

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

DÁLKOVĚ ŘÍZENÁ LASEROVÁ SPEKTROSKOPIE (LIBS) REMOTE LASER INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY (LIBS)

TEZE DISERTAČNÍ PRÁCE
PHD THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Ing. JAN NOVOTNÝ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

doc. Ing. JOZEF KAISER, Ph.D.

Obsah

Úvod	3
1 Spektroskopie LIBS a rLIBS	4
1.1 Úvod	4
1.2 Charakteristika	5
1.3 Dálková analýza rLIBS	7
1.3.1 Uspořádání <i>Remote LIBS</i>	8
1.3.2 Uspořádání <i>Stand-Off LIBS</i>	9
2 Vývoj aparatury rLIBS	11
2.1 Fokusace laserového svazku	11
2.2 Sběr záření plazmatu	13
2.3 Počáteční fáze vývoje a testování	13
2.4 Konstrukce mobilního prototypu	18
2.4.1 Vozík	19
2.4.2 Detekční jednotka	19
2.4.3 Stojan detekční jednotky	20
2.5 Testování prototypu	22
Závěr	24
Reference	24

Úvod

Materiálová analýza ve smyslu identifikace chemického složení je jedna ze základních procedur nezbytných pro popis vzorku a jeho fyzikálně-chemických vlastností. Potřeba identifikovat chemické prvky obsažené ve zkoumaném objektu se ve větší či menší míře vyskytuje prakticky v každé vědecké či průmyslové oblasti – od zdravotnictví, diagnostiky životního prostředí, geologie a biologie, přes potravinářský, stavební a automobilový průmysl až po moderní odvětví zabývající se nanotechnologiemi či polovodičovou technikou.

Laboratoř laserové spektroskopie¹ na Ústavu fyzikálního inženýrství (ÚFI) Fakulty strojního inženýrství (FSI) Vysokého učení technického v Brně se od roku 1997 aktivně zabývá vývojem metod materiálové analýzy technikami LIBS (*Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*). Výzkumná skupina pod vedením doc. Ing. Jozefa Kaisera, Ph.D. disponuje veškerou potřebnou aparaturou pro realizaci laboratorní časově rozlišené spektroskopie technikami LIBS, *Double-Pulsed* LIBS, LIFS (*Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy*) a nově i mobilní dálkové varianty rLIBS.

Vývoj zařízení pro dálkovou laserovou spektroskopii rLIBS je reakcí na vzrůstající potřeby ze strany průmyslu a spolupracujících institucí využít výhod a výsledků metod LIBS v mimolaboratorních podmínkách. Doposud bylo nutné dopravit vzorek do laboratoře, navíc přizpůsobený vnitřním rozměrům interakční komory, což činí proces analýzy mnohdy problematickým, ne-li dokonce nemožným. Přinést namísto toho „laboratoř ke vzorku“ tak otevírá další možnosti uplatnění například v archeologii, diagnostice životního prostředí, v ocelářském či stavebním průmyslu, ve forenzní analýze, atd.

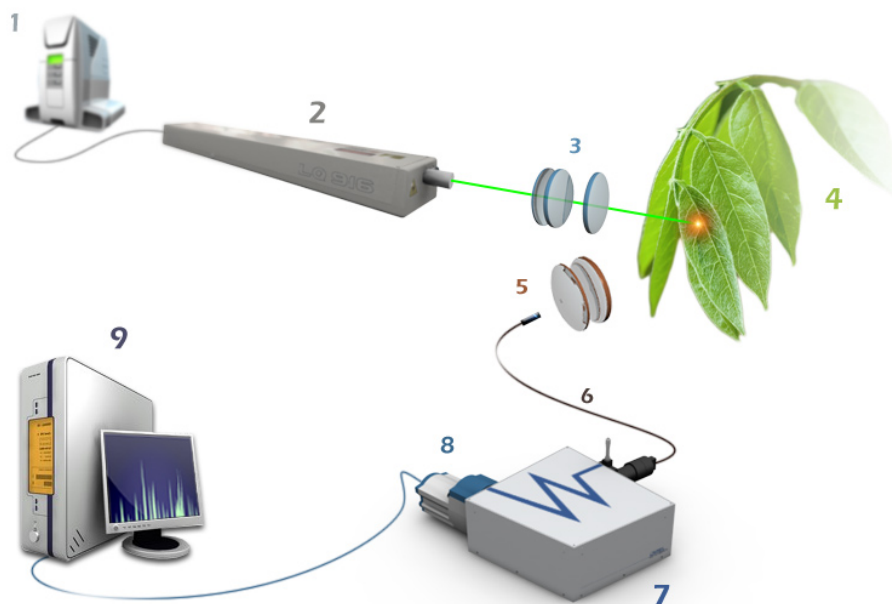
Cílem disertační práce je vyvinout zařízení pro mobilní dálkovou materiálovou analýzu metodou LIBS. V následujících částech jsou postupně popsány: metoda LIBS a tematika dálkové spektroskopie rLIBS a následně samotný vývoj aparatury na ÚFI do současného stavu včetně vytyčení cílů pro blízkou budoucnost.

¹Kompletní informace jsou k dispozici na webových stránkách laboratoře: <http://libs.fme.vutbr.cz>

Spektroskopie LIBS a rLIBS

1.1 ÚVOD

Spektroskopie laserem buzeného plazmatu, známá pod zkratkou LIBS (*Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*) či LIPS (*Laser-Induced Plasma Spectroscopy*), je založena na principech atomové emisní spektroskopie. Základním rysem je využití fokusovaného laserového pulzu jakožto excitačního zdroje, který na povrchu vzorku vybudí mikroplazma. Záření plazmatu je sběrnou soustavou přenášeno do spektrometru a rozložené podle vlnové délky je ve specifický časový okamžik zaznamenáno detektorem (komplexní informace v [1][2]). Detekované atomové čáry ve spektru jsou nositeli informace o kvalitativním a kvantitativním chemickém složení analyzovaného materiálu. Schéma typické aparatury pro spektroskopii LIBS je znázorněno na obr. 1.1.1.



Obrázek 1.1.1: Schéma aparatury pro spektroskopii LIBS. 1) zdroj laseru, 2) hlavice laseru, 3) fokusační optika, 4) vzorek, 5,6) sběrná soustava, 7) spektrometr, 8) detektor, 9) PC se softwarem na vyhodnocení spektra.

Počátky metody LIBS jsou spjaty s historií samotného laseru a tedy sahají do 60. let 20. století. Větší pozornosti se metoda LIBS dočkala však až počátkem osmdesátých let, zejména díky rozšíření vysoce výkonných pulzních laserů. Průkopníky v této oblasti byli svými čtenými pracemi D. A. Cremer a L. J. Radziemski z Los Alamos National Laboratories (USA), kteří vůbec poprvé použili akronym *LIBS* [4][5][6].

Posledních dvacet let je ve znamení rapidně rostoucího zájmu o metody LIBS, a to nejen na půdě vědeckých pracovišť. LIBS prostřednictvím stále nových aplikací proniká i do oblasti komerční sféry a průmyslu. Atraktivita je dána především výhodami, které poskytuje ve srovnání s jinými metodami spektrochemické analýzy:

- ▷ I přes složité fyzikální pozadí dějů probíhajících ve vybuzeném mikroplazmatu je samotná realizace aparatury relativně jednoduchou záležitostí.
- ▷ Vzorok není nutné jakkoli speciálně připravovat (drtit, rozpouštět, lisovat, pokovovat, apod..).
- ▷ Laserová ablace odpaří jen minimální množství materiálu (ng–μg).
- ▷ Lze analyzovat všechna skupenství.
- ▷ Kvantitativní výsledky jsou dostupné v reálném čase a v kombinaci se spektrometry typu echelle pokryjí současně široké spektrum vlnových délek.
- ▷ Schopnost detekce prvků z nízkým atomovým číslem.
- ▷ Možnost analýzy na dálku v nedostupných či rizikových prostředích.

1.2 CHARAKTERISTIKA

Lasery

Z hlediska aplikací LIBS jsou nejvíce používané pevnolátkové pulzní Nd:YAG lasery s energií pulzu v jednotkách mJ až jednotkách J, délkou pulzu v řádech ns, ps či fs a vlnovou délkou 1064 nm, 532 nm či 266 nm. V menší míře se však pro speciální aplikace používají i další typy laserů – Er:YAG, CO₂, XeCl Excimérový, rubínový, aj.

Široká nabídka Nd:YAG laserů na trhu obsahuje také modely uzpůsobené pro použití v prašném, vlhkém, či jinak náročném prostředí a odolné vůči lehčím nárazům – tedy lasery ideální pro mimolaboratorní aplikace, mezi které patří i dálková analýza rLIBS.

Plazma

Intenzita záření v místě dopadu fokusovaného laserového pulzu dosahuje běžně až stovek $\text{GW} \cdot \text{cm}^{-2}$. Takto velká intenzita způsobí ohřev materiálu rychlostí přibližně $10^{10} \text{K} \cdot \text{s}^{-1}$ a prakticky okamžité odpaření několika nanogramů materiálu odpovídající velikosti ablačního kráteru, jehož průměr se u stolních aparatur pohybuje pod 100 μm. Nezávisle na typu či skupenství vzorku dochází k rozpadu chemických vazeb a vzorek je atomizován. Nastává multifotonová excitace a

ionizace. Volné elektrony získávají další energii srážkami s ostatními částicemi a inverzní brzdovou absorpcí (*inverse bremsstrahlung*). Ionizace se lavinovitě šíří a vzniká *plazma* – tj. ionizovaný plyn s volnými nosiči nábojů, vykazující vlastnosti, jako jsou *kolektivní chování* a *kvazineutralita*.

Souhrn dosavadních poznatků velmi obsáhlé tematiky plazmatů, se zaměřením na laserem generované plazma, je popsán v přehledovém článku [8]. Článek mapuje nejpoužívanější vztahy pro popis vlastností plazmatu a je protkán odkazy na četné publikace popisující nejen plazma v kontextu metody LIBS, ale i plazma tematiku obecně. Další informace lze nalézt v [9], případně v příslušných kapitolách knih [1][2], zabývajících se komplexně LIBS spektroskopií.

