0	I [counts]				2,5E+04
RSD [%]					12,4	
20,0	I [counts]				2,2E+04	
	RSD [%]				19,8	
25,0	I [counts]				2,3E+04	
	RSD [%]				24,9	

(GD) byla realizována pro nejvhodnější kombinaci energie a zpoždění detektoru z předchozího měření a rozsah 10 μ s–25 μ s. Zvoleno bylo nastavení, které odpovídalo požadavku dosažení co nejvyšší hodnoty SNR a co nejnižší RSD. Výsledky optimalizace pro emisní čáru Mg I 518,37 nm jsou uvedeny v tabulce 4.2.

Dále byla také nalezena optimální vzdálenost vzorku od fokusační optiky, při které byl získán nejstabilnější a nejsilnější signál. Aby byly zajištěny stálé podmínky fokusace, byla tato pozice vyznačena pevně uchyceným horizontálně namířeným justážním laserem tak, že při správné fokusaci byl svazek justážního laseru z poloviny zastíněn vzorkem, což bylo posuzováno podle tvaru stopy laseru zobrazené na stěně za vzorkem.

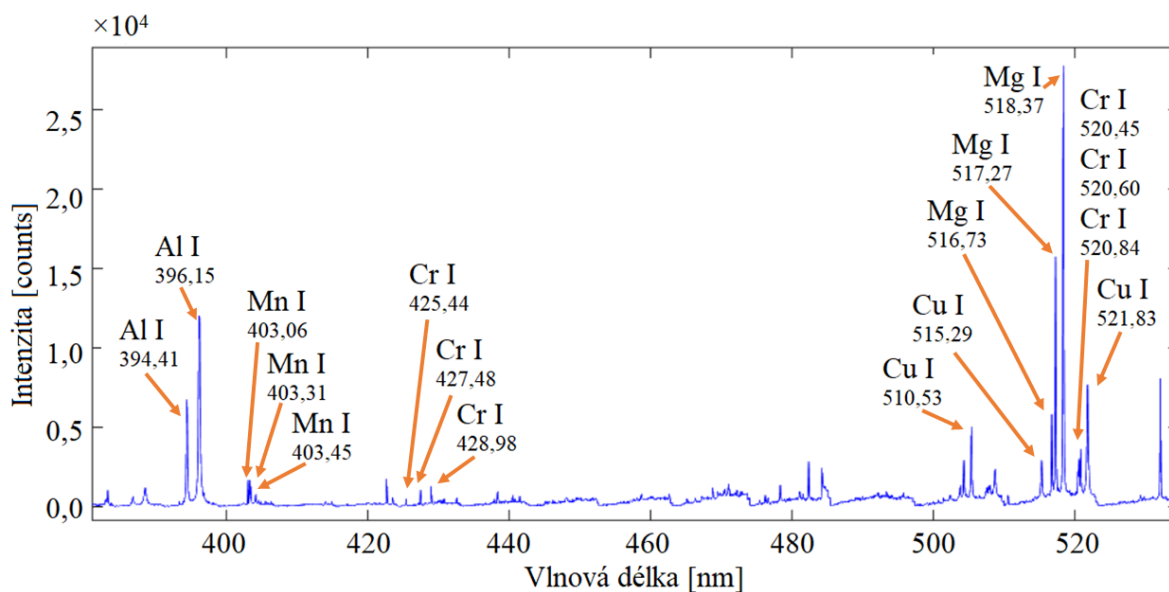
Fokusace sběrné optiky byla provedena pomocí jiného justážního laseru o vlnové délce 532 nm. Tento parametr je důležitý z důvodu použití optické soustavy bez korekce chromatické vady. Nejvyšší účinnosti detekce záření plazmatu tedy bylo dosaženo pro oblast spektra v okolí vlnové délky laseru. Pro odlehle oblasti spektra účinnost detekce se změnou parametrů sběrné optiky pravděpodobně značně kolísala, což se projevilo na podobě spekter.

Ukázka části spektra zachyceného při nastavení optimálních podmínek experimentu se nachází na obrázku 4.2 a seznam detekovaných spektrálních čar s jejich základními vlastnostmi je obsažen v tabulce 4.3.

4.2. Standardní zpracování naměřených dat

Před použitím naměřených spekter pro analýzu vlivu studovaných parametrů experimentu na detekovaný signál byla všechna data připravena pro zpracování pomocí několika kroků, jejichž cílem bylo snížení fluktuace signálu mezi jednotlivými zachycenými spek-

4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST PRÁCE



Obrázek 4.2: Část zachyceného spektra s vyznačením rozpoznávaných spektrálních čar.

try¹ a vyloučení dat s výrazně odlišnými hodnotami zkreslujícími výsledky². Tyto kroky spočívaly v normování celého spektra pomocí zvoleného referenčního signálu a postupném odstranění 5 spekter vykazujících největší odchylku od mediánu celého statistického souboru.

4.2.1. Volba referenčního signálu pro snížení fluktuací v rámci měření

Přestože matričním prvkem vzorku BAM 311 je hliník, nebylo jej možné použít pro normování naměřených dat z důvodu, že pro něj byly nalezeny pouze rezonanční spektrální čar, jejichž korelace s čarami ostatních prvků byla velmi slabá.

Vzhledem k tomu, že koncentrace všech prvků obsažených ve vzorku je známá, byl vhodný signál pro normování spekter volen ze všech nalezených spektrálních čar. Výběr byl proveden na základě porovnání vzájemné korelace všech kombinací detekovaných čar mezi sebou i s vybranými referenčními signály, kterými byly: šum, pozadí z několika různých částí spektra a intenzita celého spektrálního okna.

Po určení Pearsonova korelačního koeficientu R bylo pozorováno, že při střední kladné nebo vysoké kladné korelaci³ dvou signálů bylo jejich vzájemným normováním dosaženo mírného zlepšení RSD (řádově o 10^{-1} % až 10^0 %), pro slabou nebo velmi slabou korelaci a záporné korelace docházelo ke zlepšení pouze v řádu 10^{-3} %, někdy ale i k výraznému zhoršení.

Normováním ku pozadí, šumu nebo celému spektrálnímu oknu ke zvýšení stability dat v rámci jednotlivých měření nedošlo, nebo jen výjimečně. Byla proto ke snížení fluktuace

¹Zachycené spektrum nemusí vždy odpovídat jednomu laserovému pulzu. Často se využívá akumulace intenzity spekter získaných z několika pulzů, podle nastavení vyčítání detektoru.

²K tomuto zkeslení dochází v důsledku chyby detektoru, poklesu energie laserového pulzu, lokální nehomogenity vzorku nebo jiné chyby měření.

³ $R = 0-0,3$ – velmi slabá korelace, $R = 0,3-0,5$ – slabá korelace, $R = 0,5-0,7$ – střední korelace, $R = 0,7-0,9$ – silná korelace, $R = 0,9-1$ – velmi silná korelace [42].

4.2. STANDARDNÍ ZPRACOVÁNÍ NAMĚŘENÝCH DAT

Tabulka 4.3: Seznam detekovaných spektrálních čar. Hodnoty jsou převzaty z online databáze NIST [20].

Spektrální čára	$A_{ki} [10^7 \cdot s^{-1}]$	$E_k [eV]$	g_k
Al I 394,41 nm	4,99	3,143	2
Al I 396,15 nm	9,85	3,143	2
Mn I 403,06 nm	1,70	3,075	8
Mn I 403,31 nm	1,65	3,073	6
Mn I 403,45 nm	1,58	3,072	4
Mg I 382,93 nm	8,99	5,946	3
Mg I 383,20 nm	6,74	5,946	3
Mg I 383,79 nm	4,03	5,946	5
Mg I 516,73 nm	1,13	5,108	3
Mg I 517,27 nm	3,37	5,108	3
Mg I 518,37 nm	5,61	5,108	3

Spektrální čára	$A_{ki} [10^7 \cdot s^{-1}]$	$E_k [eV]$	g_k
Cr I 425,44 nm	3,15	2,913	9
Cr I 427,48 nm	3,07	2,900	7
Cr I 428,98 nm	3,16	2,889	5
Cr I 520,45 nm	5,09	3,323	3
Cr I 520,60 nm	5,14	3,322	5
Cr I 520,84 nm	5,06	3,321	7
Cu I 510,53 nm	0,20	3,817	4
Cu I 515,29 nm	6,00	6,191	4
Cu I 521,83 nm	7,50	6,912	6
Cu I 578,18 nm	0,17	3,786	2

signálu vybrána spektrální čára Mg I 518,37 nm, která poskytovala alespoň u některých čar mírné zlepšení RSD a případné zhoršení bylo většinou zanedbatelné. Vliv normování spektra pomocí vybraných parametrů je prezentován na spektrální čáře Cu I 521,83 nm v tabulce 4.4.

Tabulka 4.4: Vliv normování signálu Cu I 521,83 nm několika různými referenčními signály na jeho RSD . Hodnoty v tabulce odpovídají RSD pro uvedené signály, resp. poměry signálů, kde I je intenzita Cu I a I_{total} je intenzita spektrálního okna.

RSD (Cu I 521,83) [%]					
I	SBR	SNR	I/I_{total}	$I/I_{Al\ 394,41}$	$I/I_{Mg\ 518,37}$
7,22	9,49	12,40	7,97	8,22	6,60

4.2.2. Volba signálu k určení odlehlých dat

Emisní čára Mg I 518,37 nm byla zvolena i pro určení spekter s největší odchylkou intenzity od mediánu všech naměřených dat. Výběr této čáry se jeví jako vhodný z několika důvodů:

- Dosahovala vysokých hodnot intenzity pro všechna využívaná nastavení měřicí sestavy.
- Nachází se v blízkosti vlnové délky justážního laseru – účinnost její detekce tedy není ovlivněna barevnou vadou sběrné optiky.
- Nejlépe koreluje s ostatními emisními čarami i s intenzitou spektrálního okna.
- Dosahuje nejnižších hodnot RSD v rámci celého spektra.

Normováním spektra k intenzitě Mg I 518,37 nm spolu s odstraněním dat s největší odchylkou od mediánu bylo dosaženo snížení RSD u Cu I 521,83 nm ze 7,22 % na 6,06 %.

4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST PRÁCE

Podobně tomu bylo i u většiny ostatních spektrálních čar. Mnohem významnější roli hraje odstranění odlehlých dat při experimentech s horšími podmínkami ablace vzorku nebo sběru záření plazmatu.

Přesnost detekce jednotlivých spektrálních čar při měření vzorku ve vzdálenosti 100 mm od sběrné optiky je prezentována formou *RSD* v tabulce 4.5. Pro sběr záření plazmatu sloužily dvě spojné čočky o ohniskových vzdálenostech 150 mm a 75 mm vzdálené od sebe 45 mm. Měření sestávalo z celkového počtu 125 laserových pulzů. Pro snížení poměru signálu a šumu bylo detektorem akumulováno 5 spekter z jedné pozice na vzorku pro 25 bodů vzdálených od sebe vždy 1 mm (tato vzdálenost byla dostatečná k zabezpečení toho, aby se krátery nepřekrývaly).

Tabulka 4.5: *RSD* rozpoznávaných spektrálních čar po snížení fluktuace jejich intenzity odstraněním odlehlých spekter a normováním k Mg I 518,37 nm.

Spektrální čára	RSD [%]	Spektrální čára	RSD [%]
Al I 394,41 nm	4,96	Cr I 425,44 nm	29,26
Al I 396,15 nm	6,37	Cr I 427,48 nm	14,18
Mn I 403,06 nm	8,98	Cr I 428,98 nm	14,80
Mn I 403,31 nm	12,27	Cr I 520,45 nm	11,32
Mn I 403,45 nm	13,42	Cr I 520,60 nm	15,37
Mg I 382,93 nm	10,76	Cr I 520,84 nm	11,66
Mg I 383,20 nm	6,57	Cu I 510,53 nm	14,18
Mg I 383,79 nm	19,18	Cu I 515,29 nm	11,02
Mg I 516,73 nm	6,08	Cu I 521,83 nm	6,06
Mg I 517,27 nm	4,91	Cu I 578,18 nm	11,57

4.3. Řešené problémy

V této části budou popsány výsledky zkoumání vlivu změny prostorového úhlu sběru záření a sklonu vzorku na zachycený signál. Budou zde také prezentovány testované způsoby korekce signálu a jejich přínos a případná omezení. Vzhledem k tomu, že oba studované jevy se projevují změnou intenzity celého spektra, nebude zde využíván normovaný signál, ale průměrná hodnota signálu všech spekter z daného měření (obdržených za stálých podmínek). Aby však bylo využito snížení fluktuace intenzity mezi jednotlivými spektry popsaného výše (a tedy i zmenšení *RSD* pro zprůměrované hodnoty signálu), byla naměřená data zpracována postupnou aplikací těchto operací:

1. odstranění 5 spekter na základě určení odlehlých hodnot,
2. vypočtení aritmetického průměru intenzit Mg I 518,37 nm pro série měření se stejným nastavením aparatury,
3. normování jednotlivých spekter k signálu Mg I 518,37 nm,
4. zprůměrování spekter obdržených v rámci jednoho měření a určení *RSD*,
5. vynásobení všech dat odpovídající průměrnou hodnotou intenzity Mg I 518,37 nm (vypočtenou před normováním).

