



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

## ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

# KOMBINACE METOD LASEROVÉ SPEKTROSKOPIE PRO CHEMICKOU ANALÝZU

COMBINATION OF LASER SPECTROSCOPY METHODS FOR CHEMICAL ANALYSIS

## DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

## AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Daniel Holub

## VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Pavel Pořízka, Ph.D.

BRNO 2020



# Zadání diplomové práce

Ústav:	Ústav fyzikálního inženýrství
Student:	<b>Bc. Daniel Holub</b>
Studijní program:	Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor:	Přesná mechanika a optika
Vedoucí práce:	<b>Ing. Pavel Pořízka, Ph.D.</b>
Akademický rok:	2019/20

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:

## Kombinace metod laserové spektroskopie pro chemickou analýzu

### Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Současné trendy v materiálové charakterizaci vedou ke spojení dat získaných z jednotlivých technik a jejich společnému vyhodnocení. Tento přístup přináší komplexní náhled na studovanou problematiku, ale také omezení z pohledu zpracování násobně většího množství dat. Tato data jsou vzájemně heterogenní, získaná různými technikami a z různých zdrojů. Jejich spojení je pak netriviální a vyžaduje pokročilé metody strojového učení. Tato diplomová práce je zaměřena na podrobný popis vlivu jednotlivých kroků ve zpracování dat a způsobů spojení spektroskopických dat ze dvou různých technik, metody spektroskopie laserem buzeného plazmatu a Ramanovy spektroskopie.

### Cíle diplomové práce:

Literární rešerše kombinovaných analytických systémů, jejich současné využití a omezení v metodice a zpracování dat.

Návrh experimentu, volba vhodného vzorku pro klasifikaci nebo kvantitativní analýzu a jeho analýza zvolenými metodami.

Spojení spektroskopických dat metodami strojového učení.

### Seznam doporučené literatury:

MIZIOLEK, Andrzej W., Vincenzo PALLESCHI a Israel SCHECHTER, 2006. Laser Induced Breakdown Spectroscopy. Cambridge: Cambridge University Press. ISBN 978-051-1541-261.

HAHN, David W. a Nicoló OMENETTO, 2012. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part II: Review of Instrumental and Methodological Approaches to Material Analysis and Applications to Different Fields. Applied Spectroscopy. 66(4), 347-419. DOI: 10.1366/11-06574.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2019/20

V Brně, dne

L. S.

---

prof. RNDr. Tomáš Šíkola, CSc.  
ředitel ústavu

---

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

## Abstrakt

Tato diplomová práce se zabývá kombinací dat vybraných metod laserové spektroskopie. Pro kombinaci byly vybrány metody LIBS a metoda Ramanovy spektroskopie. Kombinace těchto dvou metod je aplikována na rozdělení plastů za účelem automatizace třídění. Operace s daty byly prováděny pomocí metod počítačového učení v programovacím jazyku R. Kombinací těchto dvou metod bylo dosaženo přesnosti rozdělení přesahující 90 %. Práce také adresuje problémy vyplývající z kombinace dvou různých metod.

## Klíčová slova

Laserová spektroskopie, LIBS, Ramanova spektroskopie, Kombinace metod, Počítačové učení, PCA, SOM, SIMCA, plasty

## Abstract

The topic of this Master's thesis is combination of laser spectroscopic methods. LIBS and Raman spectroscopy were chosen for the combination. This combination is applied to plastic identification and separation as a mean to automate sorting of plastic waste. Data handling was done via different methods of computer learning algorithms scripted in R language. Plastic sorting accuracy over 90 % was reached thanks to the combination of chosen methods. This work also addresses some issues implied by combination of two different methods.

## Key words

Laser spectroscopy, LIBS, Raman spectroscopy, method combination, Computer learning, PCA, SOM, SIMCA, plastics



## **Bibliografická citace**

HOLUB, Daniel. Kombinace metod laserové spektroskopie pro chemickou analýzu. Brno, 2020. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/125196>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav fyzikálního inženýrství. Vedoucí práce Pavel Pořízka.



## **Čestné prohlášení**

Prohlašuji, že tato práce je mým původním dílem, zpracoval jsem ji samostatně pod vedením Ing. Pavla Pořízky, Ph.D. a s použitím literatury uvedené v seznamu.

V Brně dne 23. května 2020

.....  
Daniel Holub



## **Poděkování**

Chtěl bych poděkovat mému vedoucímu Ing. Pavlu Pořízkovi Ph.D. za ochotu a cenné rady při vedení této diplomové práce. Dále pak všem členům laboratoře laserové spektroskopie FSI VUT, a také týmu Mgr. Oty Samka Dr. z ÚPT Akademie Věd ČR za spolupráci při měření Ramanovy spektroskopie.



# Obsah

1. Úvod.....	14
2. Spektroskopie .....	15
2.1. Interakce fotonu s atomem.....	15
2.2. Tvar spektrální čáry .....	16
2.3. Atomová spektroskopie .....	20
2.3.1. <u>LIBS</u> .....	21
2.4. Molekulová spektroskopie.....	24
2.4.1. <u>Ramanova spektroskopie</u> .....	24
2.5. Kombinace LIBS a Ramanovy spektroskopie .....	27
2.6. Plasty a spektroskopie .....	28
3. Zpracování dat .....	31
3.1. Analýza hlavních komponent (PCA) .....	31
3.1.1. <u>Využití PCA v analýze spektroskopických dat</u> .....	33
3.2. SIMCA.....	34
3.3. Neuronové sítě.....	35
4. Praktická část.....	38
4.1. Vzorky.....	38
4.2. Měření.....	39
4.3. Zpracování dat jednotlivých metod.....	40
4.4. PCA analýza.....	43
4.4.1. <u>PCA analýza dat Ramanovy spektroskopie</u> .....	43
4.4.2. <u>PCA analýza metody LIBS</u> .....	46
4.4.3. <u>PCA analýza kombinace dat z obou spektroskopií</u> .....	48
4.5. Analýza metodou SIMCA.....	55
4.6. Analýza metodou neuronových sítí.....	60
5. Závěr .....	66
Zdroje .....	67
Příloha .....	73

## 1. Úvod

Vzhledem k obrovskému množství spotřebních artiklů, co se každodenně vyrobí, prodá a následně putuje do kontejnerů, je potřeba s odpady co nejlépe nakládat. Díky mnohaleté osvětě a dostupnosti třídících kontejnerů se daří zvyšovat podíl tříděného k smíšenému odpadu. Tím pádem je možno stále se zvětšující množství surovin recyklovat. Problémem zůstává, že i odpad správně rozdělený do odpovídajících kontejnerů je potřeba dotřídit. V dnešní době se většina třídíren nekovového odpadu spoléhá na lidskou sílu.

Do budoucna je žádoucí všechny kroky postupně zrychlovat. Automatizace třídění je jistě jednou z možností, jak proces zrychlit. Vhodným nástrojem k třídění se zdají být spektroskopické metody. Je třeba vybrat takové metody, které nezničí vzorek a není jej nutno nijak výrazně připravovat k analýze. Metody laserové spektroskopie uvedené v této práci tyto podmínky splňují a přidávají i potřebnou rychlost dosažení výsledků při správném nastavení.

Nejspíše nejsložitější skupinou odpadů k třídění jsou plasty. Plastů, jež patří do žlutého kontejneru je několik druhů a všechny tyto druhy mají podobné chemické složení. Vzhledem k tomu, že spektroskopické metody dokážou spolehlivě oddělit hlavně chemicky odlišné vzorky, třídění chemicky podobných plastů je problematické. Při použití samostatných metod většinou nedojde k rozlišení všech druhů plastů. Kombinací spektroskopických metod by mělo být možné rozlišit od sebe více druhů plastů, ne-li všechny.

Kombinace spektroskopických metod bude provedena pomocí několika metod počítačového učení. Některé metody počítačového učení, jako například analýza hlavních komponent (PCA), jsou již zavedené v akademické obci zaměřující se na spektroskopii. Se stále narůstajícími počty měření a lepším rozlišením spektroskopických metod je ale potřeba hledat metody počítačového učení, jež jsou schopny zpracovat velký objem dat lépe než doposud používané metody. Jednou z těchto metod by mohly být neuronové sítě.

## 2. Spektroskopie

*Spektroskopie* je obecný pojem označující vědu, jež se zabývá interakcí mezi zářením a hmotou. Prvními typy spektroskopických metod byly zejména ty, které využívaly viditelné světlo a jemu blízké zdroje elektro-magnetického záření. Základy ke studiu spekter položil již Isaac Newton v 17. století, k největšímu rozmachu optických spektroskopických metod pak přispěl Joseph von Fraunhofer začátkem 19. století, kdy publikoval svůj objev charakteristických absorpčních čar při pozorování různých hvězd[1]. Dnes spektroskopické metody zahrnují i interakce hmoty s jinými typy záření, například proudy elektronů či iontů, nebo akustickými vlnami. *Spektrometrie* vyjadřuje měření intenzity záření pomocí elektrických přístrojů, typicky fotodetektoru[2].

Spektroskopické metody jsou hojně využívány pro analýzu vzorků ať už známých, či neznámých. Vzhledem k velkému množství metod s různými typy záření lze nalézt využití téměř ve všech odvětvích od biologie po těžký průmysl. Více než stopadesátiletou historii mají spektroskopické metody i ve studiu vesmíru.

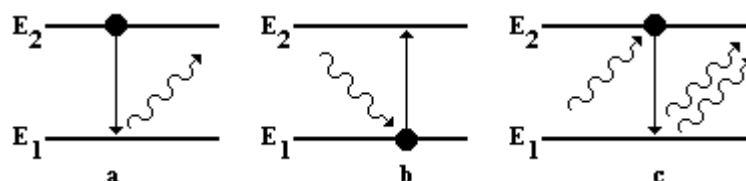
Nejčastěji se spektroskopie dělí podle zdroje signálu. Toto dělení je výhodné již pro výběr správné spektroskopické metody. Dělení je tedy následující[2,3]:

- Atomová spektroskopie
- Molekulová spektroskopie
- Rentgenová spektroskopie
- Elektro-analytická spektroskopie
- Rezonančně-ionizační spektroskopie
- Jiné

Nejvýznamnější jak pro tuto práci, tak pro využití v různých odvětvích, jsou atomová a molekulová spektroskopie. Mnohdy není třeba speciálních, drahých zařízení a lze získat poměrně spolehlivá data. Atomové a molekulové spektroskopie jsou věnovány kapitoly 2.3 a 2.4. Základem všech typů spektroskopie je ale interakce záření a hmoty. Následující kapitola je věnována této interakci zúžené na interakci fotonu a atomu.

### 2.1. Interakce fotonu s atomem

Základem atomové a důležitou částí molekulové spektroskopie je interakce fotonu budícího záření se zkoumaným vzorkem – jeho atomem. Při této interakci lze pozorovat několik typů událostí. Základními jsou: spontánní emise fotonu (a), absorpce fotonu (b) a stimulovaná emise fotonu (c). Tyto 3 události jsou znázorněny na obrázku 1.



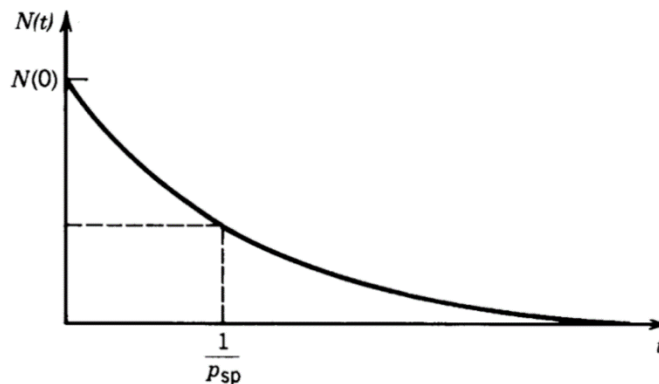
Obr. 1: Interakce fotonu s atomem[5]

Spontánní emise nastává, pokud se atom nachází na vyšší energetické hladině a přechází na nižší energetickou hladinu. V tomto případě může vyzářit přebytečnou energii ve formě fotonu o energii  $h\nu$ , která se rovná  $E_2 - E_1$ . Jedná se o spontánní emisi, protože jev nezávisí na obsazení energetických hladin před tímto jevem.

Pravděpodobnost spontánní emise jednoho zkoumaného modu za sekundu  $p_{sp}$  je dána vztahem

$$p_{sp} = \frac{c}{V} \sigma(\nu), \quad (2.1.1.)$$

kde  $c$  je rychlost světla ve vakuu,  $V$  je objem dutiny a  $\sigma(\nu)$  je úzká funkce se středem v  $\nu_0$ , známá jako průřez přechodu. Hodnoty této funkce jsou zjišťovány experimentálně, protože jejich odvození ze Schrödingerovy rovnice je příliš složité. Důsledkem rovnice (1.1.1.) je také fakt, že hustota atomů na vyšší energetické hladině klesá exponenciálně s časovou konstantou  $1/p_{sp}$ , jak je znázorněno na obrázku 2[4].



Obr. 2: Hustota excitovaných atomů při spontánní emisii[6]

Absorpce fotonu nastává pouze, pokud je v záření interagujícím s atomem obsažen foton a je-li atom původně na nižší energetické hladině. Výsledkem je excitace atomu na vyšší energetickou hladinu a zánik fotonu, jenž předal svou energii atomu. Pravděpodobnost tohoto jevu podléhá stejné závislosti jako spontánní emise (2.1.1.). Jediným rozdílem je fakt, že se pravděpodobnost absorpce zvyšuje s rostoucím počtem dopadajících fotonů  $n$ . Výsledná pravděpodobnost  $p_{st}$  je tedy dána vztahem[4]:

$$p_{st} = n \frac{c}{V} \sigma(\nu). \quad (2.1.2.)$$

Stimulovaná emise fotonu nastává, pokud je atom původně na vyšší energetické hladině a zároveň obsahuje interagující záření foton. V takovémto případě s určitou pravděpodobností nastane jev, kdy vznikne dokonalý klon původního fotonu a v záření tedy bude  $n + 1$  fotonů. Vzniklý klon kopíruje veškeré vlastnosti původního fotonu včetně vlnové délky, polarizace a trajektorie. Tento jev je základem funkce laserů a děje se v laserových oscilátorech, kde je zapotřebí pomocí buzení zabezpečit excitaci co největšího počtu atomu tak, aby vznikl co největší počet stimulovaných fotonů při jednom přechodu záření oscilátorem.

Stimulovaná emise fotonu je jevem opačným k absorpci fotonu a pravděpodobnost stimulované emise je daná stejným vztahem jako pravděpodobnost absorpce fotonu  $p_{st}$ [4].

$$P_{st} = n \frac{c}{V} \sigma(\nu). \quad (2.1.3.)$$

## 2.2. Tvar spektrální čáry

Průřez přechodu  $\sigma(\nu)$  udává charakter interakce mezi fotonem a atomem. Tvar jeho funkce je také základem tvaru spektrální čáry, jelikož je silně závislý na blízkosti k hodnotě  $\nu_0$ . V hodnotě  $\nu_0$  má funkce maximum a se vzrůstající vzdáleností od tohoto maxima její hodnota prudce klesá. Její tvar také symbolizuje míru interakce s fotony o odlišných frekvencích. Plocha pod křivkou této funkce  $S$  je dána vztahem

$$S = \int_0^{\infty} \sigma(\nu) d\nu. \quad (2.2.1.)$$

Veličina  $S$  nemá jednotku a je také nazývána síla přechodu či síla oscilátoru. Má význam síly, tedy i pravděpodobnosti zkoumaného přechodu.

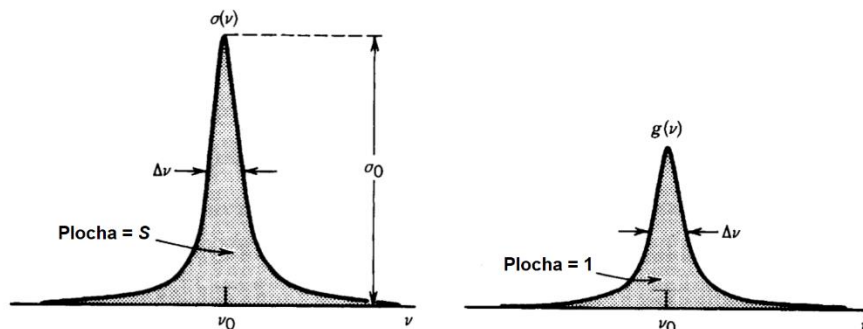
Je také definována normalizovaná funkce s jednotkami [ $\text{Hz}^{-1}$ ], která se nazývá funkce tvaru čáry  $g(\nu)$ . Platí

$$\int_0^{\infty} g(\nu) d\nu = 1, \quad (2.2.2.)$$

takže lze psát:

$$\sigma(\nu) = Sg(\nu). \quad (2.2.3.)$$

Z předchozího textu vyplývá, že k přechodům s největší pravděpodobností dojde, pokud se interakce účastní foton o frekvenci  $\nu \approx \nu_0$ . Šířka čáry  $\Delta\nu$  je definovaná jako šířka funkce  $g(\nu)$  v polovině jejího maxima (FWHM – Full width half maximum). Průřez přechodu je plně popsán při použití veličin  $\sigma_0 = \sigma(\nu_0)$ ,  $\Delta\nu$ ,  $S$  a  $g(\nu)$ . Znázornění těchto veličin je na obrázku 3.



Obr. 3: Znázornění veličin tvaru čáry[7]

Významným fenoménem ve spektroskopii je rozšíření spektrální čáry. Rozšíření může nastat z mnoha důvodů. Mezi nejvýznamnější důvody patří doba života, kolize a Dopplerův efekt. Rozšíření spektrální čáry může vést k významnému ovlivnění výsledků získaných z analýzy spektroskopických dat. Výraznější spektrální čáry s výraznějším rozšířením spektrální čáry mohou překrýt méně intenzivní spektrální čáry na blízkých vlnových délkách. Většina těchto jevů ale není ovlivnitelná. Získat nekonečně tenkou píku je nemožné[4].

Rozšíření spektrální čáry z důvodu doby života vyplývá ze skutečnosti, že každá energetická hladina atomu má určitou dobu života  $\tau$ . Tato doba života má význam času, po který atom na této energetické hladině zůstane, než relaxuje na nižší. Je tedy zřejmé, že pokud je hladina 1 nejnižší energetickou hladinou atomu,  $\tau_1 = \infty$ . Rozšíření spektrální čáry z důvodu doby života je ve své podstatě efekt Fourierovy transformace a lze odvodit, že energetická hladina s dobou života  $\tau$  má rozptýlenou energii

$$\Delta E = \frac{h}{2\pi\tau}, \quad (2.2.4.)$$

kde  $h$  je Planckova konstanta, pokud považujeme průběh spontánní emise z této hladiny za exponenciální. Dále lze psát, že rozptyl energie při přechodu mezi dvěma hladinami  $E_1$  a  $E_2$  je

$$\Delta E = \Delta E_1 + \Delta E_2 = \frac{h}{2\pi} \left( \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} \right) = \frac{h}{2\pi} \frac{1}{\tau}, \quad (2.2.5.)$$

kde  $\tau^{-1} = (\tau_1^{-1} + \tau_2^{-1})$  a  $\tau^{-1}$  je doba přechodu. K tomu úměrné rozšíření vlnové délky daného přechodu je:

$$\Delta\nu = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} \right). \quad (2.2.6.)$$

Tvar funkce tohoto rozšíření je Lorentzovský a je symetrický okolo hodnoty  $\nu_0 = \frac{(E_2 - E_1)}{h}$ . Profil této funkce lze zapsat následujícím způsobem[4]:

$$g(\nu) = \frac{\Delta\nu/2\pi}{(\nu - \nu_0)^2 + (\Delta\nu/2)^2}. \quad (2.2.7.)$$

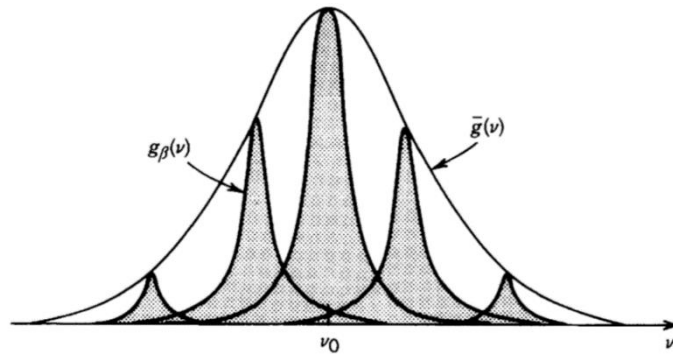
Rozšíření spektrální čáry vlivem kolizí pochází z elastických srážek mezi atomy. Během těchto elastických srážek nedochází k výměně energie, ale k náhodným fázovým posuvům vlnové funkce jednotlivých energetických hladin. To má za důsledek fázové posuny emitovaného záření a tím pádem i rozšíření spektrální čáry záření příslušícímu danému energetickému přechodu. Přesně určit vliv takového posunu je problematické a přistupuje se k němu pomocí teorie náhodných procesů. Výsledkem je opět Lorentzovský profil spektrální čáry s šířkou  $\Delta\nu = \frac{f_{col}}{\pi}$ , kde  $f_{col}$  je míra kolizí, tedy průměrný počet kolizí za sekundu[8]. Pokud sečteme rozšíření spektrální čáry z důvodu doby života a z důvodu kolizí, dostáváme celkový Lorentzovský profil rozšíření spektrální čáry daný následujícím vztahem[4]:

$$\Delta\nu = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} + 2f_{col} \right). \quad (2.2.8.)$$

Dosud uvedené důvody rozšíření spektrální čáry jsou homogenní a vykazují je každý atom, který emituje záření. Navíc lze předpokládat, že tato rozšíření budou pro každý atom víceméně stejná, proto jsou považována za homogenní. Existuje ovšem několik heterogenních vlivů rozšiřujících spektrální čáru. Nejdůležitějším z nich je Dopplerův efekt. Atom emituje záření o frekvenci  $\pm \left(\frac{v}{c}\right) \nu_0$ , pokud letí určitým směrem rychlostí  $v$  a  $\nu_0$  je frekvence záření naměřená ze směru pohybu. Dochází k naměření vyšší frekvence, pokud se atom pohybuje k pozorovateli a nižší frekvence při pohybu od pozorovatele. Obecně je počítáno jen se složkou rychlosti paralelní se směrem pozorování. Pohyb atomů v plynu je obecně nahodilý, existuje tedy určitý interval naměřených frekvencí v závislosti na směru pohybu atomu vyzařujícího měřené spektrum v daný okamžik. Výsledkem je tedy Dopplerovské rozšíření spektrální čáry. V obecném případě heterogenního rozšíření spektrální čáry je tvar spektrální čáry daný jako

$$\bar{g}(\nu) = \langle g_{\beta}(\nu) \rangle, \quad (2.2.9.)$$

kde  $\langle \cdot \rangle$  symbolizuje průměr s ohledem na parametr  $\beta$ , kterým jsou označovány atomy, jež mají tvar spektrální čáry  $g_{\beta}(\nu)$ . Maximální hodnota funkce  $g_{\beta}(\nu)$  je redukována podílem počtu atomů s parametrem  $\beta$  a celkového počtu atomů, jak je znázorněno na obrázku 4. V případě Dopplerovského rozšíření spektrální čáry je obecným parametrem  $\beta$  rychlost  $\nu$ , platí tedy  $\bar{g}(\nu) = \langle g_{\nu}(\nu) \rangle$ . Pokud náleží rychlost atomu do intervalu  $\nu + d\nu$



Obr. 4: Profil heterogenního rozšíření spektrální čáry[9]

s pravděpodobností  $p(\nu)d\nu$ , je výsledný matematický předpis Dopplerovského rozšíření spektrální čáry definován jako:

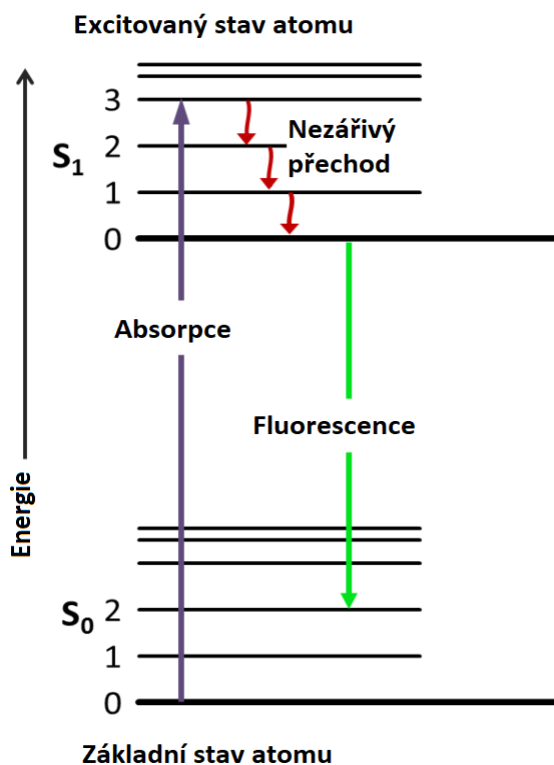
$$\bar{g}(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} g\left(\nu - \nu_0 \frac{\nu}{c}\right) p(\nu) d\nu. \quad (2.2.10.)$$

Výsledným tvarem rozšíření spektrální čáry vzniklým konvolučním sjednocením Lorentzovského profilu a profilu heterogenního rozšíření čáry je tzv. Voigtův profil s následujícím předpisem[4]:

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(\nu - \nu', \gamma_L) \times \bar{g}(\nu' - \hat{\nu}, \gamma_G) d\nu'. \quad (2.2.11.)$$

### 2.3. Atomová spektroskopie

Jevy popsané v minulých kapitolách jsou základem atomární spektroskopie. Signál měřený metodami spadajícími do této kategorie pochází většinou právě z přechodů mezi energetickými hladinami atomů. Velmi užitečný pro znázornění těchto přechodů je diagram energetických hladin. Takovýchto diagramů je několik druhů, z nichž nejznámější je Jablonského diagram. Tento diagram je výhodný pro znázornění např. fluorescence látek. Příklad takového Jablonského diagramu je na obrázku 5.



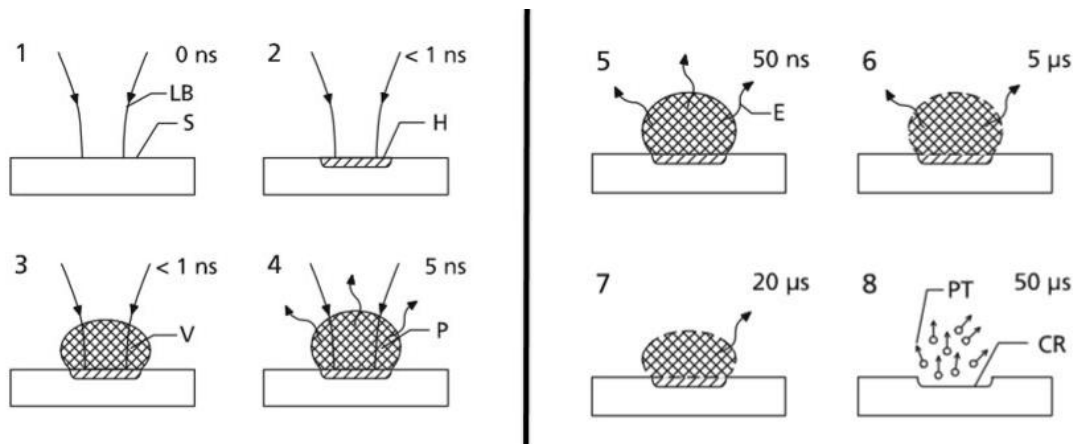
Obr. 5: Příklad Jablonského diagramu[10]

Při excitaci atomu dojde k přesunu jeho elektronů do vyšších orbitalů. Pro prvky s nižším atomovým číslem lze dokonce tyto přesuny teoreticky předpovídat a následně i zkoumat opačný jev, relaxaci, jejíž výsledkem může být vznik detekovatelného fotonu o určité energii. Je tedy možné na základě známého počtu elektronů a jejich rozložení v orbitalech předpovědět, s jakými vlnovými délkami vzniknou fotony při relaxaci excitovaných elektronů. Například pro sodík lze sestavit diagram energetických hladin i se známými energiemi přechodů (obrázek 6)[2]. Počet vzniklých fotonů, tím pádem i počet spektrálních čar ve spektru, při relaxaci z excitovaného stavu se ale prvek od prvku liší. Kovy s vyššími atomovými čísly mají až tisíce čar ve spektru (železo – 2340), zatímco již zmíněný sodík má teoreticky jen 170 čar ve spektru. Prakticky se ve spektru nalézá méně spektrálních čar, ale poměr mezi prvky se zachovává. Existuje několik databází, kde lze nalézt přechody i s vlnovými délkami a pravděpodobnostmi těchto přechodů pro většinu prvků. Mezi nejznámější se řadí databáze NIST[11].



Breakdown Spectroscopy“, což se většinou překládá jako „Spektroskopie laserem buzeného plazmatu“. Jedná se o metodu atomární spektroskopie, která má oproti ostatním metodám v této kategorii několik výhod, například může zkoumaný vzorek poškozovat jen na velmi malé ploše (až jednotky  $\mu\text{m}^2$ ), nebo lze veškeré potřebné komponenty sestavy složit do jednoho přenosného přístroje a měřit v terénu.