Emitované záření

Vývoj plazmatu lze rozdělit do několika fází, z nichž každá má odlišnou charakteristiku emitovaného záření. Poté, co laserový pulz skončí (v případě nejběžnějšího nanosekundového pulzu), pokračuje rozvoj plazmatu ještě několik ns a teplota plazmatu s elektronovou hustotou dosahují svého maxima. V tomto ranném stádiu je emitováno zejména záření rekombinujících iontů a spojité spektrum brzdného záření, jako důsledek změny rychlosti (ztráty kinetické energie) nabitých částic interakcemi s ostatními částicemi.

Atomové čáry se začínají objevovat po čase cca 300 ns, ale stále jsou překryty výše zmíněným spojitým spektrem (tzv. pozadím). Jakmile začne plazma chladnout, ustupuje i brzdné záření a vystupují atomové emisní čáry – v čase přibližně od 1,5 μ s do 12 μ s (v závislosti na konkrétních prvcích a několika dalších faktorech). Právě tohoto okamžiku se využívá pro spektroskopii LIBS.

Detekce záření

Světlo emitované vybuzeným vzorkem je sběrnou optickou soustavou přivedeno ke spektrometru. Jeho úkolem v sestavě AES je světlo spektrálně rozložit pomocí disperzních elementů a soustředit na výstupní štěrbínu. Roli disperzního elementu zastávají spektrometry typu Paschenova-Rungeova, Ebertova, Czerného-Turnera, Seyeova-Namiokaova, případně *echelle* s širokým spektrálním rozsahem (230–970 nm).

Na výstupní štěrbínu spektrometru je umístěn detektor záření (se CCD čipem), který znamená intenzitu záření v závislosti na vlnové délce. Citlivost je zvýšena použitím zesilovací trubice – tzv. *image intensifier tube*¹. Kromě zesílení vstupního signálu plní tento prvek také funkci rychlé elektronické uzávěrky se snímacími časy až v jednotkách ns. Časově rozlišená analýza v těchto řádech spolu s externím triggerováním jsou primární požadavky kladené na vlastnosti detektorů vhodných pro analýzu metodou LIBS.

Vyhodnocení spekter

Ovládací software získá prakticky v reálném čase z ICCD detektoru data intenzit detekovaného záření v závislosti na vlnové délce. Při optimálním nastavení časově rozlišeného záznamu – tj. nalezení ideálního času pro začátek měření a dobu měření (zpravidla v jednotkách μ s), jsou dobře patrné píky atomových čar přítomných prvků.

¹CCD kamery vybavené tímto členem se označují jako ICCD.

Rychlá kvalitativní analýza ve smyslu identifikace přítomných chemických prvků je jednou z předností metody LIBS. Předpokladem je především dobré nastavení výše zmíněných parametrů a znalost tabelovaných hodnot atomových čar (k dispozici *on-line* například v databázi NIST [11]).

Velmi obsáhlou a doposud ne zcela vyřešenou problematikou je určování koncentrace hledaného prvku ve vzorku. Hodnoty intenzit detekovaných čar jsou úměrné koncentraci prvků v plazmatu, respektive ve zkoumaném materiálu. Průběh této závislosti je však obecně neznámý a je potřeba jej zjistit pomocí kalibrace. Zároveň je nezbytné potlačit vliv fluktuace parametrů plazmatu, způsobující kolísání hodnot intenzit atomových čar. Pro úspěšnou analýzu koncentrací je tedy nutné provést normalizaci spekter a následně sestavení kalibračních dat.

Informace ohledně kalibračních metod, včetně porovnání nových statistických technik MVA (*Multivariate Analysis*), jako jsou PLS (*Partial Least Squares*), PCA (*Principal Component Analysis*), lze nalézt mimo jiné v [12].

1.3 DÁLKOVÁ ANALÝZA rLIBS

Spektrochemické analýze musí zpravidla předcházet odběr, příprava a transport vzorku do laboratoře. Tyto procesy, pokud je samotný odběr vůbec možný, mohou být finančně nákladné, spotřebují čas (v řádech hodin, dnů, někdy i týdnů), a tak v mnoha případech klesá užitná hodnota získaných výsledků. Z tohoto důvodu mobilní analýza byla a je předmětem zájmu mnoha vědeckých pracovišť. Výsledkem posledních desetiletí je vznik řady přístrojů orientovaných na mobilní analýzu, postavených na principu metod XRF [13], Ramanovy spektroskopie [14], IMS (*Ion Mobility Spectrometry*) [15], APXS (*Alpha Particle X-Ray Spectrometer*), AAS [16], GC-MS (*Gas Chromatography – Mass Spectrometry*) a LIBS. Tabulka 1.1 obsahuje srovnání vlastností některých ze zmíněných metod. Je zřejmé, že ideální metoda neexistuje, a volba té pravé je vždy otázkou požadavků konkrétní aplikace.

Kromě mobility je užitečnou vlastností také schopnost analýzy na dálku. Dálková spektrochemická analýza původně nacházela uplatnění takřka výhradně v oblasti diagnostiky životního prostředí. Byly k ní využívány metody jako DOAS (*Differential Optical Absorption Spectrometry*) [18][19] a LIDAR (*Light Detection And Ranging*) [20], specializované na analýzu plynů, aerosolů a kapalin.

Princip metody LIBS umožňuje její relativně snadnou modifikaci pro vytvoření mobilní dálkové aparatury. Tímto způsobem je možné přinést „laboratoř“ ke vzorku se všemi přednostmi, které metoda LIBS nabízí. Jedna z prvních prací na téma dálkové analýzy metodou LIBS, popisující dálkovou analýzu kovových vzorků na vzdálenost 2,4 m, byla publikována v roce 1987 [21]. Postupem času následovalo velké množství publikací (shrnuté v [17][22]) zaměřených hlavně na aplikace dálkové spektroskopie v oblastech ocelářského průmyslu (pro *on-line* diagnostiku ocelí), geologie (pro meziplanetární výzkum), životního prostředí (detekce kontaminace těžkými kovy), jaderné energetiky (monitoring rizikových prostředí) a armády (detekce výbušnin).

Dosavadní vývoj a aktuální stav znalostí v oblasti dálkové spektroskopie metodou LIBS je souhrnně popsán v článcích [17][23], které byly hlavním zdrojem informací počáteční rešerše tématiky.

	GC-MS	LIBS	Raman	IMS	XRF
<i>ANALYTICKÉ VLASTNOSTI</i>					
Selektivita	○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○ ○	○ ○	○ ○ ○
Detekční limity	○ ○ ○ ○ ○	○ ○	○ ○ ○	○ ○	○ ○ ○
Absolutní analýza	○ ○ ○ ○ ○	○ ○	○ ○ ○ ○ ○	○ ○	○ ○
Cílový element	Molekuly	Atomy	Molekuly	Atomy	Molekuly
<i>OBECNÉ VLASTNOSTI</i>					
Příprava vzorků	○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○
Velikost vzorků	○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○
Rozlišení	–	○ ○ ○	○ ○ ○	–	○ ○
Hloubkové rozlišení	–	○ ○ ○ ○ ○	–	–	–
Rychlost	○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○
Jednoduchost analýzy	○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○
Schopnost analyzovat pevnou fázi	–	○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○	–	○ ○ ○ ○ ○
Vyspělost aparatury	○ ○ ○ ○	○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○
Flexibilita	○ ○	○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○
Dálková analýza	–	○ ○ ○ ○ ○	○ ○ ○ ○ ○	–	–

Tabulka 1.1: Srovnání metod používaných pro mobilní materiálovou analýzu.

Data převzata z [17].

Označení

Pro dálkovou analýzu laserem buzeného plazmatu se vcelku nejednotně používá zkratk *Remote LIBS*, *Stand-Off LIBS*, *R-LIBS*, *rLIBS*, *Open-path LIBS*, *OP LIBS*, *FO LIBS*, aj. My se přidržíme obecného názvu **rLIBS**².

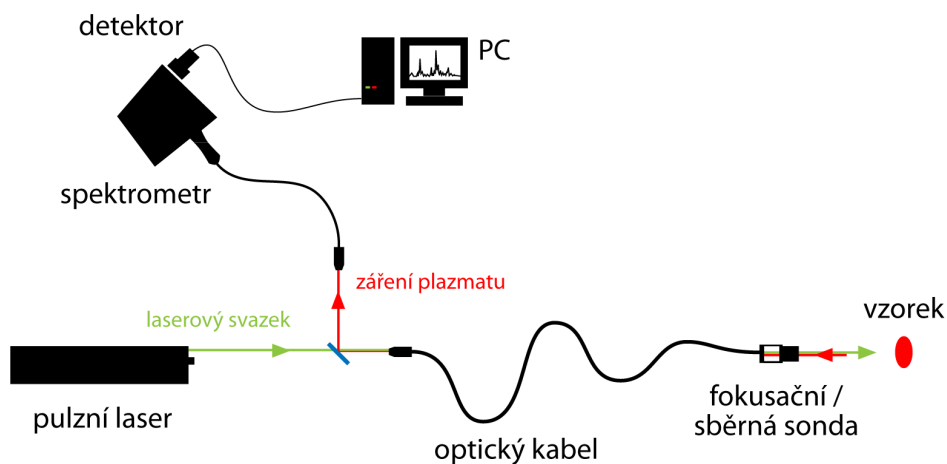
Aparatura rLIBS může být realizovaná v principu ve dvou provedeních, nazývat je budeme ve shodě s přehledovým článkem J. J. Laserny [17]:

- ▷ **Remote LIBS** pro přenos signálů optickými vlákny (je-li navíc celý systém snadno přenosný, mluvíme o **Portable LIBS**) a
- ▷ **Stand-Off LIBS** v případě přenosu signálů vzduchem (či jiným transparentním okolním prostředím) na základě přímé viditelnosti ke vzorku.

²Zkratka RLIBS s velkým „R“ je užívána pro označení jiné metody a sice *Resonance Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*.

1.3.1 Uspořádání Remote LIBS

Pokud není problém se k analyzovanému vzorku dostatečně přiblížit, je často použita metoda využívající optického vlákna pro přenos laserového pulzu a záření plazmatu (obr. 1.3.1). Laserový pulz je naveden do optického vlákna, na jehož konci je sonda s fokusační optikou. Takto může být pulz přenesen i několik desítek metrů (publikováno 75 m [24]) neprostupným prostředím a přitom fokusován až těsně před vzorkem optickou soustavou s krátkým ohniskem (v jednotkách cm) a malou hloubkou ostrosti - zůstává tak výhoda relativně malé stopy, typická spíše pro laboratorní sestavy.