4.3.1. Změna vzdálenosti vzorku od sběrné optiky

Vzdálenost snímaného plazmatu od první fokusační komponenty sběrné optiky (je-li zachován její průměr) určuje, jaký bude prostorový úhel sběru záření a tedy i intenzita zachyceného světla, která klesá se čtvercem této vzdálenosti. Ta bude dále označována r .

Pro dosažení co nejučinnější korekce naměřených dat a snížení jejich závislosti na vzdálenosti vzorku od sběrné optiky bylo testováno několik způsobů normování a standardizace signálu. Aby byla zajištěna univerzálnost navržené metody pro celé spektrum, byly jednotlivé způsoby korekce aplikovány na všechny rozpoznané spektrální čáry, které splňovaly podmínku $SNR > 3$.

Ablační podmínky (uspořádání fokusační optiky, zaostření laserového svazku na vzorek a sklon povrchu vzorku) byly během experimentu zachovány. Měnila se pouze poloha sběrné soustavy vůči vzorku a doostření bylo prováděno seřizováním polohy optického vlákna. Sběrná sestava měla stejné parametry, jako jsou uvedeny v kapitole 4.2.2, stejně tak i počet zaznamenaných spekter - měření v 25 bodech na vzorku formou 5 akumulovaných pulzů.

Normování převrácenou hodnotou čtverce vzdálenosti

Označme a účinnost detekce záření plazmatu určenou optickou propustností detekčního systému, optickými vadami sběrné optiky a s nimi spojenou přesností zaostření laseru do optického vlákna. Pokud I je intenzita zkoumaného záření vyzařovaného bodovým zdrojem, pak jeho intenzita zaznamenaná na detektor I_D je dána vztahem:

$$I_D = \frac{a \cdot I}{r^2}. \quad (4.1)$$

Známe-li vzdálenost sběrné optiky od zdroje záření a intenzitu detekovaného záření, pak vynesemím těchto dat do grafu a jejich proložením vhodnou křivkou a/r^2 můžeme určit intenzitu zdroje. To je principem této metody sloužící ke korekci signálu zachyceného v různých vzdálenostech od zářícího plazmatu.

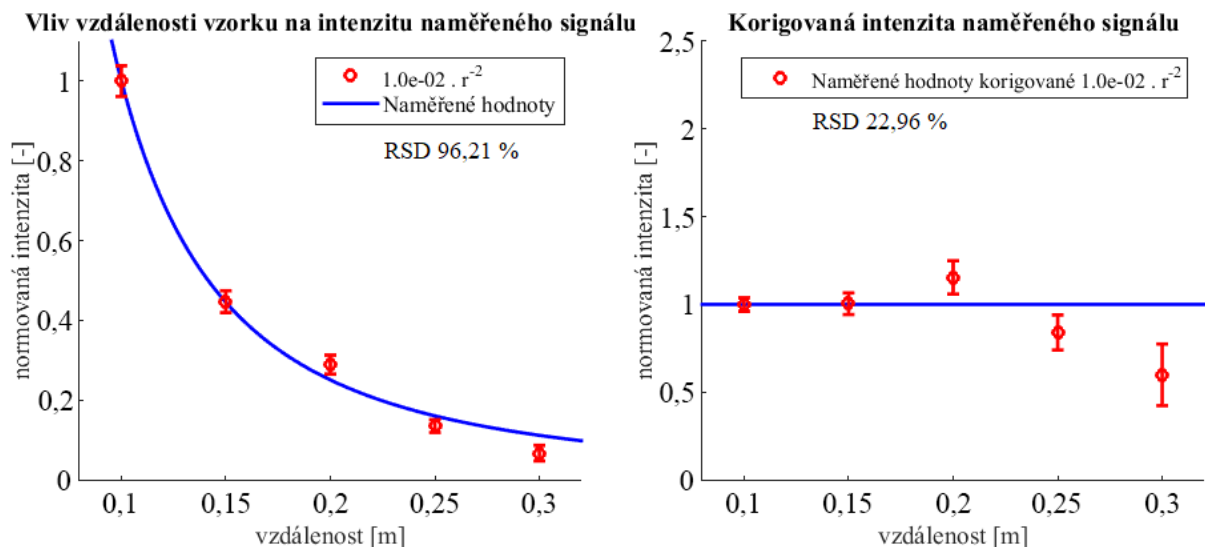
Experimentální ověření platnosti výše uvedené rovnice je prezentováno s využitím průměrné intenzity spektrálního okna (normované k hodnotě pro měření v největší blízkosti vzorku) v grafu na obrázku 4.3 vlevo. Vpravo jsou pak zobrazeny tyto hodnoty po jejich normování k a/r^2 .

Po vynesení průměrných hodnot intenzity jednotlivých spektrálních čar však byl pozorován její prudší pokles se vzdáleností u spektrálních čar pod 425 nm, intenzita emisní čáry Cr I 425,44 nm kopírovala křivku vývoje intenzity spektrálního okna (zobrazenou na obrázku 4.3) a u emisních čar nad 425 nm naopak klesala se vzdáleností mírněji – a to nezávisle na prvku, který daná čára reprezentovala (viz obrázek 4.4). Tento jev je pravděpodobně zapříčiněn barevnou vadou sběrné optiky, která způsobila nerovnoměrné ztráty zachyceného záření.

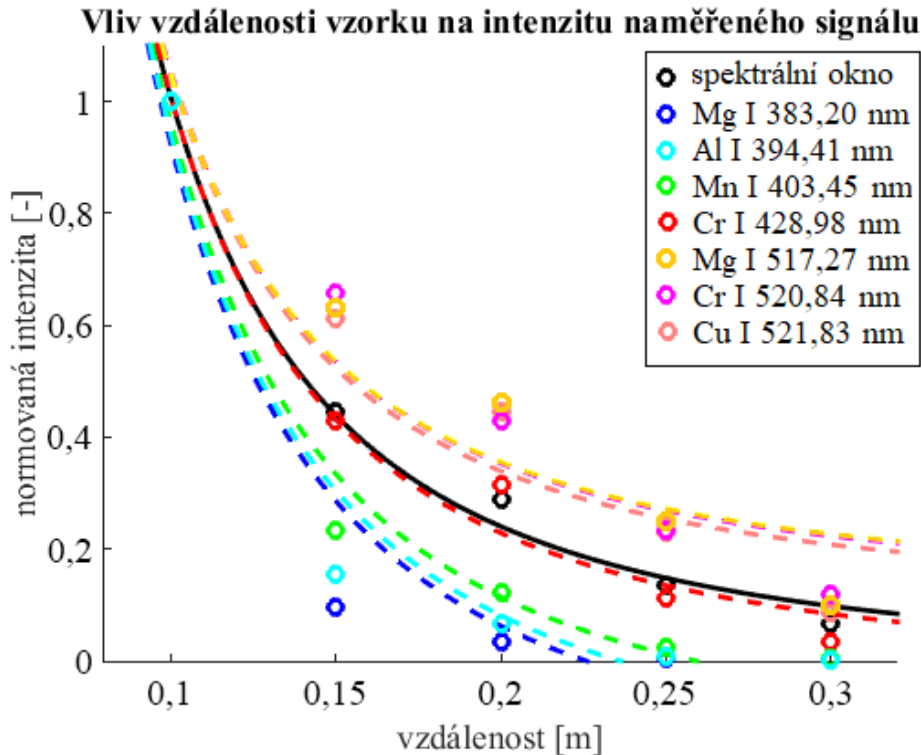
Body v grafu na obrázku 4.4 jsou proloženy funkcemi $a/r^2 + b$, kde konstanty a a b jsou nalezeny pro každou spektrální čáru zvlášť na základě regresní analýzy.

Porovnání RSD vybraných spektrálních čar před korekcí pomocí a_{total}/r^2 (kde a_{total} odpovídá koeficientu a pro intenzitu spektrálního okna) a po ní je zobrazeno v tabulce 4.6. Vývoj intenzity spektrálních čar po této korekci zachycuje obrázek 4.5. Hodnoty RSD byly vypočítány z průměrné intenzity pro jednotlivé vzdálenosti r . Intenzita byla získána způsobem popsaným v úvodu kapitoly 4.3. K porovnání byly vybrány všechny spektrální čáry, které byly detekovatelné alespoň pro 4 z 5 poloh sběrné optiky, kde hodnoty měření, pro které daná spektrální čára nebyla nalezena, nejsou zahrnuty do výpočtu.

4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST PRÁCE



Obrázek 4.3: Vliv změny vzdálenosti mezi vzorkem a sběrnou optikou na intenzitu naměřeného signálu (v grafu je vynesena celková intenzita spektrálního okna) a jeho korekce normováním ku převrácené hodnotě čtverce vzdálenosti. Hodnoty *RSD* se vztahují k průměrné hodnotě zobrazených bodů. (Grafy na obrázky mají rozdílná měřítka osy pro intenzitu.)



Obrázek 4.4: Porovnání poklesu intenzity signálu jednotlivých spektrálních čar se vzdáleností *r*.

Tabulka 4.6: Porovnání *RSD* intenzit jednotlivých spektrálních čar před korekcí funkcí a/r^2 a po ní.

Prvek	λ [nm]	RSD [%]	
		I	$I/(a_{total} \cdot r^{-2})$
Mg I ⁴	383,20	165,50	119,61
Al I ⁴	394,41	144,86	87,46
Mn I ⁴	403,45	133,37	66,08
Cr I ⁴	428,98	87,81	20,37
Mg I	517,27	72,52	27,73
Cr I	520,84	72,01	20,23
Cu I	521,83	73,11	30,73

⁴ Pro vzdálenosti 100 mm - 250 mm

Z tabulky 4.6 i obrázku 4.5 jasně vyplývá, že normováním intenzity spektrální čáry k a_{total}/r^2 je značně redukován její pokles se vzdáleností pro oblast spektra od 420 nm po 520 nm. Ostatní emisní čáry však zůstaly silně závislé na pozici vzorku. To je zřejmě spojeno s ovlivněním intenzity celého spektra oblastí, která zahrnuje intenzivní, ale v důsledku barevné vady velmi nestabilní, spektrální čáry hliníku. Zvolíme-li pro korekci křivku procházející hodnotami intenzity zkoumané spektrální čáry, popř. užšího spektrálního okna, výsledky korekce signálu odpovídajících čar se zejména pro rozsah vzdáleností 100 mm–250 mm znatelně zlepšují (viz obrázek 4.6).

Vzhledem k tomu, že většina sestav pro *stand-off* LIBS využívá pro sběr záření reflexní teleskopy, které z principu nejsou zatíženy barevnou vadou, měla by být tato korekce jednoznačnější. Je však možné, že spektrum z dálkového měření bude ovlivněno rozdílnou propustností atmosféry pro různé vlnové délky (viz kapitola 2.3.1).

Podle výsledků pro spektrální čáry v rozsahu přibližně od 420 nm do 520 nm, kde bylo dosaženo snížení *RSD* z 65 %–80 % na 20 %–30 %, se tento přístup jeví jako vhodný nástroj pro korekci fluktuace intenzity spektrálních čar se změnou vzdálenosti vzorku od sběrné optiky měřicí sestavy. Spektrální čáry na kratších vlnových délkách však byly zatíženy značnou chybou. Univerzálnost této metody pro celé spektrum je tedy nutné ověřit s jiným nastavením sběrné optiky.

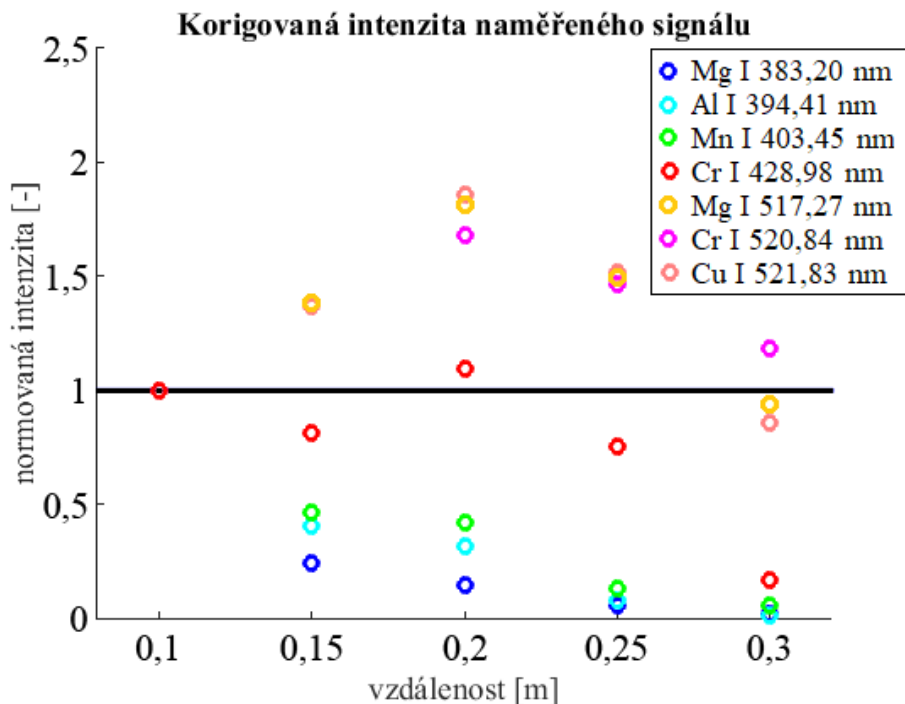
Hlavní výhoda standardizace signálu normováním k převrácené hodnotě čtverce vzdálenosti spočívá zejména v tom, že krom intenzity spektrálního okna nevyužívá žádného dalšího referenčního signálu a lze tedy určit relativní koncentraci zkoumaných prvků ve vzorku mezi jednotlivými měřeními bez požadavku na další informace o složení vzorku.