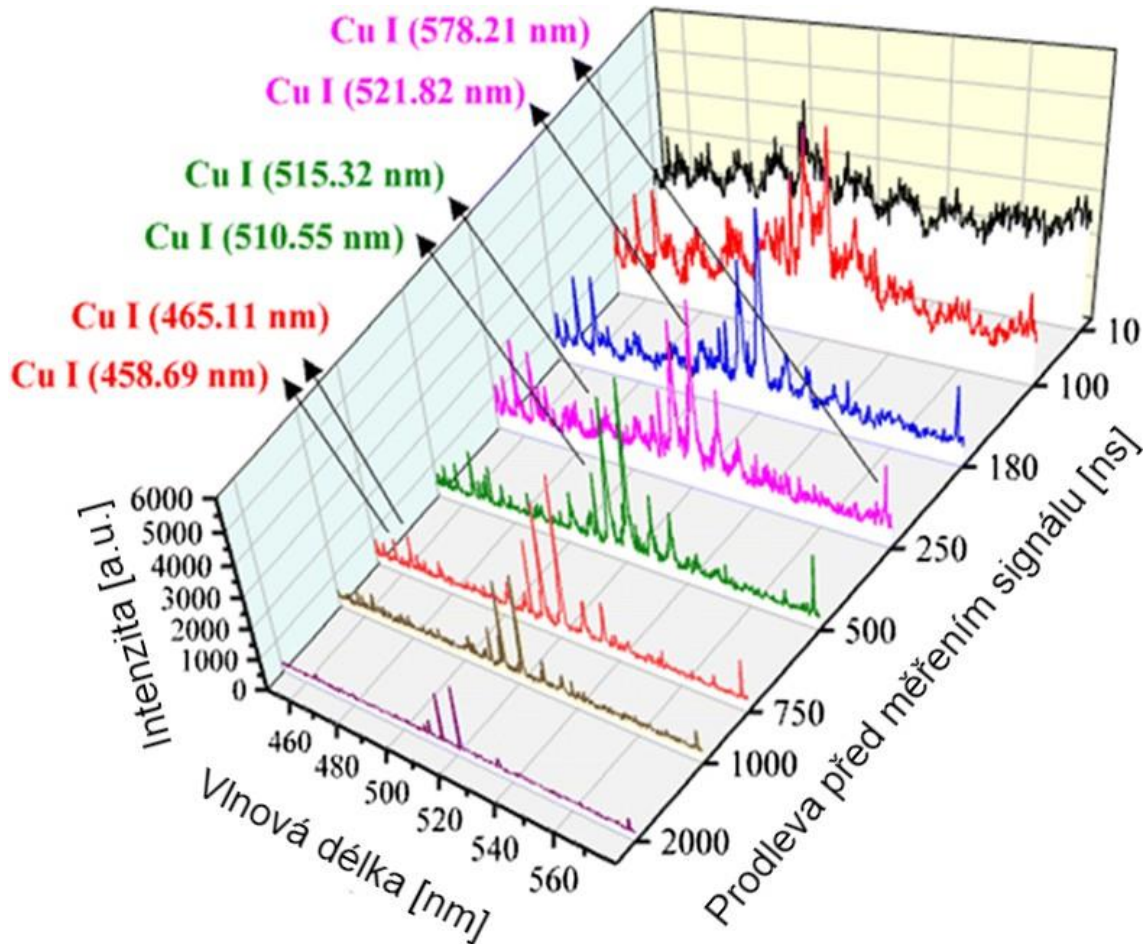
Základem metody LIBS je laserová ablace (odpaření) vzorku. K tomuto dochází, pokud je laserový puls přivedený na vzorek dostatečně intenzivní. Obvykle se udává, že by hustota záření měla přesáhnout hranici  $1 \text{ GW}/\text{cm}^2$  pro nanosekundový laserový puls. Při použití nanosekundového laserového pulsu je dominantním efektem přeměna energie dodávané laserem v teplo. To má za následek fázové přeměny vzorku, a nakonec vznik plazmatu, jež je navíc ještě dále oteplováno končícím laserovým pulsem. Dochází tak k takzvanému stínování plazmatem (plasma shielding)[13,14]. Při použití femtosekundového laserového pulsu jsou tyto jevy zanedbatelné a převládá Coulombovská exploze na povrchu vzorku. Coulombovská exploze nastává při odejmutí valenčních elektronů atomu. Látka je poté roztržena vzájemně se odpuzujícími, nyní kladně nabitými atomy, jež dosahují vyšších rychlostí než u termální exploze[15]. Jednotlivé fáze ablace nanosekundovým pulsem jsou znázorněny na obrázku 7, kde jsou použity následující zkratky: LB – laserový pulz, S – vzorek, H – oblast absorpce energie, V – pára ze vzorku, P – plazma, E – atomárně charakteristická emise, CR – kráter, PT –



Obr. 7: Fáze ablace vzorku[16]

částice.

Po laserové ablaci vzorku a vzniku plazmatu je vyzářeno záření charakteristické pro daný vzorek. Jak vyplývá z předchozího textu, vzniklé záření je složeno z fotonů s vlnovými délkami odpovídajícími přechodům mezi energetickými hladinami prvků zastoupených ve vzorku. Část tohoto záření je sbírána sběrnou optikou a přivedena do spektrometru. Důležitou částí optimalizace je časování experimentu, tedy zpoždění detekce signálu vůči laserovému pulsu. V počátečních fázích, těsně po interakci laserového pulsu se vzorkem, převládá tzv. brzdné záření. Toto záření vzniká zpomalováním nabitých iontů a dalších částic a není žádoucí v analýze. Po skončení laserového pulsu dochází k rychlému ochlazování a rozpínání plazmatu. Teprve v této fázi dochází k vyzáření charakteristického signálu pro vzorek a následně ke sběru tohoto signálu. Typicky bývá prodleva v řádech stovek ns až po jednotky  $\mu\text{s}$ . Na obrázku 8 je znázorněn rozdíl mezi spektry mědi naměřenými s různou časovou prodlevou mezi laserovým pulsem a sběrem signálu[13,14].



Obr. 8: Vliv prodlevy před měřením signálu na naměřený signál[17]

Po sběru je signál naveden do spektrometru, typicky typu echelle nebo Czerny-Turner a dále na detektor. Výsledkem je spektrum, kde na ose x je vlnová délka signálu  $\lambda$  a na ose y intenzita signálu. Následně je spektrum porovnáváno s databázemi LIBS spekter jednotlivých prvků, jako je například NIST[11] nebo Kurucz[18]. Po identifikaci spektrálních čar ve spektru a přiřazení k jednotlivým prvkovým přechodům je možné určit chemické složení měřeného vzorku i s odhadem poměru mezi prvky. Pro přesnější kvantifikaci je třeba více měření i známých vzorků tak, aby bylo možno sestavit kalibrační křivku, nebo použít pokročilejších metod.

Při vzniku plasmatu na vzorku dochází v oblasti plasmatu k lokální termodynamické rovnováze (LTE) a při měření spekter několika různými energiemi laserového pulzu toho lze využít a zjistit teplotu vzniklého plasmatu. Nejčastěji používanou metodou pro zjištění teploty plasmatu je tzv. dvou-čarová metoda. Základem metody je Boltzmannova rovnice ve tvaru

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{g_1 A_1}{g_2 A_2} \cdot \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \exp\left(-\frac{|E_1 - E_2|}{kT_e}\right), \quad (2.3.1.1.)$$

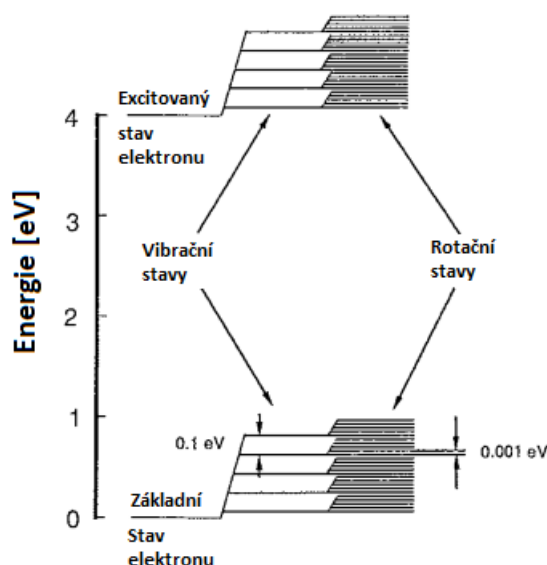
kde  $I_{1,2}$  je intenzita vybrané spektrální čáry na vlnové délce  $\lambda_{1,2}$  o známých koeficientech  $g_{1,2}$  (statistická váha odpovídající hladiny),  $A_{1,2}$  (Einsteinův koeficient), které lze dohledat například v databázi NIST [11].  $E_{1,2}$  jsou energie laserových pulzů,  $k$  je Boltzmannova konstanta a  $T_e$  je termodynamická teplota systému. Rovnice se dá převést do tvaru

$$\ln\left(\frac{I\lambda}{gA}\right) = -\frac{E}{kT_e} \quad (2.3.1.2.)$$

pro každou energii zvlášť. Poté se vytvoří graf, kde je výsledek logaritmu závislý na energii laserového pulzu  $E$  a jeho body se proloží přímkou, která má směrnici  $-\frac{1}{kT_e}$ . Tato metoda není úplně přesná, protože intenzita čar může být ovlivněna několika faktory. Mezi tyto faktory patří rozdílná šířka, sebe-absorpce aj.[13,14].

## 2.4. Molekulová spektroskopie

Popsat všechny jevy, jež je možno zkoumat pomocí rozličných typů molekulové spektroskopie, by přesáhlo rozsah této práce. Je zapotřebí alespoň shrnout hlavní rozdíly oproti atomární spektroskopii. Při analýze molekul se vyskytují stejné jevy jako u atomární spektroskopie, které byly popsány výše, ale navíc přibývají signály z různých kombinací těchto jevů a jevů vyskytujících se pouze u molekul. Typicky jsou těmito jevy vibrace nebo rotace molekuly, což jsou jevy, které také mohou absorbovat vnější energii. Schematicky jsou možné energetické stavy znázorněny na obrázku 9. V následující kapitole se práce blíže věnuje Ramanově spektroskopii, protože je to zástupce molekulární spektroskopie, kterého je využito v praktické části práce. Budou uvedeny některé obecné závislosti platné pro více typů molekulární spektroskopie.

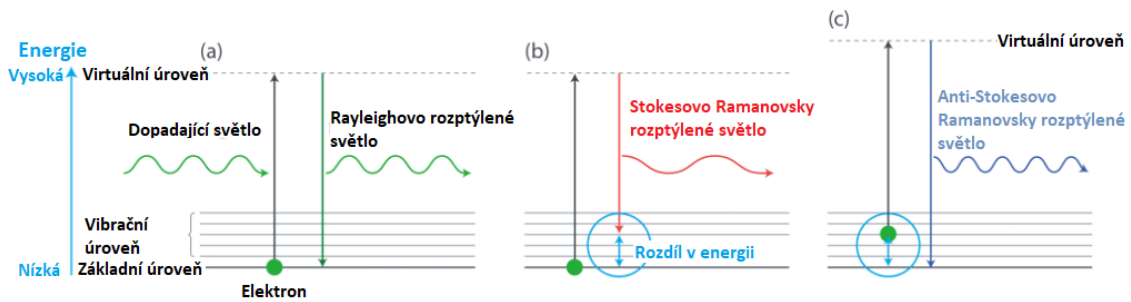


Obr. 9: Schematické znázornění energetických hladin molekuly[19]

### 2.4.1. Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie je jedním ze zástupců molekulární spektroskopie detekující vibrace a rotace molekul. Je pojmenována podle indického vědce C. V. Ramana, který jev popsal v roce 1926 a dále jej zkoumal. Následně obdržel v souvislosti s tímto objevem Nobelovu cenu za fyziku roku 1930[20].

Základem Ramanovy spektroskopie je neelastický rozptyl světla na vzorku. Znamená to, že světlo dopadající na vzorek změní při interakci se vzorkem svou vlnovou délku. Předá, nebo přijme, část energie. Tento jev je poměrně vzácný, pouze jeden foton z  $10^6$  fotonů je rozptýlen neelasticky. Zbytek fotonů je rozptýlen elasticky – tzv. Rayleighův rozptyl. Rozdíl mezi Rayleighovým a Ramanovým rozptylem je znázorněn na obrázku 10.



Obr. 10: Rozdíl mezi Rayleighovsky (a) a Ramanovsky (b,c) rozptýleným světlem[21]

Pro získání Ramanovského signálu je třeba ozářit vzorek co nejvíce monochromatickým a dostatečně intenzivním světlem. Jelikož jsou rozdíly v energiích jednotlivých hladin pořád stejné, je Ramanovo spektrum symetrické okolo budícího záření. Rozdíl je jen v intenzitě. Z předchozího textu vyplývá, že více elektronů je bez přivedení energie z vnějšího prostředí na základní energetické hladině. Kvůli tomu je Stokesovo rozptýlené světlo intenzivnější, a tedy snáze detekovatelné. Někdy je ale zakryto silnou fluorescencí vzorku, v takovémto případě je výhodnější detekovat Anti-Stokesovo rozptýlené světlo, které nemůže být fluorescencí zakryto. Jednou z velkých výhod Ramanovy spektroskopie je opakovatelnost měření. Měření je pro většinu nebiologických vzorků nedestruktivní a získaný Ramanův signál odpovídá molekulám ve vzorku. Navíc je tento signál vždy stejný při detekci stejných vzorků. Nezáleží dokonce ani na vlnové délce dopadajícího světla. Ramanova spektra se totiž většinou zobrazují ve formátu, kdy je na x-ové ose vlnové číslo, a ne vlnová délka. Rozdíl při použití odlišné vlnové délky dopadajícího světla je pouze v intenzitě záření. Toto má za důsledek existenci mnoha knihoven Ramanových spekter, se kterými lze porovnávat naměřená spektra a identifikovat neznámé vzorky. Mnohdy jsou tyto knihovny nahrány již v komerčním softwaru daného přístroje.

Ramanův rozptyl lze popsat pomocí vlnového modelu. Světlo dopadající na vzorek je tedy elektro-magnetická vlna s elektrickou složkou ve tvaru  $E = E_0 \cos(2\pi\nu_{ex}t)$ , kde  $\nu_{ex}$  je excitační frekvence a  $E_0$  je amplituda vlny. Když tato vlna interaguje s elektronovým obalem vzorku, je indukován dipólový moment  $m$  dán jako  $m = \alpha E = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_{ex}t)$ , kde  $\alpha$  je konstanta úměrnosti známá také jako polarizovatelnost. Tato konstanta musí být nenulová, aby došlo k Ramanovu rozptylu. Určuje možnost deformace vazby v elektrickém poli. Polarizovatelnost  $\alpha$  je funkcí vzdálenosti jader v molekule a mění se dle vztahu

$$\alpha = \alpha_0 + (r - r_{eq}) \left( \frac{\partial \alpha}{\partial r} \right), \quad (2.4.1.1.)$$

kde  $\alpha_0$  je polarizovatelnost při rovnovážné vzdálenosti mezi atomy  $r_{eq}$  a  $r$  je vzdálenost mezi jádry atomu v daný moment. Vzdálenost mezi atomy se mění s frekvencí  $\nu_v$  dle vztahu

$$r - r_{eq} = r_m \cos(2\pi\nu_v t), \quad (2.4.1.2.)$$

kde  $r_m$  je maximální vzdálenost jader v porovnání s  $r_{eq}$ . Dosazením rovnice (2.4.1.2.) do rovnice (2.4.1.1.) dostaneme

$$\alpha = \alpha_0 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) r_m \cos(2\pi\nu_v t). \quad (2.4.1.3.)$$

Dále pak dosazením rovnice (2.4.1.3.) do základní rovnice pro dipólový moment dostaneme

$$m = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_{ex}t) + E_0 r_m \left( \frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \cos(2\pi\nu_v t) \cos(2\pi\nu_{ex}t). \quad (2.4.1.4.)$$

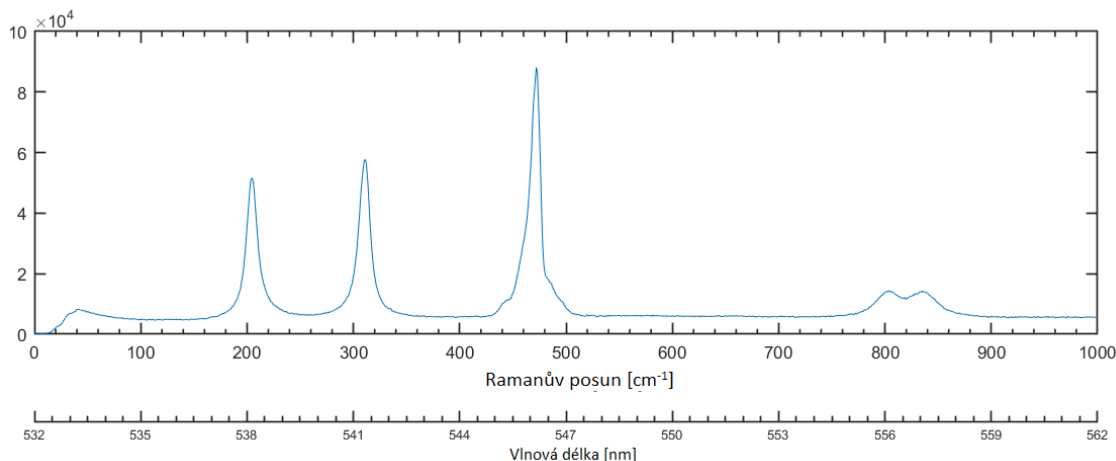
A nakonec pomocí trigonometrické rovnice  $\cos x \cos y = \frac{\cos(x+y) + \cos(x-y)}{2}$  dostaneme

$$m = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_{ex}t) + \frac{E_0}{2} r_m \left( \frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \cos[2\pi(\nu_{ex} - \nu_v)t] + \frac{E_0}{2} r_m \left( \frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \cos[2\pi(\nu_{ex} + \nu_v)t]. \quad (2.4.1.5.)$$

V této rovnici lze rozpoznat všechny tři složky Ramanova rozptylu. První část vzorce charakterizuje Rayleighův rozptyl, druhá Stokesův Ramanův rozptyl a třetí Anti-Stokesův Ramanův rozptyl[2].

Dále je potřeba zmínit, že ne všechny vazby jsou Ramanově aktivní (mohou být zdrojem Ramanova signálu). Z hlediska teorie je komplementární metodou k Ramanově spektroskopii Infra-Red absorpční spektroskopie. Fyzikální mechanismy jsou velmi podobné, jen se zkoumá absorpce záření při průchodu přes vzorek. Ve spektrech získaných ze stejného vzorku si přechody Ramanova spektra a IR absorpčního spektra mnohdy odpovídají a v některých případech se doplňují. Nicméně ne všechny vzorky lze prozářit, a tak se tohoto vztahu může využívat jen u vhodných vzorků (čiré kapaliny, plyny, velmi tenké pevné vzorky)

K úspěšnému měření Ramanovy spektroskopie je zapotřebí podobné sestavy jako u metody LIBS. Jedná se tedy o zdroj laserového záření, spektrometr a detektor. Jak bylo zmíněno výše, Ramanův signál je pouze slabou částí rozptýleného světla, proto je potřeba přidat do sestavy ještě filtr vlnových délek, který odstíní Rayleighův rozptyl a umožní sběr signálu pouze z oblasti Ramanova rozptylu. V dnešní době jsou filtry vlnových délek natolik kvalitní, že limitou sběru v oblastech pod  $100 \text{ cm}^{-1}$  je spíše šířka signálu z Rayleighova rozptylu. Ve výsledku je tedy možné kvalitně měřit spektra Ramanovy spektroskopie v oblastech asi  $100\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$ . Typické spektrum z Ramanovy spektroskopie je na obrázku 11, je to spektrum tetrachlormetanu ( $\text{CCl}_4$ ). V obrázku je



Obr. 11: Spektrum chloridu draselného z Ramanovy spektroskopie

možné si povšimnout zmíněného odříznutí spektra v oblasti pod  $100\text{ cm}^{-1}$  i s pozvolným růstem intenzity signálu vlivem Rayleighova rozptylu. Dále je vhodné poukázat na rozdílné tvary některých Ramanových přechodů. Píky okolo  $200$  a  $300\text{ cm}^{-1}$  pochází z vibračních přechodů, jež jsou přesně specifikovány, píka okolo  $475\text{ cm}^{-1}$  pochází z přechodu, jež je mírně rozdílný pro různé izotopy uhlíku, a tak je základna píky deformována. Ramanův přechod okolo  $800\text{ cm}^{-1}$  je interferencí více vibračních přechodů, proto nemá jasnou píku.

## 2.5. Kombinace LIBS a Ramanovy spektroskopie

Všechny spektroskopické metody mají určité limity, které v současné době není možné překonat. V současnosti neexistuje žádná spektroskopická metoda, jež by mohla poskytnout dokonalou kvalifikaci a kvantifikaci neznámého vzorku. Moderním způsobem, jak překonat tyto limity jednotlivých spektroskopických metod je kombinace více metod. Kombinace atomární a molekulární metody může být komplementární a poskytnout vědci celkový obrázek pro správnou identifikaci neznámého vzorku. Mnohdy je ale problém v rozdílném způsobu zisku dat. V případě kombinace LIBS a Ramanovy spektroskopie je velkou výhodou téměř stejná sestava potřebná pro získání signálu. I proto se kombinací zrovna těchto dvou spektroskopických metod zabývá mnoho vědeckých týmů. V následujících odstavcích budou představeny jak vědecké, tak komerční přístupy ke kombinaci těchto dvou metod.

Nejspíše nejpopulárnější aplikací kombinace více spektroskopických metod, mezi nimiž nechybí LIBS a Ramanova spektroskopie je ChemCam na vozidle Mars Curiosity Rover [22] a obdobný přístroj na ExoMars Roveru [23]. Jedná se o přístroje umístěné na vozidla zkoumající povrch planety Mars. V těchto případech se sice jedná o kombinaci přístrojů různých spektroskopických metod, nejedná se však o kombinaci získaných dat. Data získaná z jednotlivých metod se zpracovávají samostatně. Moros J. a Laserna J.J. se snaží posunout možnosti těchto vesmírných vozidel pomocí konstrukce detektoru, který sbírá LIBS a Raman signál ze stejné oblasti zkoumaného minerálu [24]. Využívá se faktu, že laserový puls ablatuje vzorek, ale zároveň vzniká i Ramanovo záření, jež lze měřit detektorem pod jiným úhlem. Následně pomocí cyklu potvrzování poznatků získaných z jedné metody druhou metodou dochází k identifikaci neznámých hornin s lepší spolehlivostí než při použití pouze jedné z metod.

O kombinaci LIBS a Ramanovy spektroskopie v rámci jednoho přístroje se zajímá i několik dalších vědeckých skupin. Sestavu obsahující jeden laser a dva detektory zvlášť pro LIBS a pro Ramanovu spektroskopii představili a vyzkoušeli při klasifikaci plastů Shameem K. M. M. a jeho tým [25]. Znovu nedošlo ke kombinaci dat, ale pouze ke komplementaci informace a porovnání výsledků metod. Bylo použito také základních chemometrických metod jako je PCA (analýza hlavních komponent, Principal Component Analysis), jim bude věnována druhá část této práce.

Další zajímavý přístroj představil tým okolo Shivy K. Sharmy, jež je s pomocí teleskopu schopen měřit LIBS a Ramanova spektra až na vzdálenost 9 metrů. Rozdílem oproti minulému týmu je způsob dosažení hranice ablace. V tomto případě se tak děje rozdílnou fokusací laserového svazku. Svazek pro Ramanovu spektroskopii má na vzorku průměr okolo  $10\text{ mm}$  a pro LIBS  $530\text{ }\mu\text{m}$ . Autoři tohoto článku poté pouze ukazují naměřená spektra a informují o výhodách jednotlivých metod [26].

Obdobné způsoby, jak získat najednou data z metody LIBS a z metody Ramanovy spektroskopie uvádějí i další články [27,28]. Ve všech dosavadních případech se však

jedná pouze o sběr 2 typů signálu a v dalším zpracování se k nim přistupuje jednotlivě. Články shodně uvádí komplementaritu těchto dvou spektroskopických metod, jejich výsledky však pouze porovnávají, nebo doplňují. V dalších uvedených člancích nejde o sběr dat najednou, ale o současné zpracování nabytých dat. Tímto směrem se již v několika člancích zabýval i Ing. P. Pořízka Ph.D. ať už s týmem z VUT[29] nebo týmem mezinárodním[30].

Práce týmu z VUT[29] se zabývá kombinací dat uvedených metod pro klasifikaci bakterií. V tomto případě bylo předvedeno, jak se zlepší klasifikace bakterií při spojení těchto dvou metod ve dvou různých chemometrických metodách (PCA, SOM – Self organizing map). Při spojení dat bylo rozlišeno všech 6 druhů bakterií v experimentu, bez spojení dat bylo možno rozlišit jen 4 druhy. Spojení dat bylo provedeno prostým spojením LIBS a Ramanových spekter pro jednotlivé vzorky. Vzniklo tak nesourodé spektrum, což může přinést problémy při zapojení pokročilejších statistických metod. Nicméně bylo dokázáno, že spojení těchto dat má smysl.

V práci s mezinárodním týmem[30] se jednalo o detekci fluoru v minerálech. Detekce fluoru je problematická jak pro LIBS, tak pro Ramanovu spektroskopii. Užívá se tedy detekce molekuly CaF, kterou je jednodušší detekovat oběma metodami. Článek užívá korelačních metod, ale pouze pro osamocená LIBS data. Z hlediska kombinace spektroskopických metod dochází opět pouze k vzájemnému porovnání výsledků a potvrzení závěrů.

Tým okolo S. Kaski, který se podílel na článku[30] použil kombinaci spektroskopických metod pro mapování heterogenního minerálu[31]. Zde se ale opět jednalo pouze o komplementaci informací o vzorku. Pomocí LIBS byla vytipována místa s obsahem vzácných kovů a Ramanovou spektroskopií byl tento obsah potvrzen. Data tedy opět kombinována nebyla, pouze jejich výsledky.

Nejspíše nejvýznamnějším článkem zabývajícím se kombinací dat z metod LIBS a Ramanovy spektroskopie je článek z Berlínské univerzity od I. Gornushkina a jeho týmu[32]. V tomto článku je pomocí obdobné metody spojení dat, jako bylo komentováno u článku[29], klasifikováno několik druhů inkoustů. Spojením dat a užitím několika metod zpracování dat došlo k správnému rozlišení neznámých inkoustů. Tato metoda byla vyzdvihnuta oproti chromatografickým metodám při detekci padělaných dokumentů. Na druhou stranu zde přetrvává problém s rozdílným rozlišením LIBS a Ramanových spekter.

Jak bylo ukázáno v uvedených člancích, je možné kombinovat Ramanovu spektroskopii a LIBS v jednom přístroji, který dokáže měřit spolehlivě spektra různých vzorků od biologických tkání po mimozemské horniny. Již bylo dokázáno, že spojování ať už výsledků, nebo i dat, může přinést nové informace o vzorcích. Tato práce se pokusí metodu kombinace dat optimalizovat pomocí adresování rozdílného rozlišení metod a selekce relevantních částí spekter, jelikož mají spektra rozdílný charakter. K získání co největšího množství užitečných dat bude použito několika metod zpracování dat. Tyto metody budou popsány v následujících kapitolách

## 2.6. Plasty a spektroskopie

Plasty jsou označeny pro širokou skupinu syntetických nebo polo-syntetických organických materiálů. Jsou lehce vyrobitelné a v různých fázích produkce velmi dobře tvarovatelné, proto se rozšířily do téměř všech oblastí průmyslu. Nevýhodou je jejich

pomalý rozklad, který zatěžuje přírodní prostředí. Plasty jsou polymery, tvoří je tedy několikrát se opakující skupina základních jednotek vzorce – mer.

Při recyklaci plastů je důležité je správně rozdělit do skupin. Nyní se tak děje pomocí lidské síly v třídírnách plastového odpadu. Motivace pro některé vědce v oblasti spektroskopie je nahradit pracovníky v těchto nekomfortních podmínkách stroji a zrychlit tak proces recyklace. Problémem při třídění plastů zůstává jejich organický základ. Téměř všechny druhy plastů jsou tvořeny hlavně uhlíkem a vodíkem a odlišnosti jsou tvořeny množstvím a rozložením příměsí jako jsou kyslík, dusík, nebo síra.

Zatím nejhojněji využívanou spektroskopickou metodou pro třídění plastů je metoda NIR (Near InfraRed Spectroscopy). Metoda je schopna rozlišit od sebe hlavní druhy plastů a dokáže také přidat informace o příměsích. Její velkou nevýhodou je nutnost vzorek prozářit, takže metoda není schopna naměřit spektra z tmavých vzorků a ze vzorků tlustších než několik desítek  $\mu\text{m}$ [33].

Tuto nevýhodu metody NIR adresuje tým z univerzity v Suwonu (Jižní Korea)[34]. Pro rozlišení tmavých plastů využívá metody LIBS. Článek se zabývá rozlišením 3 druhů plastů pomocí automatického algoritmu. Pomocí přípravy dat v prostředí PCA (Analýza hlavních komponent) a dalších metod dosahuje tým přesnosti přes 90 % v rozlišení jednotlivých druhů plastů.

Tým z univerzity v Manipalu (Indie) využívá LIBS pro rozlišení 4 základních druhů plastů[35]. Pomocí metody PCA a porovnávání neznámých spekter s reprezentativními spektry jednotlivých vzorků dosahuje analýza přesnosti mezi 80 a 100 %. Před naměřením spekter, jež byla v analýze využita, proběhla zdlouhavá optimalizace vzdáleností a úhlů sběrných kamer, stejně jako zpoždění sběru oproti laserovému pulsu a jeho délce.

Nejobsáhlejší práci na téma LIBS a rozlišení plastů vypracoval tým z univerzity ve Wuhanu (Čína)[36]. Bylo připraveno 11 druhů plastů a v argonové atmosféře nasbíráno 100 spekter pro každý vzorek. Bylo vybráno 15 spektrálních čar a jejich intenzity normovány k čáře uhlíku [C I 247,86 nm]. Pomocí metody s učitelem byly plasty identifikovány s přesností mezi 75 a 100 %. Posunu v přesnosti dosáhli pomocí přidání vah jednotlivým spektrálním čarám. Po operaci, kdy dle zvoleného poměru uměle zvýraznili, nebo naopak snížili intenzitu některých spektrálních čar, dosáhli přesnosti nad 90 %.

Zatímco odborné články týkající se schopnosti rozlišit od sebe jednotlivé druhy plastů pomocí metody LIBS se datují do období posledních deseti let, Ramanově spektroskopii podobné nové články chybí. Nejnovější články se zabývají hlavně rozpoznáváním mikroplastů v tekutinách, nebo jiných náročných prostředích. Jeden z těchto článků vydala vědecká skupina z univerzity Vrije v nizozemském Amsterdamu[37]. Pomocí mikroskopie se stimulovaným Ramanovským signálem (SRS microscopy) detekovali 5 různých druhů plastů v malém množství vody. Plasty byly do vody dodány pomocí abraze malého množství plastu smirkovým papírem. V roztoku úspěšně identifikovali všech 5 druhů plastů s přesností přesahující 90 %.

Jedním ze starších článků o identifikaci druhů plastů pomocí Ramanovy spektroskopie je článek publikovaný týmem z univerzity v Idahu (USA) z roku 1999[38]. Pomocí Ramanovy spektroskopie bylo naměřeno 188 spekter na 103 vzorcích z šesti

druhů plastů. Pomocí metody PCA byly vzorky rozřazeny do odpovídajících šesti skupin s přesností mezi 80 a 100 %.