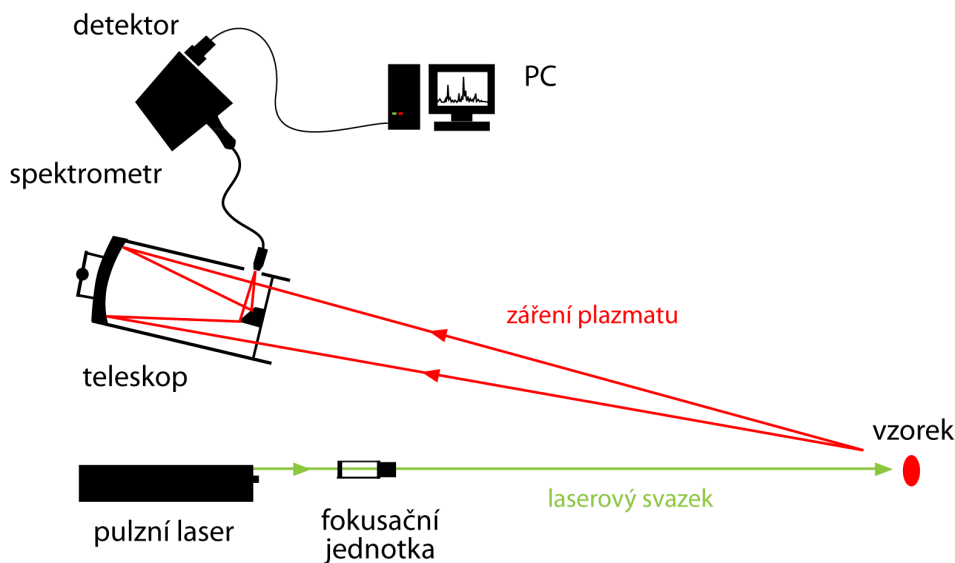
Obrázek 1.3.1: Schéma aparatury rLIBS v uspořádání s optickými kabely.

Touto konfigurací se intenzivně zabývala kromě jiných i skupina D. Cremersa z Los Alamos National Laboratories (USA). V roce 1988 vyvinuli přenosný beryliový detektor kufříkových rozměrů [25]. Další publikace na téma Remote LIBS i od jiných výzkumných skupin následovaly v 90. letech – například [24][26][27].

1.3.2 Uspořádání Stand-Off LIBS

Existují však situace, kdy není možné se ke vzorku přiblížit, nebo je potřeba použít vyšších energií pulzů, například pro zvýšení schopnosti detekce stopových prvků. V těchto případech nezbyvá, než přenášet laserový pulz i záření plazmatu na potřebnou vzdálenost okolním prostředím (vzduchem, vodou, vakuem) na základě přímé viditelnosti ke vzorku – tedy *Stand-Off*. Prvotním předpokladem je přímá viditelnost od aparatury ke vzorku. Systém nepoužívá optických vláken (obr. 1.3.2), ale je vybaven fokusační optikou pro zaostření laseru na potřebnou vzdálenost a sběrnou optikou pro sběr záření emitovaného plazmatem (detailnější popis, včetně mnoha publikovaných konfigurací, lze nalézt v přehledovém článku[23]).

Fokusační optika musí být schopna zaostřit laser do dostatečně malé stopy na danou vzdálenost, aby došlo k vybuzení plazmatu, a současně nesmí docházet k průrazu vzduchu a vzniku plazmatu před vzorkem. Obvykle je použit dalekohled Galileova typu.



Obrázek 1.3.2: Schéma aparatury rLIBS ve *Stand-Off* uspořádání.

Optickou soustavu pro sběr záření plazmatu tvoří teleskop zpravidla Newtonova typu (případně Maksutovova-Cassegrainova, Schmidtova-Cassegrainova, aj.). Množství světla plazmatu, které se ve výsledku dostane k analýze, je úměrné velikosti primárního zrcadla teleskopu. S ohledem na mobilitu systému se volí průměry maximálně v rozsahu 25–40 cm.

Aplikace rLIBS v této konfiguraci (s pracovním názvem *TELELIBS*) byly popsány v četných publikacích [23][28][29] skupiny pod vedením J. J. Laserny z University of Málaga (Španělsko). Maximální úspěšně testovaná vzdálenost s nanosekundovým laserem byla 120 m.

Skupina kolem A. W. Mizioleka v Army Research Laboratories (USA) aparaturu *Stand-Off* LIBS využívá pro dálkovou detekci výbušnin [30][31][32]. Přístroj pro ně vyvinula anglická firma Applied Photonics³ pod vedením Andrew Whitehouse, specializující se na vývoj a komerční prodej LIBS a rLIBS aparatur.

R. Wiens a D. Cremers z Los Alamos National Laboratories (USA) vyvíjeli spolu s dalšími institucemi rLIBS modul pro aplikaci ve vesmírném výzkumu - jako součást sondy *Curiosity*, letící na Mars v rámci mise *Mars Science Laboratory* (MSL) [33][34][35].

³Další informace na webových stránkách: <http://www.appliedphotonics.co.uk>.

Vývoj aparatury rLIBS

Cílem disertační práce je vývoj mobilního zařízení pro dálkovou laserovou spektroskopii rLIBS v tzv. *Stand-Off* uspořádání – tj. využitím přímé viditelnosti pro přenos laserového pulzu ke vzorku a pro přenos světla emitovaného plazmatem zpět k analýze.

Požadavky na aparaturu byly zpočátku vývoje definovány v následujícím znění:

- ▷ optimalizovaný pro analýzu na vzdálenost 6 m.
- ▷ analyzační jednotka (tubus teleskopu s laserovou hlavicí) natáčecí ve dvou osách motorizovanými posuvy,
- ▷ pohodlná a rychlá justace optických prvků
- ▷ pohodlné cílení paprsku na vzorek zaměřovací optikou,
- ▷ vlastní nezávislé napájení,
- ▷ jednotný ovládací software,
- ▷ možnost demontáže pro přepravu v úložném prostoru automobilu typu MPV.

Laboratoř laserové spektroskopie na ÚFI poskytuje dostatečné zázemí pro vývoj, neboť je vybavena veškerou potřebnou aparaturou pro realizaci jak základní metody LIBS, tak odvozené varianty LIBS+LIFS, *Liquid LIBS* a dvoupulzní *Double-Pulsed LIBS*.

2.1 FOKUSACE LASEROVÉHO SVAZKU

Pro úspěšnou realizaci LIBS analýzy je v první řadě nezbytné docílit vybuzení dostatečně intenzivního plazmatu na povrchu zkoumaného vzorku. Oproti laboratorním stolním sestavám vyvstává u dálkové analýzy problém fokusace laserového svazku na zvolenou vzdálenost.

Cílová vzdálenost byla pro konstrukci aparatury rLIBS zvolena jako 6 m z důvodů specializace na analýzu relativně blízkých objektů. Testovací měření pak probíhalo na vzdálenost 6,2 m, což je maximálně dosažitelný rozměr v podmínkách laboratoře laserové spektroskopie na ÚFI.

Požadavky

Z hlediska návrhu jsou na fokusační optiku dálkové sestavy kladeny vyšší nároky než je tomu u sestav stolních a nelze již vystačit s jedinou spojnou čočkou či dubletem.

Požadavky pro návrh fokusační optické soustavy byly stanoveny v následujícím znění:

1. Minimalizovat velikost stopy laserového svazku na vzorku. Tím je zaručena za daných okolností maximální možná intenzita laserového záření v místě dopadu. Čím větší je intenzita, tím větší je šance dosáhnout prahové hodnoty (charakteristické pro materiál vzorku) potřebné pro vybuzení plazmatu.
2. Mít možnost přestřovat svazek – tj. variabilní ohnisková vzdálenost.
3. Minimalizovat hloubku ostrosti, aby nedocházelo k průrazu a ke vzniku plazmatu ve vzduchu před vzorkem.
4. Respektovat ekonomické limity a dostupnost vybraných prvků na trhu.

Velikost stopy laseru je v zásadě ovlivněna aberacemi použitých optických prvků, jejichž dopad je přímo závislý na charakteru použitého záření. Vzhledem k použití monochromatického záření, majícího rotační symetrii vzhledem k optické ose, je potřeba se zaměřit především na korekci sférické [37] a difrakční vady na obecném případě částečně cloněných gaussovských svazků [38][39].

Pro aplikaci v dálkové laserové spektroskopii je klíčovou hodnotou intenzita laseru I_0 na ose. Ta určuje, zda bude překonána jistá prahová hodnota pro vznik plazmatu a nakolik intenzivní plazma bude. Množství celkové přenesené energie je dalším důležitým faktorem a teprve potom následuje snaha minimalizovat velikost ablačního kráteru. S těmito požadavky se jako nejoptimálnější jeví zvolit clonový poměr poblíž hodnoty $T = 1$ [40] – tj. průměr svazku přibližně odpovídající průměru apertury.

Návrh fokusační jednotky

Souhrnné informace, týkající se projektování optických soustav a zařízení, lze nalézt v příslušné literatuře [37, 41].

Pro návrh fokusační jednotky je předně nezbytné vycházet z parametrů laserového svazku. Použit byl pevnolátkový pulzní Nd:YAG laser Solar LQ-916, provozovaný s integrovaným generátorem druhé harmonické frekvence a tedy s vlnovou délkou 532 nm. Okem viditelný laserový svazek je obzvláště při pokusech s fokusací na dálku v mnoha ohledech praktičtější než neviditelná, základní vlnová délka 1064 nm. Laserový pulz je po sepnutí Q-spínače vyzářen za 9 ns s energií až 170 mJ.

Komerčně dostupné fokusační jednotky, ve formě expandérů s variabilním ohniskem, nevyhovují zadaným požadavkům (zejména v oblasti velikosti vstupní apertury a hodnoty zvětšení svazku), proto byla zvolena cesta vlastního návrhu.

Zmíněné požadavky a znalosti výpočtu sférické a difrakční vady sloužily jako základ pro počítačový návrh fokusační jednotky. Sérií iteračních kroků v programu *Code-V*¹ bylo dosaže-

¹Code-V a WinLens3D jsou počítačové programy, určené na návrh a optimalizaci optických systémů.

no uspokojivého výsledku s konfigurací ve formě Galileova teleskopu (v kombinaci jedné plan-konkávní a dvou shodných plan-konvexních čoček) s proměnnou celkovou ohniskovou vzdáleností. Dle simulací se podařilo sférickou vadu výrazně potlačit (na hodnotu průměru stopy $d_s = 0,12$ mm) a hlavním faktorem limitujícím velikost stopy se tak stala difrakční vada. Trasováním gaussovského svazku s ohledem na difrakční vadu byla zjištěna šířka waistu o hodnotě $d_f = 0,99$ mm.