Normování pomocí Mg I jako vnitřního standardu

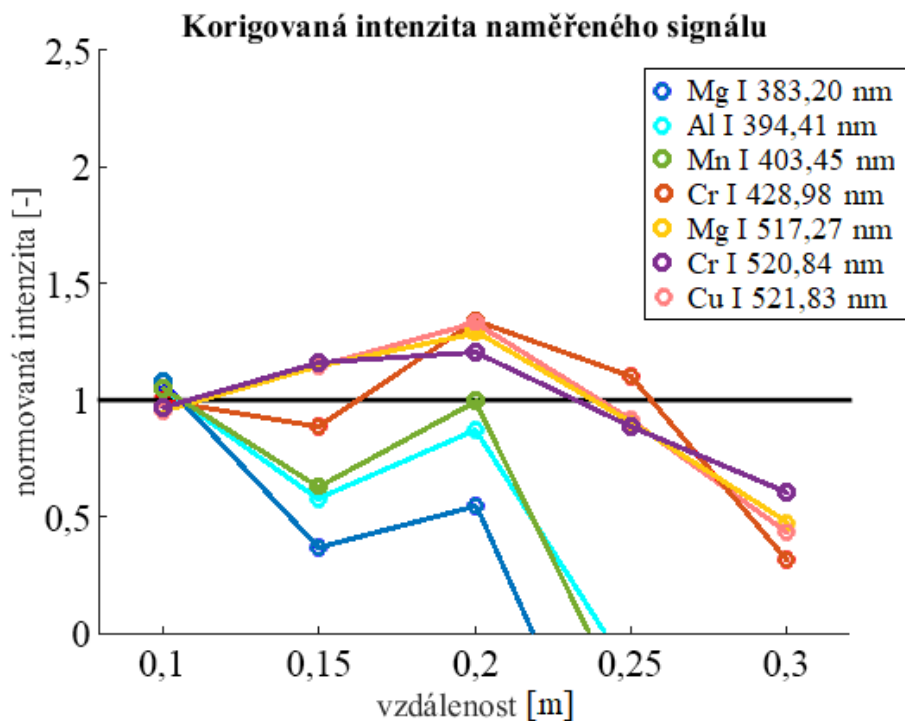
Je-li známé složení matrice vzorku, je možné pro standardizaci signálu využít spektrálních čar matričního prvku jako vnitřního standardu. Z výše zmíněných důvodů bude tento způsob korekce ověřen s využitím spektrální čáry Mg I 518,37 nm.

Tento přístup je závislý na tom, zda vybraná referenční čára pro korekci dat je měnícím se parametrem experimentu ovlivněna stejným způsobem jako intenzita zkoumaného signálu.

4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST PRÁCE



Obrázek 4.5: Vývoj intenzity vybraných spektrálních čar po jejich normování k a_{total}/r^2 .



Obrázek 4.6: Vývoj intenzity vybraných spektrálních čar po jejich normování k $a/r^2 + b$, kde hodnoty a a b byly nalezeny pro studované emisní čáry.

Obecně se uvádí, že pro dosažení zlepšení fluktuací signálu by porovnávané čáry měly mít podobnou hodnotu excitační energie. Ze získaných výsledků však vyplynulo, že míra zvýšení stability signálu je zde ovlivněna převážně vlnovou délkou spektrální čáry, kde *RSD* roste s posunutím ve spektru dále od vlnové délky referenční čáry. Tento jev opět poukazuje na barevnou vadu čoček použitých pro sběr záření.

Můžeme však využít toho, že hořčík je ve spektru zastoupen několika emisními čarami v různých jeho oblastech a normovat ho po částech. Byla proto vybrána spektrální čára Mg I 383,20 nm. Podělením spektra intenzitou této čáry bylo dosaženo zvýšení stability signálu pro čáry v oblasti pod 400 nm. Největší chybou je nyní zatížena část okolo 405 nm.

Výsledky normování spektra po částech s využitím dvou emisních čar: Mg I 383,20 nm a Mg I 518,37 nm jsou prezentovány formou sloupcového grafu na obrázku 4.7. Přesné hodnoty *RSD* jsou uvedeny v tabulce 4.7. Graf na obrázku 4.8 pak zachycuje vývoj intenzity vybraných spektrálních čar se vzdáleností *r*.

Tabulka 4.7: *RSD* intenzit detekovaných spektrálních čar po normování Mg I 383,20 nm, Mg I 518,37 nm a jejich rozdělení pro různé části spektra.

Prvek	λ [nm]	RSD [%]			
		I	$I/I_{\text{Mg I 383,20}}$	$I/I_{\text{Mg I 518,37}}$	$I/I_{\text{Mg I comb}}$
Mg I ⁴	383,20	165,50	--	141,65	--
Al I ⁴	396,15	142,01	35,86	109,91	35,86
Mn I ⁴	403,45	133,37	45,91	95,87	45,91
Cr I ⁴	428,98	87,81	102,38	33,84	33,84
Mg I	517,27	72,52	113,46	3,31	3,31
Cr I	520,84	72,01	116,90	16,25	16,25
Cu I	521,83	73,11	114,06	3,67	3,67

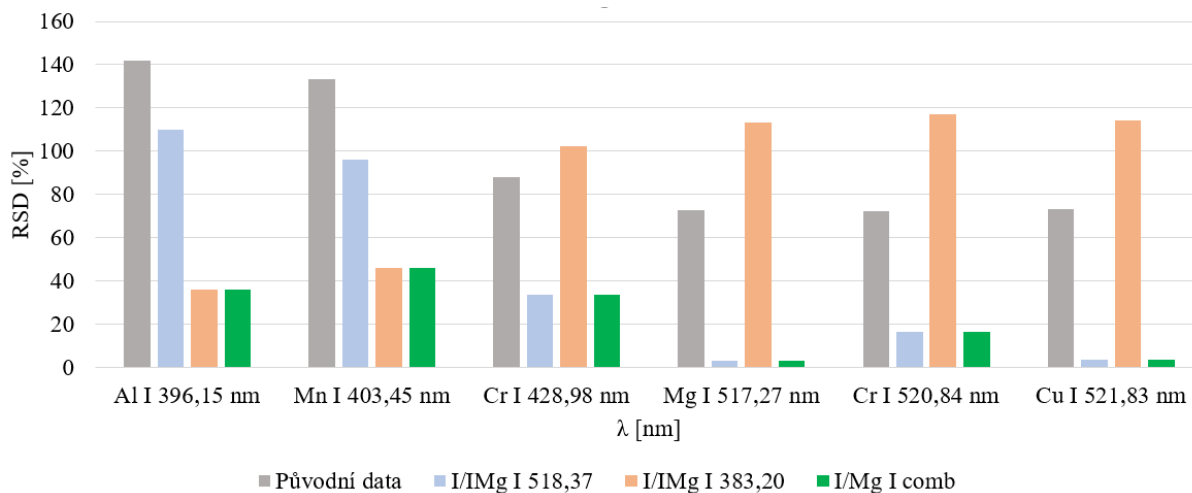
⁴ Pro vzdálenosti 100 mm - 250 mm

V grafu na obrázku 4.8 je možné pozorovat značný kontrast ve vývoji korigované intenzity spektrálních čar z různých částí spektra. I přesto z výsledků vidíme, že kombinovaným normováním spektra s využitím několika emisních čar stejného prvku je možné dosáhnout značného snížení *RSD*. Pokud by se potvrdilo, že rozdílná účinnost této metody je spojena pouze s barevnou vadou sběrné optiky, mohla by být kvalitním nástrojem pro korekci spekter obdržných ze vzorků v různých vzdálenostech.

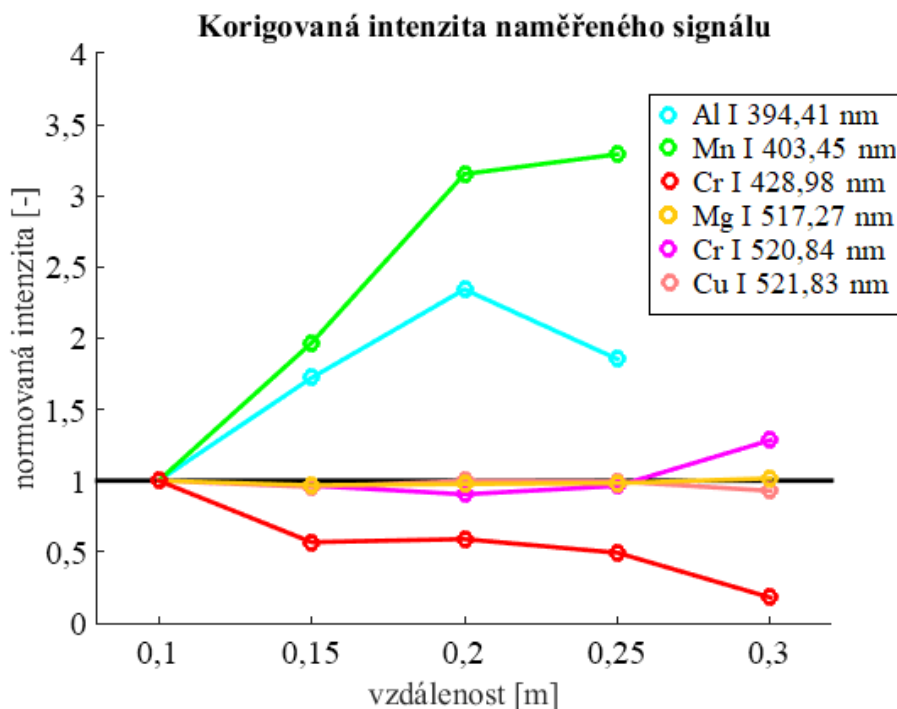
Normování signálem zvoleným na základě vzájemné korelace

Další ověřovanou metodou pro standardizaci signálu bylo normování spektra k referenčnímu signálu vybranému na základě jeho korelace se zkoumanými spektrálními čarami. Mezi porovnávané referenční signály byly vybrány tyto: pozadí z různých částí spektra, šum, intenzita spektrálního okna a všechny porovnávané spektrální čáry. Z vypočtených hodnot vyplynulo, že zvýšení stability normováním dvou spektrálních čar je v tomto případě zaručené, dosahuje-li koeficient determinace R^2 hodnoty vyšší než 0,99. Většina referenčních signálů tuto podmínku splňovala pro asi polovinu zkoumaných emisních čar.

4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST PRÁCE



Obrázek 4.7: Sloupcový graf porovnávající *RSD* normováním spektra emisními čarami Mg I 383,20 nm a Mg I 518,37 nm a po částech (Mg I comb).

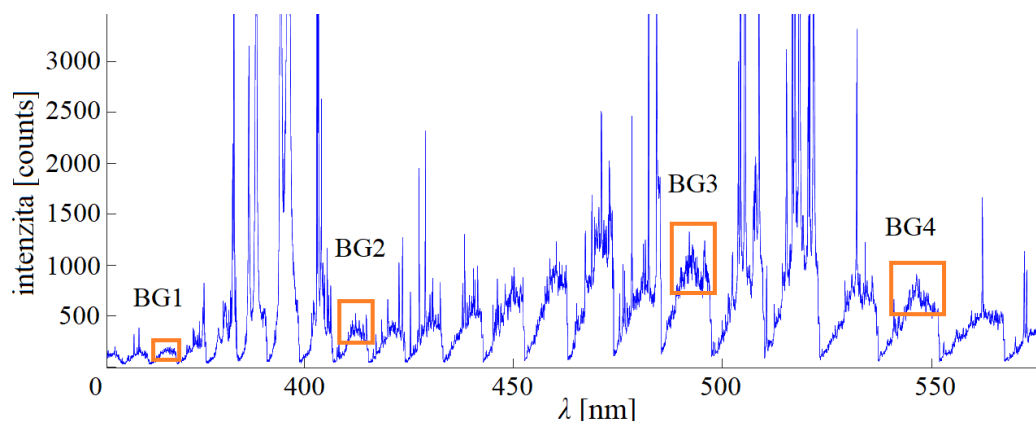


Obrázek 4.8: Vývoj intenzity vybraných spektrálních čar po jejich normování k Mg I 518,37 nm.