Jediným článkem zabývajícím se rozlišení plastů pomocí Ramanovy spektroskopie z posledních let je článek publikovaný týmem z univerzity v Suwonu (Jižní Korea)[39]. Práce se zabývá rozdělením tmavých plastů do 3 skupin. Nástrojem pro rozdělení je automatizovaný algoritmus využívající Neuronové sítě a PCA.

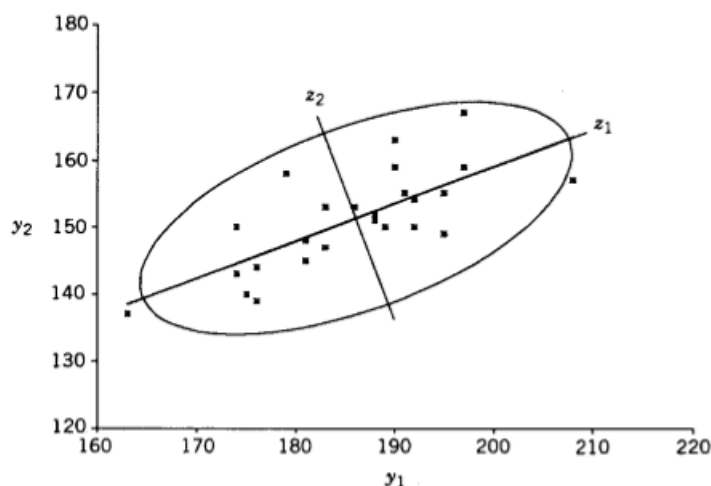
### 3. Zpracování dat

Výstupem měření obou uvedených spektroskopií, je, jak již název napovídá, spektrum, nebo více spekter. Jak bylo krátce zmíněno v kapitole 1, historicky se jednalo o pozorování chybějících částí barevného spektra v podobě tzv. Fraunhoferových čar. V posledních sto letech se technologie posunula od fotografických destiček až k digitalizaci v podobě CCD a CMOS kamer, které umožňují další zpracování spektroskopických dat. Digitalizace také umožnila získání mnoha spekter v krátkém čase, a to vyžaduje vhodné nástroje pro zpracování dat. V akademických kruzích se čím dál častěji využívá i rozličných metod počítačového učení. Bez vhodného zpracování dat a jejich vizualizace by bylo zapotřebí prozkoumat každé spektrum zvlášť, což by při naměření stovek spekter při jednom měření bylo velice časově náročné a bylo by obtížné získat celkový obrázek o měřeném vzorku.

Chemometrické metody byly definovány jako aplikace matematických a statistických metod na výstupy chemických měření[40]. Mají za úkol co nejvíce usnadnit práci uživateli, který pracuje se spektry z nějaké metody zjišťující chemické složení látek – spektroskopie. Úspěšně se využívá několika úrovní chemometrických metod v závislosti na požadavcích uživatele. Požadavky se mohou různit od vizualizace dat pro vyčlenění chybových spekter z naměřené sady až po kvalifikaci neznámých vzorků při poskytnutí několika známých možností. Uživatel by měl vybrat správnou metodu pro svůj problém. Pro výběr může pomoci rozdělení metod na lineární/nelineární a ty dále na metody s učitelem/bez učitele. Každá z těchto 4 kategorií má určité doporučené využití v oblasti LIBS spektroskopie[41], což se dá využít i obecně, jelikož je popsána vždy největší výhoda dané skupiny metod. V následujících kapitolách budou představeni zástupci chemometrických metod, jichž je použito v praktické části této práce.

#### 3.1. Analýza hlavních komponent (PCA)

Analýza hlavních komponent (PCA z angl. Principal Component Analysis) je jednou z nejstarších a nejhojněji využívaných chemometrických metod. Byla představena již na začátku dvacátého století K. Pearsonem (1901) a nezávisle i v roce 1933 H. Hotellingem[42]. Základem je sada lineárně závislých dat, kterou se tato metoda snaží popsat pomocí nových nezávislých proměnných. První z těchto proměnných, tzv. první hlavní komponenta (PC1), je sestavena tak, aby popsala co největší různorodost (rozptyl) dat a zároveň byla lineární kombinací zkoumaných dat. Zjednodušeně řečeno, hledáme takovou proměnnou, na které se data nejvíce liší – jsou „nejdále“ od sebe. Druhá a každá další hlavní komponenta popisuje největší rozptyl v dimenzi ortogonální na předchozí hlavní komponentu. Cílem je popsat co nejlépe celou sadu dat za pomoci co nejmenšího počtu vzájemně ortogonálních proměnných[43]. Na obrázku 12 je ukázka řešení prvních dvou hlavních komponent pro náhodné datové body v 2D prostoru.



Obr. 12: Znáznornění prvních dvou hlavních komponent na sadě 2D dat[44]

Na metodu analýzy hlavních komponent se dá nahlížet dvěma způsoby, geometrickým a algebraickým. Vzhledem k rozsahu práce přiblížím pouze geometrický přístup. Geometrický přístup předpokládá jednu sadu  $n$  vektorů  $y_1, y_2, \dots, y_n$ , jež tvoří shluk bodů v prostoru o  $p$  dimenzích. Shluk může být jakéhokoliv tvaru, ale pro další postup je výhodné definovat tvar shluku jako eliptický. Pokud jsou proměnné  $y_1, y_2, \dots, y_n$  v  $\mathbf{y}$  korelovány, není elipsoid orientovaný podél jakékoliv z os  $y_1, y_2, \dots, y_n$ . Cílem je najít přirozené osy elipsoidu s počátkem ve vektoru  $\bar{\mathbf{y}}$ , což je průměrný vektor  $y_1, y_2, \dots, y_n$ . Stane se tak translací počátku a pootočením původních os. Nové proměnné po rotaci os (hlavní komponenty) budou nekorelovány. Pro zjednodušení dalšího zápisu budeme zapisovat translaci  $y_i$  do  $\bar{\mathbf{y}}$  jako  $\mathbf{y}_i - \bar{\mathbf{y}}$  jen pokud je to nutné. V ostatních případech uvažujeme  $y_i$  jako již centrované.

Osy mohou být natočeny pomocí ortogonální matice  $\mathbf{A}$ , kterou vynásobíme každé  $y_i$ , tak, že můžeme psát:

$$\mathbf{z}_i = \mathbf{A}\mathbf{y}_i. \quad (3.1.1.)$$

Pokud platí  $\mathbf{A}'\mathbf{A} = \mathbf{I}$  a vzdálenost k počátku je neměnná, můžeme psát:

$$\mathbf{z}_i'\mathbf{z}_i = (\mathbf{A}\mathbf{y}_i)'(\mathbf{A}\mathbf{y}_i) = \mathbf{y}_i'\mathbf{A}'\mathbf{A}\mathbf{y}_i = \mathbf{y}_i'\mathbf{y}_i. \quad (3.1.2.)$$

Tím pádem platí, že ortogonální matice transformuje  $y_i$  do  $z_i$ , který je stejně vzdálený od počátku a osy jsou otočeny. Nalezení os elipsoidu je ekvivalentní k hledání ortogonální matice  $\mathbf{A}$ , jež otočí osy, aby splynuly s přirozenými rozšířeními shluku bodů tak, že budou nové proměnné (hlavní komponenty)  $z_1, z_2, \dots, z_p$  v  $\mathbf{z} = \mathbf{A}\mathbf{y}$  nekorelovány. Tím pádem bude mít kovarianční matice výběru  $\mathbf{z}$ ,  $\mathbf{S}_z = \mathbf{A}\mathbf{S}\mathbf{A}'$  diagonální tvar:

$$\mathbf{S}_z = \mathbf{A}\mathbf{S}\mathbf{A}' = \begin{pmatrix} s_{z_1}^2 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & s_{z_2}^2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & s_{z_p}^2 \end{pmatrix}, \quad (3.1.3.)$$

kde  $\mathbf{S}$  je kovarianční matice výběru pro  $y_1, y_2, \dots, y_n$ . Dále je známo, že  $\mathbf{C}\mathbf{S}'\mathbf{C} = \mathbf{D} = \text{diag}(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_p)$ , kde jednotlivé  $\lambda_i$  jsou vlastní čísla  $\mathbf{S}$  a  $\mathbf{C}$  je ortogonální matice, jejíž

sloupce jsou normalizované vlastní vektory  $\mathbf{S}$ . Takže ortogonální matice  $\mathbf{A}$ , jež diagonalizuje  $\mathbf{S}$  je transponovanou maticí  $\mathbf{C}$ :

$$\mathbf{A} = \mathbf{C}' = \begin{pmatrix} \mathbf{a}'_1 \\ \mathbf{a}'_2 \\ \vdots \\ \mathbf{a}'_p \end{pmatrix}, \quad (3.1.4.)$$

kde  $\mathbf{a}_i$  je  $i$ -tý normalizovaný ( $\mathbf{a}'_i \mathbf{a}_i = 1$ ) vlastní vektor  $\mathbf{S}$ . Hlavní komponenty jsou tedy transformované veličiny  $z_1 = \mathbf{a}'_1 \mathbf{y}$ ,  $z_2 = \mathbf{a}'_2 \mathbf{y}$ , ...,  $z_p = \mathbf{a}'_p \mathbf{y}$  v  $\mathbf{z} = \mathbf{A} \mathbf{y}$ .

Dále je známo, že diagonální členy  $\mathbf{A} \mathbf{S} \mathbf{A}'$  na pravé straně (3.1.3) jsou vlastní čísla  $\mathbf{S}$ . Tedy, vlastní čísla  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_p$  matice  $\mathbf{S}$  jsou také (výběrové) rozptyly hlavních komponent  $z_i = \mathbf{a}'_i \mathbf{y}$ :

$$s_{z_i}^2 = \lambda_i. \quad (3.1.5.)$$

Díky tomu, že osy splynou díky rotaci s přirozenými osami shluku bodů, má  $z_1 = \mathbf{a}'_1 \mathbf{y}$  největší (výběrovou) varianci a  $z_p = \mathbf{a}'_p \mathbf{y}$  nejmenší. To také odpovídá vztahu (3.1.1.), protože variance  $z_1$  je  $\lambda_1$ , což je největší vlastní číslo, a naopak u  $z_p$  je variance nejmenší, protože  $\lambda_p$  je nejmenší vlastní číslo. Pokud jsou některá vlastní čísla příliš malá, mohou se zanedbat. Pokud má náš elipsoid i nějakou tloušťku, která je vůči ostatním dvěma dimenzím zanedbatelně malá (tvoří tedy jakýsi disk), postačí k popisu celého objektu jen první dvě dimenze. Třetí již má malý vliv na rekonstrukci objektu[45].

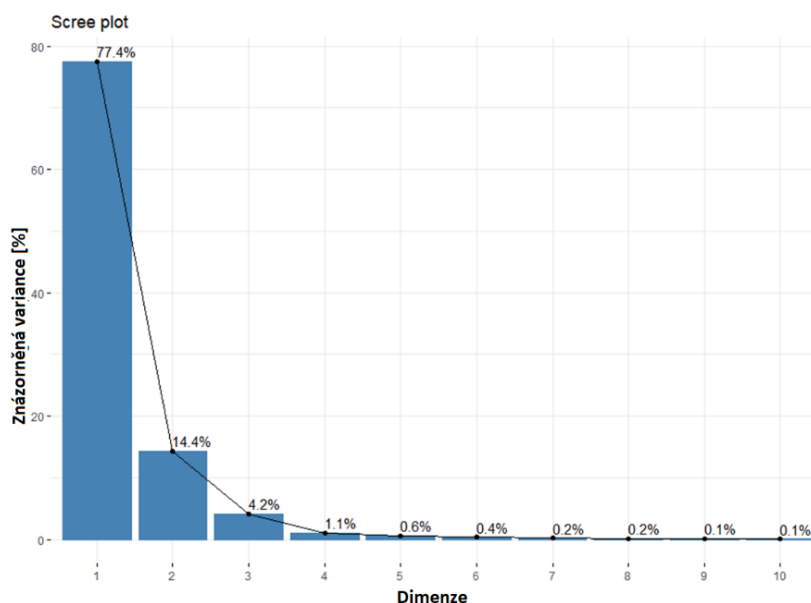
### 3.1.1. Využití PCA v analýze spektroskopických dat

Jak bylo již zmíněno, použití PCA v analýze spektroskopických dat je rozšířené, obzvlášť, pokud se snaží uživatel zmenšit dimenzi sady dat, vyřadit, nebo identifikovat pro sadu nesourodá data, či si jinak ulehčit práci s velkou sadou naměřených dat. V této kapitole představím 3 hlavní nástroje, kterých se v souvislosti s metodou PCA využívá.

Prvním z těchto nástrojů je tzv. Catellův graf úpatí (Scree plot). Tento graf slouží k posouzení, kolik hlavních komponent je vhodné použít, aby bylo v analýze obsaženo určité procento variance dat. Výsledný graf je obvykle v sloupcovém formátu (obrázek 13) a ukazuje, kolik procent variance zahrnují jednotlivé dimenze (hlavní komponenty).

Dosažení 100 % znázorněné variance znamená kompletní popis sady dat včetně šumu a dalších parazitních informací. Na uživateli je určit, kolik procent je již dostatečných pro věrohodnou analýzu dat. Alternativní metodou je využít grafického posouzení tzv. elbow (loket/zlom) metodou. Zde se jako poslední relevantní dimenze pro analýzu označí ta, na které dochází ke zlomu trendu grafu na vodorovný (změna ve varianci znázorněné dalšími dimenzemi se již velmi málo liší od minulé). V obrázku 13 byl určen počet významných hlavních komponent na 3[46].

Druhým významným nástrojem pro analýzu spektroskopických dat pomocí PCA je graf komponentních vah. Tento graf má formát závislosti komponentní váhy (component weight) na původní konstantě. Komponentní váha znázorňuje míru korelace dat mezi různými dimenzemi (hlavními komponentami). Čím jsou si data napříč dimenzemi podobnější, tím je hodnota váhy v grafu blíže nulové hodnotě. Graf tedy zvýrazňuje



Obr. 13: Catellův graf úpatí (Scree plot)

hodnoty, které nejvíce přispívají k rozdílnosti dané dimenze (hlavní komponenty). Může tedy být nástrojem, jak poznat, kterými proměnnými se datová sada nejvíce liší a mají tedy nejvyšší význam pro diskriminaci, oddělení vzorků atd. To poté ve spojitosti s dalšími nástroji může pomoci s analýzou měřeného vzorku[47].

Nejspíše nejdůležitějším a také nejvyužívanějším nástrojem je rozptylový diagram komponentního skóre (scores plot). Graf má formát 2D, nebo 3D prostoru, ve kterém jsou v závislosti na skóre v jednotlivých dimenzích rozmístěny body znázorňující jednotlivá měření. Jeden bod tedy odpovídá jednomu naměřenému spektru, při použití spektroskopických dat. Čím blíže jsou si jednotlivé body v tomto prostoru, tím podobnější jsou si daná spektra a naopak. Velice jednoduchá je zde identifikace nevhodných, kazových dat jako jsou odlehle body (outliery). Při měření více vzorků, nebo vzorků heterogenních tvoří data z podobných částí vzorku v prostoru diagramu shluky, tzv. klastry. Analýzou těchto klastrů může uživatel kvalitativně určit složení v celém vzorku. V kombinaci s grafem komponentních vah je také možné zjistit, čím se od sebe jednotlivé klastry liší.

Pro analýzu spektroskopických dat, je PCA silným nástrojem, nicméně má mnohé nedostatky. Při analýze heterogenního vzorku je pravděpodobné, že se budou některé klastry v diagramu komponentního skóre překrývat. To stejné se může stát při analýze několika chemicky podobných vzorků. Při kvalifikaci neznámého vzorku může tedy docházet k chybám a uživatel by měl výsledky ověřovat pomocí dalších metod, případně manuálně analýzou jednotlivých spekter.

### 3.2. SIMCA

Metodou odvozenou z PCA je metoda SIMCA. Název je akronymem anglického popisu metody, nejčastěji se uvádí „Statistical Isolinear Multiple Component Analysis“. SIMCA je metoda s učitelem, rozšiřuje tedy PCA o schopnost rozdělovat data do skupin i s uvedením přesnosti daného rozdělení. Pro použití metody Simca je nutno splnit tři podmínky. Měření jednoho typu bylo provedeno na několika systémech. Na každém systému byla provedena nejméně dvě měření a systémy mohou být rozděleny do několika

skupin a na tzv. „test set“, kde jsou v jednotlivých skupinách jen systémy, které jsou si podobné.

Po splnění těchto podmínek lze aplikovat metodu Simca na danou matici dat. Jedná se o metodu s učitelem, je tedy nutné mít alespoň část dat nějakým způsobem označenou. Nejlépe názvem vzorku, na kterém byla tato část dat naměřena. Do metody Simca je tedy vložena matice označených dat (tzv. test set), kterým se určí počet skupin a každé skupině poskytne nejméně jedno měření, jež tuto skupinu charakterizuje. Poté je přidána skupina dat bez označení. Tato data bez označení jsou následně procentuálně přiřazena k existujícím skupinám. Součet nemusí dávat 100 %, protože tato nová data mohou být natolik odlišná od již existujících skupin, že by mohla tvořit novou, vlastní skupinu. Toto ale není schopen algoritmus Simca popsat explicitně. Je pouze možné nastavit hodnotu, pro kterou algoritmus již nepřihodí vzorek do žádné z tříd.

Algoritmus Simca provede nejprve analýzu hlavních komponent s použitím jen potřebného, nebo specifikovaného počtu dimenzí. Analýza hlavních komponent je provedena pro každou skupinu zvlášť. Po dosažení neznámých dat je provedena regresní analýza (nejčastěji typu nejmenších čtverců), nebo jednodušší metoda porovnání vzdáleností od středů klastrů, jež přiřadí tato neznámá data k nejbližší (tedy nejpodobnější) skupině známých dat. Výsledkem je tedy procentuální pravděpodobnost náležitosti neznámých dat k jednotlivým skupinám[48].

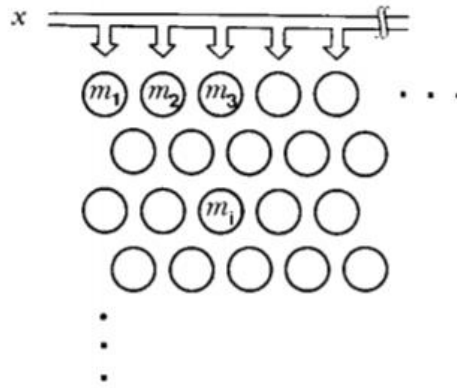
### 3.3. Neuronové sítě

Neuronové sítě, specifický typ SOM – Self Organizing Maps (Samo-organizující se mapy) – jsou nejmladším a zatím příliš nevyužívaným nástrojem pro kvalifikaci spektroskopických dat. V posledních letech tato metoda začíná pronikat do oblastí spektroskopie díky své schopnosti rychle uspořádat objemná data do sobě podobných skupin. Vzhledem k narůstajícímu počtu získaných dat za jednotku času a blížícímu se limitu metod jako je PCA a SIMCA, neuronové sítě mohou být cestou, jak kvalitně třídit a hodnotit získaná data.

Zástupcem neuronových sítí, kterého bude využito, jsou Kohonenovy samo-organizující se mapy. Teuvo Kohonen, tvůrce metody, se díky svému článku, kde tuto metodu představuje, stal nejcitovanějším finským vědcem současnosti. Svou metodu přirovnává ke způsobu, jak pracuje s daty ve zjednodušené formě i lidský mozek a podporuje toto tvrzení i výzkumnými pracemi z medicínské oblasti. Teoreticky je metoda matematicky poměrně složitá, nicméně základní princip se dá dobře zjednodušit.

Pro SOM je zapotřebí tento algoritmus aplikovat na vícerozměrný systém (nejčastěji dvourozměrný). Vývoj tohoto algoritmu je dlouhý a obsáhlý a popsán více například v článku od dvojice M. Cottrell a J.-C. Fort[49]. Následující sekce vysvětluje nejzákladnější principy – výběr nejpodobnější buňky a adaptaci váhových vektorů.

Předpokládejme dvourozměrnou síť buněk, jako je na obrázku 14. Rozložení může být čtvercové, šestihranné atd. Necht' je vstupní vektor, v maticovém zápisu  $\mathbf{x} = [x_1, x_2, \dots, x_n]^T \in \mathbb{R}^n$ , takový, že bude předpokládáno jeho spojení paralelně ke všem neuronům (buňkám)  $i$  v této síti. Váhový vektor buňky  $i$  bude tedy zapsán následujícím způsobem:  $\mathbf{m}_i = [m_{i1}, m_{i2}, \dots, m_{in}]^T \in \mathbb{R}^n$ . Počáteční rozložení vektorů je náhodné, mapa se tedy sestaví při opakovaných experimentech pokaždé jinak.



Obr. 14: Znárodnění neuronové sítě[50]

Nejjednodušší analytické měřítko pro podobnost  $x$  a  $m_i$  může být vnitřní produkt  $x^T m_i$ . Pokud se SOM algoritmus chystáme využít pro např. přirozené vzorce signálu odkazující na metrické prostory, je vhodnější a lepší použít nějaké kritérium shody založené na Euklidických vzdálenostech mezi  $x$  a  $m_i$ . Nejmenší vzdálenost definuje „vítěze“  $m_c$ .

Pro SOM je zásadní, aby buňky, jež provádějí učení nebyly ovlivňovány nezávisle mezi sebou, ale aby se staly topologicky příbuznými podmnožinami, na kterých je nezávisle prováděn podobný druh korekce. Během procesu jsou tak vybranými podmnožinami ovlivněny různé buňky. Korekce sítě se budou mít tendenci vyhladit pro každou buňku při delších algoritmech. Ještě zajímavější výsledek tohoto typu prostorově korelovaného učení je, že váhové vektory mají tendenci přijímat hodnoty, které jsou seřazené podél os sítě.

Definujeme sousedství  $N_c$  okolo buňky  $c$ , abychom dosáhli laterální interakce pro jakékoliv struktury sítě nižší úrovně. V každém kroku korekce jsou upraveny všechny buňky ležící v sousedství  $N_c$ , na rozdíl od buněk vně sousedství, které jsou ponechány beze změny. Toto sousedství  $N_c$  je centrováno okolo buňky, pro kterou je nalezena nejlepší shoda se vstupním  $x$ :

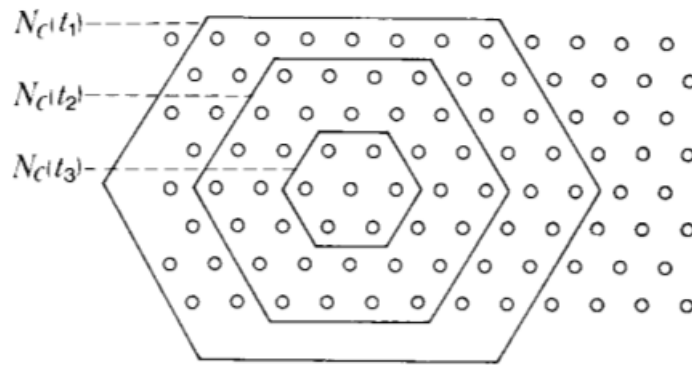
$$\|x - m_c\| = \min\{\|x - m_i\|\}. \quad (3.3.1.)$$

Šířka, nebo průměr  $N_c$  může být závislý na čase. Pro dobré rozřazení se ukázalo, že je vhodné určit  $N_c$  na začátku algoritmu velmi široké a nechat jej zmenšovat monotónně s časem, jako je ukázáno na obrázku 15. Vysvětlení je následující. Širší  $N_c$  na začátku algoritmu znamená hrubé prostorové rozlišení mapy, jež se se zmenšujícím  $N_c$  zlepšuje, ale původně získané globální rozdělení je zachováno. Je možné končit aktualizací pouze „vítězné“ buňky, tedy  $N_c = \{c\}$ , což metodu zjednoduší na obyčejné kompetitivní učení.

Aktualizační proces by mohl být zapsán v notaci s diskretním časem takto:

$$m_i(t+1) = \begin{cases} m_i(t) + \alpha(t)[x(t) - m_i(t)] & \text{jestliže } i \in N_c(t), \\ m_i(t) & \text{jestliže } i \notin N_c(t), \end{cases} \quad (3.3.2.)$$

kde  $\alpha(t)$  je sekvence koeficientů skalárních hodnot, tzv. „adaptační přírůstek“  $0 < \alpha(t) < 1$ . Tento přírůstek je podobný koeficientům využívaným v aproximačních algoritmech a stejně, jako u nich by měla jeho hodnota klesat s časem.



Obr. 15: Sousedství v neuronových sítích[51]

Alternativní zápis obsahuje skalární „kernel“ funkci  $h_{ci} = h_{ci}(t)$  a vypadá takto:

$$\mathbf{m}_i(t+1) = \mathbf{m}_i(t) + h_{ci}(t)[\mathbf{x}(t) - \mathbf{m}_i(t)], \quad (3.3.3.)$$

kde platí, že  $h_{ci}(t) = \alpha(t)$  uvnitř  $N_c$  a  $h_{ci}(t) = 0$  vně  $N_c$ . Definice  $h_{ci}$  může být i obecnější. Například biologická laterální interakce má často zvonový tvar. Pro zápis souřadnic buněk  $c$  a  $i$  vektory  $\mathbf{r}_c$  a  $\mathbf{r}_i$  by mohl být správný tvar  $h_{ci}$  takovýto:

$$h_{ci} = h_0 \exp\left(-\frac{\|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_c\|^2}{\sigma^2}\right), \quad (3.3.4.)$$

kde  $h_0 = h_0(t)$  a  $\sigma = \sigma(t)$  jsou vhodné klesající funkce času[52].

## 4. Praktická část

Praktická část této práce je zaměřena na výhody kombinace Ramanovy a LIBS spektroskopie při vhodném zpracování dat. Základem je naměření vzorků pomocí obou spektroskopických metod, mnohem rozsáhlejší částí je však následné zpracování dat pomocí různých chemometrických metod a interpretace výsledků dané analýzy.

### 4.1. Vzorky

Pro analýzu byly zvoleny vzorky dvanácti druhů plastů. S plasty se běžný člověk setkává každodenně a mnoho plastů skončí jako odpad v lepším případě ve vyhrazeném kontejneru na plasty. Při následném zpracování je vhodné rozdělit plasty dle jejich druhů. Nyní se tak děje převážně pomocí lidské síly, nicméně již v několika vědeckých člancích bylo ukázáno, že využití Ramanovy nebo LIBS spektroskopie při rozřazování plastů je možné. Při využití těchto metod samostatně může nastat situace, že počítačový algoritmus sám o sobě nedokáže rozlišit některé, chemicky podobné, druhy plastů. Je tomu tak, protože plasty jsou převážně polymery, tedy látky tvořené mnoha opakujícími se jednotkami – mery. Mery se od sebe v jednotlivých druzích plastu liší, nicméně většinou nijak výrazně, co se týče obsažených chemických prvků. Toto je problém pro metodu LIBS. Metoda Ramanovy spektroskopie se zase potýká s fluorescencí některých vzorků, je závislá na barvě daného plastu a v některých případech jsou i mery natolik podobné, že je Ramanova spektroskopie nedokáže samostatně rozlišit. Kombinací robustnější metody LIBS a pro plasty mírně vhodnější metody Ramanovy spektroskopie by mělo být možné správně rozlišit a identifikovat více druhů plastů než při použití těchto metod samostatně.

Tab. 1: Použité plasty a jejich složení[53]

Zkratka	Název	Chemický vzorec	Znázornění meru	Příklad využití
<b>ABS</b>	Akrylo-nitril-butadien-styren	$(C_8H_8)_x \cdot (C_4H_6)_y \cdot (C_3H_3N)_z$	 Acrylonitrile      1,3-Butadiene Styrene	LEGO kostičky
<b>HDPE</b>	Vysokohustotní polyethylen	$(C_2H_4)_n$		Plastové židle
<b>LDPE</b>	Nízkohustotní polyethylen	$(C_2H_4)_n$		Lahvička od gelu
<b>PA66</b>	Polyamid 66	$[-OC-(CH_2)_4-CO-NH-(CH_2)_6-NH-]_n$		Trsátko
<b>PHB</b>	Poly-hydroxy-butyrát	$[CO-CH_2-CH(CH_3)-O]_n$		Bio-plast kloubní náhrady
<b>PLA</b>	Polyaktid	$(C_3H_4O_2)_n$		3D tisk, bio-kelímky
<b>PMMA</b>	Polymethylmethakrylát	$(C_5O_2H_8)_n$		Plexisklo

<b>POM</b>	Polyoxymethylen	$(\text{CH}_2\text{O})_n$	$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ -\text{C}-\text{O}- \\   \\ \text{H} \end{array} \right]_n$	Pružiny, ozubená kola,...
<b>PP</b>	Polypropylen	$(\text{C}_3\text{H}_6)_n$	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}-\text{CH}_2- \end{array} \right]_n$	Potrubi systémy
<b>PS</b>	Polystyren	$(\text{C}_8\text{H}_8)_n$	$\left[ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right]_n$	Jedno- rázové nádoby, izolace
<b>PTFE</b>	Polytetrafluorethylen	$(\text{C}_2\text{F}_4)_n$	$\left( \begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array} \right)_n$	Teflon - pánve
<b>PVC</b>	Polyvinylchlorid	$(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl})_n$	$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{Cl} \\   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right]_n$	Desky, nádoby, igelit

V tabulce 1 je seznam použitých plastů i s jejich chemickým vzorcem a znázorněním odpovídajících merů. Z chemických vzorců se dá také odhadnout poměr prvků v jednotlivých druzích plastu. Vzorky nejsou sjednoceny tvarem, jedná se většinou o kusy různých objektů z daného druhu plastu, nebo o polotovary, ze kterých budou teprve dané objekty vytvořeny. Není u nich k dispozici žádný certifikát nebo jiný dokument zaručující určité chemické složení a není znám ani počet a koncentrace příměsí.

#### 4.2. Měření

Vzorky byly naměřeny jak metodou LIBS, tak metodou Ramanovy spektroskopie. Měření Ramanovy spektroskopie bylo provedeno na Ústavu Přístrojové Techniky Akademie Věd ČR v Brně v laboratoři Ramanovy spektroskopie pod vedením Mgr. Oty Samka, Dr. a jeho týmu. Bylo využito přístroje Renishaw (Renishaw inVia Raman Spectrometer, Renishaw plc., Wotton-under-Edge, UK) s výměnnými lasery, což umožnilo naměření vzorků na dvou různých vlnových délkách. Vzorky byly jen zbaveny výrazných nečistot a jinak dále neupravovány. Parametry měření jsou k vidění v tabulce 2.