Na základě návrhu byly čočky zakoupeny ve standardním materiálu N-BK7 s antireflexní dielektrickou vrstvou pro vlnovou délku 532 nm. Fokuser byl sestaven z komponent modulárního klecového systému firmy Thorlabs. Po sestavení byly provedeny první testy fokusace na cílovou vzdálenost 6,2 m. Velikost ablačního kráteru měla u použitého vzorku hliníku cca 1 mm v průměru, což lze za daných okolností považovat za velmi dobrý výsledek.

2.2 SBĚR ZÁŘENÍ PLAZMATU

Druhým zásadním problémem, po úspěšném zaostření laseru, je sběr záření emitovaného plazmatem. Sběrem se rozumí navedení světla do spektrometru, což je nejčastěji realizováno prostřednictvím optického vlákna. Na vstupu vlákna bývá pro větší světelný zisk umístěn kolimátor. U stolních sestav toto nemusí být pravidlem, mnohdy lze dostatek světla pro analýzu získat i pouhým namířením konce vlákna směrem na plazma.

V případě dálkové spektroskopie je však situace jiná. Pokles intenzity světla se čtvercem vzdálenosti² je zde nezanedbatelný. Pro představu, množství světla, které lze získat kolimátorem ve vzdálenosti 6,2 m, tvoří pouze 0,06 % z množství světla získaného stejným kolimátorem ve vzdálenosti obvyklé pro laboratorní sestavy, tj. 15 cm. Je tedy zřejmé, že kvalita a typ sběrné optiky zde hraje velmi důležitou roli.

Snaha získat k analýze maximální množství světla tak nevyhnutelně vede k použití některého druhu z reflexních teleskopů (Gregoryho, Cassegrainův, Newtonův, Hershellův, apod).

Do spektrální charakteristiky analyzovaného záření se „otisknou“ optické vlastnosti – tj. propustnosti a odrazivosti všech komponent sběrné soustavy. Na to je potřeba brát zřetel během vyhodnocování naměřených dat. V případě dálkové spektroskopie je optimalizace přenosu světla obzvláště důležitá. Hodnota výsledného světelného zisku může znamenat rozdíl mezi úspěšným a neúspěšným měřením.

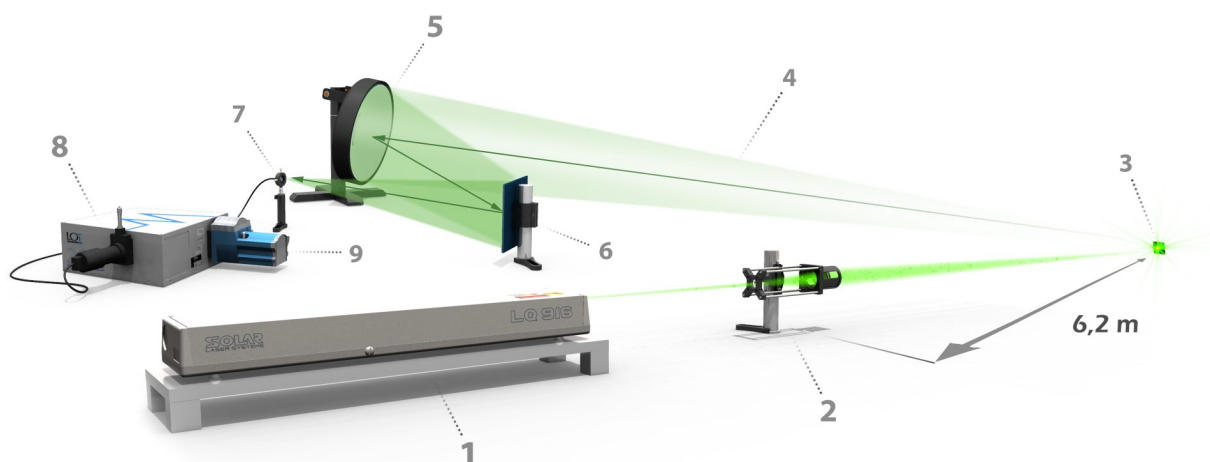
2.3 POČÁTEČNÍ FÁZE VÝVOJE A TESTOVÁNÍ

V prvních fázích projektu byla sběrná optika realizována teleskopem v Herschelově konfiguraci. Výhoda spočívá v maximálním světelném zisku v poměru k apertuře, neboť dopadajícím paprskům nestíní sekundární zrcátko.

Za tímto účelem bylo zapůjčeno ze spolupracujícího pracoviště Ústavu chemie (Masarykovy univerzity) sférické zrcadlo o průměru 38,5 cm s ohniskovou vzdáleností $f = 3$ m. Pro zavěšení zrcadla, pevně zapuštěného v litinové vaně, byl zkonstruován stojan s natáčením a elevací s jednoduchou fixací. Sběrná soustava byla doplněna navíc o rovinné sekundární zrcadlo pro

²V angličtině *Inverse square law*.

zalomení optické osy. Vznikla tak první experimentální sestava pro dálkovou analýzu LIBS, jež je vyobrazena na obr. 2.3.1.



Obrázek 2.3.1: Model první laboratorní rLIBS sestavy. 1) Laser Solar LQ-916, 2) fokusační optika; 3) vzorek ve vzdálenosti 6,2 m; 4)–7) Optická soustava pro sběr záření plazmatu; 8) spektrometr Lot Oriel 260i; 9) ICCD detektor Andor iStar 734.

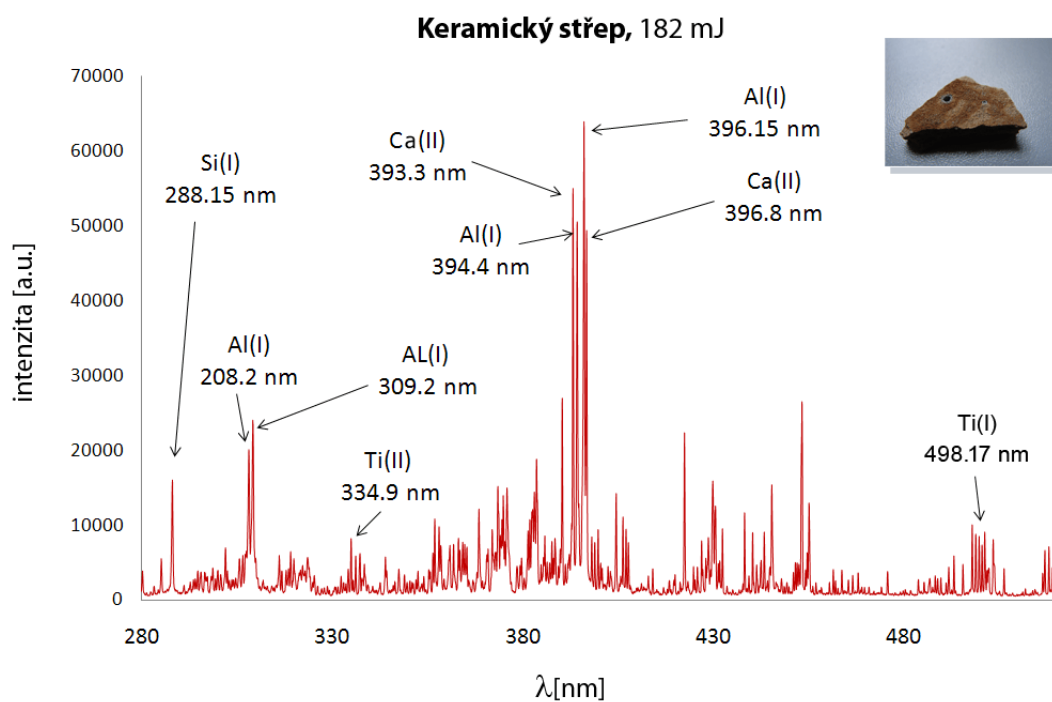
Světlo bylo primárním zrcadlem fokusováno na vstup optického kabelu o průměru jádra 2 mm. Detekční soustavu tvořil spektrometr Lot Oriel 260i typu Czerného-Turnera spolu s detektorem Andor iStar 734 typu ICCD.

Testovací měření

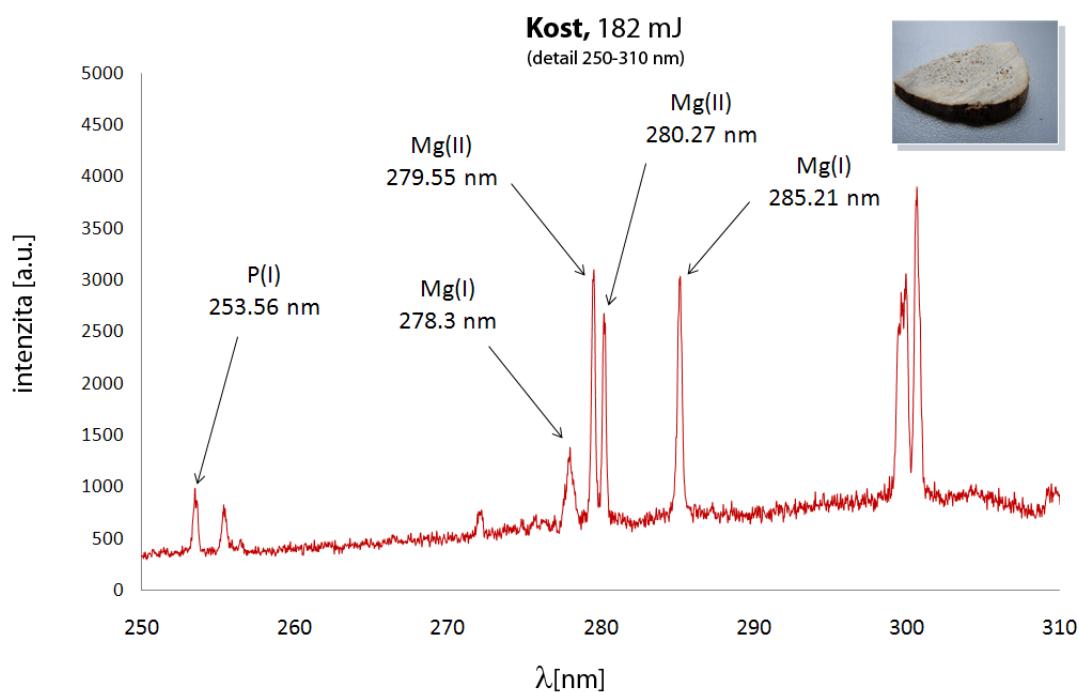
V rámci testování sestavy byla provedena série měření na vzorcích rozdílných materiálů a struktur. Cílem bylo otestovat schopnost fokusační soustavy vytvořit na vzorku dostatečně intenzivní plazma a současně schopnost sběrné soustavy přenést k analýze dostatečné množství světla pro realizaci spektrochemické analýzy. Vybrány byly mimo jiné vzorky hliníku, skla, keramiky, glazury a z organických materiálů vzorek kosti.