Účinnost korekce signálu pomocí šumu, pozadí a intenzity spektrálního okna byla obecně velmi nízká, navíc v případě některých čar, docházelo dokonce ke značnému zhoršení. Ze spektrálních čar krom hořčíku nejlépe korelovala s ostatními čára Cr I 428,98 nm. Celkově však normování spektra pomocí čar hořčíku vycházelo lépe.

Zvolit na základě vzájemné korelace jeden konkrétní signál, s jehož využitím by mohlo být korigováno celé spektrum s účinností alespoň srovnatelnou s předchozími způsoby korekce, se tedy nepodařilo. Stejně jako u předchozí standardizační metody však může

být spektrum normováno po částech např. pomocí hodnot pozadí z různých míst spektra vyznačených na obrázku 4.9.



Obrázek 4.9: Části echelle spektra zvolené jako pozadí pro jeho normování.

Tabulka 4.8: *RSD* pro spektrální čáry normované k Mg I 518,37 nm, Cr I 428,98 nm, pozadí, intenzitě spektrálního okna a k pozadí z vybraných oblastí spektra (BG₁₋₄).

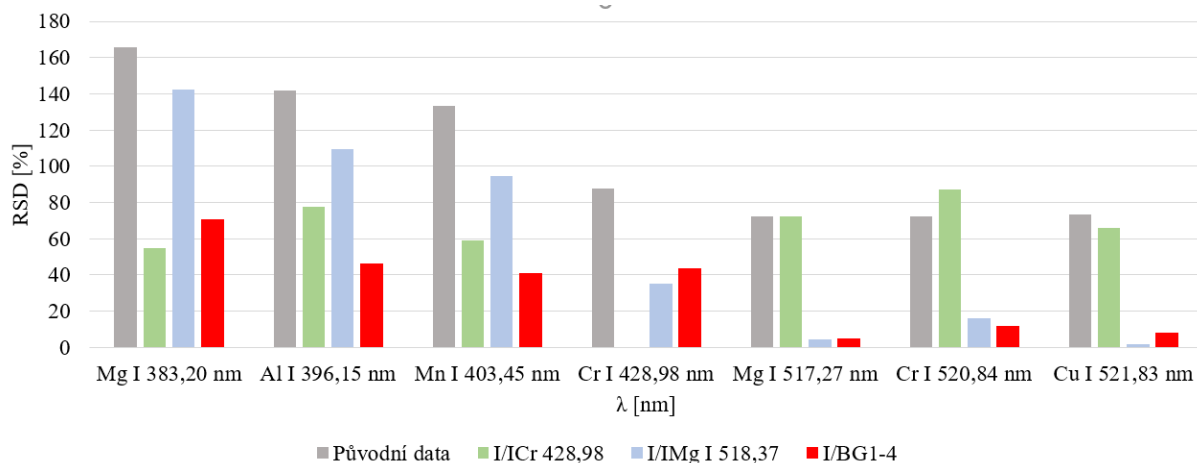
Prvek	λ [nm]	RSD [%]					
		I	I/I _{Mg I 518,37}	I/I _{Cr 428,98}	I/I _{total}	SBR	I/BG ₁₋₄
Mg I ⁴	383,20	165,50	142,06	54,98	174,91	182,33	70,67
Al I ⁴	396,15	142,01	109,42	77,59	86,80	113,63	46,11
Mn I ⁴	403,45	133,37	94,43	59,19	144,56	159,38	40,91
Cr I ⁴	428,98	87,81	34,98	--	22,91	50,20	43,80
Mg I	517,27	72,52	4,53	72,49	21,08	7,77	4,77
Cr I	520,84	72,01	15,73	87,22	25,41	11,99	11,99
Cu I	521,83	73,11	1,57	65,72	20,19	8,96	8,96

⁴Pro vzdálenosti 100 mm - 200 mm

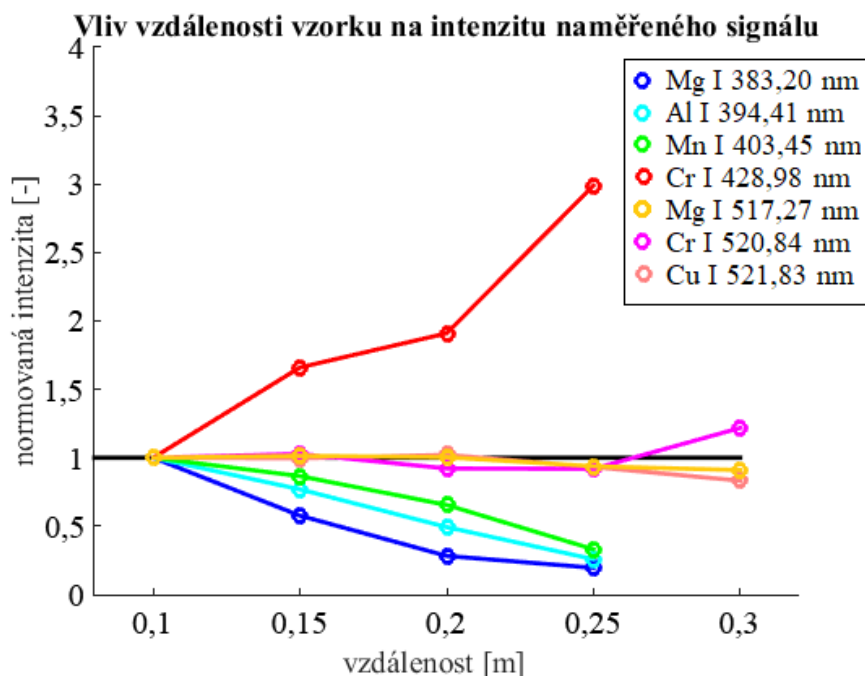
Hodnoty *RSD* pro jednotlivé referenční signály jsou zobrazeny v tabulce 4.8, ze které je možné jasně vidět, že ke zvýšení stability signálu v rámci různých oblastí spektra je nutné použít více než jeden referenční signál. Porovnání *RSD* vybraných signálů je prezentováno sloupcovým grafem na obrázku 4.10 a vývoj intenzity grafem na obrázku 4.11.

Stejně jako v předchozím případě můžeme i u tohoto přístupu pozorovat rozdílnou efektivitu normování v různých částech spektra.

4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST PRÁCE



Obrázek 4.10: Sloupcový graf porovnávající RSD po normování k Mg I 518,37 nm, Cr I 428,98 nm a k pozadí z daných oblastí spektra (BG_{1-4}).

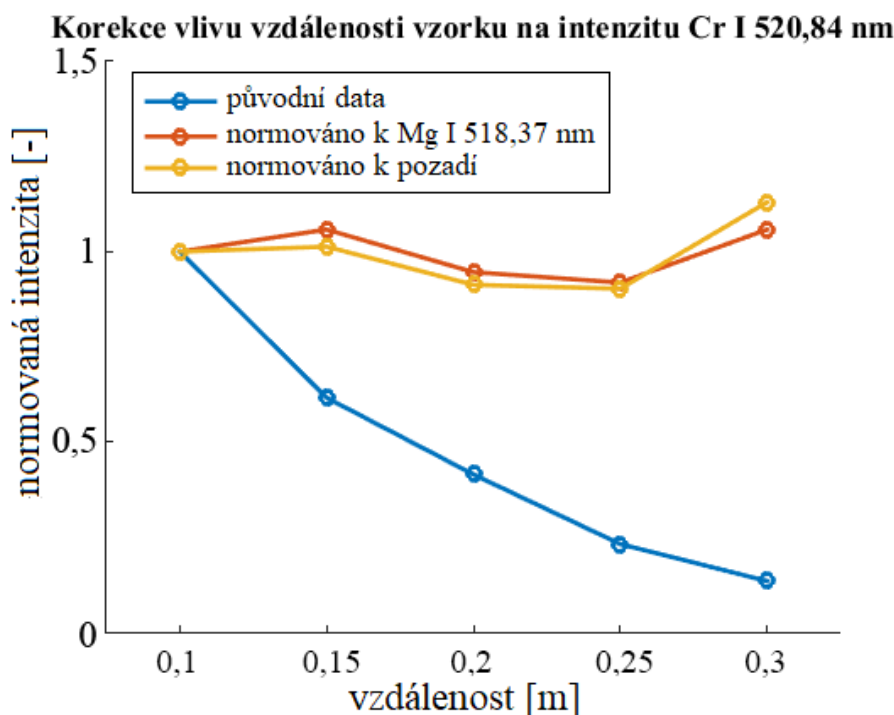


Obrázek 4.11: Závislost intenzity vybraných spektrálních čar na vzdálenosti r po normování pozadím z jim odpovídajících částí spektra.

Porovnání testovaných metod

Všechny metody zvolené pro standardizaci spekter obdržných při různých vzdálenostech mezi sběrnou optikou a vzorkem poskytují určité zvýšení stability signálu se vzdáleností. Nicméně zkoumaná data jsou zatížena značnou barevnou vadou, přes kterou se nepodařilo ověřit, zda tyto metody jsou univerzálním nástrojem pro korekci celých spekter. Zejména normování spekter po částech k intenzitě pozadí z vybraných spektrálních oblastí a normování pomocí dvou emisních čar Mg I z různých částí spektra ale vykazuje v rozsahu 510 nm–522 nm (což je oblast kde sběr není ovlivněn barevnou vadou) velmi dobré výsledky. Hodnoty *RSD* zde jsou srovnatelné s těmi pro fluktuaci mezi jednotlivými pulzy (v rámci jednoho měření s pevnou vzdáleností r) nebo nižší.

Porovnání zvýšení stability signálu spektrálních čar pomocí způsobů standardizace s nejlepšími výsledky je znázorněno na vývoji intenzity spektrální čáry Cr I 520,84 nm na obrázku 4.12. Zlepšení *RSD* pro celé spektrum je pak možné sledovat ve sloupcovém grafu na obrázku 4.13 a jednotlivé hodnoty *RSD* jsou uvedeny v tabulce 4.9.



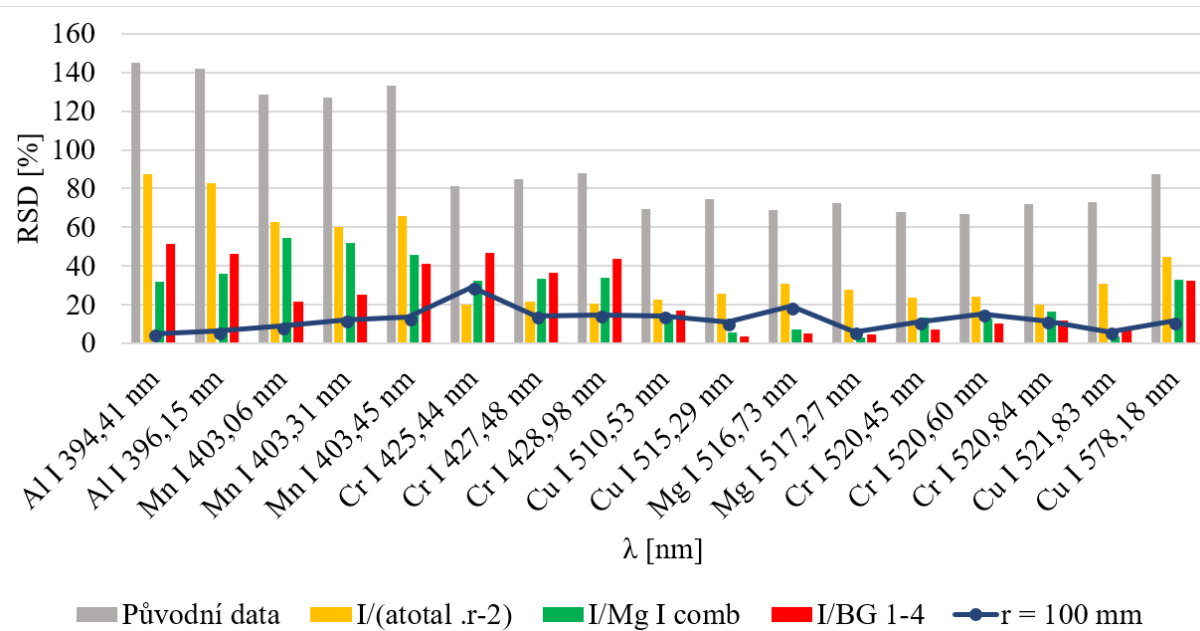
Obrázek 4.12: Vývoj intenzity Cr I 520,84 nm se vzdáleností pro nekorigovaná data a korekci s využitím spektrální čáry Mg I 518,37 nm a pozadí.

4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST PRÁCE

Tabulka 4.9: *RSD* jednotlivých spektrálních čar pro intenzitu bez korekce dat a korekci pomocí čtverce vzdálenosti, jedné ze spektrálních čar Mg I 383,20 nm a Mg I 518,37 nm a příslušné hodnoty pozadí ze čtyř částí spektra.