Tab. 2: Parametry měření Ramanovy spektroskopie

<b>Vlnová délka laseru</b>	785/532 nm
<b>Objektiv</b>	20x
<b>Doba ozáření</b>	1 s
<b>Akumulace</b>	10x
<b>Atenuátor</b>	100 %
<b>Centrální Ramanův posun</b>	1300 $\text{cm}^{-1}$

Měření metodou LIBS bylo provedeno v LIBS laboratoři Ústavu Fyzikálního inženýrství na FSI VUT v Brně. Byl použit laboratorní systém pod označením LIBS Discovery s laserem s nastavitelnou intenzitou pulzů. Byl použit spektrometr v usporadání echelle (EMU Catalina Scientific). Vzorky opět nebyly nijak připravovány. Parametry obou sad měření lze nalézt v tabulce 3.

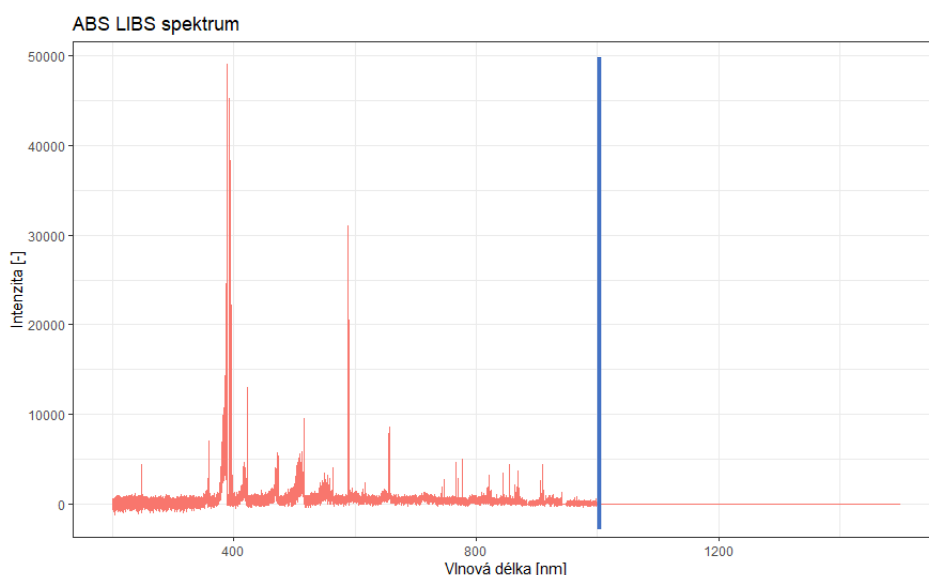
Tab. 3: Parametry měření metodou LIBS

<b>Vlnová délka laseru</b>	<b>532 nm</b>
<b>Energie laseru</b>	22 mJ
<b>Akumulace</b>	5x
<b>Gate delay</b>	1,5 $\mu$ s
<b>Gate width</b>	50 ms
<b>Prostředí</b>	Vzduch

### 4.3. Zpracování dat jednotlivých metod

Při měření spekter na přístrojích k tomu určených je většinou možné prohlédnout si naměřená spektra rovnou na místě, aby uživatel věděl, jestli vůbec ke sběru nějakých spekter dochází. Není však pravidlem, že software pro měření spekter obsahuje také knihovnu spekter pro porovnání. U metody LIBS jsou zatím pouze ambice takové knihovny vytvořit, u metody Ramanovy spektroskopie jsou tyto knihovny součástí pouze části dostupných přístrojů. V případě tohoto měření knihovny dostupné nebyly, proto bylo zapotřebí v první fázi kromě obecné úpravy spekter také ověřit, zda naměřená spektra odpovídají popisu vzorků.

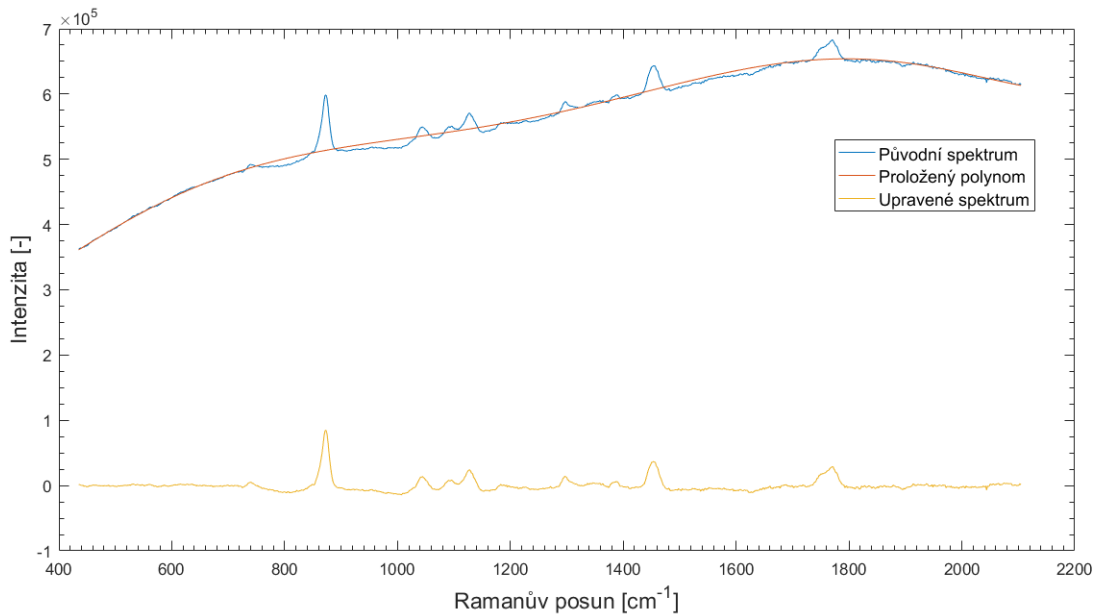
Ještě před porovnáváním naměřených spekter s dostupnou literaturou bylo zapotřebí upravit naměřená spektra, aby se s nimi lépe pracovalo. U metody LIBS to znamenalo pouze ořezání spekter o části, ve kterých nedocházelo k zaznamenání jiného signálu než šumu. Na obrázku 16 je původní spektrum jednoho ze vzorků (ABS) naměřené metodou LIBS prostřednictvím echelle spektrometru a EMCCD s vyznačenou hranicí, kde došlo k ořezání všech spekter (modrá čára).



Obr. 16: Neupravené spektrum vzorku ABS z metody LIBS

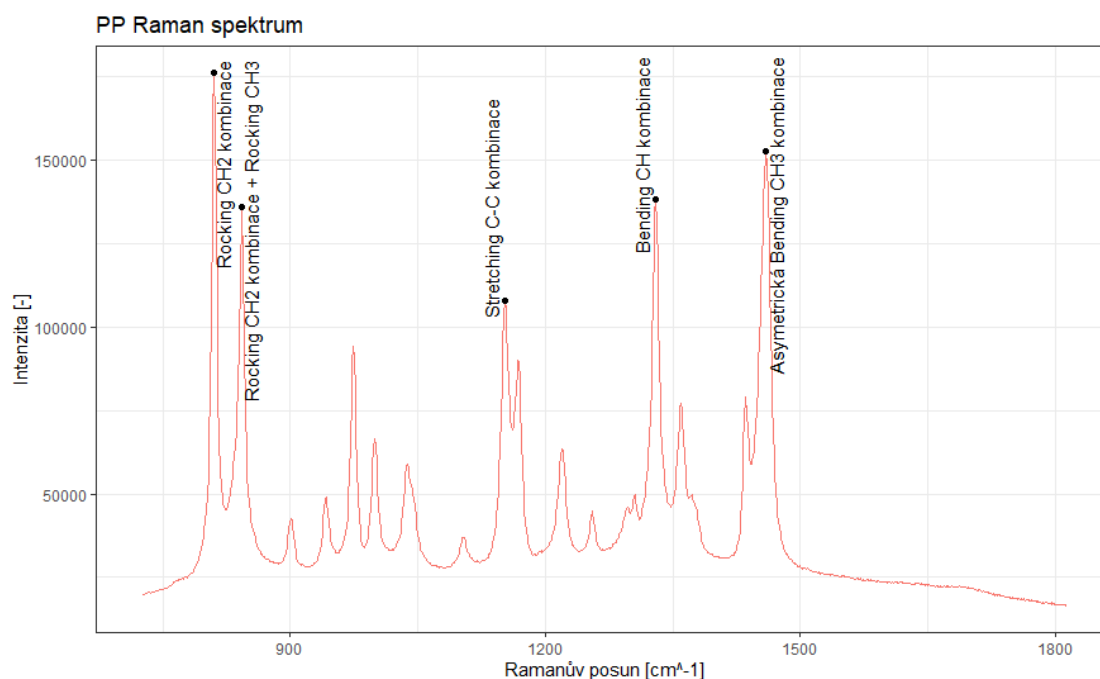
U metody Ramanovy spektroskopie byla prvotní úprava spekter náročnější. Při měření Ramanovských spekter se velmi často uživatel setká se zvlněním základní čáry spektra. Většinou se tak děje vlivem fluorescence. Některé softwary nabízí korekci základní čáry spektra ihned po jeho naměření. Přístroj, na kterém byla naměřena spektra

analyzována v této práci, však tuto možnost nenabízela. Bylo tedy třeba upravit základní čáru manuálně. K tomuto účelu jsem napsal vlastní skript v programu MATLAB, který naměřené spektrum proloží polynomiální křivkou a následně hodnoty této křivky odečte od původního spektra. Adaptace tohoto postupu jsou většinou základem korekce základní čáry i u komerčních softwarů. Souhrnně je jej možno nazývat polynomiální metodou. Na obrázku 17 je v jednom grafu srovnání neupraveného a upraveného spektra. V tomto případě se jedná o spektrum vzorku PLA naměřené při použití laseru s vlnovou délkou 532 nm.



Obr. 17: Korekce základní čáry Ramanových spekter

Po prvotní úpravě všech spekter bylo možno pokračovat přiřazováním naměřených spekter k odpovídajícím spektrům v dostupné literatuře. K této fázi bylo využito spekter z Ramanovy spektroskopie vzhledem k tomu, že je Ramanova spektroskopie v oblasti identifikace plastů úspěšnější a zavedenější než metoda LIBS. Postup byl následující. Vykreslit si naměřené spektrum daného vzorku. Dohledat literaturu přiřazující Ramanovské spektrum k danému druhu plastů i s popisem přechodů ve spektru. Přiřadit přechody a spektrální čáry identifikované v literatuře k pěti nejvýraznějším píkám v naměřených spektrech. Tento postup byl opakován pro všech 12 vzorků. Výsledná spektra s přiřazením pík jsou k nalezení v příloze na konci dokumentu. Na obrázku 18 a v tabulce 4 je příklad takového přiřazení pro vzorek s označením PP. Je důležité zmínit, že se toto potvrzení nezdařilo pro vzorek s popisem PMMA. Literatura popisující Ramanova spektra plastu PMMA zobrazovala jiné píky, než námi naměřená spektra. Pro obsah práce to ale není důležité, jde o rozlišení jednotlivých druhů, ne o přesný popis.



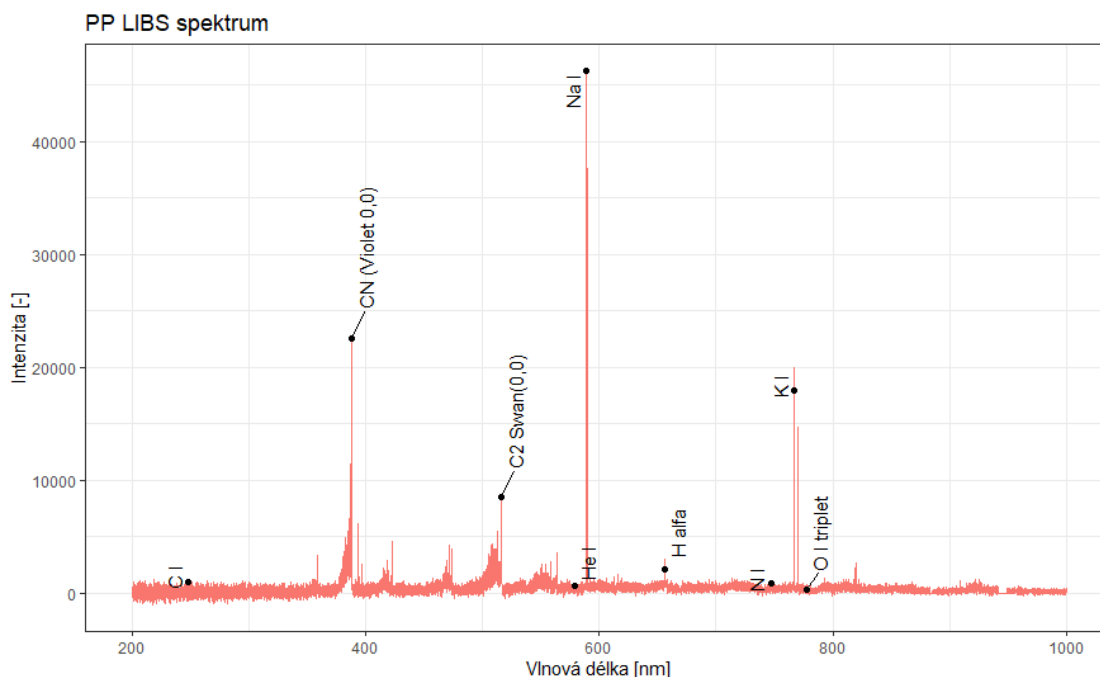
Obr. 18: Ramanovské spektrum vzorku PP s přiřazením pík (přiřazeno dle [54])

Tab. 4: Přiřazení pík spektra k vibracím ve vzorku[54]

Posun [cm <sup>-1</sup> ]	Označení peaku
809	$\rho(\text{CH}_2)$ kombinace
841	$\rho(\text{CH}_2)$ kombinace + $\rho(\text{CH}_3)$
1152	$\nu(\text{C-C})$ kombinace
1330	$\delta(\text{CH})$ kombinace
1458	Asymetrická $\delta(\text{CH}_3)$ kombinace

Po zpracování jednotlivých spekter Ramanovy spektroskopie, byla z analýzy vyřazena spektra naměřená laserem o vlnové délce 532 nm. Téměř všechna spektra se potýkala se silnou fluorescencí a ani po korekci základní čáry nebyla spektra příliš výrazná vůči šumu. Pro některé vzorky byla navíc fluorescence natolik silná, že nebylo možné spektrum s touto vlnovou délkou naměřit. Spektra naměřená s laserem vlnové délky 785 nm byla podstatně jednodušší na zpracování, a navíc tvořila kompletní sadu. V následujících částech práce jsou tedy všechna zmíněná spektra Ramanovy spektroskopie naměřená laserem s vlnovou délkou 785 nm.

Přiřazení pík proběhlo také pro spektra naměřena metodou LIBS. Zde se ale jednalo pouze o přiřazení pík, a nikoliv o ověření vzorků, vzhledem k neexistujícím knihovnám a nedostatečně rozsáhlé literatuře v tomto smyslu. Pro následné operace se spektra je nicméně vhodné vytipovat zajímavé oblasti ve spektrech. Z dostupné literatury byly tedy vytipovány spektrální čáry, které je vhodné sledovat při analýze plastů metodou LIBS. Jedná se zejména o čáry uhlíku, vodíku, kyslíku a dalších příměsí (vápník, draslík, sodík). Na obrázku 19 je spektrum z metody LIBS s takto přiřazenými píky pro vzorek PP.



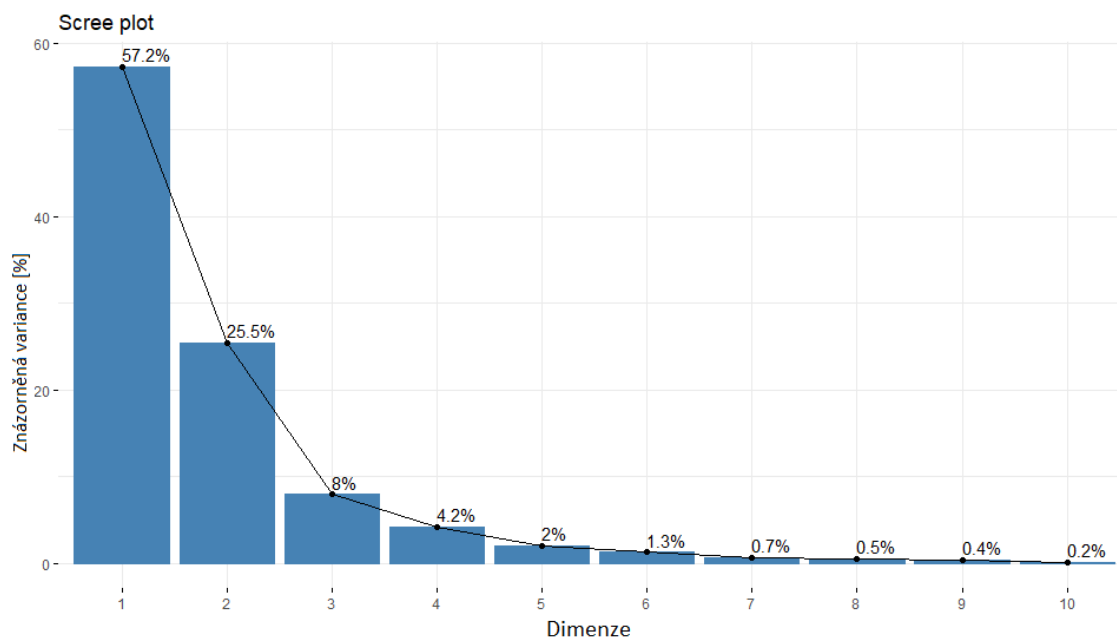
Obr. 19: LIBS spektrum vzorku PP s přiřazenými spektrálními čarami

#### 4.4. PCA analýza

Pro první analýzu dat jako celku je velmi vhodná PCA analýza. Měla by poskytnout vzhled do rozdělení dat do určitých, sobě podobných, skupin. Také je to již dobře zavedená metoda pro kontrolu, zda-li dokáže počítač sám o sobě rozdělit data dle vzorků. První fází tedy je PCA analýza dat z jednotlivých spektroskopii, aby vznikla představa o schopnosti jednotlivých metod rozlišit všechny měřené vzorky. Veškerá analýza byla prováděna v softwaru Rstudio pomocí vlastních skriptů, které jsou přiloženy v příloze.

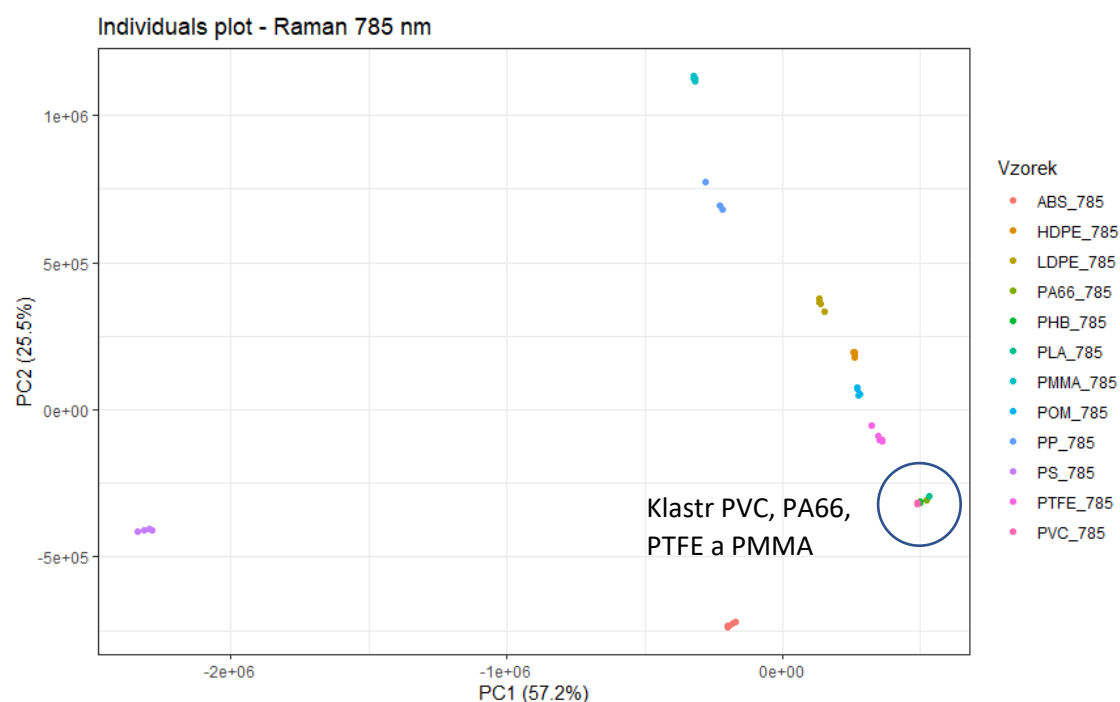
##### 4.4.1. PCA analýza dat Ramanovy spektroskopie

Ramanovská spektroskopie by měla být schopna rozlišit většinu vzorků sama o sobě. Po importu dat a jejich svázání do jedné matice, byla na celé matici provedena analýza hlavních komponent. V první fázi byla data označena podle vzorku, ze kterého byla daná data získána. Dle 2.1. je prvním záchytným bodem sestavení tzv. Scree grafu. Pro Ramanovská data naměřena pomocí laseru o vlnové délce 785 nm je tento graf zobrazen na obrázku 20. Z obrázku je zřejmé, že první dvě dimenze hlavních komponent obsáhnou většinu variance celé matice dat, konkrétně 82,7 %. Pro důkladnou analýzu by bylo vhodné v dalších fázích zahrnout i třetí dimenzi hlavních komponent, jež popisuje 8% variance dat, nicméně pro prvotní přiblížení, které je cílem této fáze práce postačí zabývat se prvními dvěma dimenzemi.



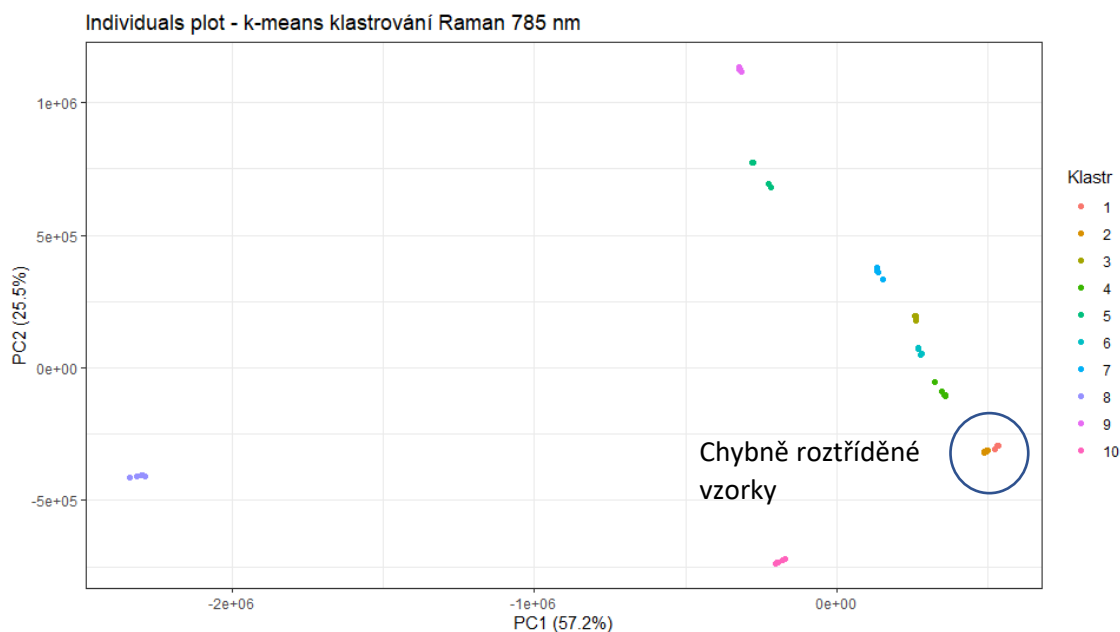
Obr. 20: Scree graf pro data Ramanovy spektroskopie 785 nm

Další, a také hlavní fází této části analýzy, je sestavení grafu komponentního skóre (individuals plot). Tento graf poskytuje představu o rozlišení jednotlivých vzorků pomocí dané spektroskopické metody. Graf komponentního skóre pro data získaná metodou Ramanovy spektroskopie pomocí laseru vlnové délky 785 nm je zobrazen v obrázku 21. Data jsou obarvena dle vzorku, na kterém byla získána, takže lze identifikovat vzorky, které jsou dobře odděleny a vzorky, které se spojují do těžko rozlišitelných skupin. Nejvíce od ostatních se odlišují vzorky PS a ABS. Ostatní vzorky jsou celkem příznivě rozděleny do odpovídajících klastrů krom vzorků PVC, PA66, PTFE a PMMA, jež tvoří jeden klastr.



Obr. 21: Graf komponentního skóre pro Ramanovská data 785 nm

Poslední fází je provedení tzv. k-means klastrování. Jedná se o algoritmus nehierarchické shlukové analýzy. Je to automatická funkce, která data v prostoru rozdělí do určitého, předem specifikovaného počtu skupin – klastrů. Děje se tak pomocí vložení určeného počtu pomocných bodů do prostoru. Tyto body jsou považovány za středy daných klastrů. K těmto středům je přiřazeno několik okolních datových bodů a následně je pozice středu přepočítána tak, aby byla průměrem pozic, tedy těžištěm, všech zahrnutých datových bodů[55]. Balíček příkazů pro Rstudio zahrnuje i nástroj pro automatickou detekci optimálního počtu startovacích bodů, a tedy i počtu klastrů. Výsledkem tohoto návrhu je 10 klastrů. Do k-means algoritmu je tedy zadáno 10 počátečních bodů a výsledek klastrování je vidět na obrázku 22.



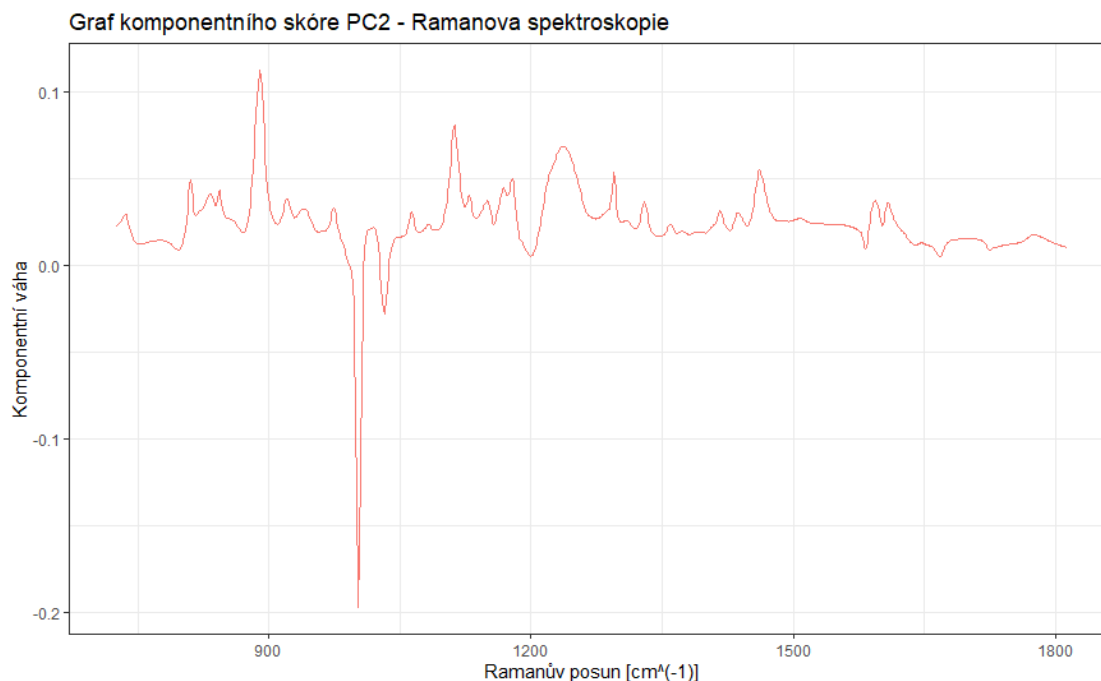
Obr. 22: Klastrování Ramanovských dat 785 nm

Lze vidět, že jak bylo předpokládáno, většina vzorků je rozdělena do skupinek správně. Z šedesáti spekter je 40 správně označeno. Přesnost je tedy 66,6 %. Problém má algoritmus se skupinkou 4 vzorků, která byla zmíněna v minulé fázi analýzy. Výsledek by se nejspíše dal o několik procent vylepšit například standardizací dat, nebo operacemi s třetí hlavní komponentou. Tento směr však není cílem této práce.

Rozdělení vzorků v prostoru grafu komponentního skóre by mělo mít i chemické vysvětlení. Největší podíl na rozdělení podél osy PC1 má vzorek PS. Je to dle tabulky 1 jeden ze 2 vzorků, které obsahují ve svém meru benzenové jádro. Jediný další vzorek, co obsahuje benzenové jádro je vzorek ABS, ten je ale kombinací 3 merů, takže není benzenové jádro natolik časté, aby tvořilo výrazný přechod v Ramanově spektru. Pro lepší porozumění rozdělení dat podél osy PC2 je vhodné prohlédnout graf komponentní váhy PC2. Tento graf je na obrázku 23.