Fokusační optika prokázala schopnosti definované v požadavcích pro návrh a deklarované počítačovou simulací. Průměr stopy svazku a současně velikost kráterů se pohybovala v rozsahu 1–1,5 mm v závislosti na struktuře materiálu. Dle očekávání se materiály značně lišily prahovou hodnotou intenzity nutnou pro vybuzení plazmatu. Zatímco skleněnému střeptu a vodivým vzorkům, jako byl hliníkový plech, dostačovala energie pulzu poblíž hodnoty 52 mJ, tak pro kost, keramiku a glazuru byla použita energie 182 mJ, což znamená intenzitu v řádech $\text{GW}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Výsledná spektra, z nichž některá jsou na obr. 2.3.2 a 2.3.3, jednoznačně prokázala potenciál dálkové spektroskopie LIBS. Přestože testy probíhaly na sestavě relativně nízkého stupně vývoje, odstup signálu atomových čar od šumu byl více než uspokojivý. Jak je ze spekter patrné, kromě řady matričních prvků, jako jsou Al, Ca, Mg bylo možné detekovat i některé stopové prvky – Ti, Na, Sr, P, Si.

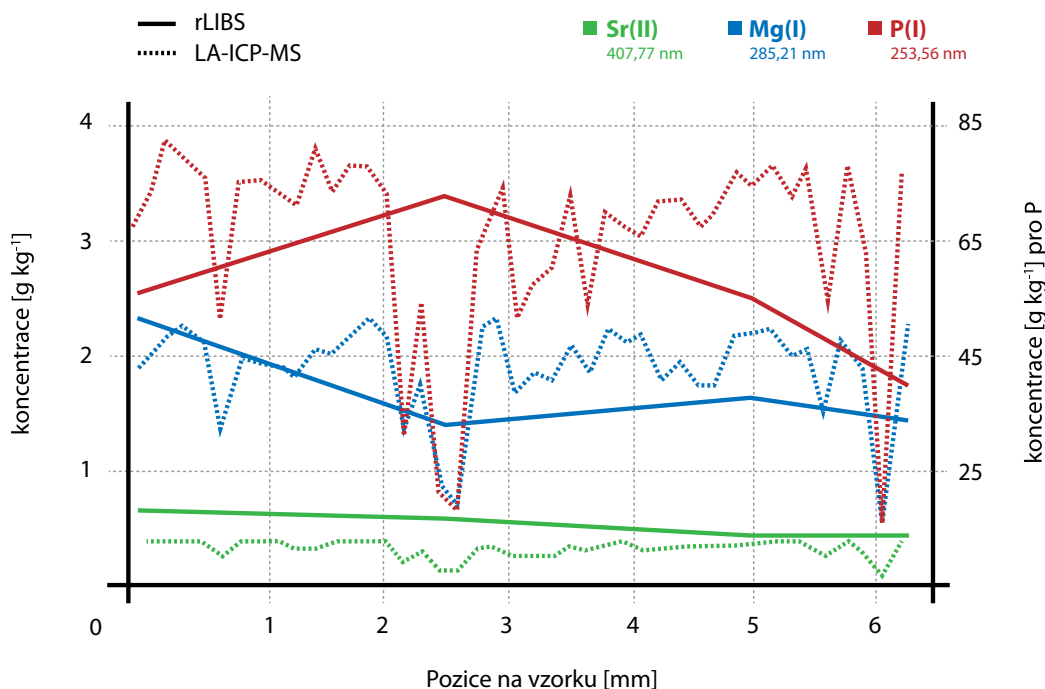


Obrázek 2.3.2: Spektrum střepu keramické vazy. Převzato z [42].



Obrázek 2.3.3: Detail spektra kosti s vyznačenými píky Mg a P. Převzato z [42].

Ve spolupráci s Masarykovou univerzitou, konkrétně s Mgr. Alešem Hrdličkou, Ph.D., byla provedena a publikována [43] také kvantitativní analýza – tj. zjištění koncentrace vybraných prvků. Výsledky měření metodou LA-ICP-MS na identických vzorcích byly (vzhledem ke schopnostem metody založené na atomové hmotnostní spektroskopii) podkládány za referenční.



Obrázek 2.3.4: Srovnání měření koncentrace prvků Sr, Mg a P metodami rLIBS a LA-ICP-MS. Data převzata z [43].

Srovnávací spektra na obr. 2.3.4 obsahují výsledky obou metod pro 5 různých pozic na vzorku kosti. Vypočítané koncentrace prvků jsou pro obě metody v dobré vzájemné shodě. Příčin zaznamenaných odlišností může být několik – nelinearita kalibračních křivek analyzovaných prvků (užita pouze jednobodová kalibrace), odlišná charakteristika plazmatu pro standard a reálný vzorek, případně jiné matriční jevy. Sestava rLIBS měla také zhruba 7x nižší prostorové rozlišení, dané velikostí kráteru, který je v případě LA-ICP-MS pod 180 μm . Limity detekce rLIBS aparatury lze pro zkoumané prvky odhadnout v řádech desítek až stovek ppm.

Průběžné výsledky vývoje a testování byly prezentovány na konferenci *5th International Conference on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy* [42] a publikovány v časopise *Jemná mechanika a optika* [44].

Konfigurace se však vyznačovala mnohými nedostatky. Výkonové rezervy byly zejména na straně sběrné optiky, kde docházelo vlivem astigmatismu primárního zrcadla k výrazným signálovým ztrátám. Uspořádání s nezávislou montáží primárního a sekundárního zrcadla, spolu s napojením na optické vlákno (viz. obr. 2.3.1), činilo justaci obtížnou a časově náročnou.

To vše bylo neslučitelné s dlouhodobým záměrem vývoje, kterým je plně mobilní aparatura. Proto bylo v další fázi přikročeno k přepracování celé sběrné optické soustavy.

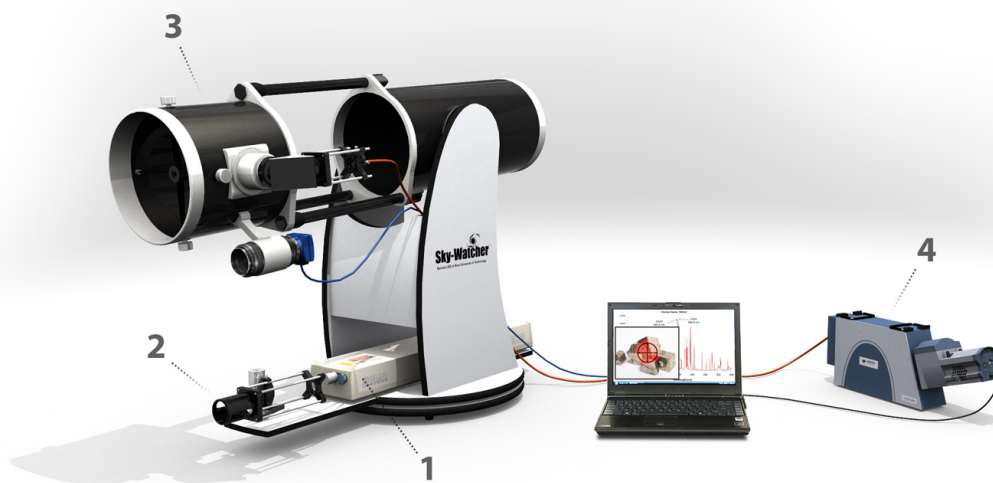
Úprava sběrné optiky

Herschelovo uspořádání bylo nahrazeno obvyklejší Newtonovou konfigurací s parabolickým primárním zrcadlem a rovinným sekundárním zrcadlem na optické ose tubusu. Na základě požadovaných parametrů byl zvolen model firmy SkyWatcher ve variantě s primárním zrcadlem o poloměru 252 mm (pro dostatečný světelný zisk při zachování relativně dobré mobility).

Dodatečně byla vytvořena konstrukce pro stavitelné napojení optického vlákna. Ukotvena je na místě původního okuláru. Objímka s optickým vláknem je stavitelná v rozsahu 1,5 mm ve směrech kolmých na optickou osu (pro seřízení teleskopu vůči stopě laseru) a díky modulárnímu klecovému systému je posuvná podél optické osy pro přeastřování teleskopu na různé vzdálenosti.

Seřízení teleskopu vůči stopě laseru probíhalo za použití pomocného laserového svazku, vedeného teleskopem opačným směrem, než během měření míří záření plazmatu. Pro zjednodušení tohoto procesu byl systém vybaven zaměřovacím zoom objektivem s CCD kamerou. Pomocí přiblíženého obrazu cíle na PC bylo pak možné jednodušeji sjednotit stopy obou laserů a tím docílit přesného seřízení aparatury. Pro rozklad světla byl nově použit spektrometr Andor Mechelle 5000 (příslušející jinak stolní aparatuře LIBS). Přibyla tak možnost změřit spektrum v rozsahu 200–950 nm jediným výstřelem.

Výsledná podoba aparatury, vyobrazená na obr. 2.3.5, byla prezentována například na konferenci *X. Workshop of Physical Chemists and Electrochemists* [45] a konferenci *Pacificchem* [46].



Obrázek 2.3.5: Model rLIBS aparatury s upravenou sběrnou optickou soustavou. 1) laser Solar LQ-916, 2) fokusační optika, 3) sběrná optika v podobě teleskopu Sky-Watcher, 4) spektrometr Andor Mechelle 5000 osazený detektorem Andor iStar 734.