Prvek	λ [nm]	RSD [%]			
		I	$I/(a_{total} \cdot r^{-2})$	$I/I_{Mg\ I\ comb}$	$I/BG\ 1-4$
Mg I ⁴	383,20	165,50	119,61	--	70,67
Al I ⁴	394,41	144,86	87,46	32,09	51,29
Al I ⁴	396,15	142,01	82,62	35,86	46,11
Mn I ⁴	403,06	128,71	62,96	54,32	21,60
Mn I ⁴	403,31	126,76	60,16	52,19	25,01
Mn I ⁴	403,45	133,37	66,08	45,91	40,91
Cr I ⁴	425,44	81,28	19,86	32,39	46,94
Cr I ⁴	427,48	85,03	21,43	33,27	36,62
Cr I ⁴	428,98	87,81	20,37	33,84	43,80
Cu I	510,53	69,37	22,62	14,31	16,99
Cu I	515,29	74,36	25,88	5,81	3,56
Mg I	516,73	68,74	30,64	7,30	5,33
Mg I	517,27	72,52	27,73	3,31	4,77
Mg I	518,37	72,23	30,32	--	5,48
Cr I	520,45	67,74	23,88	13,48	7,34
Cr I	520,60	66,79	24,11	13,03	10,19
Cr I	520,84	72,01	20,23	16,25	11,99
Cu I	521,83	73,11	30,73	3,67	8,06
Cu I	578,18	87,36	44,76	32,80	32,54
Průměr RSD [%]:		95,77	43,23	25,28	25,75

⁴Pro vzdálenosti 100 mm - 250 mm



Obrázek 4.13: Sloupcový graf RSD intenzity jednotlivých spektrálních čar vypočítané z jejich hodnot v 5 různých vzdálenostech (100 mm, 150 mm, 200 mm, 250 mm, 300 mm). Zobrazeny jsou metody, s jejichž pomocí bylo dosaženo nejlepších výsledků. Hodnoty označené $r = 100$ mm odpovídají fluktuaci v rámci jednoho měření v této vzdálenosti.

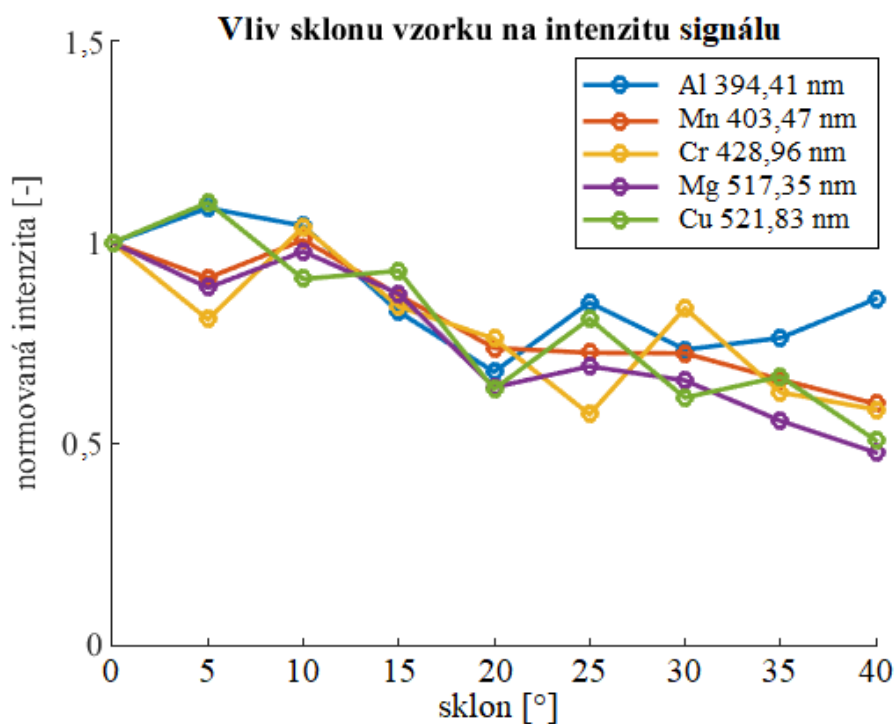
4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST PRÁCE

4.3.2. Změna sklonu vzorku

Sklon vzorku je při porovnávání spekter velmi podstatný parametr. Jejich podoba je jím ovlivněna už tím, že určuje podmínky vzniku a vývoje plazmatu na základě velikosti laserové stopy na vzorku a tedy i plošné hustoty zářivého toku na jeho povrchu. Vzhledem k tomu, že plazma není homogenní, je sklonem dáno, jaká část plazmatu bude sledována, a tím i poměr intenzit jednotlivých spektrálních čar. Tento problém je značně komplexní a výsledky jeho řešení se mohou se změnou energie laserového svazku, přesnosti jeho zaostření na vzorek, typu vzorku nebo nastavením sběrné optiky značně lišit. V této části práce bude vliv změny sklonu vzorku na detekovaný signál zkoumán při zachování těchto podmínek konstantních (v rámci chyby měření).

Experiment pro analýzu vývoje spekter se sklonem vzorku byl proveden na hlavní větvi měřicí sestavy vedoucí do komory s manipulátorem umožňujícím naklánět vzorek až do sklonu 40°. Využit byl celý tento rozsah s krokem 5° mezi měřeními (od 0° do 40° tedy 9 měření). Každé z nich poskytovalo 80 spekter, která byla před samotnou analýzou zpracována podle postupu uvedeného v kapitole 4.2. Sběr záření byl realizován konkávním zrcátkem s otvorem a spojnou čočkou o ohniskové vzdálenosti 30 mm.

Stabilita měření mezi jednotlivými laserovými pulzy ve formě *RSD* je prezentována v tabulce 4.10. Vliv sklonu vzorku na vývoj vybraných emisních čar z různých částí spektra je vykreslen na obrázku 4.14.



Obrázek 4.14: Vývoj intenzity vybraných spektrálních čar se sklonem vzorku v rozsahu 0°–40°.

Standardizace dat normováním k Mg I jako vnitřnímu standardu

Stejně jako v případě změny vzdálenosti vzorku byla zkoumána možnost normování spektra pomocí vnitřního standardu, kterým byl zvolen hořčík. Díky použití jen jedné čočky

Tabulka 4.10: Stabilita rozpoznávaných spektrálních čar při nulovém sklonu povrchu vzorku.

Spektrální čára	RSD [%]	Spektrální čára	RSD [%]
Al I 394,41 nm	7,85	Cr I 425,44 nm	51,69
Al I 396,15 nm	6,51	Cr I 427,48 nm	24,73
Mn I 403,06 nm	10,30	Cr I 428,98 nm	21,23
Mn I 403,31 nm	8,83	Cr I 520,45 nm	23,93
Mn I 403,45 nm	12,81	Cr I 520,60 nm	24,22
Mg I 382,93 nm	12,08	Cr I 520,84 nm	21,71
Mg I 383,20 nm	8,38	Cu I 510,53 nm	66,50
Mg I 383,79 nm	29,29	Cu I 515,29 nm	19,42
Mg I 516,73 nm	12,76	Cu I 521,83 nm	11,37
Mg I 517,27 nm	8,70	Cu I 578,18 nm	19,09

pro sběr záření a automatizovaného systému zaostřování nebyla intenzita spekter tolik ovlivněna aberacemi a fluktuací účinnosti sběru záření, jako v případě experimentu na boční větvi měřicí sestavy.

I zde bylo využito toho, že se ve spektru nachází větší počet čar a byly vypočteny hodnoty *RSD* pro normování oběma čarami – Mg I 383,20 nm a Mg I 518,37 nm. Po vzájemném srovnání obdržovaných výsledků bylo pozorováno, že stabilita signálu je více než oblastí, ve které se čára nachází (a tedy i případnou chromatickou vadou sběru), ovlivněna excitační energií daného přechodu. Zlepšení *RSD* pomocí Mg I 383,20 nm (přestože její excitační energie (E_k) je 5,9 eV) bylo dosaženo u spektrálních čar s E_k blízkou 3 eV, zatímco normováním k Mg I 518,37 nm (5,1 eV) byla zvýšena stabilita emisních čar mědi s E_k 6,2 eV a 6,9 eV. Příčinou tohoto jevu je pravděpodobně rozložení teploty a elektronové hustoty v objemu plazmatu, kde se změnou sklonu byly pozorovány jeho rozdílné části.

Vývoj intenzit vybraných spektrálních čar se změnou sklonu po jejich normování k příslušné spektrální čáře Mg I (vybrané podle excitační energie daného přechodu) je vykreslen v grafu na obrázku 4.15. Jim odpovídající hodnoty *RSD* jsou zaznamenány v tabulce 4.11.

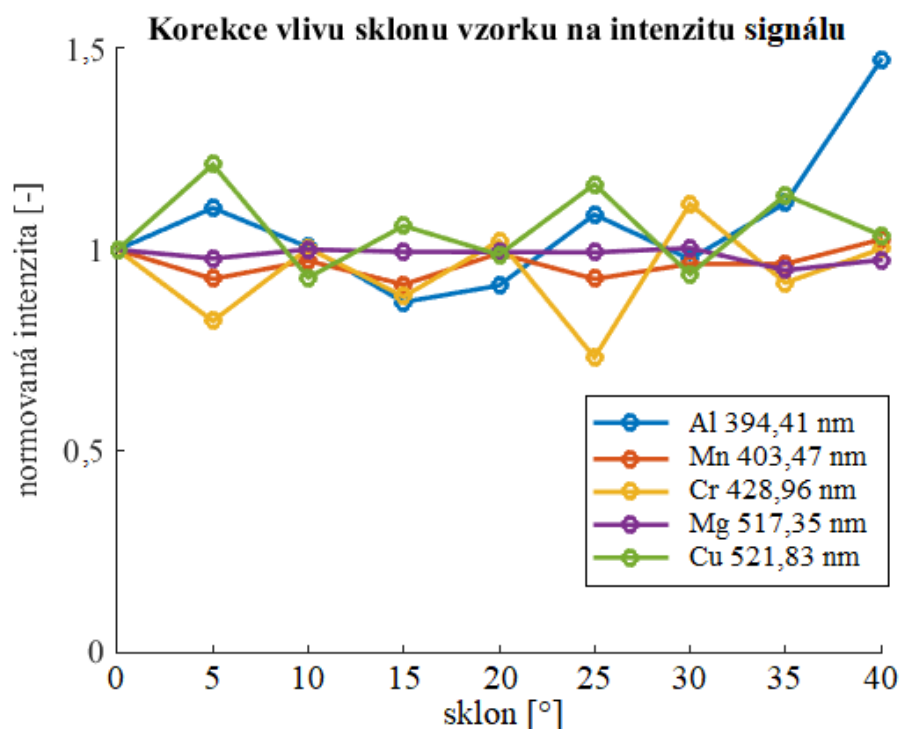
Nalezení signálu pro korekci dat pomocí korelačního přístupu

Při zkoumání vzájemné korelace jednotlivých referenčních signálů se studovanými spektrálními čarami byly z pohledu celého spektra pozorovány podstatně stabilnější výsledky ve srovnání s analýzou vlivu vzdálenosti. Přestože výsledky nejsou tak jednoznačné, i zde se jevílo jako nejvhodnější normovat jednotlivé části spekter k jim odpovídajícím hodnotám pozadí.

U většiny spektrálních čar normování k pozadí přineslo snížení *RSD* na méně než polovinu ve srovnání s hodnotami pro nekorigovaná data. Výjimkou pak byly spektrální čáry hliníku, jejichž stabilita byla po normování snížena.

Korekce vývoje intenzity vybraných spektrálních čar je prezentována grafem na obrázku 4.16. Výsledné hodnoty *RSD* po normování spekter k jejich zvoleným parametrům jako referenčním signálům jsou uvedeny v tabulce 4.12.

4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST PRÁCE



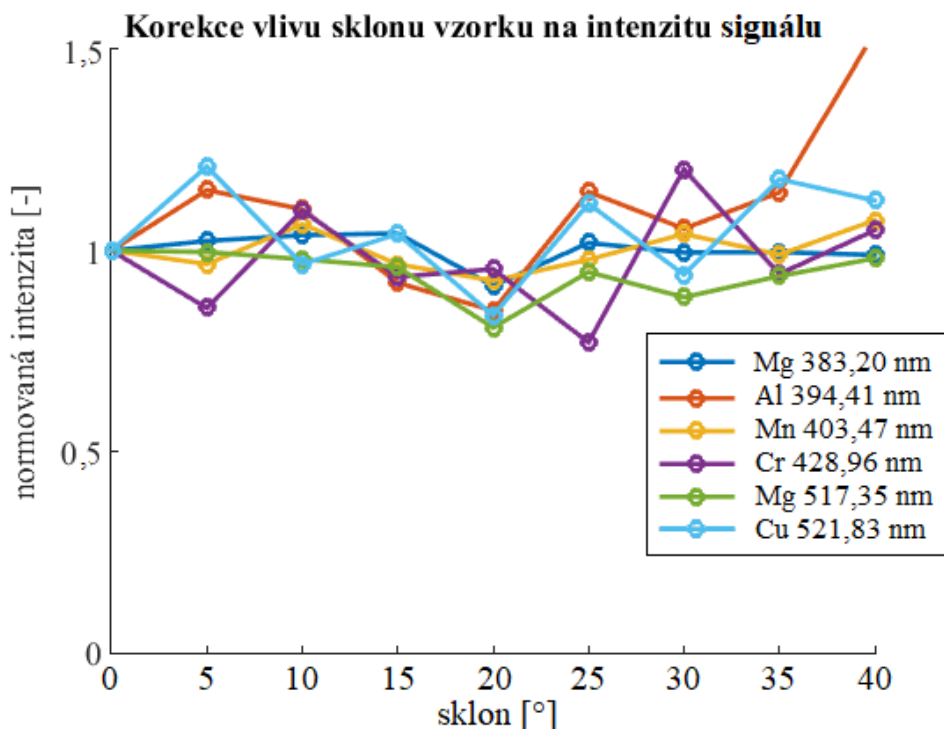
Obrázek 4.15: Vývoj intenzity vybraných spektrálních čar se změnou sklonu vzorku po jejich normování k odpovídající spektrální čáře Mg I.