Největší rozdíly mezi jednotlivými spektry způsobuje píka s nejnižší hodnotou s Ramanovým posunem  $1002\text{ cm}^{-1}$  a píka s nejvyšší hodnotou s Ramanovým posunem  $879\text{ cm}^{-1}$ . Píka na  $1002\text{ cm}^{-1}$  lze přiřadit k „dýchání“ benzenového kruhu vzorku ABS. Vzhledem k tomu, že benzenový kruh obsahují pouze vzorky ABS a PS a to navíc v jiných vazbách, není vhodné zkoumat intenzitu této píky napříč vzorky. Maximum grafu, tedy píka na  $879\text{ cm}^{-1}$  nelze přiřadit k žádnému přechodu vyskytujícímu se

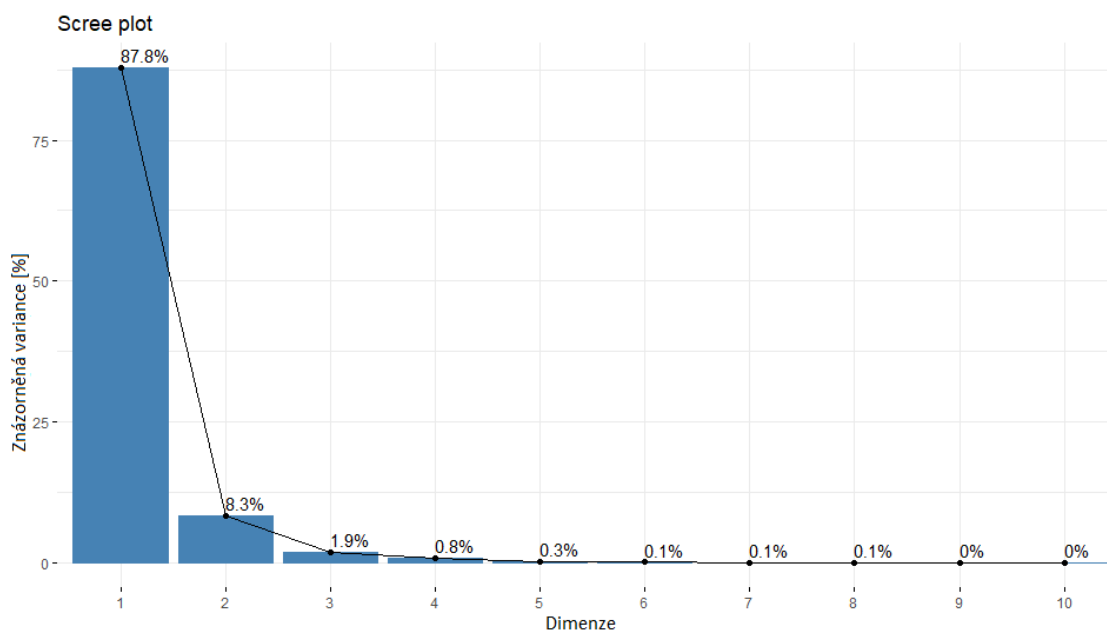
v nějakém vzorku. Nejbližší k němu má vibrace vazby C-COO vzorku PLA vyskytující se na  $873\text{ cm}^{-1}$ .



Obr. 23: Graf komponentní váhy druhé dimenze pro data z Ramanovy spektroskopie

#### 4.4.2. PCA analýza metody LIBS

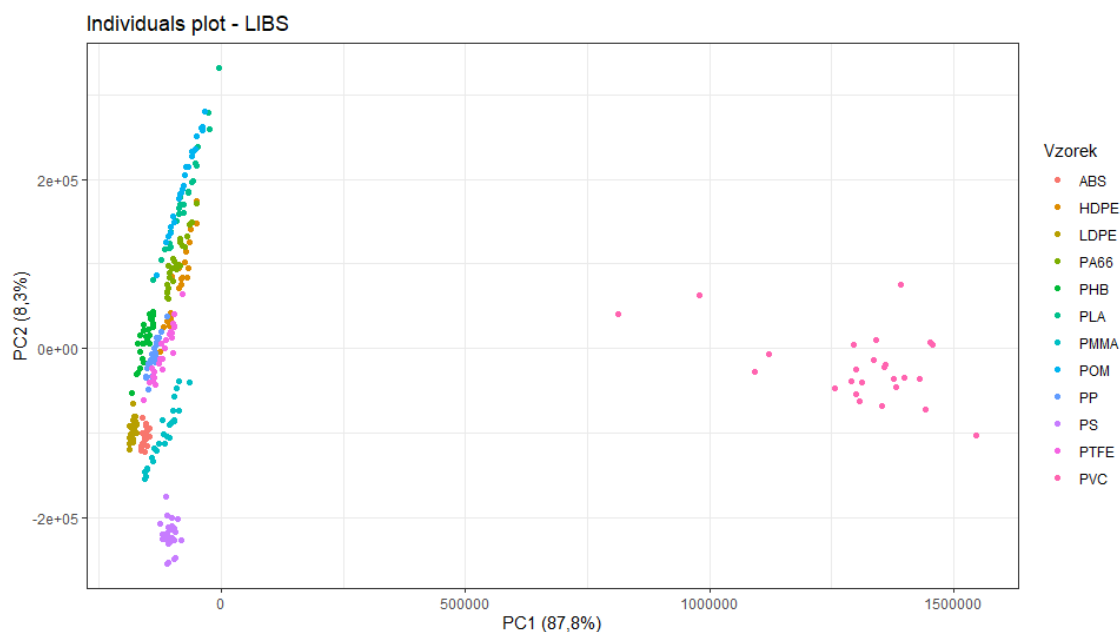
Stejný postup jako byl aplikován na data Ramanovy spektroskopie je aplikován i na data získána metodou LIBS. Data jsou spojena do jedné matice a veškeré operace jsou prováděny s celou maticí. Prvním výstupem je opět Scree graf, jenž je zobrazen na obrázku 24. Tentokrát je v prvních dvou dimenzích obsaženo více než 90 % (96,1 %) variance. Tím pádem je pro analýzu dostačující zabývat se pouze prvními dvěma



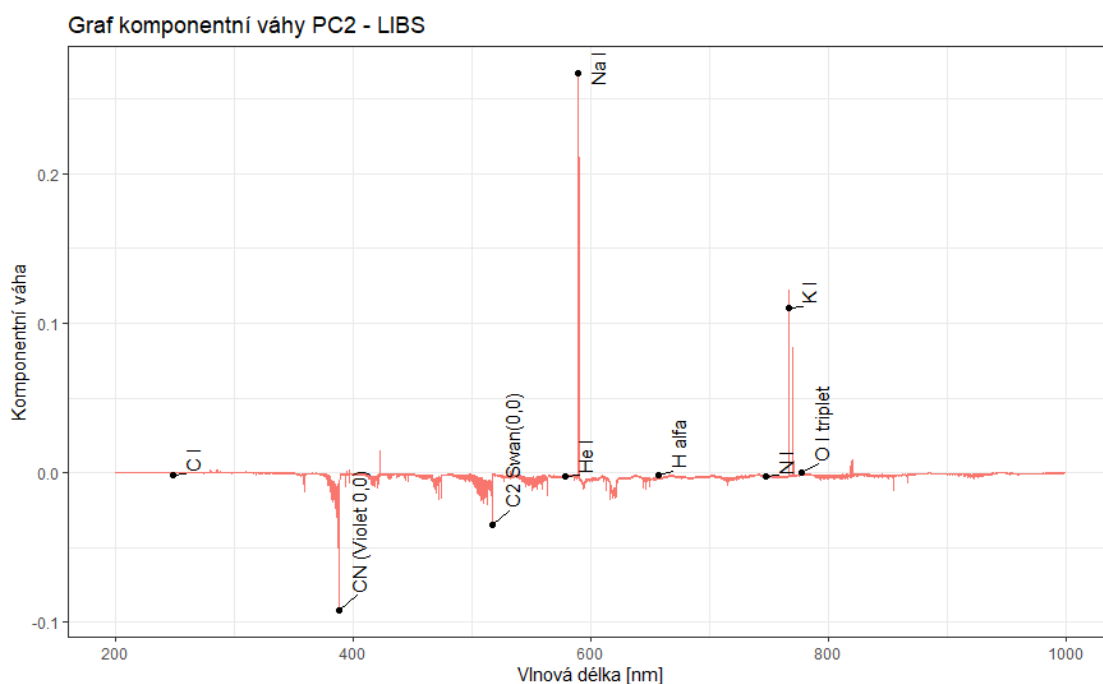
Obr. 24: Scree graf LIBS dat

dimenzemi.

Zobrazení dat v grafu komponentního skóre pro první dvě dimenze je na obrázku 25. Většinu variance v první dimenzi zajišťuje rozdílnost vzorku PVC oproti ostatním vzorkům. Dle tabulky 1 se jedná o jediný vzorek, který obsahuje chlór. Dalším vzorkem s větším rozdílem v chemickém vzorci je vzorek PTFE, jenž obsahuje fluor. Fluor je ale metodou LIBS obtížně detekovaný, proto se od ostatních vzorků příliš neliší. Ostatní vzorky tvoří jen málo rozlišené klastry. Při použití k-means klastrování navrhl pomocný nástroj Rstudia pouze 2 počáteční body, a i při zkoušení dalších možností nedosáhl algoritmus k-means klastrování přesnosti ani 50 %.



Obr. 25: Graf skóre hlavních komponent 1 a 2 pro LIBS data



Obr. 26: Graf komponentní váhy druhé dimenze pro data z metody LIBS

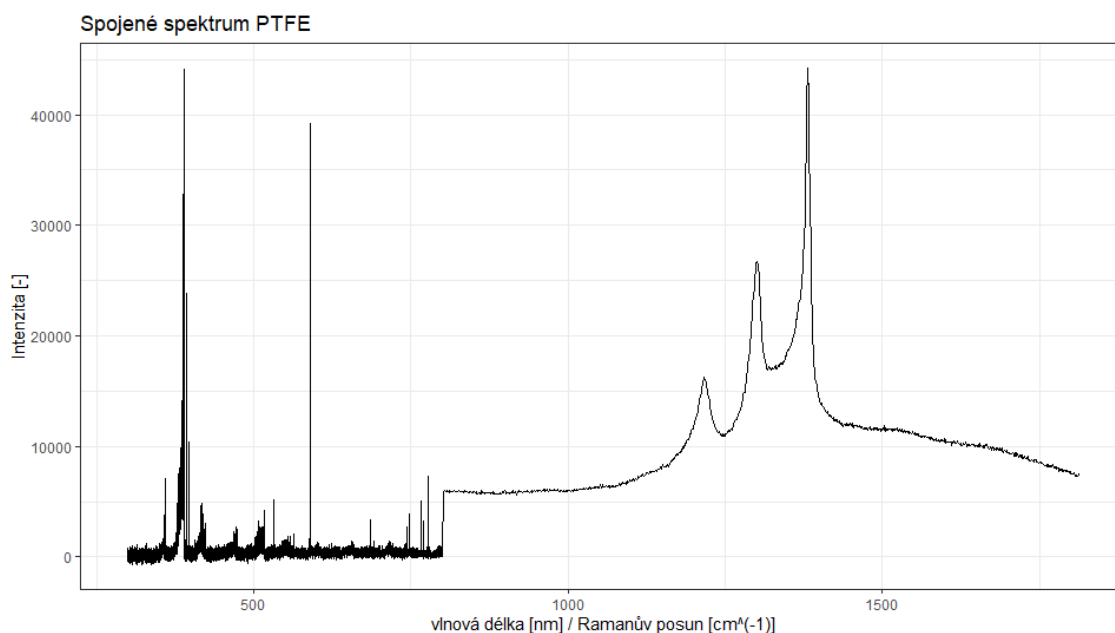
Stejně jako u metody Ramanovy spektroskopie použijeme pro analýzu rozložení podél osy PC2 grafu komponentní váhy PC2. Tento graf je na obrázku 26. Nejvíce k rozdělení vzorků v kladném směru přispívá píka na 589 nm, což je již identifikovaná spektrální čára [Na I]. Nejvíce v záporném směru přispívá spektrální čára [CN Violet] na 388,3 nm. Další významnou píkou je spektrální přechod draslíku [K I] na 766,48 nm. Zajímavé je, že k rozdělení vzorků přispívají výrazně spektrální čáry prvků, které se neobjevují v chemickém vzorci plastů. Jedná se o příměsy dodávané během výroby ať už záměrně, nebo vlivem nečistot.

Výsledky odpovídají předpokladům. Ramanova spektroskopie je schopna rozlišit většinu, ale ne všechny vzorky a spektroskopie metodou LIBS rozliší spolehlivě jen několik vzorků. Další fází je spojení dat z obou spektroskopii a analýza tohoto nově vytvořeného datového souboru.

#### 4.4.3. PCA analýza kombinace dat z obou spektroskopii

Než dojde k samotné analýze, je třeba data nějakým způsobem spojit do jedné matice. Nejjednodušším způsobem je pouhé přidání jedné matice k druhé. Zde však dochází k několika problémům. Nejnápadnějším je naprosto rozdílné rozlišení metod. Zatímco data z Ramanovy spektroskopie jsou ve formátu pěti spekter obsahujících 1015 proměnných z jednoho vzorku, data získána metodou LIBS mají formát 25 spekter obsahujících i po odstranění hluché části spekter 40000 hodnot.

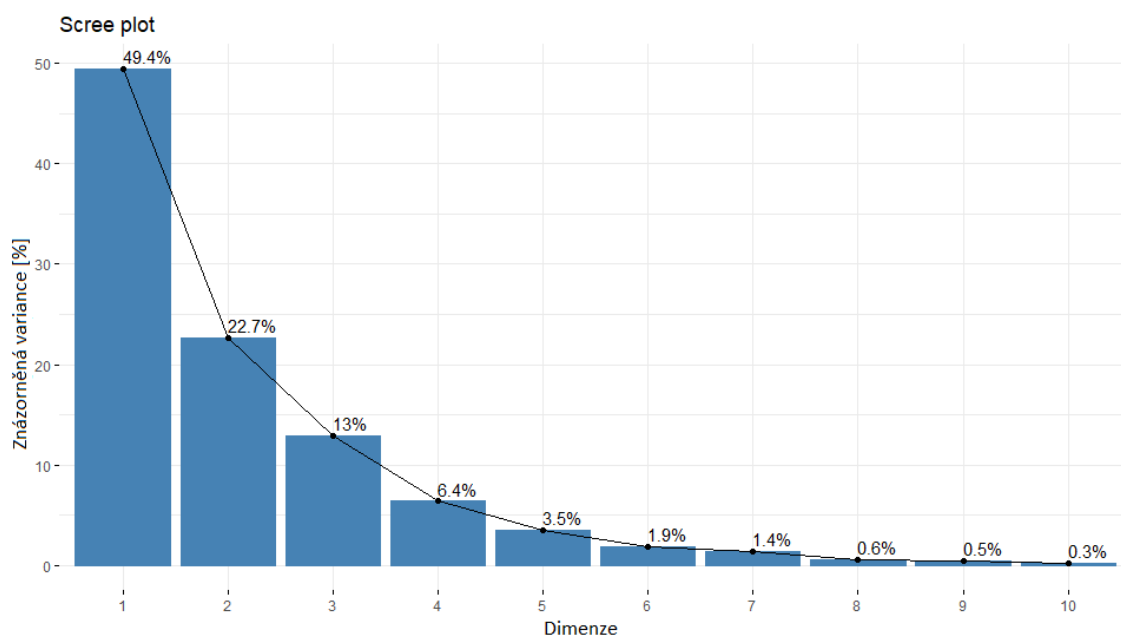
Dalším problémem je rozdílnost veličin na ose x. Po převedení Ramanova posunu na vlnovou délku vznikne velký rozpor v rozsahu dat. Ramanova spektroskopie poskytuje data v oblasti 832-916 nm, spektroskopie metodou LIBS poskytuje data v rozsahu 200-1000 nm. Tato rozdílnost je však alespoň pro metodu PCA pouze kosmetická. Metoda analýzy hlavních komponent pracuje pouze se samotnými hodnotami bez vazby na vlnovou délku, respektive Ramanův posun. V obrázku 27 je tedy spojené spektrum zobrazeno ve formátu, kdy je osa x rozdělena na část ve vlnové délce a část v Ramanově posunu.



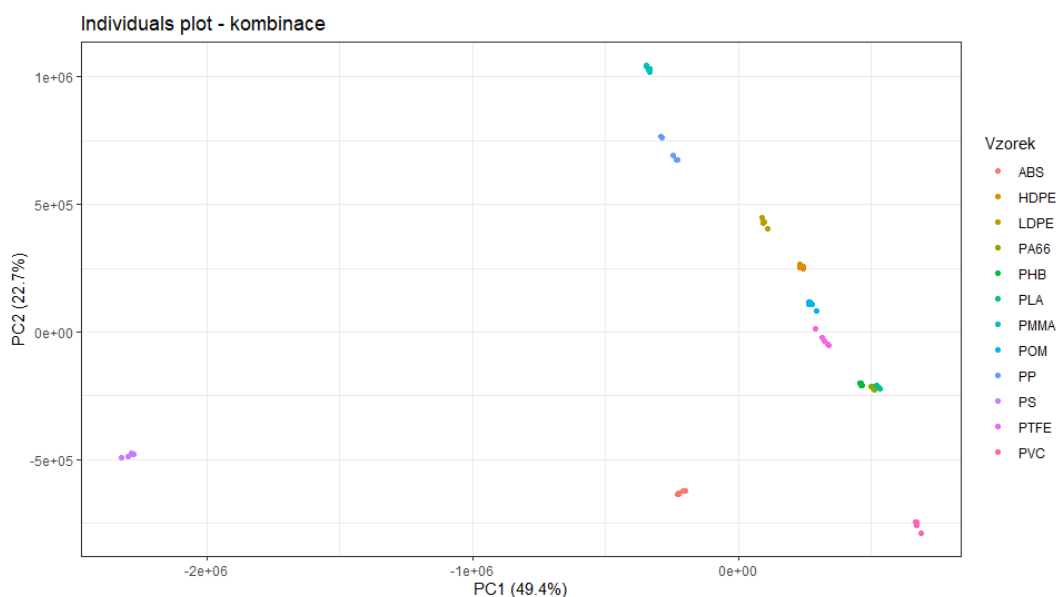
Obr. 27: Spojené spektrum PTFE bez úprav

Vzhledem k vyššímu rozlišení dat z metody LIBS, byla tato data prohlédnuta podrobněji, a nakonec z nich byla vybrána oblast 300-800 nm, která obsahuje všechny spektrální čáry, jež jsou zajímavé s ohledem na analýzu plastů. Tím pádem bylo zahrnuto 25000 hodnot z LIBS spektra a 1000 hodnot ze spektra Ramanovy spektroskopie. Pomocí Ramanovy spektroskopie bylo naměřeno pouze 5 spekter pro každý vzorek, bylo tedy vybráno náhodně 5 spekter z metody LIBS pro každý vzorek. Jedno z takto spojených spekter pro vzorek PTFE je na obrázku 27.

Po spojení spekter tímto způsobem byla provedena analýza hlavních komponent. Postup byl totožný s analýzou samostatných metod. Prvním výstupem je tedy scree graf, jenž je na obrázku 28. První dvě hlavní komponenty obsahují pouze 72,1 % variance, pro důkladnější analýzu by tedy bylo třeba zabývat se i třetí hlavní komponentou, jež obsahuje 13 % variance dat.



Obr. 28: Scree graf pro kombinaci dat

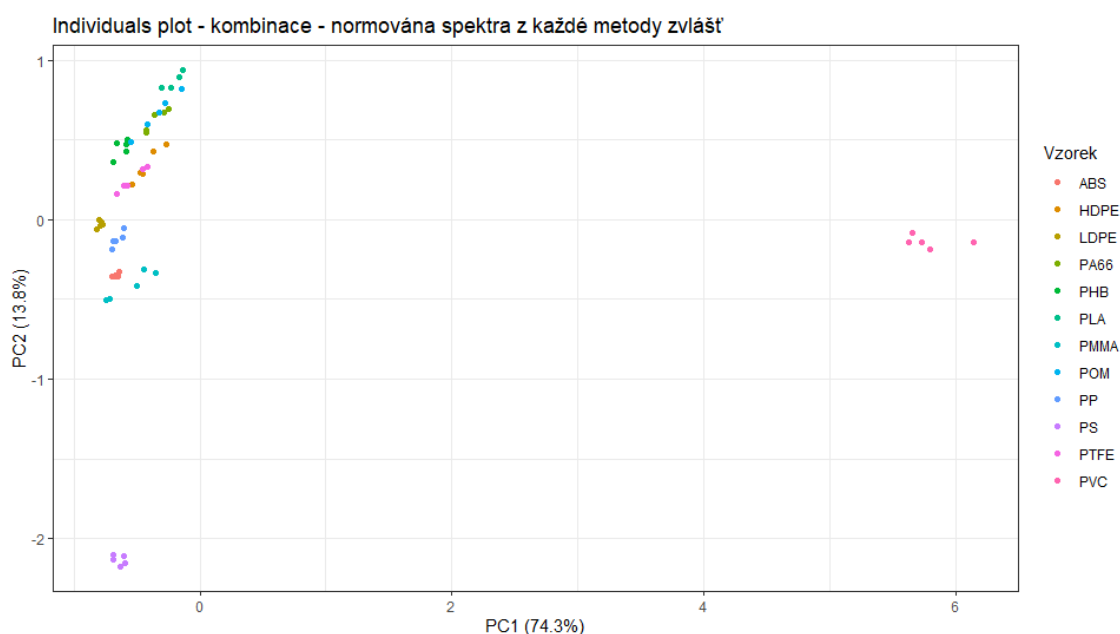


Obr. 29: Graf komponentního skóre pro kombinaci dat

Nástrojem pro posouzení přesnosti ale zůstává graf komponentního skóre, který je na obrázku 29. Při zkoumání tohoto grafu je nápadné, že se velmi málo liší od grafu komponentního skóre pro samostatnou Ramanovu spektroskopii. Tento fakt odkazuje zpět na prohlédnutí spojených spekter.

Po vygenerování několika spojených spekter pro různé vzorky je jasná příčina zmíněné podobnosti grafů komponentního skóre. Části spekter obsahující data z Ramanovy spektroskopie mají často polohu základní čáry na hodnotě nějaké nenulové intenzity, která je často vyšší než většina pík v části spektra znázorňující výsledky metody LIBS. Pro získání variance z obou metod je nutná další operace s daty jako takovými. Vhodná operace je normování.

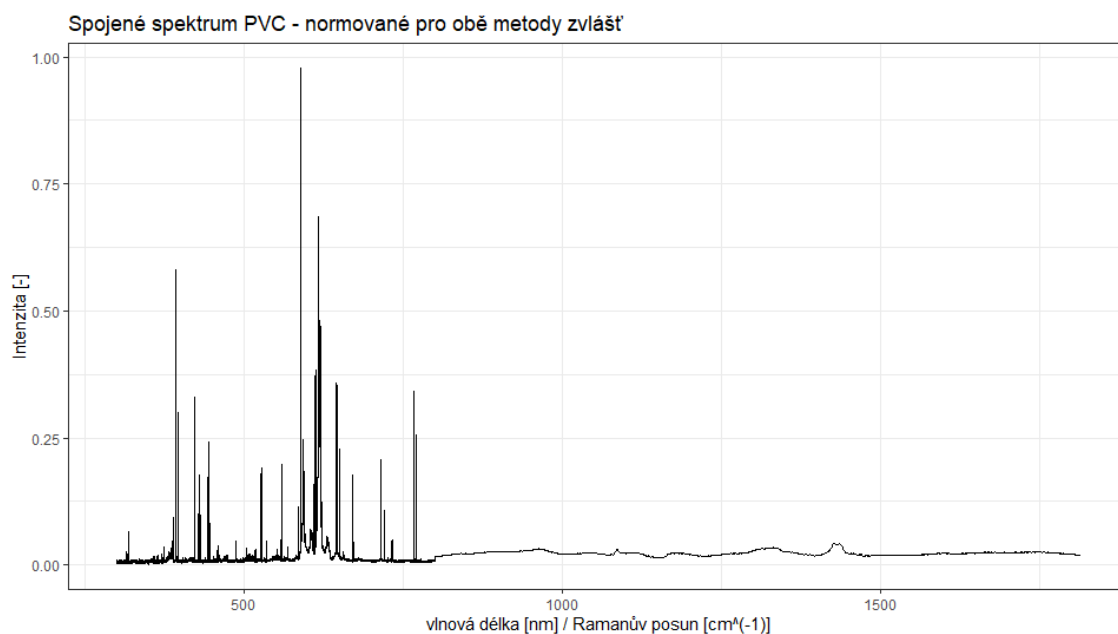
Normovat data se dá několika způsoby. Nejprve byla normována matice dat z metody LIBS a matice dat z Ramanovy spektroskopie zvlášť. Normování bylo provedeno standartně škálováním intenzity jednotlivých matic od 0 do 1. Výsledný graf komponentního skóre je na obrázku 30.



Obr. 30: Graf komponentního skóre dat normovaných zvlášť pro každou metodu

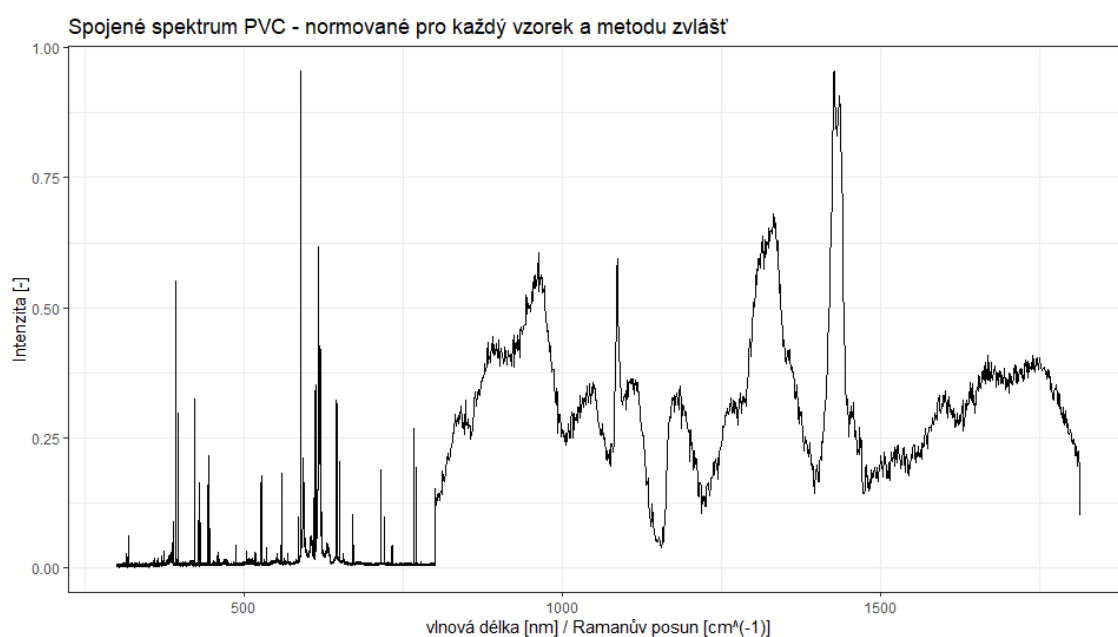
Při pohledu na graf komponentního skóre na obrázku 30 je nápadná podobnost s grafem komponentního skóre pro metodu LIBS o samotě. Spojená spektra byla opět namátkou prohlédnuta. Závěrem je, že normování sice proběhlo správně, ale u Ramanovy spektroskopie je rozptyl intenzit u různých vzorků natolik velký, že některá Ramanova spektra téměř zanikají. Příkladem je spojené spektrum PVC, které je zobrazeno na obrázku 31.

Dalším způsobem normování, které bylo odzkoušeno, je normování spekter naměřených jednou metodou na jednom vzorku zvlášť. Takto normovaná data by si měla zachovat svou varianci co se týče jednotlivých vzorků, na rozdíl od minulého způsobu,



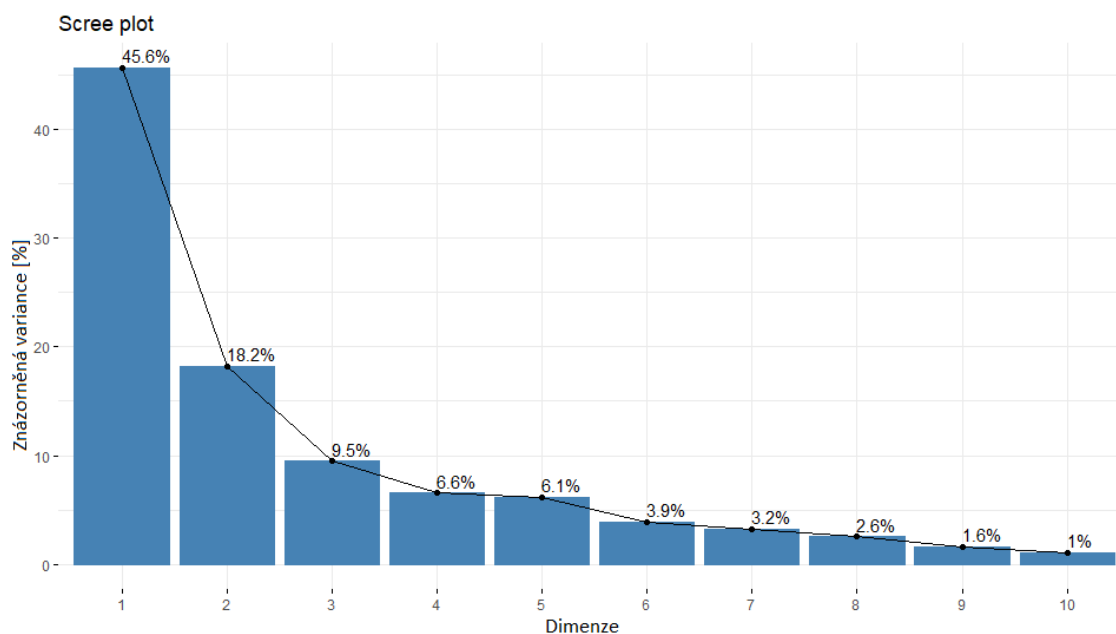
Obr. 31: Spojené spektrum po normování pro každou metodu zvlášť

kdy si data zachovávala varianci v rámci celých metod. Pro cíl této práce je následující způsob vhodnější. Cílem je rozlišit od sebe jednotlivé vzorky, ne jednotlivé metody. Pro srovnání je přiloženo spojené spektrum PVC (obrázek 32) vzniklé po normování novým způsobem.