Sestava byla také využita při řadě projektů, realizovaných ve spolupráci s pracovištěm analytické chemie na Masarykově univerzitě (zejména s Mgr. Karlem Novotným, Ph.D., Mgr. Michaelou Galiovou, Ph.D., Mgr. Gabrielou Vítkovou, Mgr. Alešem Hrdličkou, Ph.D., a dalšími). Prezentovány byly možnosti *in-situ*³ klasifikace biominerálů (18 vzorků kostí, ulit, zkamenělin, keramiky,...) pomocí počítačových metod umělých neuronových sítí (*Artificial Neural Networks*, ANN)⁴ [47] použitím aparatury dálkové laserové spektroskopie. Stejná aparatura byla testována také na cihlách za účelem dálkové identifikace stavu jednotlivých částí historických budov [48]. Výsledky takovéto analýzy by byly pro restaurátory zdrojem užitečných dat. Klasifikace dokázala rozlišit cihly v dobrém stavu od cihel, vyžadujících opravu či výměnu.

Definice požadavků na mobilní sestavu

Pohybová nezávislost laserové a sběrné cesty však stále komplikovala změnu polohy analyzované oblasti a řešení v praxi spočívalo v pohybu samotného vzorku. Další fáze vývoje tak měla vyřešit primárně tento nedostatek. Cíl však byl vyšší – získat již mobilní testovací prototyp.

Požadavky na přestavbu byly formulovány v následujících bodech:

- ▷ **Sjednocení optické osy teleskopu a laseru** zavěšením laserové hlavičky spolu s fokusační jednotkou pod tubus teleskopu. Laserový svazek bude zpod tubusu vyveden do jeho optické osy soustavou dielektrických zrcátek. Bez této úpravy není možné zaměřovat na různé části vzorku bez zdlouhavého seřizování.
- ▷ **Přestavba stojanu teleskopu.** Stojan ponese tubus spolu s laserovou hlavicí, dohromady tvořící tzv. *detekční jednotku* a bude osazen dvojicí elektromotorů otáčejícími s jednotkou kolem vodorovné osy – *elevace* a kolem svislé osy – *rotace*. Pro snadnější přepravu bude stojan do jisté míry snadno demontovatelný.
- ▷ **Konstrukce vozíku**, který by při co nejmenších rozměrech pojal veškeré důležité prvky aparatury. Předpokládá se využití robustních koleček s pneumatikami pro snazší prostupnost běžným terénem.

2.4 KONSTRUKCE MOBILNÍHO PROTOTYPU

Rekonstrukce aparatury v rozsahu daném předcházejícími body však nebyla triviální záležitostí. Počáteční série návrhů a i samotná konstrukce byla z těchto důvodů řešena ve spolupráci s Ústavem konstruování na Fakultě strojního inženýrství VUT v Brně. Do projektu byli zapojeni, a tedy svůj podstatný díl zásluhy na výsledné podobě aparatury nesou studenti 5. ročníku navazujícího magisterského studijního programu *strojní inženýrství*:

- ▷ Bc. Michal Brada, Bc. Petr Fišer a Bc. Marek Kuruc.

³*In-situ* – latinský výraz, který v překladu znamená „na místě“. V tomto kontextu se využívá pro vyjádření analýzy na místě výskytu vzorku, tj. mimo laboratoř.

⁴ANN je matematický model, inspirovaný funkcí sítí skutečných – organických neuronů. Princip funkce je postavený na komunikaci vzájemně propojených jednotek – neuronů. Systém je podobně jako jeho biologická předloha adaptabilní a mění svou strukturu (tj. učí se) v závislosti na vstupních a výstupních parametrech a podmínkách. Tento nelineární statistický model je v moderní vědě používán zpravidla pro nalezení komplexních vazeb mezi vstupními a výstupními parametry.

Finální část stavby mobilního prototypu rLIBS aparatury si ve výsledku vyžádala téměř 12 měsíců z časového harmonogramu. Během této doby se střídaly nejprve fáze modelování, počítačových simulací, následně výběr konstrukčního materiálu a komponent, komunikace s externími dodavateli a nakonec řešení praktických problémů při montáži a sestavování dílčích částí.

Průběžný výsledek práce týmu je vyobrazen přesným počítačovým modelem na obr. 2.4.1 (platný k datu 1. 3. 2012). Následuje popis jednotlivých částí aparatury s odkazy na legendu obrázku.

2.4.1 Vozík

Vozík je nosnou konstrukcí celého zařízení. Musí být dostatečně tuhý, aby zvládl plánované zatížení o hodnotě 160 kg (včetně bezpečnostní rezervy), s dostatkem prostoru pro všechny nezbytné komponenty (spektrometr, ICCD kamera, konvertor napětí, PC, apod.). Velikost je definována zejména rozměry zdroje laseru.

Jako konstrukční materiál byly zvoleny z větší části čtvercové jekly 40 mm × 40 mm o tloušťce 3 mm (výztuže a menší prvky jsou z tenčích profilů) ze slitiny hliníku AW 6060, vynikajících dobrou obrobitelností a svařitelností. Pro tuhost a nízkou váhu bylo upřednostněno svaření konstrukce před sešroubováním. Pohyb je umožněn čtyřmi natáčecími kolečky o průměru 125 mm z měkké gumy a s kuličkovými ložisky, z nichž jeden pár je vybaven brzdou.

Spodní část vozíku je osazena křížem se čtveřicí zasunovacích ukotvovacích patek. Na místě měření je možné patky vysunout, jejich vyšroubováním celé zařízení vyzvednout a přenést tak váhu z koleček na patky. Ukotvení a stabilizace jsou nezbytnými předpoklady dálkové analýzy v mimolaboratorních podmínkách.

2.4.2 Detekční jednotka

Detekční jednotka se skládá z fokusační a sběrné optiky, jež byly diskutovány dříve. Zásadní změna nastala úspěšným sjednocením optické osy teleskopu s trajektorií laserového pulzu. Pouze takováto konfigurace zaručí stálé cílení obou systémů na shodný bod během rotace či elevace. Bylo zvažováno několik variant realizace:

1. Laserová hlavice je zavěšená pod tubusem teleskopu a během rotace a elevace s ním tvoří jednotný celek.
2. Laserová hlavice je statická, umístěná ve vozíku, a laserový pulz je přenesen do osy teleskopu soustavou zrcátek (eventuálně kinetickým ramenem) či optickým dutým vlnovodem.

Zatímco pro budoucí vývoj je plánováno řešení vycházející z druhé (případně třetí) varianty, pro prvotní sestavení aparatury byla z mnoha praktických důvodů upřednostněna varianta číslo 1. Detekční jednotku tedy tvoří nosník, na jehož spodní části je přišroubována plošina s laserem a horní část je prostřednictvím čepů osazena teleskopem, který je pro potřeby přepravy snadno demontovatelný uvolněním aretačních madel (na obr. 2.4.1 červeně). Samotný tubus teleskopu spolu s ramenem pro navázání světla do optického vlákna zůstal od poslední fáze prakticky nezměněn.

Hlavice laseru je součástí detekční jednotky, a tak rotuje spolu s teleskopem. Stavitelné nožky se zajišťovacími šrouby (v příčných drážkách) umožňují natáčení a posun laserové hlavice.

Na plošinu navazuje v přední části rameno fokusační optiky, snadno demontovatelné uvolněním aretačních madel (na obr. 2.4.1 červeně). Obsahuje kromě samotného fokuseru také první zrcátko periskopu (druhé je pak v ose teleskopu), který slouží pro sjednocení optických os fokusační a sběrné soustavy.

Precizní sjednocení je zde naprosto klíčové, z tohoto důvodu jsou všechny prvky laserové i sběrné cesty stavitelné v dostatečném rozsahu.

2.4.3 Stojan detekční jednotky

Stojan detekční jednotky – svařenec hliníkových profilů ve tvaru písmene „U“, byl navržen s požadavkem rotace a elevace v rozsahu $\pm 45^\circ$ kolem vertikální osy a -15° až $+30^\circ$ kolem horizontální osy. Povrchové mapování objektů vzdálených 6,2 m s rozlišením alespoň 5 mm vytváří požadavek na minimální úhlový krok o hodnotě $6''$.

Původní pohonné jednotky teleskopu Skywatcher nebyly dostatečně dimenzované ani pro původní montáž, natož pak pro novou konstrukci, a proto musely být bezpodmínečně vyměněny. Při celkovém momentu setrvačnosti⁵ $I_e = 4,3 \text{ kg} \cdot \text{m}^2$ pro elevaci a $I_r = 4,85 \text{ kg} \cdot \text{m}^2$ pro rotaci to klade na motorické parametry soustavy (motor + převodovka) nemalé nároky. Důvodem je zejména provozní vůle běžně dostupných převodovek, která bývá minimálně o řád vyšší než požadovaný krok $6''$. Z důvodů kompaktnosti, potřeby přesného pozicování a zejména ceny byly v této fázi vývoje upřednostněny krokové motory před AC/DC servomotory.