Tabulka 4.11: *RSD* vybraných spektrálních čar před normováním a po normování k čarám Mg I 383,20 nm a Mg I 518,37 nm. V posledním sloupci ($I/I_{\text{Mg I comb}}$) je *RSD* po normování k jedné z těchto čar vybrané podle excitační energie normované čáry.

Prvek	λ [nm]	RSD [%]			
		I	$I/I_{\text{Mg I 383,20}}$	$I/I_{\text{Mg I 518,37}}$	$I/I_{\text{Mg I comb}}$
Mg I	383,20	19,22	--	5,43	--
Al I	394,41	16,31	16,56	20,33	16,56
Mn I	403,45	18,38	3,85	7,39	3,85
Cr I	428,98	21,42	12,35	14,20	12,35
Mg I	517,27	25,04	6,64	1,78	1,78
Mg I	518,37	24,23	5,61	--	--
Cr I	520,84	22,89	11,39	12,32	11,39
Cu I	521,83	25,17	10,37	9,47	9,47

Porovnání obdržných výsledků

Z výsledků obou zkoumaných způsobů normování dat – s využitím čar Mg I 383,20 nm a Mg I 518,37 nm jako vnitřního standardu a referenčního signálu ve formě pozadí z různých částí spektra – bylo krom emisních čar hliníku u všech spektrálních čar dosaženo



Obrázek 4.16: Graf závislosti signálu vybraných spektrálních čar na sklonu vzorku po jejich korekci intenzitou pozadí z odpovídající části spektra.

Tabulka 4.12: *RSD* vybraných spektrálních čar bez korekce a po normování šumem, intenzitou pozadí, intenzitou celého spektrálního okna a normováním k pozadí ze zvolených částí spektra.

Prvek	λ [nm]	RSD [%]				
		I	SNR	SBR	I/I _{total}	I/BG ₁₋₄
Mg I	383,20	19,22	7,68	7,46	6,50	3,88
Al I	394,41	16,31	15,99	24,12	22,83	17,87
Mn I	403,45	18,38	6,22	8,90	8,42	5,02
Cr I	428,98	21,42	12,81	12,40	15,64	13,11
Mg I	517,27	25,04	12,71	6,56	5,05	6,56
Mg I	518,37	24,23	11,98	7,02	5,07	7,02
Cr I	520,84	22,89	13,03	10,83	13,10	10,83
Cu I	521,83	25,17	17,28	14,03	12,73	11,60

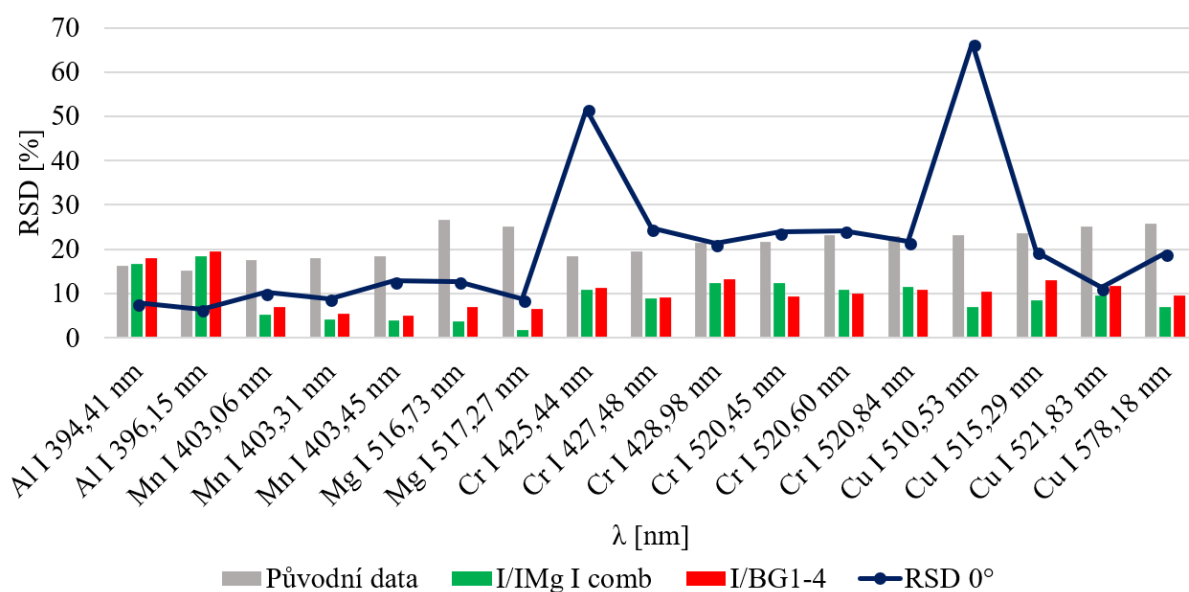
snížení fluktuace jejich intenzity, a to často na méně než polovinu vůči nekorigovaným datům i vůči jejich fluktuaci mezi jednotlivými pulzy. Intenzita všech spektrálních čar se navíc fluktovala kolem konstantní hodnoty na ose intenzity a až do maximálního sklonu vzorku nebyl zaznamenán žádný její výrazný pokles. Obě metody se tedy zdají být velmi vhodné pro korekci signálu ovlivněného měnícím se sklonem vzorku. Porovnání účinnosti obou přístupů zachycuje sloupcový graf na obrázku 4.17. *RSD* intenzity spektrálních čar

4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST PRÁCE

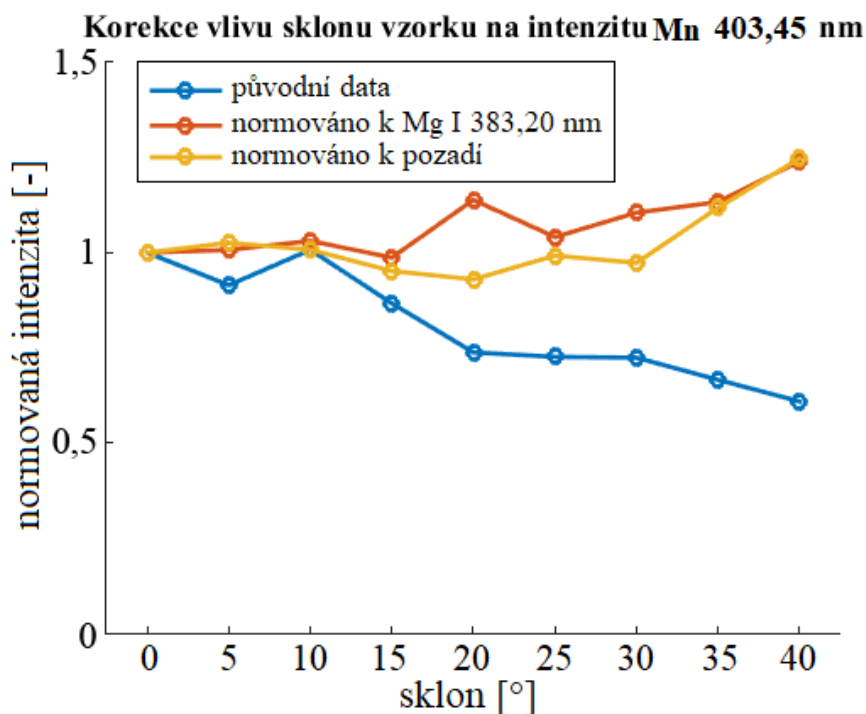
po korekci oběma způsoby normování a před ní jsou uvedeny v tabulce 4.13. Účinek těchto metod na vývoj intenzity spektrální čáry Mn I 403,45 nm se sklonem je prezentován v grafu na obrázku 4.18.

Tabulka 4.13: Hodnoty *RSD* pro intenzitu detekovaných spektrálních čar před standardizací, po korekci s využitím normování k vybrané z čar Mg I 383,20 nm a Mg I 518,37 nm ($I/I_{\text{Mg I comb}}$) a po normování k pozadí, kde pro každou spektrální čáru byla zvolena hodnota nejbližšího pozadí (I/BG_{1-4}).

Prvek	λ [nm]	RSD [%]		
		I	$I/I_{\text{Mg I comb}}$	I/BG_{1-4}
Mg I	383,20	19,22	--	3,88
Al I	394,41	16,31	16,56	17,87
Al I	396,15	15,13	18,39	19,57
Mn I	403,06	17,48	5,27	6,84
Mn I	403,31	17,96	4,09	5,40
Mn I	403,45	18,38	3,85	5,02
Cr I	425,44	18,45	10,74	11,34
Cr I	427,48	19,43	8,96	9,19
Cr I	428,98	21,42	12,35	13,11
Cu I	510,53	23,26	6,91	10,41
Cu I	515,29	23,65	8,34	12,92
Mg I	516,73	26,69	3,77	6,98
Mg I	517,27	25,04	1,78	6,56
Mg I	518,37	24,23	--	7,02
Cr I	520,45	21,57	12,30	9,26
Cr I	520,60	23,14	10,93	9,89
Cr I	520,84	22,89	11,39	10,83
Cu I	521,83	25,17	9,47	11,60
Cu I	578,18	25,83	6,98	9,42
Průměr RSD [%]:		21,33	8,95	9,85



Obrázek 4.17: Sloupcový graf porovnávající standardizaci dat naměřených při různých sklonech pomocí normování k spektrálním čarám Mg I jako vnitřnímu standardu a k pozadí z různých částí spektra.



Obrázek 4.18: Vývoj intenzity Mn I 403,45 nm se změnou sklonu vzorku pro nekorigovaná data a korekci s využitím spektrální čáry Mg I 518,37 nm a pozadí.

4.4. Aplikace navrženého přístupu na data naměřená v různých vzdálenostech a při různých sklonech vzorku

Podle výsledků obdržných v předchozí kapitole při zkoumání možností standardizace spekter naměřených na vzorku BAM 311 za různých podmínek, co do vzdálenosti vzorku od sběrné optiky a jeho sklonu, se jako vhodné způsoby korekce signálu jeví normování spektra pomocí spektrálních čar hořčíku a normování ku pozadí (kde pozadí není zvoleno jednotně pro celé spektrum, ale jsou vybrány jeho části).

Pro ověření možnosti aplikovat vybranou metodiku na spektra získaná za obecných kombinací vzdálenosti od sběrné optiky a sklonu vzorku zde budou prezentovány výsledky jejího využití pro spektra naměřená ve všech kombinacích pěti zvolených sklonů (0° , 10° , 20° , 30° a 40°) a čtyř vzdáleností r (115 mm, 145 mm, 195 mm a 280+mm). Pro každou ze vzdáleností byla využita jiná dvojice čoček zajišťující správné zaostření sběrné optiky. Ohnisková vzdálenost druhé čočky byla 75 mm a tato čočka nebyla měněna. Na místě první čočky byly použity spojky o ohniskové vzdálenosti 150 mm, 200 mm, 300 mm a 500 mm. Vzdálenost mezi čočkami byla 30 mm a zůstala stejná pro všechna měření.

Ostatní parametry experimentu byly zachovány z nastavení uvedeného v předchozí kapitole. Každé měření sestávalo z celkového počtu 125 pulzů – 5 akumulovaných pulzů na 25 pozicích na vzorku.

Pro ověření využitelnosti zvolených způsobů korekce signálu byly vybrány tři spektrální čáry: Cu I 521,83 nm, Cr I 520,84 nm a Mn I 403,06 nm. Pro každou z nich byla určena hodnota RSD pro nekorigovanou intenzitu, intenzitu normovanou k bližší z čar Mg I 383,20 nm a Mg I 518,37 nm a intenzitu normovanou hodnotou pozadí ze stejné oblasti spektra (viz kapitola 4.3). Tyto hodnoty RSD byly určeny pro sledování účinnosti korekce změny vzdálenosti při různých sklonech vzorku a stejně tak pro sledování účinnosti korekce změny sklonu ve všech vzdálenostech r . Výsledky jsou prezentovány v tabulce 4.14, kde hodnoty zvýrazněné modře poukazují na snížení RSD o více než polovinu, červené označení pak značí její zhoršení.