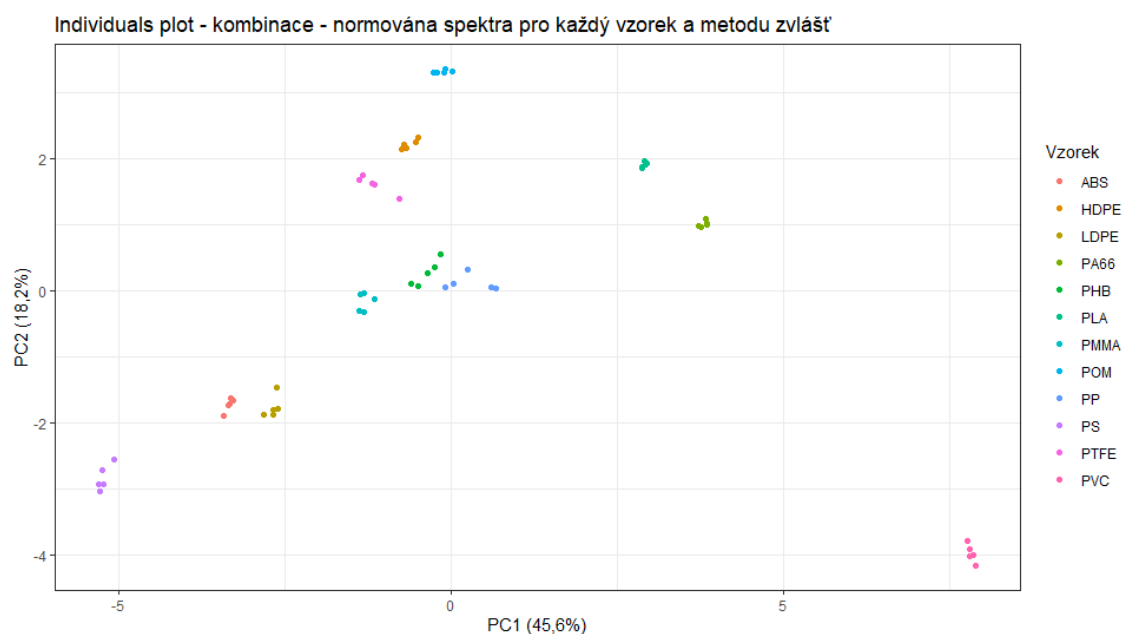
Obr. 32: Spojené spektrum PVC normováno pro každý vzorek i metodu zvlášť

Na takto normovaných a kombinovaných datech je provedena analýza hlavních komponent s následujícími výsledky. Dle scree grafu na obrázku 33 znázorňují první dvě hlavní komponenty pouze 63,8 % variance všech dat, v podrobné analýze by tedy bylo vhodné počítat minimálně i s třetí hlavní komponentou, která znázorňuje dalších 9,5 % variance.



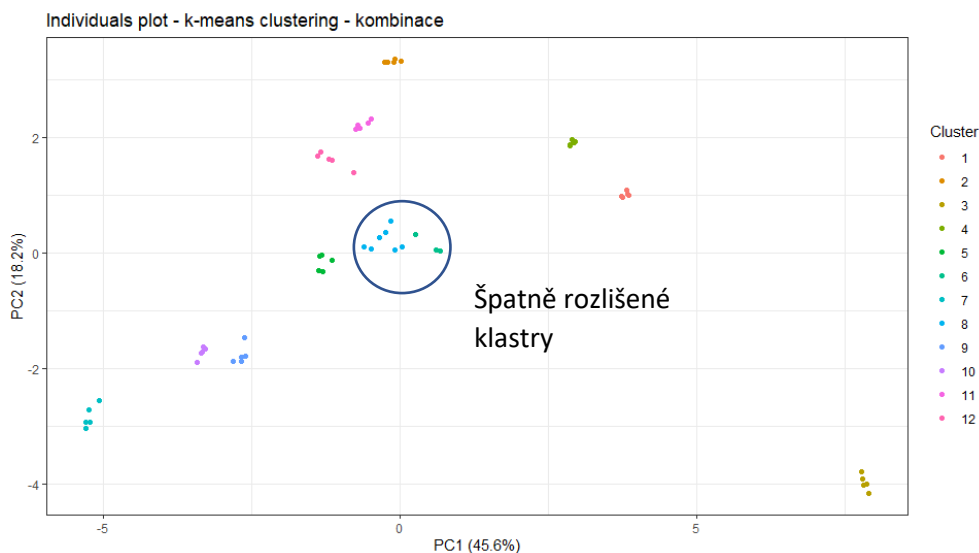
Obr. 33: Scree graf pro kombinaci dat s normováním každého vzorku a metody zvlášť

V grafu komponentního skóre na obrázku 34 lze vidět zlepšení rozdělení vzorků oproti minulým individual grafům. Žádná skupina vzorků netvoří nerozlišitelný shluk bodů a algoritmus k-means klastrování by si s takovýmto rozdělením měl poradit lépe než v minulých případech.



Obr. 34: Graf komponentního skóre pro kombinaci dat normovanou pro každý vzorek a metodu zvlášť

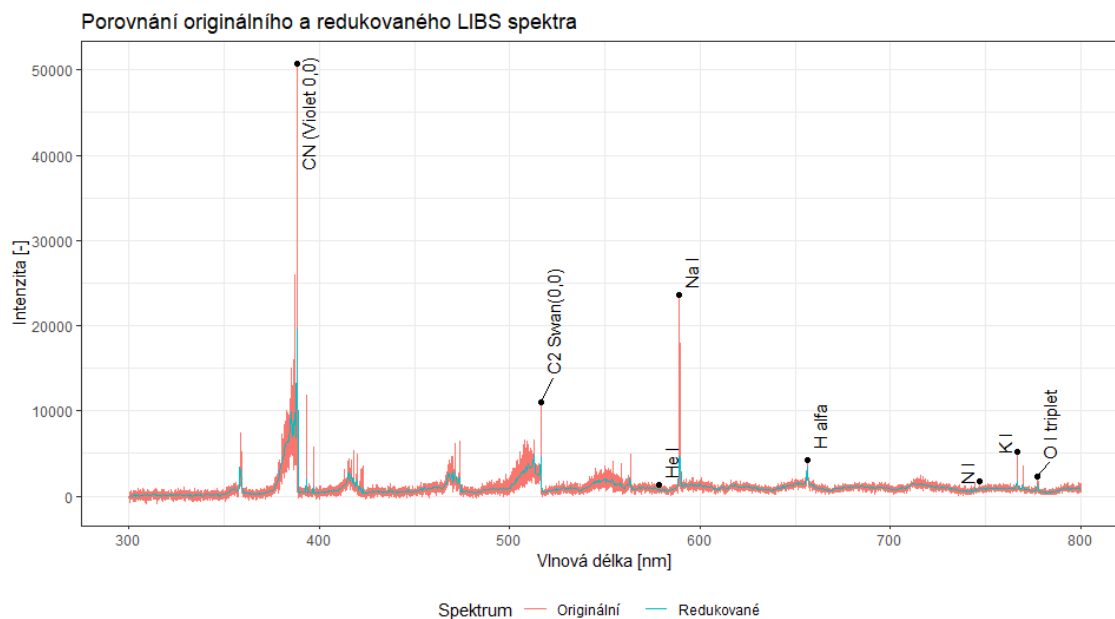
Pomocný nástroj Rstudia pro určení optimálního počtu klastrů pro k-means metodu se nepodařilo provést, proto byly voleny počty klastrů manuálně. Při volbě 12 klastrů vzniklo klastrování znázorněné na obrázku 35. Zde je správně rozřazeno 58 z 60 datových bodů, přesnost je tedy 96,6 %. Jediné dva nesprávně rozlišené body jsou ve středu grafu a správně by měly náležet vzorku PP (klastr 6), ale byly zařazeny k vzorku PHB (klastr 8).



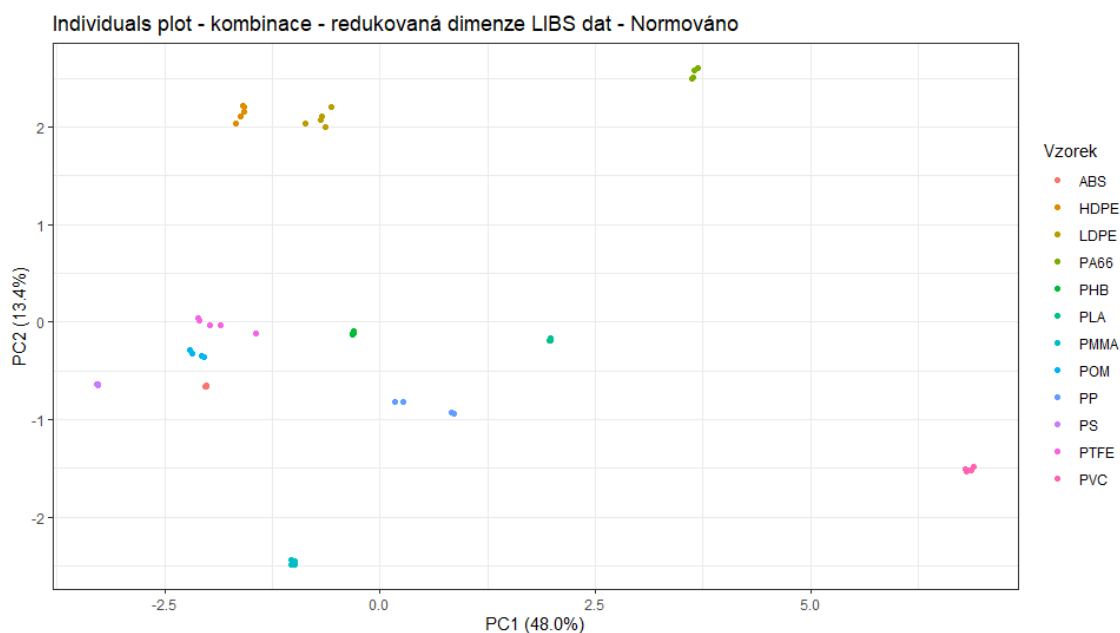
Obr. 35: Graf komponentního skóre pro kombinaci dat s k-means klastrováním

Cíle v PCA analýze již bylo dosaženo. Zlepšila se přesnost rozdělení vzorků do klastrů tak, aby bylo toto rozdělení co nejpodobnější reálnému rozdělení, které sledujeme, pokud jsou vzorky obarveny v grafu komponentního skóre. Zbývá adresovat rozdílné rozlišení metod. Je opět několik způsobů, jak redukci rozlišení adresovat. Nejvíce přímočarým způsobem je hrubé snížení počtu hodnot metody s vyšším rozlišením. V případě této práce se jedná o metodu LIBS. Ve spojených spektrech je spojen výřez dat, který obsahuje 25000 hodnot se spektry obsahujícími 1000 hodnot metody Ramanovy spektroskopie. Byl proto napsán skript, který redukuje rozlišení metody LIBS v tomto výřezu na 1000 hodnot. Každým 25 hodnotám je spočítán jejich průměr a výsledná hodnota je vložena do nové matice. Tato nová matice na konci obsahuje 1000 hodnot. Porovnání původního spektra a spektra redukováného tímto způsobem je na obrázku 36. Jedná se o spektra vzorku PMMA.

Takto redukována spektra byla spojena s odpovídajícími spektry Ramanovy spektroskopie a normována. Výsledná matice byla podrobena analýze hlavních komponent. Výsledný graf komponentního skóre je na obrázku 37. Lze vidět, že rozložení oproti matici s neredukováným rozlišením LIBS dat není příliš rozdílné. Při použití k-means klastrování byla dosažena přesnost 90 %. Problematická oblast je tentokrát mezi vzorky ABS, POM a PTFE.



Obr. 36: Porovnání redukovaného a neredukovaného spektra PMMA



Obr. 37: Graf komponentního skóre pro kombinaci s redukovanými LIBS daty, normováno

Vhodnějším způsobem redukce dimenze je sledování intenzit jen určitých spektrálních čar. Tuto metodu se často používá v metodě LIBS, protože ve spektrech této metody jsou vybrané spektrální čáry v různých vzorcích stále na stejných vlnových délkách. Použití této metody pro spektra Ramanovy spektroskopie je složitější, jelikož píky odpovídající stejným mechanismům se nenachází na stejném Ramanově posunu u různých vzorků. Většinou jsou také jednotlivé píky v Ramanových spektrech kombinací několika vibrační a rotační molekul.

Tyto předpoklady souhlasí s analýzou grafů komponentní váhy PC2 pro obě metody v minulých kapitolách. U metody LIBS lze vybrat několik vhodných spektrálních čar, které se vyskytují napříč všemi vzorky a svou rozdílnou intenzitou od sebe rozlišují

jednotlivé vzorky. U metody Ramanovy spektroskopie je výběr nemožný, protože píky, jež jsou příčinou rozdělení vzorků podél osy PC2 v grafu komponentního skóre, neodpovídají žádným identifikovaným Ramanovským přechodům.

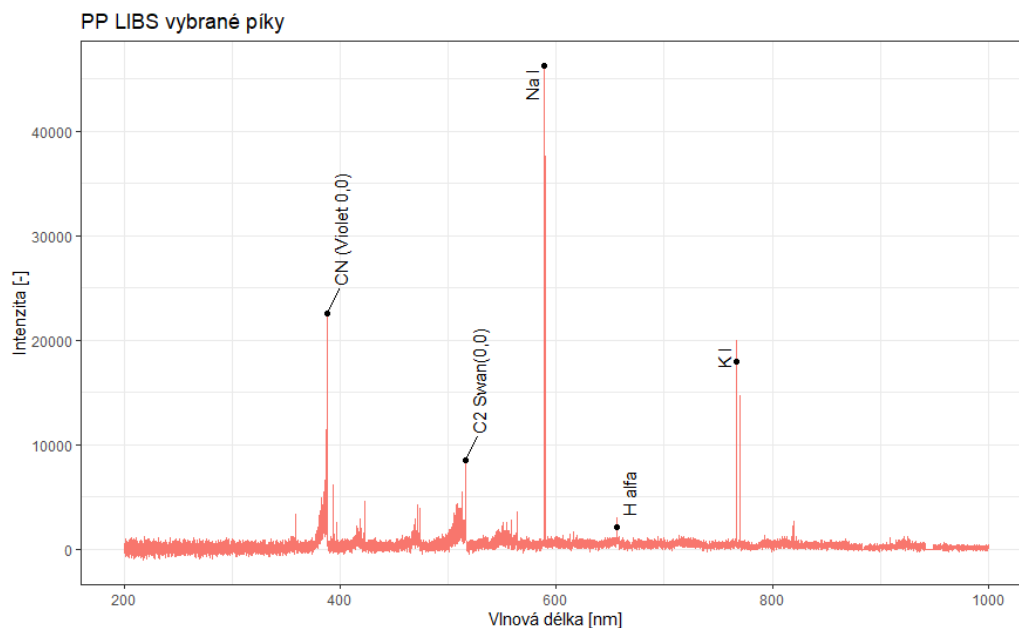
Analýza hlavních komponent potvrdila předpoklady týkající se naměřených dat. Data z metody LIBS sama o sobě rozdělí plastové vzorky velmi nespolehlivě, data naměřená Ramanovou spektroskopií dokáží správně rozlišit většinu vzorků, ale ne všechny. Kombinací těchto dvou datových setů a jejich vhodnou standartizací je dosaženo přesnosti přesahující 95 %. Metoda PCA se osvědčila jako nástroj pro celkový přehled o naměřených datech a umožnila určité užitečné operace s daty, jež poukázaly na vzorky a oblasti spekter, na které je vhodné se zaměřit. V dalších metodách je cílem automatické rozřazení spekter dle jednotlivých vzorků.

#### 4.5. Analýza metodou SIMCA

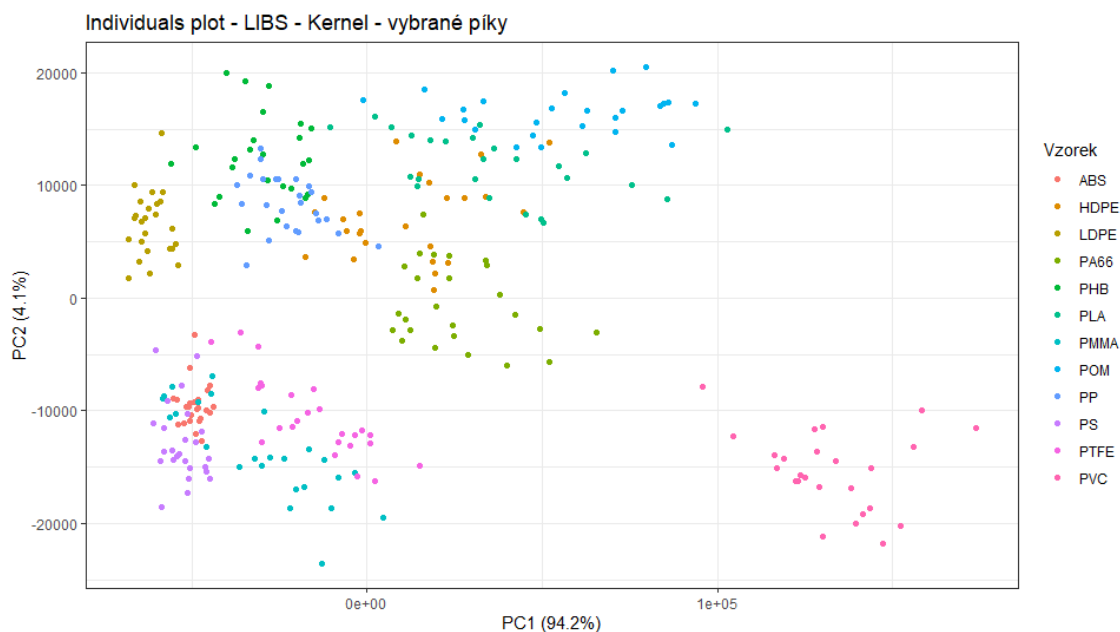
Metoda SIMCA je pouze určitým rozšířením metody analýzy hlavních komponent. Výsledky, respektive přesnost výsledků při použití různých úprav dat, by tedy měly odpovídat výsledkům metody PCA. Nejlepšího rozlišení dat v grafu komponentního skóre bylo dosaženo v poslední fázi PCA analýzy. Je tedy logické aplikovat metodu SIMCA nejprve na tuto matici dat. Problémem by mohl být nízký počet těchto spojených spekter (pouze 5 pro každý vzorek). Pro provedení této metody je opět využito programovacího jazyku R a prostředí R Studio. Metoda SIMCA ve formě, které je využito v této diplomové práci, vyžaduje definovat test set pro každý vzorek zvlášť. Po přiřazení test setu pro každý vzorek se mohly tyto test sety kombinovat a bylo možné provést přiřazování neoznačených dat. Pro definici test setů byla tedy vybrána náhodně 2 spektra z každého vzorku a zbytek spekter byl použit jako data, která měla být přiřazena. Test set byl rozdělen do všech odpovídajících vzorků se stoprocentní jistotou, ale žádné z neoznačených spekter nebylo přiřazeno k některému ze vzorků.

Nejpravděpodobnějším důvodem tohoto neúspěchu je přeurčení dat. Pro definici každého z dvanácti vzorků bylo využito pouze dvou spekter. Každé spektrum obsahuje 2000 datových bodů. Oproti tomu vzorový příklad metody SIMCA poskytnutý tvůrcem funkce pro jazyk R využíval test set, kde pro každý vzorek měl 25 měření o 4 proměnných. Pro provedení metody SIMCA je tedy zapotřebí další redukce dat, nebo rozšíření počtu měření. Prvním způsobem, jak otestovat funkčnost SIMCA metody pro spektroskopická data, byla redukce dimenze LIBS dat metodou výběru spektrálních čar. Bylo vybráno 5 spektrálních čar, jež jsou významné pro plasty, a také dostatečně intenzivní. Tyto spektrální čáry jsou označeny na obrázku 38.

Vzniklá matice dat má tedy rozměry 25 měření a 5 proměnných pro každý vzorek. Z těchto 25 měření bylo náhodných deset vybráno jako test set a zbytek neoznačen. Před provedením metody SIMCA byla provedena alespoň vizualizace dat v grafu komponentního skóre pro lepší představu o předpokládaném výsledku metody SIMCA. Graf komponentního skóre pro data s výběrem spektrálních čar je na obrázku 39. Jak lze vidět, rozlišení jednotlivých vzorků je velmi nevýrazné, proto ani není možné předpokládat vysokou přesnost metody SIMCA na těchto datech. Příčiny této nepřesnosti jsou popsány v předešlých odstavcích. Pro algoritmus SIMCA jsou vybrány první 2 hlavní komponenty.



Obr. 38: Vybrané píky pro SIMCA analýzu, vzorek PP

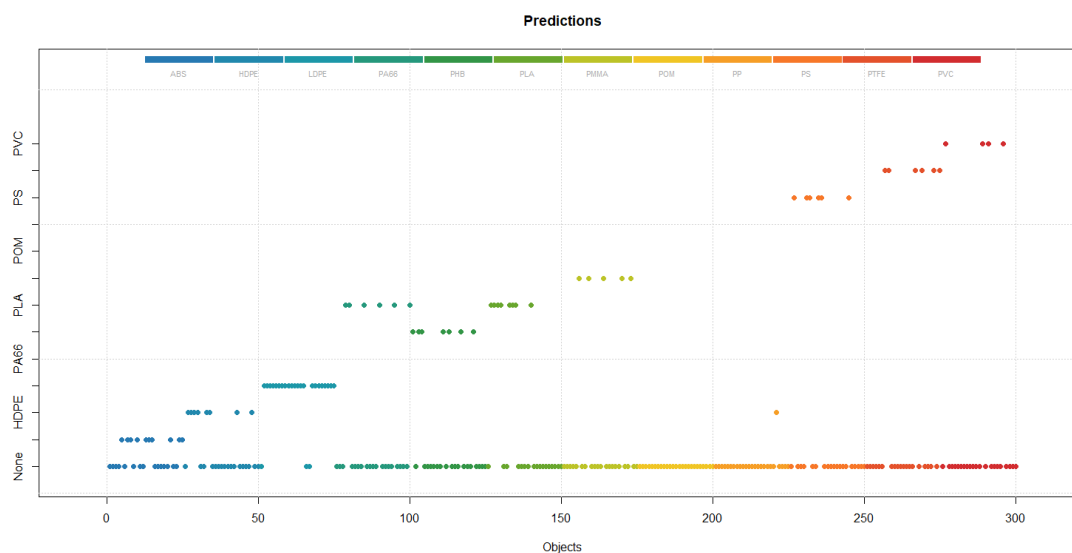


Obr. 39: Graf komponentního skóre pro PCA analýzu dat vniklých při výběru pík

Po provedení SIMCA analýzy je možné vytvořit tabulku s informacemi o počtu přiřazených a nepřiřazených bodů, přesnosti, a využití dat (tabulka 5). Nabízí se použít informaci o přesnosti, nicméně do výsledného čísla se počítají i body přiřazené k nesprávnému vzorku. Pro výpočet přesnosti je lepší použít informace o přiřazených a nepřiřazených bodech v kombinaci s grafickým znázorněním přiřazení spekter k jednotlivým vzorkům. Toto grafické znázornění je na obrázku 40.

Tab. 5: Výsledek analýzy SIMCA pro data z vybraných spektrálních čar LIBS

Vzorek	Správně přiřazené body	Nesprávně přiřazené body	Nepřiřazené body	Přesnost [%]
ABS	10	0	15	40
HDPE	8	1	17	32
LDPE	22	0	3	88
PA 66	0	0	25	0
PHB	7	0	18	28
PLA	8	6	17	32
PMMA	5	0	20	20
POM	0	0	25	0
PP	0	0	25	0
PS	6	0	19	24
PTFE	6	0	19	24
PVC	4	0	21	16
<b>Celkem</b>	<b>76</b>	<b>7</b>	<b>224</b>	<b>30,4</b>

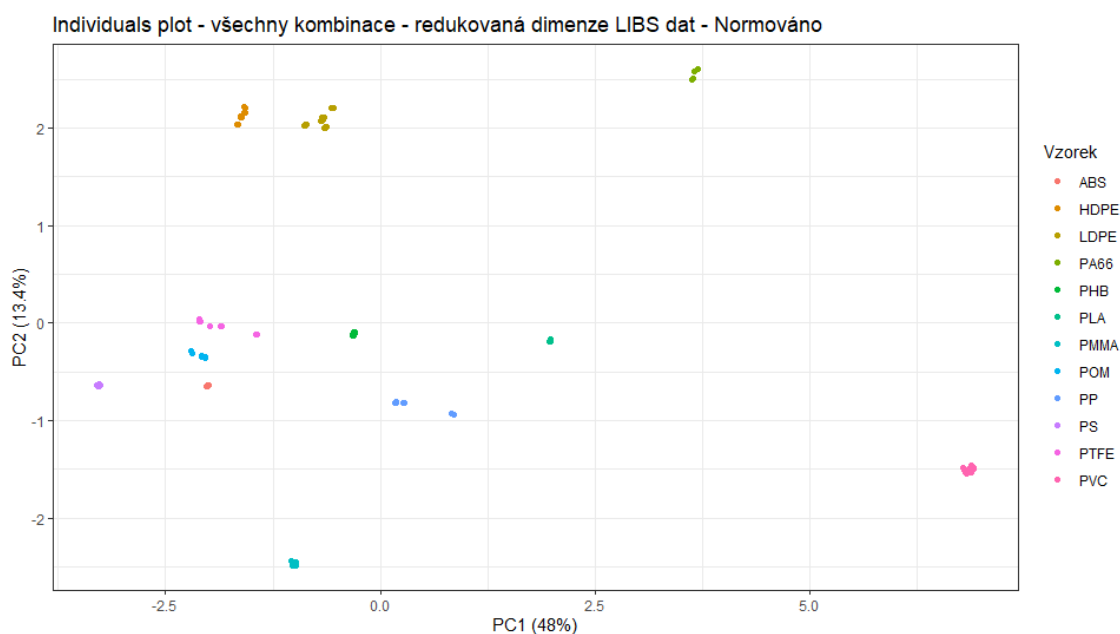


Obr. 40: Grafické znázornění přiřazení spekter k jednotlivým vzorkům pomocí metody SIMCA

Jak lze vidět z tabulky, celková přesnost přiřazení dat ke správnému vzorku je okolo 30 %. Tento výsledek není neočekávaný vzhledem k rozložení dat v grafu komponentního skóre. Ukazuje pouze možnosti metody SIMCA a potvrzuje, že SIMCA analýza byla na matici dat, kde jsou spojeny spektra obou metod, neproveditelná z důvodu přeurčení.

V předchozí kapitole bylo zmíněno, že na spektra Ramanovy spektroskopie není možné aplikovat metodu výběru spektrálních čar pro redukci dimenze dat. Pro metodu SIMCA by bylo vhodné nalézt alespoň jednu nebo dvě spektrální čáry/přechody vyskytující se napříč všemi vzorky, aby mohla být spojena data z LIBS a z Ramanovy spektroskopie. Spektrální čára/přechod, která by se vyskytovala ve všech spektrech, neexistuje. Nejblíže je přechod znázorňující ohýbání vazeb  $\text{CH}_2$  skupiny, jež se vyskytuje v osmi spektrech z dvanácti. Výběr spektrálních čar v Ramanově spektroskopii tedy opravdu není u těchto vzorků možný.

Pro provedení metody SIMCA na datech, která by obsahovala informace jak z metody LIBS, tak z metody Ramanovy spektroskopie, je tedy zapotřebí provést nějakou jinou operaci. Vzhledem k tomu, že je k dispozici 25 spekter metody LIBS a 5 spekter Ramanovy spektroskopie pro každý vzorek, nabízí se vygenerovat všechny kombinace spekter pro jednotlivé vzorky. Výsledkem je tedy 125 spekter pro každý vzorek a celková matice o rozměrech 1500x1953. Na tuto matici je nejprve aplikován PCA algoritmus, aby mohlo být zkontrolováno rozdělení v PC prostoru pomocí grafu komponentního skóre. Tento graf je na obrázku 41. Rozložení dat zůstalo velmi podobné rozložení dat při použití vybraných pěti spekter v kapitole 3.4.3. Mnoho datových bodů se překrývá, důvodem je podobnost určitých dvojic sdružených dat. Lze tedy očekávat, že metoda SIMCA dosáhne lepších výsledků než u samostatných LIBS dat.

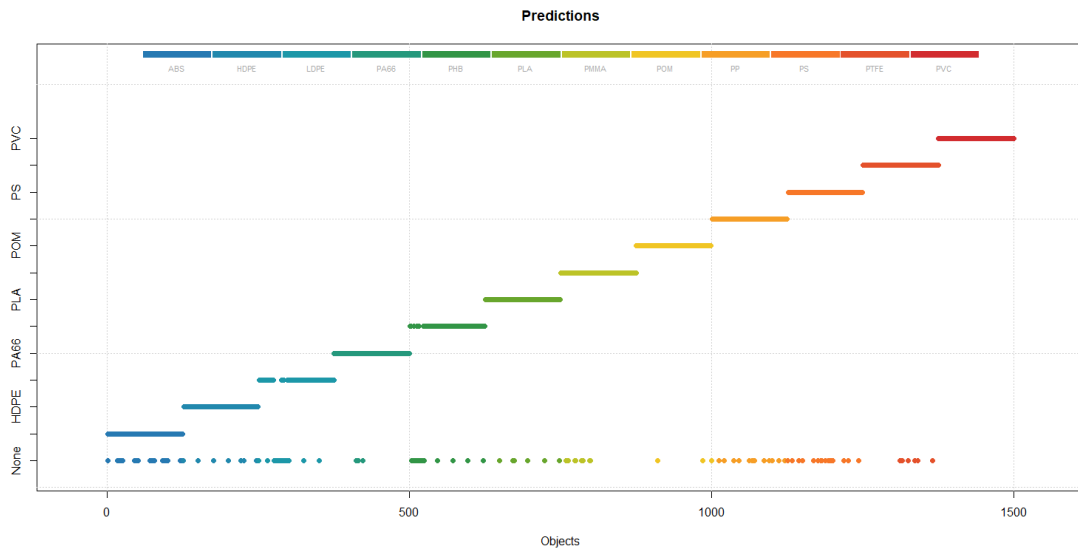


Obr. 41: Graf komponentního skóre pro všechny možné kombinace spekter

Pro algoritmus SIMCA byly vytvořeny 2 matice dat. Testovací matice obsahuje 35 náhodně vybraných spekter od každého vzorku a druhá matice obsahuje všechna data. Opět jsou vybrány první 2 hlavní komponenty. Výsledky jsou dle očekávání dobré. Přesnost dosahuje více než 90 %. Shrnutí výsledku je v tabulce 6. Využití metody SIMCA na spojení dat z vybraných spektroskopických metod se ukázalo jako poměrně problematické. Pro správné provedení metody je zapotřebí buď výrazná redukce dat, nebo velké množství měření. Řešení použité v této práci je nepřímocáré.