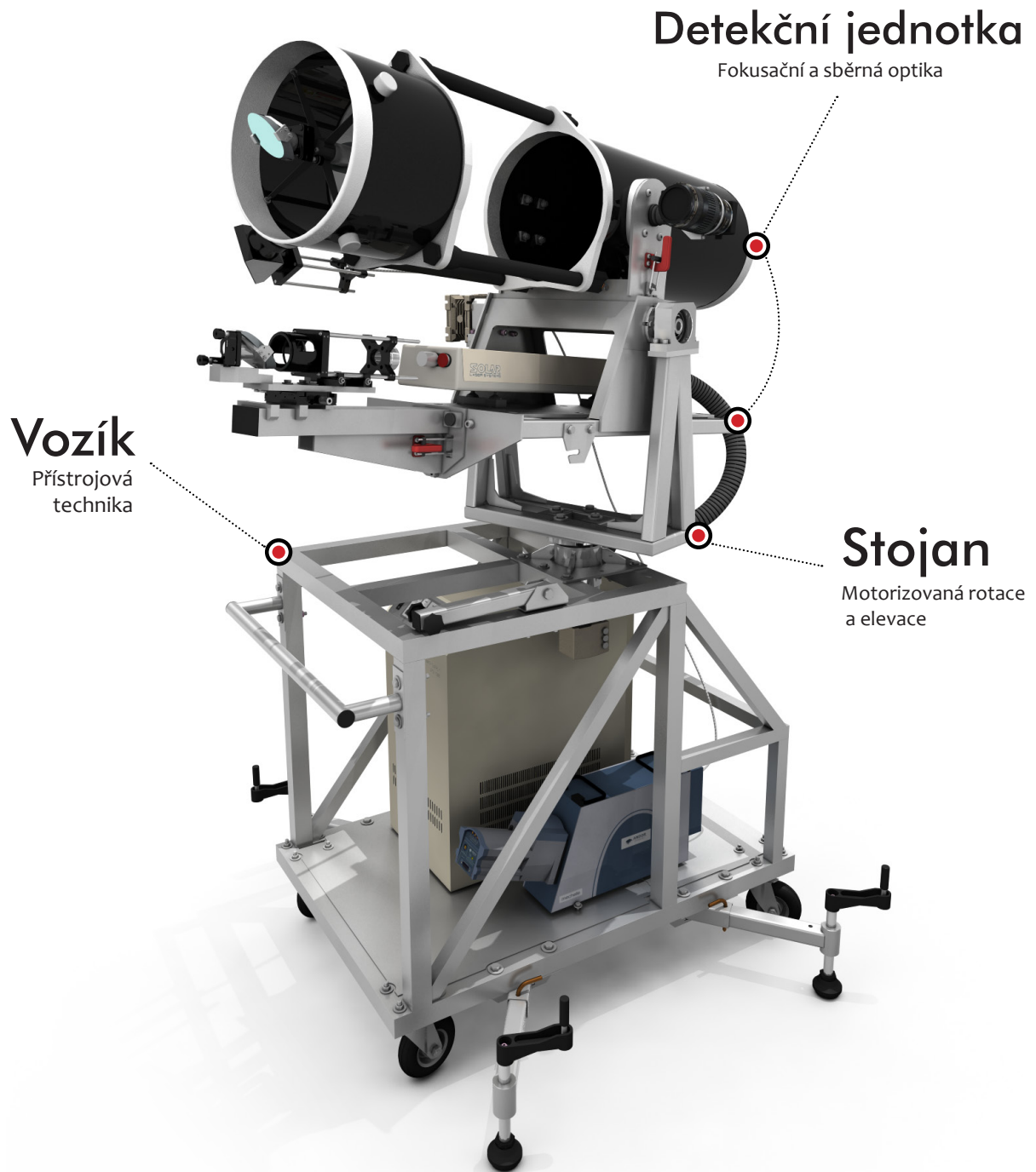
Na základě výpočtů potřebných parametrů motoru byly vybrány dva shodné kompaktní pohony s 3-fázovým krokovým motorem a se zabudovanou digitální řídicí jednotkou motory řady *ILS* firmy Berger Lahr Positec.

Za účelem minimalizovat vůli pod úroveň požadovaného kroku rotace byla pro rotaci vybrána harmonická přírubová převodovka (vůle v převodu $5''$). Pro elevaci byla zvolena klasická šneková převodovka, s motorem je spojena přes pružnou spojku. Relativně vysoká vůle v ozubení převodů vyřešena konstantním převážením jednotky na jednu stranu.

⁵Momenty setrvačnosti byly vypočítány na základě počítačového modelu detekční jednotky v programu *Autodesk Inventor*.

rLIBS

Stand-Off aparatura / v1.5



Obrázek 2.4.1: Aktuální verze aparatury pro dálkovou laserovou spektroskopii rLIBS v upořádání *Stand-Off LIBS*. Laboratoř laserové spektroskopie na ÚFI, FSI, VUT v Brně.

2.5 TESTOVÁNÍ PROTOTYPU

První laboratorní testy prototypu rLIBS byly cíleny na prověření tuhosti v případě pojezdu celé aparatury a pro případy rotace a elevace detekční jednotky. Současně s tím měla být odzkoušena reálná schopnost pohonných jednotek dosáhnout požadovaného úhlového rozlišení. Výsledky lze hodnotit pozitivně. Dostatečně dimenzovaná konstrukce vozíku i stojanu detekční jednotky prokázala vynikající stabilitu jak během pojezdu, tak během rotačních pohybů, simulujících měření s vysunutými ukotvovacími patkami.

Pohony

Rotační pohyb vykazuje díky harmonické převodovce prakticky nepozorovatelnou vůli a motor je schopen s detekční jednotkou bez problému rotovat v řádech jednotek úhlových vteřin. U elevace je však situace horší.

Motor se šnekovou převodovkou není schopen vyvinout dostatečný silový moment, který by byl schopen uvést jednotku do pohybu z jakékoli polohy. Klopný moment detekční jednotky, který je zároveň použit na vymezení vůle, je vyšší hodnoty než bylo předpokládáno a zvolená výkonová rezerva pohonné soustavy je nedostatečná. Moment byl přeměřen a situace bude vyřešena vyšším převodovým poměrem šnekové převodovky (1:80 namísto původních 1:30).

Elevační pohyb se navíc vždy po zastavení projeví výrazným záklitem detekční jednotky, následovaným tlumenými kmity. Relaxační doba se pohybuje v řádech jednotek sekund, což je nepřijatelné pro automatizované 2D mapování povrchu. Aby byla dodržena pravidelná síť bodů, muselo by se mezi jednotlivými vertikálními kroky počkat až dojde k utlumení kmitů, což by neúměrně protahovalo celkový čas měření.

Kmitání je dáno souhrou několika faktorů – omezenou tuhost konstrukce, pružnost spojky a zejména enormně vysokou hodnotu vůle v ozubení šnekové převodovky, jež se blíží 5°. Nová převodovka bude mít vůli řádově menší.

Optika

Ztotožnění cílových bodů sběrné a fokusační optiky proběhlo bez problémů. Dostatek seřizovacích členů umožňuje nastavit nejprve zrcadla teleskopu a teprve následně optickou cestu laseru.

První pokusy o analýzu testovacích vzorků poukázaly na dvě aktuálně největší slabiny aparatury. Obě spadají do sběrné části a jejich důsledkem je relativně nízká hodnota signálu detekovaného ICCD detektorem.

- ▷ **Nepřesné navázání optického vlákna** na vstupní štěrbinu echelle spektrometru o rozměrech $50 \times 50 \mu\text{m}$. V plánu je návrh napojovacího členu s optikou, která by výstup z vlákna zobrazila do co nejmenšího bodu ve středu vstupní štěrbinu spektrometru.
- ▷ **Snížený světelný zisk teleskopu Skywatcher**. Teleskop byl primárně určen pro pozorování vesmírných objektů, tj. objektů v nekonečnu, a tomu také odpovídá geometrické uspořádání – ve smyslu kombinace ohniskové vzdálenosti a velikostí a vzájemných vzdáleností obou zrcadel. Pro vzdálenost objektu 6,2m má dle výpočtů světelný zisk pouze asi 28%. Nejjednodušší modifikace, spočívající ve výměně sekundárního zrcadla za větší

(eliptické s délkou vedlejší poloosy 43 mm oproti původním 25 mm), zvýší světelný zisk na přijatelných 82 %.

Odstranění obou nedostatků je pro realizaci mimolaboratorního měření klíčovým předpokladem, a je proto předmětem nejbližších fází vývoje.

Závěr

Hlavní cíl disertační práce, kterým byla stavba mobilní aparatury pro dálkovou materiálovou analýzu metodou rLIBS, byl úspěšně splněn. Výsledkem je provozuschopný prototyp (obr. 2.4.1), umístěný v laboratoři laserové spektroskopie na ÚFI (FSI VUT v Brně), který je nadále předmětem vývoje. Od nasazení v mimolaboratorních podmínkách jej aktuálně fakticky dělí pouze dobudování napájecích obvodů a komunikačního softwaru. Po odstranění nalezených nedostatků, zmíněných na konci části 2.5, může naplno začít testování prototypu na projektech ve spolupráci s Ústavem chemie Přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity. Zpočátku půjde zejména o vzorky z oblasti archeologie a biologie.

Další kroky harmonogramu, jenž byl utvářen a modifikován v průběhu vývoje, již spadají do sekce úprav s cílem zvýšit potenciál aparatury rLIBS, jakožto kompaktní jednotky pro flexibilní materiálovou analýzu. V dlouhodobém časovém horizontu jsou mimo jiné naplánovány tyto úpravy:

- ▷ návrh vlastního teleskopu, vycházejícího z Cassegrainova typu, s důrazem na spektrální charakteristiku odrazivosti zrcadel a světelný zisk geometrického uspořádání,
- ▷ přechod na A/C servomotory,
- ▷ výměna laseru za kompaktnější typ,
- ▷ využití dvoupulzní techniky,
- ▷ zmenšení celkových rozměrů aparatury,
- ▷ přemístění hlavičky laseru do prostoru vozíku, paprsek bude vytažen kinetickým ramenem či vlnovodem,
- ▷ doplnění aparatury o vláknový *Remote LIBS* modul,
- ▷ přepracování *Stand-Off* detekční jednotky do podoby modulu. Vozík by pak bylo možno dle potřeby osadit buď tímto modulem nebo modulem *Remote LIBS* v závislosti na konkrétní aplikaci.

V České republice doposud není pracoviště, které by tento systém vlastnilo či vyvíjelo. Aparatura pro spektroskopii rLIBS v *Stand-Off* uspořádání je tak v naší zemi unikátní.