Vliv zpracování dat na vývoj intenzity spektrální čáry Cr I 520,84 nm s úhlem, resp. vzdáleností, je zachycen v grafech na obrázku 4.19.

Přes značnou nestabilitu výsledků mezi jednotlivými měřeními i pro různé spektrální čáry z nich můžeme vypořadovat, že mnohem vyšší účinnosti normování je dosaženo při korekci změny vzdálenosti. Ke snížení vlivu změny vzdálenosti r na intenzitu spektrálních čar a její stabilitu došlo při všech sklonech vzorku a pro všechny zkoumané prvky. Jedinou výjimkou bylo normování Mn I 403,06 nm k spektrální čáře hořčíku. Normováním signálu k odpovídající části pozadí pak bylo téměř vždy dosaženo snížení RSD více než o polovinu.

V případě korekce změny sklonu vzorku je adekvátnost použití zkoumaných metod spíše diskutabilní. Zatímco v některých případech poskytuje výrazné zlepšení stability signálu, v jiných naopak i značné zhoršení. Důvodem takto nestabilních výsledků je pravděpodobně silná závislost podoby spekter na přesnosti zaostření fokusační i sběrné optiky určující pozici plazmatu v zorném poli sběrné soustavy. Míra defokusace laserového svazku navíc může značně ovlivnit tvar plazmatu a současně tedy rozmístění jednotlivých prvků v jeho objemu, což se projeví odlišným chováním jednotlivých spektrálních čar.

4.4. APLIKACE NAVRŽENÉHO PŘÍSTUPU NA DATA NAMĚŘENÁ V RŮZNÝCH VZDÁLENOSTECH A PŘI RŮZNÝCH SKLONECH VZORKU

Tabulka 4.14: Hodnoty *RSD* pro intenzitu emisních čar Cu I 521,83 nm, Cr I 520,84 nm a Mn I 403,06 nm při různých sklonech vzorku a různých vzdálenostech *r*. Vlevo jsou tyto hodnoty vypočteny z průměrných intenzit obdržných ve čtyřech vzdálenostech a jsou uvedeny pro pět sklonů. Vpravo jsou vypočteny z průměrných intenzit získaných při pěti různých sklonech a jsou uvedeny pro čtyři různé vzdálenosti. Vzdálenosti *r* byly 115 mm, 145 mm, 195 mm a 280 mm, sklony pak 0°, 10°, 20°, 30° a 40°.

		RSD Cu 521,83 [%]		
		I	I/I _{Mg I comb}	I/BG ₁₋₄
Sklon vzorku [°]	0	60,34	14,76	34,24
	10	57,79	31,05	27,74
	20	55,59	14,79	26,06
	30	52,61	16,41	22,28
	40	61,49	27,42	34,07

		RSD Cu 521,83 [%]		
		I	I/I _{Mg I comb}	I/BG ₁₋₄
Vzdálenost <i>r</i> [mm]	115	20,65	31,02	25,81
	145	40,75	14,45	9,44
	195	27,46	30,03	16,12
	280	16,45	38,75	26,45

		RSD Cr 520,84 [%]		
		I	I/I _{Mg I comb}	I/BG ₁₋₄
Sklon vzorku [°]	0	63,18	9,79	27,34
	10	50,01	21,88	19,75
	20	63,74	10,59	13,51
	30	65,48	10,09	15,78
	40	62,74	11,59	17,53

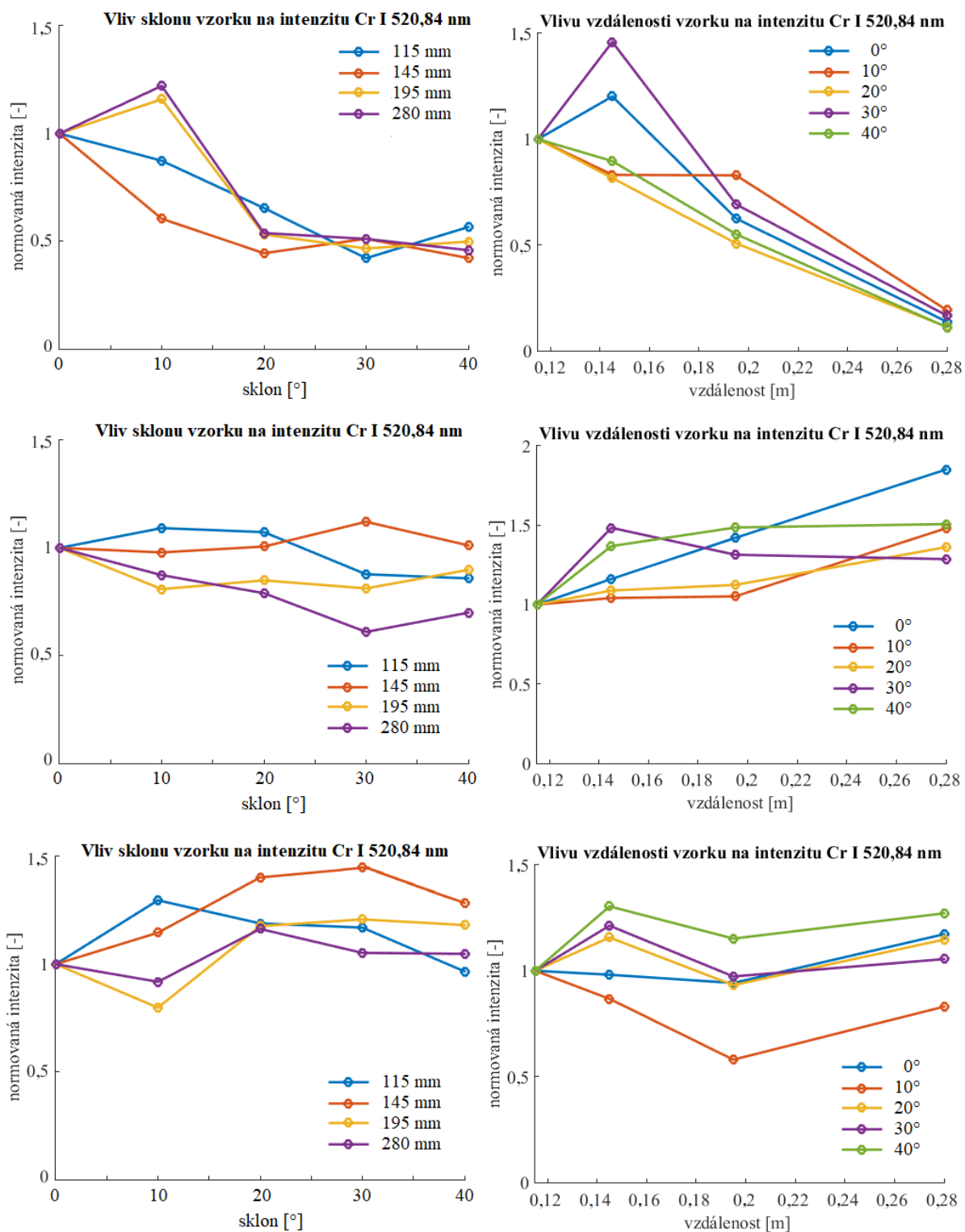
		RSD Cr 520,84 [%]		
		I	I/I _{Mg I comb}	I/BG ₁₋₄
Vzdálenost <i>r</i> [mm]	115	33,23	12,42	11,05
	145	39,68	14,94	5,47
	195	44,33	16,54	9,09
	280	46,06	8,89	19,06

		RSD Mn 403,06 [%] *		
		I	I/I _{Mg I comb}	I/BG ₁₋₄
Sklon vzorku [°]	0	87,79	78,23	23,91
	10	87,00	87,18	35,35
	20	78,23	73,77	15,99
	30	93,74	75,12	32,15
	40	88,57	77,97	75,76

		RSD Mn 403,06 [%]		
		I	I/I _{Mg I comb}	I/BG ₁₋₄
Vzdálenost <i>r</i> [mm]	115	17,19	15,63	18,22
	145	21,52	23,17	17,95
	195	44,33	62,72	8,63
	280	--	--	--

(*Pro vzdálenosti 115 mm - 195 mm)

4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST PRÁCE



Obrázek 4.19: Vývoj intenzity Mn I 403,45 nm se změnou sklonu vzorku pro nekorigovaná data a korekci s využitím spektrální čáry Mg I 518,37 nm a pozadí.

Závěr

Spektroskopie laserem buzeného plazmatu nabízí mimo jiné aplikace také možnost analýzy předmětů vzdálených i desítky metrů od měřicí sestavy. Tento typ experimentu je však ovlivněn z řadou parametrů, které do značné míry znesnadňují vzájemnou srovnatelnost experimentálních dat získaných z měření v různých pozicích aparatury vůči vzorku. Cílem této práce bylo po vytvoření literární rešerše dané problematiky navrhnout způsob standardizace naměřených spekter, který by minimalizoval vliv měnících se podmínek experimentu, a následně ověřit možnost jeho využití v praxi.

V úvodních kapitolách diplomové práce jsou popsány základy metody LIBS, na které navazuje bližší seznámení s principy dálkové analýzy a faktory, které mohou mít vliv na její výsledky. V další části jsou shrnuty různé přístupy ke zpracování naměřeného signálu vedoucí k jeho korekci a standardizaci, které by umožnily jeho další využití.

Z tohoto literárního základu dále vychází návrh experimentu, který by umožnil analyzovat vliv vzdálenosti a sklonu vzorku na zachycená spektra. Návrh experimentu spočíval ve volbě používaného vzorku a v rozšíření a seřízení měřicí sestavy včetně optimalizace nastavitelných parametrů laserového svazku a detektoru.

S využitím původní i nově sestavené měřicí aparatury byl analyzován vliv vzájemné polohy vzorku a sběrné optiky na podobu obdržených spekter simulující podmínky *stand-off* LIBS experimentu. Na takto získaných datech byly poté testovány různé způsoby jejich možného zpracování a normování. Z těchto metod byly vybrány dvě, které dosahovaly nejlepších výsledků a jeví se tedy jako vhodné nástroje pro standardizaci spekter.

První z nich je normování spekter k vnitřnímu standardu, kterým byly zvoleny dvě spektrální čáry hořčíku. Druhým způsobem je korekce spekter jejich normováním k vybraným hodnotám pozadí, kde každá spektrální čára byla podělena částí pozadí, které byla ve spektru nejbližší. S využitím obou těchto přístupů k naměřeným datům bylo alespoň v jisté části spektra dosaženo jejich velmi účinné korekce při ovlivnění signálu nestálým sklonem vzorku i měnící se vzdáleností. U výsledného signálu tak byl značně snížen jeho útlum a zvýšena stabilita.

Pro ověření využitelnosti vybraných metodických přístupů k zpracování signálu byly tyto metody aplikovány na spektra naměřená při různých kombinacích vzdálenosti a sklonu vzorku. Vhodnost zvolené metodiky pro standardizaci dat ovlivněných vzdáleností vzorku od sběrné optiky se zde potvrdila. Výsledky pro korekci vlivu sklonu vzorku ale byly velmi nestabilní a nedal se z nich určit ani rozsah úhlů, pro který jsou zvolené metody využitelné.

Pro zvýšení stability a účinnosti korekce signálu v rámci celého spektra by bylo do budoucna dobré lépe prozkoumat vliv sklonu vzorku na podobu výsledného signálu. K tomu bude zapotřebí stabilní měřicí sestava, kde nebude účinnost sběru plazmatu ovlivněna přílišnými aberacemi, a která umožní zajistit přesnou fokusaci laserového svazku i sběrné optiky. Pomoci by mohlo také doplnění sestavy o sběr záření z jiného směru než v koli-

ZÁVĚR

neárním uspořádání s laserovým svazkem, který by vnesl nový pohled na vývoj plazmatu se změnou sklonu vzorku.