Tab. 6: Výsledek metody SIMCA pro všechny kombinace spekter

Vzorek	Správně přiřazené body	Nesprávně přiřazené body	Nepřiřazené body	Přesnost [%]
ABS	105	0	20	84
HDPE	118	0	7	94,4
LDPE	98	0	27	78,4
PA 66	122	0	3	97,6
PHB	104	0	21	83,2
PLA	119	0	6	95,2
PMMA	117	0	8	93,6
POM	122	0	3	97,6
PP	113	0	12	90,4
PS	109	0	16	87,2
PTFE	118	0	7	94,4
PVC	125	0	0	100
<b>Celkem</b>	<b>1370</b>	<b>0</b>	<b>130</b>	<b>91,3</b>



Obr. 42: Grafické znázornění rozdělení dat metodou SIMCA

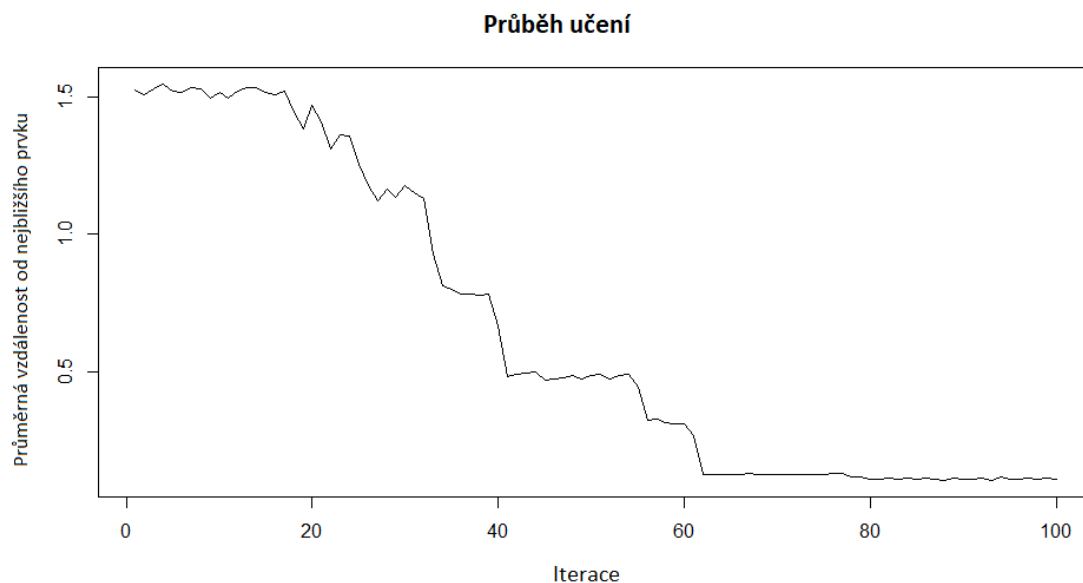
#### 4.6. Analýza metodou neuronových sítí

V první fázi analýzy budeme k datům přistupovat jako k neznámým, aby se ukázala schopnost metody rozlišit neznámá data. Jsou však k dispozici data z předešlých metod, proto je očekáváno 12 vzorků. Metoda je naprogramována v Rstudiu pomocí balíčku „kohonen“. Je použita rozšířená matice dat, která byla použita pro poslední část SIMCA analýzy. Pro neuronové sítě je výhodnější použít větší matici dat, aby se algoritmus měl na čem „učit“.

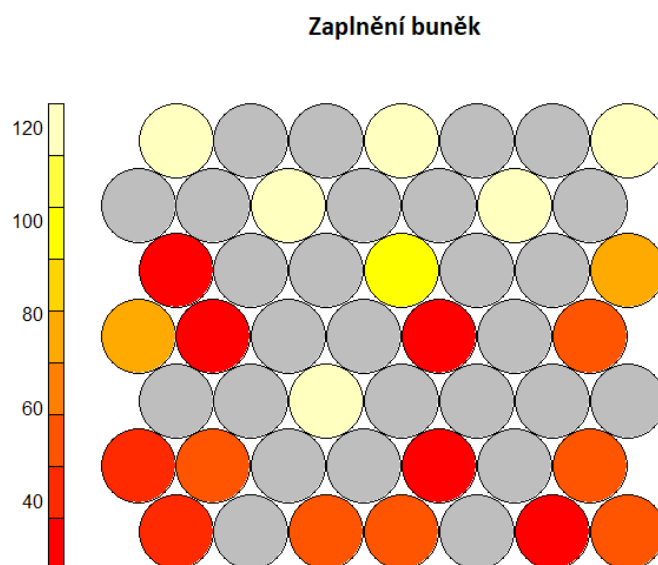
Správné nastavení parametrů algoritmu je důležitou součástí analýzy pomocí neuronových sítí. Nejčastěji je třeba nastavit počet iterací algoritmu a velikost sítě. Počet iterací algoritmu je ve výchozí konfiguraci nastaven na 100. Velikost sítě je potřeba zadat, pro začátek byla zvolena síť o velikosti 10x10 buněk. Lze také nastavit, jestli budou buňky rozloženy rovnoměrně do čtvercové sítě, nebo nerovnoměrně s použitím hexagonální sítě. Vzhledem k většímu počtu okolních buněk je vhodnější volit možnost hexagonálního rozložení. Velikost koeficientu alfa, který označuje rychlost zmenšování sousedství v jednotlivých iteracích je nastaven na výchozí hodnotu, tedy monotónní zmenšování od 0.05 do 0.01 přes počet iterací. Po proběhnutí algoritmu (doba výpočtu se pohybovala okolo minuty), je možné generovat několik základních typů znázornění sítě a doplňkových grafů. Důležitým doplňkovým grafem je graf znázorňující průběh učení algoritmu. Pokud tento graf stále klesá i při posledních iteracích, je vhodné zvýšit počet iterací, natolik, aby se pokles zastavil.

Učení zastavilo pokles okolo osmdesáté iterace. Není tedy třeba počet iterací nijak upravovat. Kdyby se pokles zastavil okolo například čtyřicáté iterace, bylo by vhodné počet iterací snížit za účelem snížení výpočtového času. Dalším důležitým výstupem je znázornění obsazení jednotlivých buněk. Pro náhodná data je vhodné, aby byla data v buňkách rozložena rovnoměrně, bez většího počtu prázdných buněk. V tomto případě, kdy je potvrzeno dobré rozdělení dle jednotlivých vzorků jinými metodami, očekáváme v mapě přibližně tolik rovnoměrně zaplněných skupinek buněk, kolik je vzorků, tedy 12. Síť je z větší části nezaplňena, což není žádoucí, a navíc se vytvořilo více nerovnoměrně zaplněných skupinek buněk, než bylo očekáváno. Bude tedy zapotřebí změnit velikost sítě.

Další velikost sítě byla nastavena na 5x5 buněk. Ostatní parametry byly zachovány. Změny jsou očekávané u zaplnění buněk, učení by mělo proběhnout podobně. Učení proběhlo velmi podobně jako u sítě 10x10, změna parametrů tedy nutná není. V zaplnění sítě změna nastala také, ale zaplnění je opět nerovnoměrné a jen v deseti buňkách, což znemožní rozdělení dat do dvanácti skupin. Pro správnou analýzu je tedy třeba změnit velikost sítě na hodnotu větší než 5x5, ale menší než 10x10. Pro další analýzu je zvolena velikost sítě 7x7. Ostatní parametry jsou opět zachovány. Průběh učení pro velikost sítě 7x7 je na obrázku 43 a zaplnění buněk na obrázku 44.

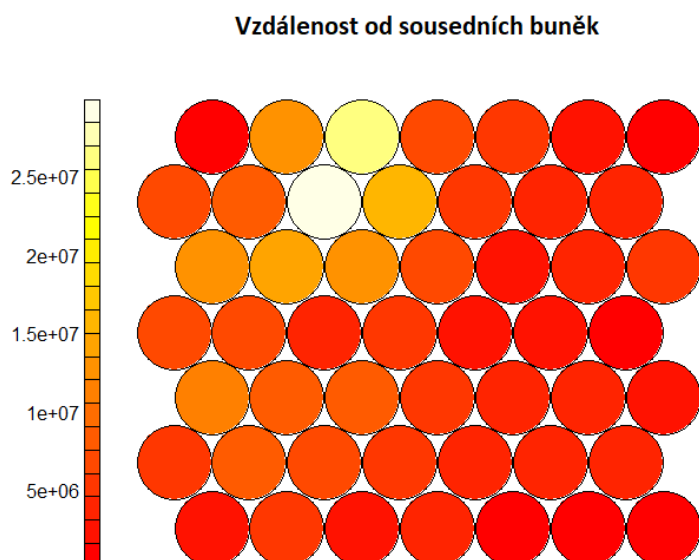


Obr. 43: Průběh učení sítě velikosti 7x7



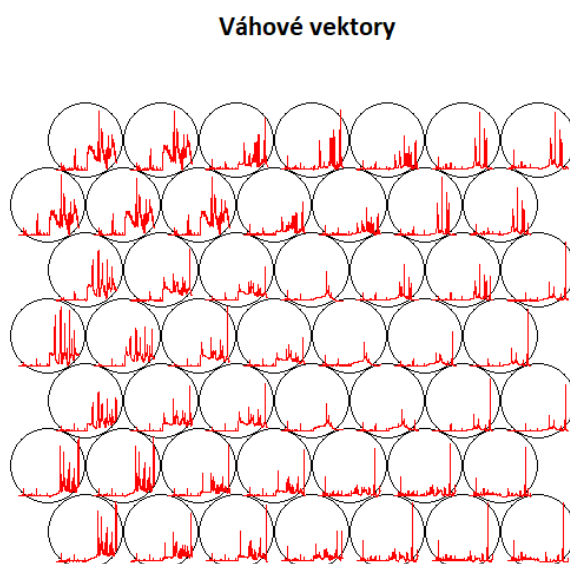
Obr. 44: Zaplnění buněk v síti velikosti 7x7

Učení má opět velmi podobný průběh, takže není třeba měnit počet iterací. Zaplnění již odpovídá očekávání. Data jsou rozdělena do dvanácti skupin o přibližně stejném počtu prvků. Díky těmto výsledkům je možné pokračovat v analýze. Dalším vhodným nástrojem je možnost zobrazit vzdálenost buňky od ostatních buněk. Výsledný obrázek tedy dokáže zvýraznit buňky, jež jsou od ostatních nejrozdílnější a tím pádem vytipovat zajímavá data pro další analýzu. Toto je obzvláště užitečné při analýze dat bez očekávaných výsledků. V našem případě se jedná pouze o doplňkovou informaci. Zobrazení vzdáleností od ostatních buněk je na obrázku 45. Nejrozdílnější data zaplnila buňku v levé horní části sítě. Vzhledem k počítání buněk od levého spodního rohu se jedná o buňku s číslem 38.



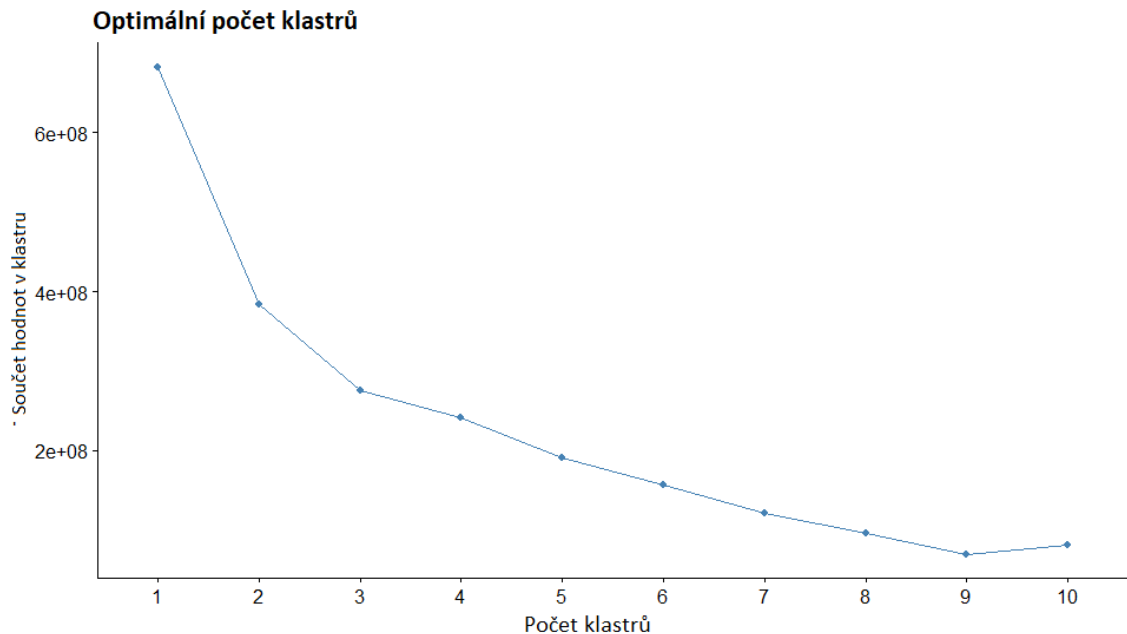
Obr. 45: *Vzdálenost buněk od sousedních buněk v síti 7x7*

Dalším výstupem je znázornění váhových vektorů pro jednotlivé buňky. Jedná se o grafické znázornění trénovacích vektorů, které se staly pro danou buňku nejpodobnějšími. Pro data, jež obsahují pouze jednotky proměnných má toto znázornění metodou tzv. větrné růžice. Jedná se o typ grafu, kde je kruh rozdělen do několika výsečí a výseče se zvětšují, pokud je jejich proměnná v této buňce zastoupena. V našem případě 1952 proměnných je v jednotlivých buňkách zobrazen vektor - spektrum, které co nejlépe odpovídá všem přiřazeným datům. Znázornění těchto vektorů pro jednotlivé buňky je na obrázku 46.



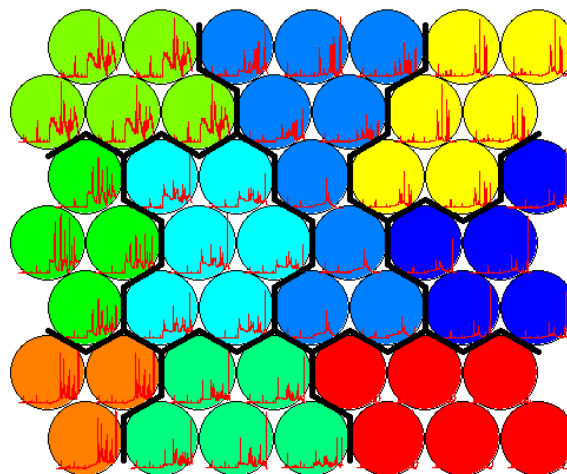
Obr. 46: *Váhové vektory sítě velikosti 7x7*

Pro zjištění rozdělení dat je nutné aplikovat kmeans algoritmus na charakteristické vektory jednotlivých buněk. Stejně jako u PCA analýzy je možné použít tzv. elbow graf pro zjištění optimálního počtu klastrů. Tento elbow graf pro vygenerovanou neuronovou síť je na obrázku 47. Dle elbow grafu je vhodné rozdělit data v síti na 9 klastrů. Kmeans algoritmus je tedy nastaven tak, aby vzniklo 9 klastrů dle doporučení. Výsledné rozdělení dat je na obrázku 48.



Obr. 47: Elbow graf pro klastrování sítě 7x7

#### Automatické klastrování



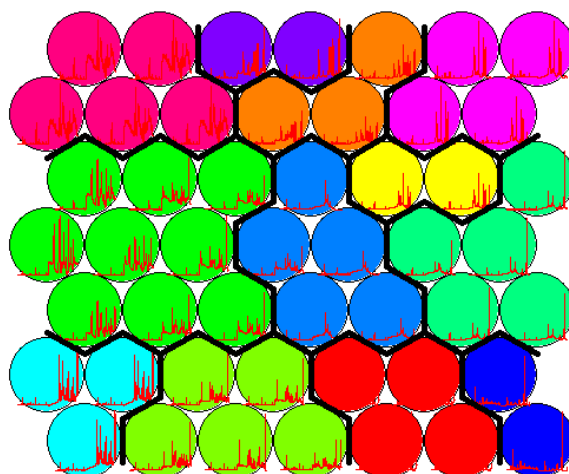
Obr. 48: Rozdělení dat dle automatického klastrování kmeans

Pro porovnání je vygenerována i síť, kde jsou data rozdělena do dvanácti předpokládaných klastrů. Tato síť je na obrázku 49.

Vzhledem k tomu, že je známo, z jakých vzorků naměřená data pochází, je možné nechat provést algoritmus i ve variantě s učitelem. Toto umožní ověřit schopnost metody

rozlišit jednotlivé vzorky. Síť rozdělena dle metody s učitelem je na obrázku 50.

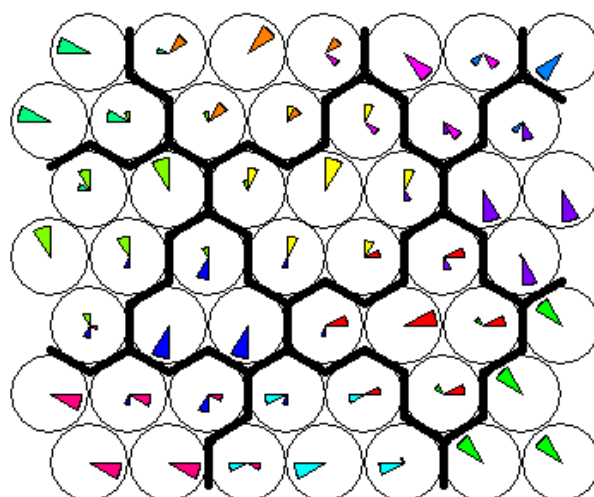
#### Rozdělení do předpokládaných 12 klastrů



Obr. 49: Rozdělení dat do 12 předpokládaných klastrů

Vzhledem k tomu, že pro vygenerování obrázku 50 bylo použito nového algoritmu, není možné porovnávat výsledky z obrázků 43-49 a z obrázku 50. Kvůli náhodnosti počátečních vektorů bylo učení odlišné, a tedy výsledné rozdělení do buněk je taktéž odlišné.

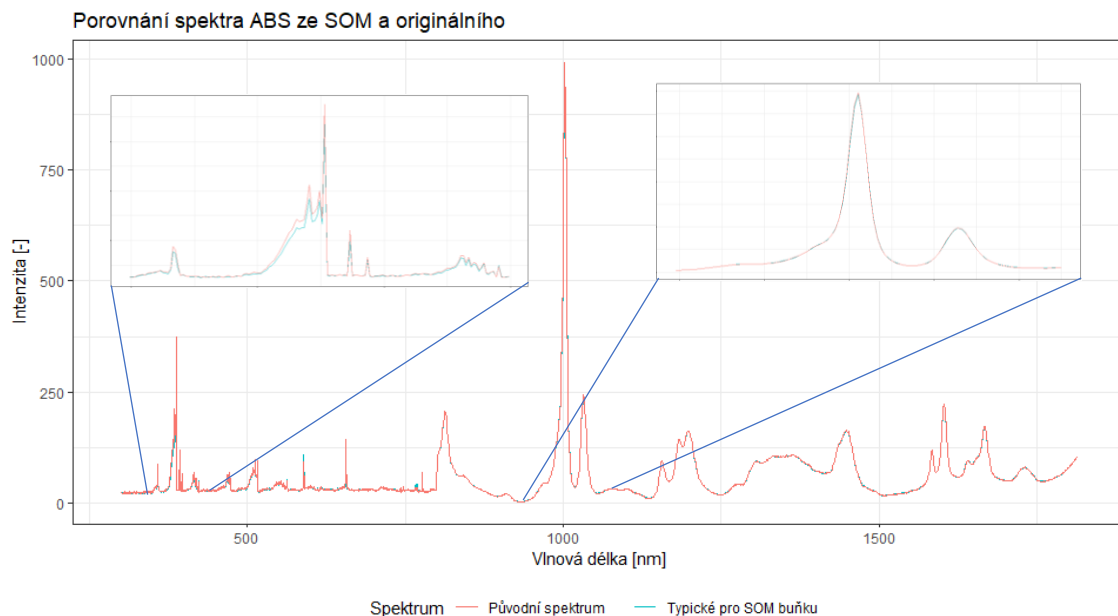
#### Rozdělení do klastrů dle metody s učitelem



■ ABS	■ PMMA
■ HDPE	■ POM
■ LDPE	■ PP
■ PA66	■ PS
■ PHB	■ PTFE
■ PLA	■ PVC

Obr. 50: Rozdělení dat dle vzorků

Výsledkem metody není jen rozdělení dat do jednotlivých buněk, ale také generace vektorů, které odpovídají co nejpřesněji datům v jednotlivých buňkách. Je tedy vhodné tyto vygenerované vektory porovnat s reálnými daty. V našem případě se jedná o spektra. Díky síti metody s učitelem je jednoduché vybrat vhodná data pro porovnání. Pokud by data pocházela z neznámého zdroje, přiřazení vygenerovaných vektorů k reálným datům by bylo pracné. Pro porovnání byl vybrán vektor z buňky 19, jenž by měl odpovídat spektru vzorku ABS a náhodně zvolené spektrum vzorku ABS. Výsledek porovnání je na obrázku 51.



Obr. 51: Porovnání originálního a vygenerovaného spektra ABS

Jak lze vidět, spektra si odpovídají téměř dokonale. To znamená, že přiřazení dat do jednotlivých buněk by mělo být spolehlivé. Z rozložení vzorků v síti se dá také do jisté míry usuzovat podobnost jednotlivých spekter. Například spektra PMMA a ABS si jsou dle rozložení v síti podobnější než spektra ABS a PLA.

Zajímavým aspektem vyplývajícím z obrázku 50 je, že v některých buňkách vznikají váhové vektory, jež odpovídají lineární kombinaci vzorků sousedících si v síti. Žádné takové spektrum nebylo naměřeno, protože spektra byla měřena na jednotlivých vzorcích z jednotného materiálu. Tento fakt naznačuje, že je počítač pomocí algoritmů, jako jsou právě SOM, schopný rozeznat i kombinace spekter. Může to být příslibem pro mapování heterogenních vzorků, kde je možné ablatovat rozhraní dvou, nebo více zrn o různém složení. Spektra vzniklá z tohoto rozhraní pravděpodobně nebudou přiřazena k ani jednomu z ablatovaných materiálů. Při použití SOM by ale mohla být přiřazena do buňky obsahující lineární kombinaci těchto dvou vzorků.

Použití neuronových sítí pro rozdělení neznámých vzorků je možné, ale vzhledem k nutnosti správného nastavení sítě a dalších parametrů, se nejvíce jako vhodné pro reálné použití k tomuto účelu.

## 5. Závěr

Pro kombinaci metod laserové spektroskopie byly po rešerši dosavadních kombinací a možnostech dostupných laboratoří vybrány metody LIBS a Ramanovy spektroskopie. Přidanou hodnotou práce jsou vybrané vzorky. Jedná se o 12 druhů plastů, jejichž rozlišení pomocí spektroskopických metod může být dalším krokem v automatizaci třídění odpadů. Naměření dat Ramanovy spektroskopie bylo provedeno ve spolupráci s Ústavem přístrojové techniky Akademie Věd ČR, spektra metody LIBS byla naměřena v laboratoři laserové spektroskopie FSI VUT. Po naměření dat došlo k jejich zpracování pomocí významných chemometrických metod.

Kombinace dat vybraných metod nebyla přímočará vzhledem k nutné přípravě dat a jejich rozdílnému rozlišení. Spektra metody LIBS obsahovala i po selekci relevantní části spektra 25x více bodů než spektra Ramanovy spektroskopie. Byla tedy nutná i redukce dimenze dat metody LIBS. Vzhledem k rozdílnosti původu dat a charakteru spekter obou metod nebylo možné využít zavedených metod redukce dimenze jako je výběr významných spektrálních čar. Nakonec byla redukce dimenze provedena nahrazením každých 25 bodů jejich průměrnou hodnotou.

Pro operaci s kombinovanými daty byly vybrány 3 metody – PCA, SIMCA a neuronové sítě. Všechny byly naprogramovány v prostředí RStudio pomocí programovacího jazyka R. Bylo ukázáno, že použití vybraných spektroskopických metod pro rozlišení plastů jednotlivě, bez zdlouhavé optimalizace měření, není dostatečně přesné. Ke zvýšení úspěšnosti rozlišení jednotlivých vzorků došlo při kombinaci dat z obou spektroskopických metod. Toto spojení ale přináší několik problémů, které je nutné adresovat. S daty není možné pracovat úplně stejným způsobem vzhledem k mechanismům vedoucím k jejich vzniku, proto není možné aplikovat stejné datové operace. Při použití na uzavřené experimenty s jedním druhem vzorků je možné takovéto spojení dat použít, při širším použití obsahujícím vzorky několika druhů by mohlo toto spojení dat přinést více problémů, a negativně ovlivnit spolehlivost výsledků.

Práce ukazuje, že sběr velkého množství dat je bezúčelný bez vhodných metod, jak s nimi nakládat. Metoda PCA je vhodná k prvotní vizualizaci dat, odstranění chybových spekter - tzv. outlierů a vytipování zajímavých oblastí spekter. Metoda SIMCA do metody PCA přidává možnost spolehlivějšího rozdělení dat do skupin a odpovídající určení přesnosti daného rozdělení dat. Neuronové sítě dokážou redukovat velmi rozsáhlá data na lehce znázornitelné grafy obsahující mnoho informací, jež by nešlo jiným způsobem získat.

Dalším postupem by mohlo být vypracování algoritmu, který by většinu postupu dokázal obstarat sám od sebe. Přípravu spekter, spojení dat, použití daných metod počítačového učení a základní interpretaci výsledků. Vzhledem k dosažení přesnosti rozdělení jednotlivých druhů plastů přesahující 90 % by již bylo možné uvažovat o aplikaci vyzkoušených metod na reálném pracovišti.

**Zdroje**

- [1] JACKSON, M. W. *Spectrum of Belief: Joseph von Fraunhofer and the Craft of Precision Optics*. 2000-09-18. The MIT Press, 2000.
- [2] SKOOG, D. A., F. J. HOLLER a S. R. CROUCH. *Principles of instrumental analysis*. 6th ed. Belmont, CA: Thomson Brooks/Cole, c2007. ISBN 04-950-1201-7.
- [3] HURST, G. S., J. D. GRAYBEAL, J. O. STONE a S. CHU. Spectroscopy. *Encyclopedia Britannica* [online]. Edinburgh, VB: Encyclopædia Britannica, 2020 [cit. 2020-03-09]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/spectroscopy>
- [4] SALEH, B. E. A. *Fundamentals of photonics*. New York: Wiley, [1991]. Wiley series in pure and applied optics. ISBN 04-718-3965-5.
- [5] REICHL, J. Interakce fotonu s atomem [Ilustrace]. In: *Encyklopedie fyziky* [online]. Česká republika: Online Domain Tools, 2020 [cit. 2020-03-09]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/print/776-emise-a-absorpce-svetla>
- [6] SALEH, B. E. A. Hustota excitovaných atomů při spontánní emisi [Ilustrace]. Převzato z: SALEH, B. E. A. *Fundamentals of photonics*, str. 435 New York: Wiley, [1991]. Wiley series in pure and applied optics. ISBN 04-718-3965-5.
- [7] SALEH, B. E. A. Znázornění veličin tvaru čáry [Ilustrace]. Převzato z: SALEH, B. E. A. *Fundamentals of photonics*, str. 438 New York: Wiley, [1991]. Wiley series in pure and applied optics. ISBN 04-718-3965-5.
- [8] SIEGMAN, A. E. *Lasers*. Mill Valley, California: University Science Books, 1986. ISBN 0-935702-11-5.
- [9] SALEH, B. E. A. Profil heterogenního rozšíření spektrální čáry [Graf]. Převzato z: SALEH, B. E. A. *Fundamentals of photonics*, str. 447 New York: Wiley, [1991]. Wiley series in pure and applied optics. ISBN 04-718-3965-5.
- [10] Příklad Jablonského diagram [Ilustrace]. In: *Wikipedia* [online]. 2020, 22. 4. 2012 [cit. 2020-02-12]. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Jablonski\\_diagram#/media/File:Jablonski\\_Diagram\\_of\\_Fluorescence\\_Only.png](https://en.wikipedia.org/wiki/Jablonski_diagram#/media/File:Jablonski_Diagram_of_Fluorescence_Only.png)
- [11] *Atomic Spectra Database* [online]. Gaithersburg, USA: webmaster, 2019 [cit. 2020-02-12]. Dostupné z: <https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database>
- [12] SKOOG, D. A., F. J. HOLLER a S. R. CROUCH. Diagram energiových hladin sodíku [Diagram]. Převzato z: SKOOG, D. A., F. J. HOLLER a S. R. CROUCH. *Principles of instrumental analysis*, str. 216. 6th ed. Belmont, CA: Thomson Brooks/Cole, c2007. ISBN 04-950-1201-7.
- [13] THAKUR, S. N. a J. P. SINGH. *Laser-induced breakdown spectroscopy*. Boston: Elsevier, 2007. ISBN 978-0-444-51734-0.
- [14] CREMERS, D. A. a L. J. RADZIEMSKI. *Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy*. Hoboken, NJ: John Wiley, c2006. ISBN 978-0-470-09299-6.
- [15] HASHIDA, M., H. MISHIMA, S. TOKITA a S. SAKABE. Non-thermal ablation of expanded polytetrafluoroethylene with an intense femtosecond-pulse laser. *Optics Express* [online]. 2009, **17**(15) [cit. 2020-02-19]. DOI: 10.1364/OE.17.013116. ISSN 1094-4087. Dostupné z: <https://www.osapublishing.org/oe/abstract.cfm?uri=oe-17-15-13116>

- [16] NOLL, R.. Fáze ablace vzorku [Ilustrace]. Převzato z: NOLL, R.. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, str. 8 [online]. 2012 [cit. 2020-03-09]. DOI: 10.1007/978-3-642-20668-9.
- [17] NEJAD, M. A. a A. E. MAJD. Vliv prodlevy před měřením signálu na naměřený signál. In: *Springer Link* [online]. Švýcarsko: Springer Nature, 2019 [cit. 2020-02-17]. Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs11090-019-10042-5>
- [18] SMITH, P. L., C. HEISE a R. L. KURUCZ. Atomic spectral line database from CD-ROM 23 of R. L. Kurucz. *Center for Astrophysics: Harvard & Smithsonian* [online]. Cambridge, VB, 2020 [cit. 2020-02-19]. Dostupné z: <https://www.cfa.harvard.edu/amp/ampdata/kurucz23/sekur.html>
- [19] SVANBERG, S. Schematické znázornění energetických hladin molekuly [Ilustrace]. Převzato z: SVANBERG, S. *Atomic and molecular spectroscopy: Basic aspects and practical applications*, str. 31. 4. vydání. Německo: Springer, 2004. ISBN 3-540-20382-6.
- [20] KESWANI, G. H. *Raman and his effect*. New Delhi: National Book Trust, India, 1980. ISBN 978-8173710087.
- [21] *Rozdíl mezi Rayleighovsky a Ramanovsky rozptýleným světlem*. In: *Nanophoton* [online]. Osaka, Japonsko: WordPress, 2020, 2020 [cit. 2020-02-24]. Dostupné z: <https://www.nanophoton.net/raman-spectroscopy/lessons/lesson-1>
- [22] ChemCam. *NASA Science Mars exploration program* [online]. Washington, USA: NASA, 2020 [cit. 2020-02-26]. Dostupné z: <https://mars.nasa.gov/msl/spacecraft/instruments/chemcam/>
- [23] The ExoMars rover instrument suite. *Robotic exploration of Mars* [online]. Paříž, Francie: European Space Agency, 2020 [cit. 2020-02-26]. Dostupné z: <https://exploration.esa.int/web/mars/-/45103-rover-instruments>
- [24] MOROS, J., M. M. ELFAHAM a J. J. LASERNA. Dual-Spectroscopy Platform for the Surveillance of Mars Mineralogy Using a Decisions Fusion Architecture on Simultaneous LIBS-Raman Data. *Analytical Chemistry* [online]. 2018, **90**(3), 2079-2087 [cit. 2020-02-26]. DOI: 10.1021/acs.analchem.7b04124. ISSN 0003-2700. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.analchem.7b04124>
- [25] SHAMEEM, K. M. M., K. S. CHOUDHARI, A. BANKAPUR, S. D. KULKARNI, V. K. UNNIKRISHNAN, S. D. GEORGE, V. B. KARTHA a C. SANTHOSH. A hybrid LIBS–Raman system combined with chemometrics: an efficient tool for plastic identification and sorting. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* [online]. 2017, **409**(13), 3299-3308 [cit. 2020-03-04]. DOI: 10.1007/s00216-017-0268-z. ISSN 1618-2642. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s00216-017-0268-z>
- [26] SHARMA, S. K., A. K. MISRA, P. G. LUCEY a R. C.F. LENTZ. A combined remote Raman and LIBS instrument for characterizing minerals with 532nm laser excitation. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* [online]. 2009, **73**(3), 468-476 [cit. 2020-03-04]. DOI: 10.1016/j.saa.2008.08.005. ISSN 13861425. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1386142508004514>
- [27] LEDNEV, V. N., S. M. PERSHIN, P. A. SDVIZHENSKII, M. Y. GRISHIN, A. N. FEDOROV, V. V. BUKIN, V. B. OSHURKO a A. N. SHCHEGOLIKHIN.