Literatura

- [1] A. W. Miziolek, V. Palleschi a I. Schechter, eds. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): fundamentals and applications*. Cambridge (UK) : Cambridge University Press, 2006.
- [2] Jagdish P. Singh a Surya N. Thakur, eds. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. Oxford (UK) : Elsevier B.V., 2007.
- [3] J. Debras-Gue´don a N. Liodec. De l’usage du faisceau d’un amplificateur a ondes lumineuses par e´mission induite de rayonnement (laser a´ rubis), comme source e´nerge´tique pour l’excitation des spectres d’e´mission des e´le´ments. *C.R. Acad. Sci.*, 257, s. 3336–3339, 1963.
- [4] L. J. Radziemski a T. R. Loree. Laser-induced breakdown spectroscopy: Time-resolved spectrochemical applications. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 1, s. 281–293, 1981. ISSN 0272–4324. 10.1007/BF00568836.
- [5] L. J. Radziemski, D. A. Cremers a T. R. Loree. Detection of beryllium by laser-induced-breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 38(1–2), s. 349–355, 1983.
- [6] L. J. Radziemski, R. W. Solarz a J. A. Paisner, eds. *Laser Spectroscopy and its Applications*, 5, s. 351–415. MarcelDekker, New York (USA), 1987.
- [7] R. Paschotta. *Encyclopedia of Laser Physics and Technology: an Open Access Resource of In-Depth Information, Free Articles, Nonlinear and Fiber Optics* [online]. 2011-04-29. [cit. 2011-05-10]. Dostupné z: <http://www.rp-photonics.com/encyclopedia.html>.
- [8] David W. Hahn a Nicol´o Omenetto. Laser-induced breakdown spectroscopy (libs), part i: Review of basic diagnostics and plasma – particle interactions: Still-challenging issues within the analytical plasma community. *Applied Spectroscopy*, 64(12), s. 335A–366A, Dec 2010.
- [9] C. Arag´on 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*, 63(9), s. 893 – 916, 2008. ISSN 0584-8547.
- [10] M. Capitelli, F. Capitelli a A. Eletsii. Non-equilibrium and equilibrium problems in laser-induced plasmas. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 55(6), s. 559–574, 2000. ISSN 0584-8547.

- [11] *NIST Atomic Spectra Database Lines* [online]. 2012. [cit. 2012]. Dostupné z: http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html.
- [12] S. M. Clegg, E. Sklute, M. Darby Dyar, J. E. Barefield a R. C. Wiens. Multivariate analysis of remote laser-induced breakdown spectroscopy spectra using partial least squares, principal component analysis, and related techniques. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 64(1), s. 79–88, 2009. ISSN 0584-8547.
- [13] G. Vittiglio, K. Janssens, B. Vekemans, F. Adams a A. Oost. A compact small-beam xrf instrument for in-situ analysis of objects of historical and/or artistic value. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 54(12), s. 1697–1710, 1999. ISSN 0584-8547.
- [14] P. Vandenaabeele, K. Castro, M. Hargreaves, L. Moens, J.M. Madariaga a H.G.M. Edwards. Comparative study of mobile raman instrumentation for art analysis. *Analytica Chimica Acta*, 588(1), s. 108–116, 2007. ISSN 0003-2670.
- [15] A. P. Snyder, D. A. Blyth a J. A. Parsons. Ion mobility spectrometry as an immunoassay detection technique. *Journal of Microbiological Methods*, 27(1), s. 81– 88, 1996. ISSN 0167-7012.
- [16] X. Hou a B. T. Jones. Field instrumentation in atomic spectroscopy. *Microchemical Journal*, 66(1–3), s. 115–145, 2000. ISSN 0026-265X. <ce:title>Advances In Atomic</ce:title>.
- [17] F. J. Fortes a J. J. Laserna. The development of fieldable laser-induced breakdown spectrometer: No limits on the horizon. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 65(12), s. 975–990, 2010.
- [18] U. Platt, D. Perner a H. W. Pätz. Simultaneous measurement of atmospheric CH_2O , O_3 , and NO_2 by differential optical absorption. *Journal of Geophysical Research*, 84(C10), s. 6329–6335, 1979.
- [19] M.W. Sigrist, ed. *Air Monitoring by Spectroscopic Techniques*, 2, s. 27–76. John Wiley & Sons, Ltd, New York (USA), 1994.
- [20] R. J. Allen a C. M. R. Platt. Lidar for multiple backscattering and depolarization observations. *Applied Optics*, 16(12), s. 3193–3199, 1977.
- [21] D. A. Cremers. The analysis of metals at a distance using laser-induced breakdown spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 41(4), s. 572–579, 1987.
- [22] S. Palanco, C. López-Moreno a J. J. Laserna. Design, construction and assessment of a field-deployable laser-induced breakdown spectrometer for remote elemental sensing. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 61(1), s. 88–95, 2006.
- [23] B. Sallé, 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*, 62(8), s. 739–768, 2007.

- [24] A. I. Whitehouse, J. Young, I. M. Botheroyd, S. Lawson, C. P. Evans a J. Wright. Remote material analysis of nuclear power station steam generator tubes by laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 56(6), s. 821–830, 2001. ISSN 0584-8547.
- [25] D. A. Cremers. *Mobile beryllium detector (MOBEDEC) operating manual*. Los Alamos (USA) : Los Alamos National laboratory, 1988.
- [26] D. A. Cremers, J. E. Barefield a A. C. Koskelo. Remote elemental analysis by laser-induced breakdown spectroscopy using a fiber-optic cable. *Applied Spectroscopy*, 49(6), s. 857–860, 1995.
- [27] K. Y. Yamamoto, D. A. Cremers, M. J. Ferris a L. E. Foster. Detection of metals in the environment using a portable laser-induced breakdown spectroscopy instrument. *Applied Spectroscopy*, 50(2), s. 222–233, 1996.
- [28] S. Palanco, J. M. Baena a J. J. Laserna. Open-path laser-induced plasma spectrometry for remote analytical measurements on solid surfaces. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 57(3), s. 591–599, 2002.
- [29] S. Palanco, S. Conesa a J. J. Laserna. Analytical control of liquid steel in an induction melting furnace using a remote laser induced plasma spectrometer. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19, s. 462–467, 2004.
- [30] C. López-Moreno, S. Palanco, J. J. Laserna, F. DeLucia Jr., A. W. Miziolek, J. Rose, R. A. Walters a A. I. Whitehouse. Test of a stand-off laser-induced breakdown spectroscopy sensor for the detection of explosive residues on solid surfaces. *J. Anal. At. Spectrom.*, 21, s. 55–60, 2006.
- [31] J. L. Gottfried, F. C. De Lucia Jr., Ch. A. Munson a A. W. Miziolek. Strategies for residue explosives detection using laser-induced breakdown spectroscopy. *J. Anal. At. Spectrom.*, 23, s. 205–216, 2008.
- [32] J. L. Gottfried, F. C. De Lucia, Ch. A. Munson a A. W. Miziolek. Laser-induced breakdown spectroscopy for detection of explosives residues: a review of recent advances, challenges, and future prospects. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 395, s. 283–300, 2009. ISSN 1618-2642. 10.1007/s00216-009-2802-0.
- [33] A. K. Knight, N. L. Scherbarth, D. A. Cremers a M. J. Ferris. Characterization of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for application to space exploration. *Appl. Spectrosc.*, 54(3), s. 331–340, Mar 2000.
- [34] B. Sallé, J. L. Lacour, E. Vors, P. Fichet, S. Maurice, D. A. Cremers a R. C. Wiens. Laser-induced breakdown spectroscopy for mars surface analysis: capabilities at stand-off distances and detection of chlorine and sulfur elements. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 59(9), s. 1413–1422, 2004.

- [35] N. L. Lanza, R. C. Wiens, S. M. Clegg, A. M. Ollila, S. D. Humphries, H. E. Newsom a J. E. Barefield. Calibrating the ChemCam laser-induced breakdown spectroscopy instrument for carbonate minerals on mars. *Appl. Opt.*, 49(13), s. C211–C217, May 2010.
- [36] J.J. Laserna, R. Fernández Reyes, R. González, L. Tobaría a P. Lucena. Study on the effect of beam propagation through atmospheric turbulence on standoff nanosecond laser induced breakdown spectroscopy measurements. *Opt. Express*, 17(12), s. 10265–10276, Jun 2009.
- [37] M. J. Riedl. *Optical design: applying the fundamentals*. New York (USA) : McGraw-Hill Professional, 2009.
- [38] H. Urey. Spot size, depth-of-focus, and diffraction ring intensity formulas for truncated gaussian beams. *Applied Optics*, 43(3), s. 620–625, Jan 2004.
- [39] CVI Melles Griot. *Technical guide: Gaussian beam optics, Aberration balancing* [online]. 2009. [cit. 2012-01-24]. Dostupné z: <http://www.cvimellesgriot.com/company/Documentation.aspx?SuperGroupid=27>.
- [40] R. Fischer. *Optical system design*. New York (USA) : McGraw-Hill Professional, 2nd edition, 2008.
- [41] W. J. Smith. *Modern Optical Engineering: The Design of Optical Systems*. New York (USA) : McGraw-Hill Professional, 4th edition, 2007.
- [42] J. Novotný, J. Kaiser, R. Malina, A. Hrdlička a K. Novotný. Development of a remote laser-induced breakdown spectroscopy setup for analyzing of cultural heritage objects. In *5th International Conference on Laser-induced Breakdown Spectroscopy*, s. 72–73, Berlin (Germany), 2008. BAM Federal Institute of Material Research and Testing.
- [43] A. Hrdlička, L. Prokeš, A. Staňková, K. Novotný, A. Vitešnicková, V. Kanický, V. Otruba, J. Kaiser, J. Novotný, R. Malina a K. Páleníková. Development of a remote laser-induced breakdown spectroscopy system for investigation of calcified tissue samples. *Appl. Opt.*, 49 (13), s. C16–C20, May 2010.
- [44] J. Novotný, J. Kaiser, R. Malina, M. Liška a M. Galiová. Vývoj mobilní aparatury pro dálkovou laserovou spektroskopii: laboratorní sestava. *Jemná mechanika a optika*, 54(7–8), s. 200–203, 2009.
- [45] J. Novotný, J. Kaiser, A. Hrdlička, R. Malina, D. Prochazka, K. Novotný a M. Galiová. Development of a remote laser induced breakdown spectroscopy setup. In *X. Workshop of Physical Chemists and Electrochemists '10*, 2010.
- [46] J. Kaiser, J. Novotný, A. Hrdlička, D. Prochazka, M. Galiová, M. Liška a K. Novotný. Recent development of a mobile remote laser induced breakdown spectroscopy. In *Pacificchem 2010*, 2010.
- [47] G. Vítková, K. Novotný, L. Prokeš, A. Hrdlička, J. Kaiser, J. Novotný, R. Malina a D. Prochazka. Fast identification of biominerals by means of remote laser-induced breakdown

spectroscopy using linear discriminant analysis and artificial neural networks. Přijat manuskript. *Spectrochimica Acta Part B*, 2012.

- [48] J. Kaiser, K. Novotny, M. Galiová, A. Hrdlička, J. Novotný, G. Vítková, R. Malina a D. Prochazka. Utilization of laser-induced breakdown spectroscopy for classification of brick samples. In *Pacificchem 2010*, 2010. Honolulu, Hawaii, USA.