Literatura

- [1] HIEFTJE, Gary M. Atomic Emission Spectroscopy—It Lasts and Lasts and Lasts. *Journal of Chemical Education* [online]. 2000, roč. 77, č. 5, s. 577. ISSN 0021-9584. Dostupné z: doi:10.1021/ed077p577. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ed077p577>.
- [2] JARRELL, Richard F. Introduction to the 10th Annual James L. Waters Symposium at Pittcon: Atomic Emission Spectroscopy. *Journal of Chemical Education* [online]. 2000, roč. 77, č. 5, s. 573. ISSN 0021-9584. Dostupné z: doi:10.1021/ed077p573.2. Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.1021/ed077p573.2%7B%5C%7D5Cnhttp://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ed077p573.2%7B%5C%7D5Cnhttp://pubs.acs.org/doi/pdfplus/10.1021/ed077p573.2>.
- [3] KHAN ACADEMY. *Absorption/emission lines* [online]. 2018 [cit. 2018-2-8]. Dostupné z: <https://www.khanacademy.org/partner-content/nasa/measuringuniverse/spectroscopy/a/absorptionemission-lines>.
- [4] CREMERS, David A. a Leon J. RADZIEMSKI. *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. 2006. ISBN 9780470092996. Dostupné z: doi:10.1002/0470093013.
- [5] MIZIOLEK, Andrzej W., Vincenzo PALLESCI a Israel SCHECHETER. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)* [online]. 2006. ISBN 9780874216561. Dostupné z: doi:10.1007/s13398-014-0173-7.2.
- [6] NOVOTNÝ, J. *Dálkově řízená laserová spektroskopie (rLIBS)* [online]. 2012. Dis. Vysoké učení technické v Brně. Dostupné z: libs.fme.vutbr.cz.
- [7] LEDNEV, Vasily, Sergey M. PERSHIN a Alexey F. BUNKIN. Laser beam profile influence on LIBS analytical capabilities: single vs. multimode beam. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* [online]. 2010, roč. 25, č. 11, s. 1745. ISSN 0267-9477. Dostupné z: doi:10.1039/c0ja00017e. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c0ja00017e>.
- [8] EDMUND OPTICS. *Flat Top Beam Shapers* [online]. [Cit. 2018-3-7]. Dostupné z: <https://www.edmundoptics.com/optics/laser-optics/laser-optical-assemblies/Flat-Top-Beam-Shapers/>.
- [9] SPECTRO ANALYTICAL INSTRUMENTS GMBH. *New SPECTRO ARCOS High-Resolution ICP-OES Spectrometer for Elemental Analysis Surpasses Performance Limitations* [online]. 2015 [cit. 2018-5-13]. Dostupné z: <https://www.spectro.com/about-us/press/press-releases/press-releases-and-events/2015/january/spectro-arcos-high-resolution-icp-oes-spectrometer-surpasses-performance-limitations>.

LITERATURA

- [10] NOLL, Reinhard. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals and Applications* [online]. 2012. ISBN 9783642206689. Dostupné z: <https://books.google.cz/books?id=M6Fo4MEVaGsC>.
- [11] ANDOR. *Spectrograph solutions from UV to SWIR* [online]. [Cit. 2018-5-13]. Dostupné z: <http://www.andor.com/spectrographs>.
- [12] HAHN, David W. a Nicolás OMENETTO. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part II: Review of instrumental and methodological approaches to material analysis and applications to different fields. *Applied Spectroscopy*. 2012, roč. 66, č. 4, s. 347–419. ISSN 00037028. Dostupné z: doi:10.1366/11-06574.
- [13] PASQUINI, Celio a Juliana. CORTEZ. Laser Induced Breakdown Spectroscopy. 2007, roč. 18, č. 3, s. 463–512.
- [14] SPECTRAL INDUSTRIES. *IRIS ECHELLE GATED LIBS* [online]. 2018 [cit. 2018-2-12]. Dostupné z: <https://www.spectralindustries.com/iris-echelle-gated-libs/>.
- [15] ANDOR. *Intensified CCD Cameras* [online]. [Cit. 2018-2-12]. Dostupné z: <http://www.andor.com/learning-academy/intensified-ccd-cameras-the-technology-behind-iccds>.
- [16] ANDOR. *Electron Multiplying CCD Cameras* [online]. [Cit. 2018-2-12]. Dostupné z: <http://www.andor.com/learning-academy/electron-multiplying-ccd-cameras-the-technology-behind-emccds>.
- [17] ARAGÓN, C. a J. a. AGUILERA. 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 0584-8547. Dostupné z: doi:10.1016/j.sab.2008.05.010.
- [18] PROCHÁZKA, David. *Detekce brzdných stop pomocí spektrometrie laserem indukovaného plazmatu (LIBS) a spektrometrie laserem indukované fluorescence (LIBS + LIFS)*. 2014. Dis. Vysoké učení technické v Brně.
- [19] SALLÉ, B., P. MAUCHIEN a S. MAURICE. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in open-path configuration for the analysis of distant objects. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*. 2007, roč. 62, č. 8, s. 739–768. ISSN 05848547. Dostupné z: doi:10.1016/j.sab.2007.07.001.
- [20] *NIST Atomic Spectra Database Lines Data*. [online]. 2018 [cit. 2018-3-10]. Dostupné z: <https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database>.
- [21] FORTES, F. J. a J. J. LASERNA. The development of fieldable laser-induced breakdown spectrometer: No limits on the horizon. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*. 2010, roč. 65, č. 12, s. 975–990. ISSN 05848547. Dostupné z: doi:10.1016/j.sab.2010.11.009.
- [22] CREMERS, David A. The analysis of metals at a distance using laser-induced breakdown spectroscopy. *Appl. Spectrosc.* 1987, roč. 41, č. 4, s. 572–579. Dostupné z: doi:10.1366/0003702874448742.
- [23] PALANCO, S, S CONESA a J J LASERNA. Analytical control of liquid steel in an induction melting furnace using a remote laser induced plasma spectrometer. 2004.

- [24] APPLIED PHOTONICS. Remote characterisation of high-level radioactive waste at the THORP nuclear reprocessing plant. [online]. 2001, č. September, s. 1–2. Dostupné z: http://www.appliedphotonics.co.uk/pdfs/002%7B%5C_%7Dthorp%7B%5C_%7Dbasket%7B%5C_%7Dhandling%7B%5C_%7Dcave.pdf.
- [25] DE LUCIA, F. C. a J. L. GOTTFRIED. Current Status of Standoff LIBS Security Applications at the United States Army Research Laboratory. *Spectroscopy*. 2009, roč. 24, č. 6, s. 32–38.
- [26] MELIKECHI, N. a A. MEZZACAPPA. Correcting for variable laser-target distances of laser-induced breakdown spectroscopy measurements with ChemCam using emission lines of Martian dust spectra. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* [online]. 2014, roč. 96, s. 51–60. ISSN 05848547. Dostupné z: doi:10.1016/j.sab.2014.04.004. Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2014.04.004>.
- [27] MEZZACAPPA, A. a N. MELIKECHI. Application of distance correction to ChemCam laser-induced breakdown spectroscopy measurements. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* [online]. 2016, roč. 120, s. 19–29. ISSN 05848547. Dostupné z: doi:10.1016/j.sab.2016.03.009. Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2016.03.009>.
- [28] GRONLUND, Rasmus, Mats LUNDQVIST a Sune SVANBERG. Remote imaging laser-induced breakdown spectroscopy and laser-induced fluorescence spectroscopy using nanosecond pulses from a mobile lidar system. *Applied spectroscopy* [online]. 2006, roč. 60, č. 8, s. 853–859. ISSN 0003-7028. Dostupné z: doi:10.1366/000370206778062138. Dostupné z: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16925920%7B%5C%7D5Cnhttp://dx.doi.org/10.1366/000370206778062138>.
- [29] PALANCO, S, J J LASERNA a C LO. Remote laser-induced plasma spectrometry for elemental analysis of samples of environmental interest. 2004, s. 1479–1484.
- [30] GRÖNLUND, Rasmus, Mats LUNDQVIST a Sune SVANBERG. Ablative cleaning Remote imaging laser-induced breakdown spectroscopy and remote cultural. 2005, s. 2882–2884.
- [31] LASERNA, J. J. a Fernandez R. REYES. Study on the effect of beam propagation through atmospheric turbulence on standoff nanosecond laser induced breakdown spectroscopy measurements. *Optics express* [online]. 2009, roč. 17, č. 12, s. 10265–10276. ISSN 1094-4087. Dostupné z: <http://www.osapublishing.org/oe/fulltext.cfm?uri=oe-17-12-10265%7B%5C%7Ddid=180372>.
- [32] FERRERO, A. a J. J. LASERNA. A theoretical study of atmospheric propagation of laser and return light for stand-off laser induced breakdown spectroscopy purposes. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*. 2008, roč. 63, č. 2, s. 305–311. ISSN 05848547. Dostupné z: doi:10.1016/j.sab.2007.11.020.
- [33] PALANCO, S., J. J. LASERNA a J. M. BAENA. Open-path laser-induced plasma spectrometry for remote analytical measurements on solid surfaces. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*. 2002, roč. 57, č. 3, s. 591–599. ISSN 05848547. Dostupné z: doi:10.1016/S0584-8547(01)00388-3.
- [34] MULTARI, R. A. a D. A. CREMERS. A Time-Resolved Imaging Study of Cr (I) Emissions from a Laser Plasma Formed on a Sample at Nonnormal Incidence. 1996, roč. 24, č. 1, s. 39–40.

LITERATURA

- [35] MULTARI, R.A. a L.E. FOSTER. Effect of sampling geometry on elemental emissions in laser-induced breakdown spectroscopy. *Applied spectroscopy*. 1996, roč. 50, č. 12. Dostupné z: doi:10.1366/0003702963904593.
- [36] BAI, Xueshi a Fan CAO. Morphology and characteristics of laser-induced aluminum plasma in argon and in air: A comparative study. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* [online]. 2015, roč. 113, s. 158–166. ISSN 05848547. Dostupné z: doi:10.1016/j.sab.2015.09.023. Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2015.09.023>.
- [37] ZOROV, Nikita B., Alexander A. GORBATENKO a Timur A. LABUTIN. A review of normalization techniques in analytical atomic spectrometry with laser sampling: From single to multivariate correction. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* [online]. 2010, roč. 65, č. 8, s. 642–657. ISSN 05848547. Dostupné z: doi:10.1016/j.sab.2010.04.009. Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2010.04.009>.
- [38] LOGE, Gary W. *Method for determining the concentration of atomic species in gases and solids*. 1997. Dostupné z: doi:US006040467A.
- [39] HOU, Zongyu a Zhe WANG. Improving data stability and prediction accuracy in laser-induced breakdown spectroscopy by utilizing a combined atomic and ionic line algorithm. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2012, s. 107–113. ISSN 0267-9477. Dostupné z: doi:10.1039/c2ja30104k.
- [40] DELAPP, D. LIBS Data Processing Level-1 ChemCam Software - Level 1 • Steps in reduction – Dark removal. In: [online]. 2015, s. 18. Dostupné z: http://pds-geosciences.wustl.edu/workshops/chemcam%7B%5C_%7Dworkshop%7B%5C_%7D2015/3a.%7B%5C_%7DLIBS%7B%5C_%7DData%7B%5C_%7DProcessing%7B%5C_%7DLevel1%7B%5C_%7DForni%7B%5C_%7D2015.pdf.
- [41] *Bureau of Analysed Samples Ltd.* [online]. 2018 [cit. 2018-5-2]. Dostupné z: http://www.basrid.co.uk/index.php?option=com%7B%5C_%7Dvirtuemart%7B%5C_%7Dview=productdetails%7B%5C_%7Dvirtuemart%7B%5C_%7Dproduct%7B%5C_%7Ddid=710%7B%5C_%7Dvirtuemart%7B%5C_%7Dcategory%7B%5C_%7Ddid=201.
- [42] ANDREWS UNIVERSITY. *Correlation Coefficients* [online]. 2005 [cit. 2018-5-17]. Dostupné z: <https://www.andrews.edu/%7B~%7Dcalkins/math/edrm611/edrm05.htm>.

Seznam použitých zkratk a symbolů

AES	atomic emission spectroscopy
CCD	charge coupled device
CF-LIBS	calibration-free LIBS
CMOS	complementary metal–oxide–semiconductor).
DP-LIBS	double-pulsed LIBS
EMCCD	electron-multiplying charge coupled device
FES	flame emission spectroscopy
FWHM	full width at half maximum
GC-MS	as chromatography–mass spectrometry
GD	gate delay
GDOES	glow discharge optical emission spectroscopy
GW	gate width
HWHM	half width at half maximum
ICCD	intensified charge coupled device
ICP-AES	inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy
ICP-MS	inductively coupled plasma–mass spektrometry
IMS	ion mobility spectrometry
IPDA	intensified photodiode arrays
LA-ICP-MS	laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry
LIBS	laser-induced breakdown spectroscopy
LIFS	laser-induced fluorescence spectroscopy
LIPS	laser-induced plasma spectroscopy
LOD	limit of detection

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

LOQ	limit of quantification
LTE	local thermodynamic equilibrium
MCP	microchannel plate
MIP-AES	microwave-induced plasma-atomic emission spectroscopy
Nd:YAG	Yttrium Aluminium Granát dopovaný neodymem
NELIBS	nanoparticle enhanced LIBS
NIST	National Institute of Standards and Technology
PDA	photodiode arrays
PMT	photomultiplier tubes
<i>portable</i> LIBS	přenosná LIBS sestava
R	korelační koeficient
R^2	koeficient determinace
<i>remote</i> LIBS	dálkový LIBS, kde laserový svazek i záření plazmatu jsou vedeny optickým kabelem
rLIBS	fast Fourier transform
RSD	relative standard deviation
S/B	signal-to-background ratio
S/N	signal-to-noise ratio
SBR	signal-to-background ratio
sCMOS	scientific CMOS
SD	standard deviation
SEM-EDX	scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy
SNR	signal-to-noise ratio
<i>stand-off</i> LIBS	dálkový LIBS, kde laserový svazek i záření plazmatu jsou vedeny atmosférou
ST-LIBS	<i>stand – off</i> LIBS
XRF	X-ray fluorescence spectroscopy
YAG	Yttrium Aluminium Granát