- Combining Raman and laser induced breakdown spectroscopy by double pulse lasing. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* [online]. 2018, **410**(1), 277-286 [cit. 2020-03-04]. DOI: 10.1007/s00216-017-0719-6. ISSN 1618-2642. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s00216-017-0719-6>
- [28] MARUYAMA, Y., J. BLACKSBERG a E. CHARBON. A 1024 $\times$ 8, 700-ps Time-Gated SPAD Line Sensor for Planetary Surface Exploration With Laser Raman Spectroscopy and LIBS. *IEEE Journal of Solid-State Circuits* [online]. 2014, **49**(1), 179-189 [cit. 2020-03-09]. DOI: 10.1109/JSSC.2013.2282091. ISSN 0018-9200. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/document/6619445/>
- [29] PROCHAZKA, D., M. MAZURA, O. SAMEK, et al. Combination of laser-induced breakdown spectroscopy and Raman spectroscopy for multivariate classification of bacteria. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [online]. 2018, **139**, 6-12 [cit. 2020-03-04]. DOI: 10.1016/j.sab.2017.11.004. ISSN 05848547. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S058485471730109X>
- [30] POŘÍZKA, P., S. KASKI, A. HRDLIČKA, et al. Detection of fluorine using laser-induced breakdown spectroscopy and Raman spectroscopy. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* [online]. 2017, **32**(10), 1966-1974 [cit. 2020-03-04]. DOI: 10.1039/C7JA00200A. ISSN 0267-9477. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C7JA00200A>
- [31] ROMPPANEN, S., H. HÄKKÄNEN, J. KEKKONEN, J. NISSINEN, I. NISSINEN, J. KOSTAMOVAARA a S. KASKI. Time-gated Raman and laser-induced breakdown spectroscopy in mapping of eudialyte and catapleiite. *Journal of Raman Spectroscopy* [online]. 2019 [cit. 2020-03-04]. DOI: 10.1002/jrs.5622. ISSN 0377-0486. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jrs.5622>
- [32] HOEHSE, M., A. PAUL, I. GORNUSHKIN a U. PANNE. Multivariate classification of pigments and inks using combined Raman spectroscopy and LIBS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* [online]. 2012, **402**(4), 1443-1450 [cit. 2020-03-09]. DOI: 10.1007/s00216-011-5287-6. ISSN 1618-2642. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s00216-011-5287-6>
- [33] KRAUSE, H. H. a J. M. L. PENNINGER. *Conversion of Polymer Wastes & Energetics* [online]. Scarborough, Kanada: ChemTec Publishing, 1994 [cit. 2020-06-16]. ISBN 978-1-59124-033-4. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpCPWE000M/conversion-polymer-wastes/conversion-polymer-wastes>
- [34] ROH, S.-B., S.-B. PARK, S.-K. OH, E.-K. PARK a W. Z. CHOI. Development of intelligent sorting system realized with the aid of laser-induced breakdown spectroscopy and hybrid preprocessing algorithm-based radial basis function neural networks for recycling black plastic wastes. *Journal of Material Cycles and Waste Management* [online]. 2018, **20**(4), 1934-1949 [cit. 2020-06-16]. DOI: 10.1007/s10163-018-0701-1. ISSN 1438-4957. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10163-018-0701-1>
- [35] UNNIKRISHNAN, V. K., K. S. CHOUDHARI, S. D. KULKARNI, R. NAYAK, V. B. KARTHA a C. SANTHOSH. Analytical predictive capabilities of Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) with Principal Component Analysis (PCA) for plastic classification. *RSC Advances* [online]. 2013, **3**(48)

- [cit. 2020-06-16]. DOI: 10.1039/c3ra44946g. ISSN 2046-2069. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3ra44946g>
- [36] YU, Y., L. B. GUO, Z. Q. HAO, et al. Accuracy improvement on polymer identification using laser-induced breakdown spectroscopy with adjusting spectral weightings. *Optics Express* [online]. 2014, **22**(4) [cit. 2020-06-16]. DOI: 10.1364/OE.22.003895. ISSN 1094-4087. Dostupné z: <https://www.osapublishing.org/oe/abstract.cfm?uri=oe-22-4-3895>
- [37] ZADA, L., H. A. LESLIE, A. D. VETHAAK, G. H. TINNEVELT, J. J. JANSEN, J. F. DE BOER a F. ARIESE. Fast microplastics identification with stimulated Raman scattering microscopy. *Journal of Raman Spectroscopy* [online]. 2018, **49**(7), 1136-1144 [cit. 2020-06-16]. DOI: 10.1002/jrs.5367. ISSN 03770486. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/jrs.5367>
- [38] ALLEN, V., J. H. KALIVAS a R. G. RODRIGUEZ. Post-Consumer Plastic Identification Using Raman Spectroscopy. *Applied Spectroscopy* [online]. 2016, **53**(6), 672-681 [cit. 2020-06-16]. DOI: 10.1366/0003702991947324. ISSN 0003-7028. Dostupné z: <http://journals.sagepub.com/doi/10.1366/0003702991947324>
- [39] BAE, J.-S., S.-K. OH a E. O. KIM. Design of Classification of Black Plastics Based on Fuzzy Radial Basis Function Neural Networks Using Raman Spectroscopy. *2016 Joint 8th International Conference on Soft Computing and Intelligent Systems (SCIS) and 17th International Symposium on Advanced Intelligent Systems (ISIS)* [online]. IEEE, 2016, 2016, , 749-753 [cit. 2020-06-16]. DOI: 10.1109/SCIS-ISIS.2016.0163. ISBN 978-1-5090-2678-4. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/document/7801750/>
- [40] KOWALSKI, B. R. Chemometrics. *Analytical Chemistry* [online]. 2002, **52**(5), 112-122 [cit. 2020-03-20]. DOI: 10.1021/ac50055a016. ISSN 0003-2700. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac50055a016>
- [41] EL HADDAD, J., L. CANIONI a B. BOUSQUET. Good practices in LIBS analysis: Review and advices. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [online]. 2014, **101**, 171-182 [cit. 2020-03-20]. DOI: 10.1016/j.sab.2014.08.039. ISSN 05848547. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0584854714002158>
- [42] MELOUN, M. a J. MILITKÝ. *Statistická analýza experimentálních dat*. Vyd. 2., upr. a rozš. Praha: Academia, 2004. ISBN 80-200-1254-0.
- [43] RENCHER, A. C. *Methods of multivariate analysis*. 2nd ed. New York: J. Wiley, 2002. ISBN 04-714-1889-7.
- [44] RENCHER, A. C. Znázornění prvních dvou hlavních komponent na sadě 2D dat [Ilustrace]. Převzato z: RENCHER, A. C. *Methods of multivariate analysis*, str. 384. 2nd ed. New York: J. Wiley, 2002. ISBN 04-714-1889-7.
- [45] CATTELL, R. B. The Scree Test For The Number Of Factors. *Multivariate Behavioral Research* [online]. 1966, **1**(2), 245-276 [cit. 2019-10-17]. DOI: 10.1207/s15327906mbr0102\_10. ISSN 0027-3171. Dostupné z: [http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1207/s15327906mbr0102\\_10](http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1207/s15327906mbr0102_10)
- [46] BOUSQUET, B, J.-b SIRVEN a L CANIONI. Towards quantitative laser-induced breakdown spectroscopy analysis of soil samples. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* [online]. Elsevier B.V, 2007, **62**(12), 1582-1589 [cit. 2019-11-21]. DOI: 10.1016/j.sab.2007.10.018. ISSN 0584-8547.

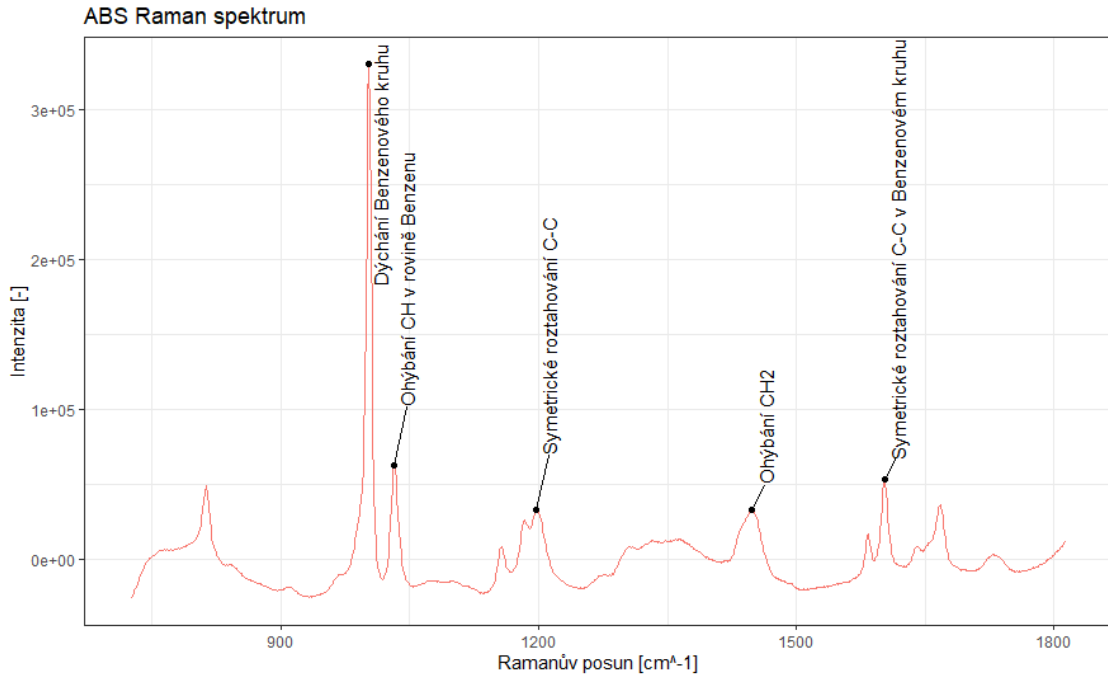
- [47] WOLD, S. a M. SJÖSTRÖM. SIMCA: A Method for Analyzing Chemical Data in Terms of Similarity and Analogy. *Chemometrics: Theory and Application* [online]. WASHINGTON, D. C: AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1977, 1977-06-23, , 243-282 [cit. 2020-05-12]. ACS Symposium Series. DOI: 10.1021/bk-1977-0052.ch012. ISBN 0-8412-0379-2. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/bk-1977-0052.ch012>
- [48] COTTRELL, M. a J. C. FORT. A stochastic model of retinotopy: A self organizing process. *Biological Cybernetics* [online]. 1986, **53**(6), 405-411 [cit. 2020-05-12]. DOI: 10.1007/BF00318206. ISSN 0340-1200. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/BF00318206>
- [49] KOHONEN, T. The self-organizing map. *Proceedings of the IEEE* [online]. **78**(9), 1464-1480 [cit. 2020-05-12]. DOI: 10.1109/5.58325. ISSN 00189219. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/document/58325/>
- [50] KOHONEN, T. Cell arrangement for the map and definition of variables [ilustrace], In: The self-organizing map. *Proceedings of the IEEE* [online]. **78**(9), 1464-1480 [cit. 2020-05-12]. DOI: 10.1109/5.58325. ISSN 00189219. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/document/58325/>
- [51] KOHONEN, T. Examples of topological neighborhood [ilustrace], In: The self-organizing map. *Proceedings of the IEEE* [online]. **78**(9), 1464-1480 [cit. 2020-05-12]. DOI: 10.1109/5.58325. ISSN 00189219. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/document/58325/>
- [52] *Polymer Properties Database* [online]. USA: CROW, 2019 [cit. 2020-04-02]. Dostupné z: <https://polymerdatabase.com/home.html>
- [53] LLOYD, S. P. Least square quantization in PCM. *IEEE transactions on information theory*. 1982, **28**(2), 129-137. DOI: 10.1109/TIT.1982.1056489.
- [54] ANDREASSEN, E.. Infrared and Raman spectroscopy of polypropylene. *Polypropylene* [online]. Dordrecht: Springer Netherlands, 1999, 1999, , 320-328 [cit. 2020-06-25]. Polymer Science and Technology Series. DOI: 10.1007/978-94-011-4421-6\_46. ISBN 978-94-010-5899-5. Dostupné z: [http://link.springer.com/10.1007/978-94-011-4421-6\\_46](http://link.springer.com/10.1007/978-94-011-4421-6_46)
- [55] MACKAY, D. J. C. *Information theory, inference, and learning algorithms*. Cambridge: Cambridge University Press, 2003. ISBN 978-0-521-64298-9.
- [56] BIKULČIUS, G., I. IGNATJEV a A. RUČINSKIENĖ. Rapid method to determine suitability of ABS plastics for metallisation. *Transactions of the IMF* [online]. 2014, **92**(1), 47-51 [cit. 2020-06-24]. DOI: 10.1179/0020296713Z.000000000138. ISSN 0020-2967. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/0020296713Z.000000000138>
- [57] KIDA, Takumitsu, Yusuke HIEJIMA a Koh-hei NITTA. Raman Spectroscopic Study of High-density Polyethylene during Tensile Deformation. *International Journal of Experimental Spectroscopic Techniques* [online]. 2016, **1**(1), 1-6 [cit. 2020-06-24]. DOI: 10.35840/2631-505X/8501. ISSN 2631505X. Dostupné z: <https://www.vibgyorpublishers.org/content/ijest/fulltext.php?aid=ijest-1-001>
- [58] MENCHACA, C., A. ALVAREZ-CASTILLO, G. MARTINEZ-BARRERA, H. LOPEZ-VALDIVIA, H. CARRASCO a V. M. CASTANO. Mechanisms for the modification of nylon 6,12 by gamma irradiation. *International Journal of Materials and Product Technology* [online]. 2003, **19**(6) [cit. 2020-06-24]. DOI: 10.1504/IJMPT.2003.003468. ISSN 0268-1900. Dostupné z: <http://www.inderscience.com/link.php?id=3468>

- [59] SARATALE, Ganesh D. a Min-Kyu OH. Characterization of poly-3-hydroxybutyrate (PHB) produced from *Ralstonia eutropha* using an alkali-pretreated biomass feedstock. *International Journal of Biological Macromolecules* [online]. 2015, **80**, 627-635 [cit. 2020-06-24]. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2015.07.034. ISSN 01418130. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S014181301500505X>
- [60] CUIFFO, M. A., J. SNYDER, A. M. ELLIOTT, N. ROMERO, S. KANNAN a G. P. HALADA. Impact of the Fused Deposition (FDM) Printing Process on Polylactic Acid (PLA) Chemistry and Structure. *Applied Sciences* [online]. 2017, **7**(6) [cit. 2020-06-24]. DOI: 10.3390/app7060579. ISSN 2076-3417. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/2076-3417/7/6/579>
- [61] TADOKORO, H., A. KOBAYASHI, Y. KAWAGUCHI, S. SOBAJIMA, S. MURAHASHI a Y. MATSUI. Normal Vibrations and Raman Spectrum of Polyoxymethylene. *The Journal of Chemical Physics* [online]. 1961, **35**(1), 369-370 [cit. 2020-06-24]. DOI: 10.1063/1.1731918. ISSN 0021-9606. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1731918>
- [62] B. DO REGO, A.M, M. REI VILAR a J LOPES DA SILVA. Mechanisms of vibrational and electronic excitations of polystyrene films in high resolution electron energy loss spectroscopy. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* [online]. 1997, **85**(1-2), 81-91 [cit. 2020-06-24]. DOI: 10.1016/S0368-2048(97)00023-6. ISSN 03682048. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0368204897000236>
- [63] KOENIG, J. L. a F. J. BOERIO. Raman Scattering and Band Assignments in Polytetrafluoroethylene. *The Journal of Chemical Physics* [online]. 1969, **50**(7), 2823-2829 [cit. 2020-06-24]. DOI: 10.1063/1.1671470. ISSN 0021-9606. Dostupné z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1671470>
- [64] BOWER, D. I. a W. F. MADDAMS. *The Vibrational Spectroscopy of Polymers*. Cambridge, New York, USA: Cambridge University Press, 1989. ISBN 0 521 24633 4.

## Příloha

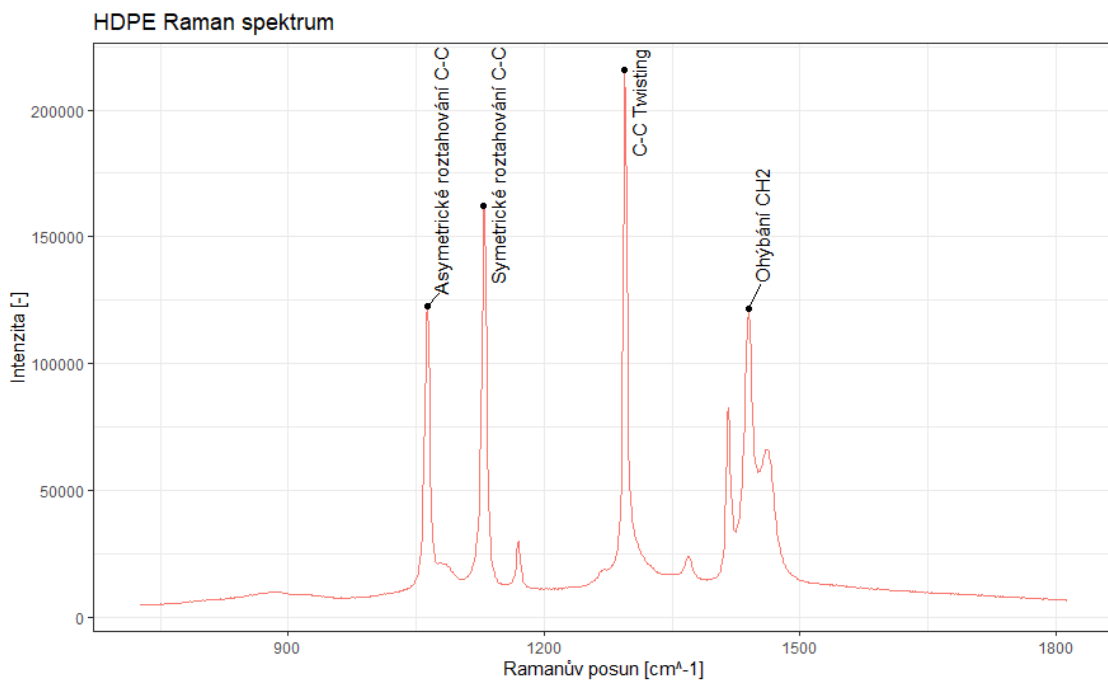
### Spektra z Ramanovy spektroskopie s identifikovanými Ramanovskými přechody

#### Plast s označením ABS

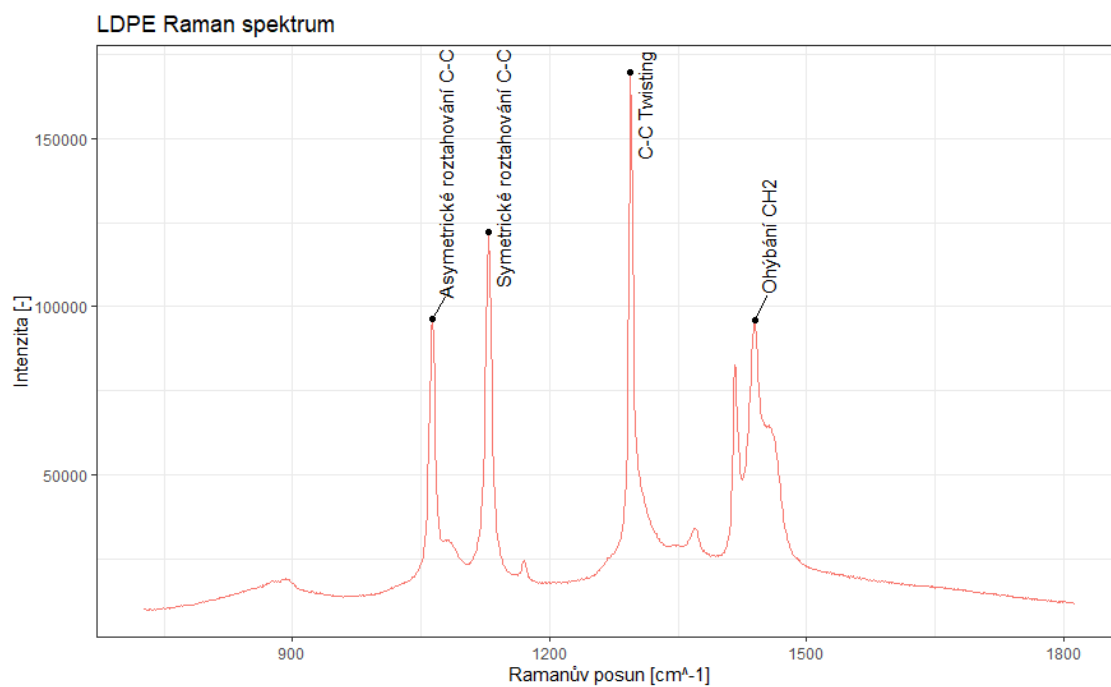


Obr. 53: Ramanovské spektrum vzorku ABS s identifikací pík (přechody identifikovány dle [56])

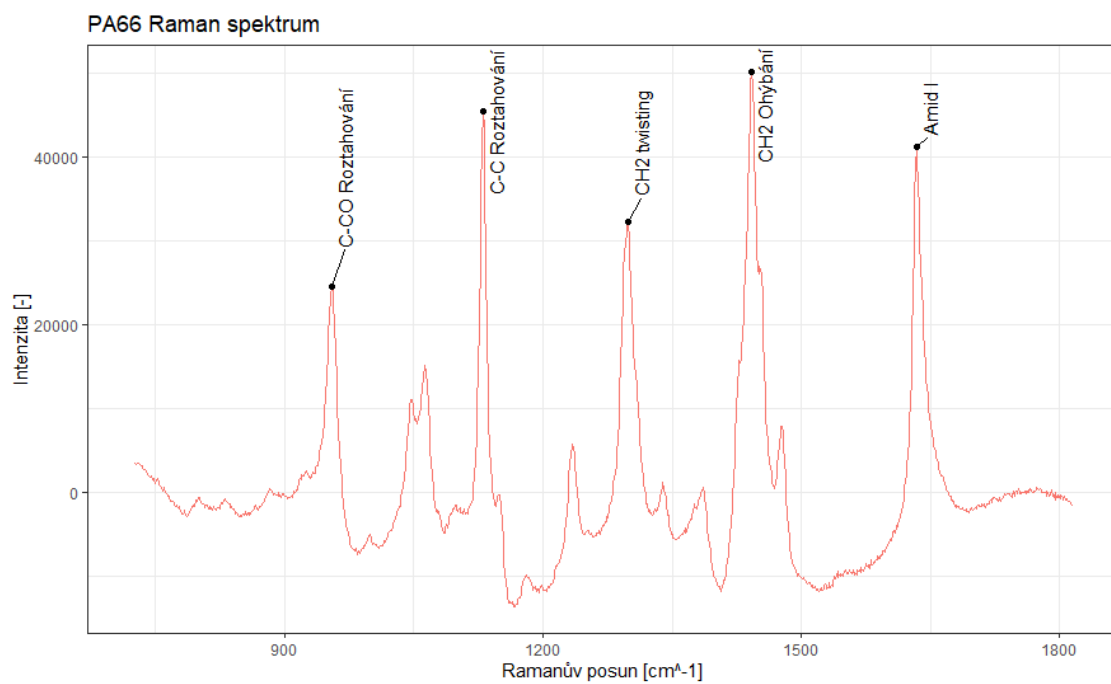
#### Plast s označením HDPE



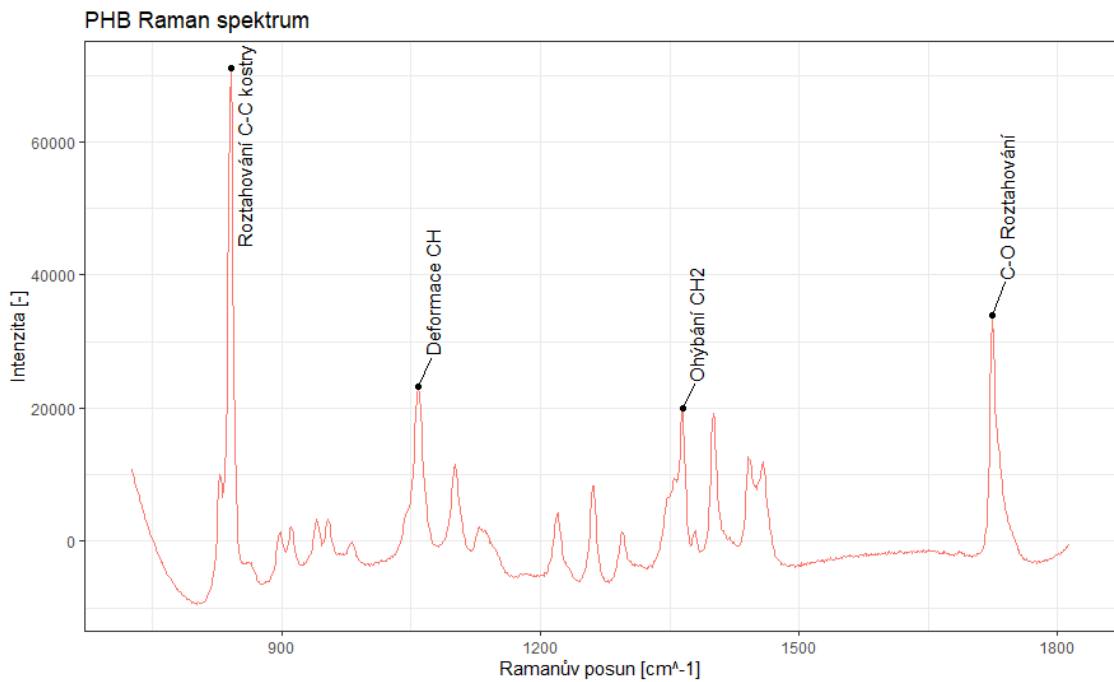
Obr. 54: Ramanovské spektrum vzorku HDPE s identifikací pík (přechody identifikovány dle [57])

**Plast s označením LDPE**

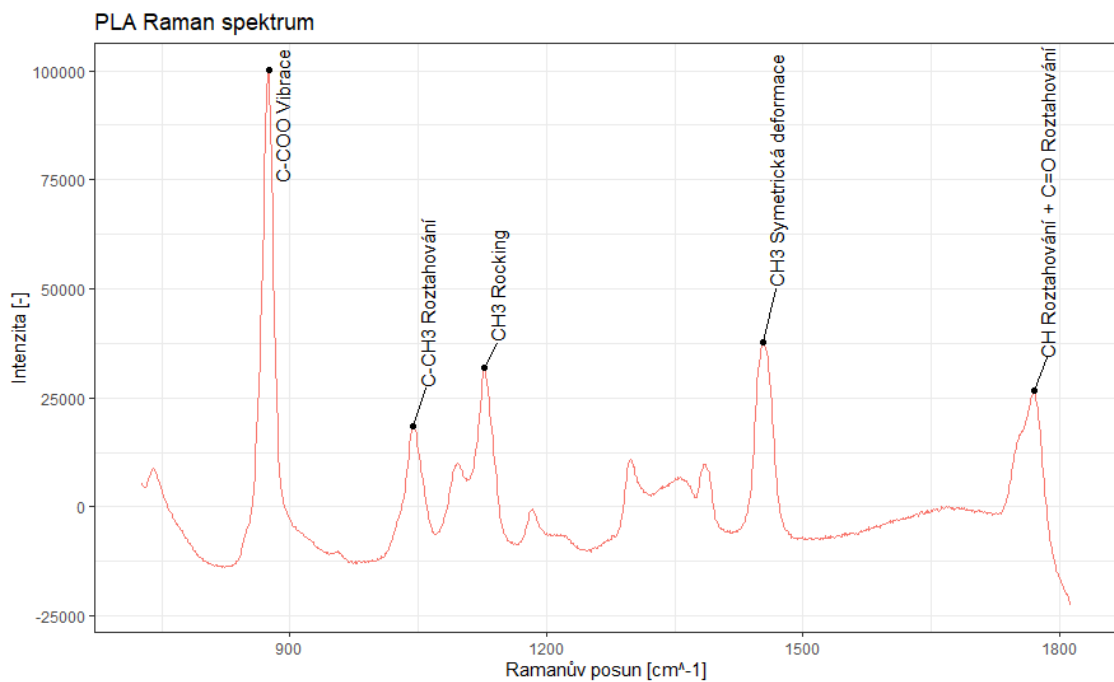
Obr. 55: Ramanovské spektrum vzorku LDPE s identifikací pík (přechody identifikovány dle [57])

**Plast s označením PA66**

Obr. 56: Ramanovské spektrum vzorku PA66 s identifikací pík (přechody identifikovány dle [58])

**Plast s označením PHB**

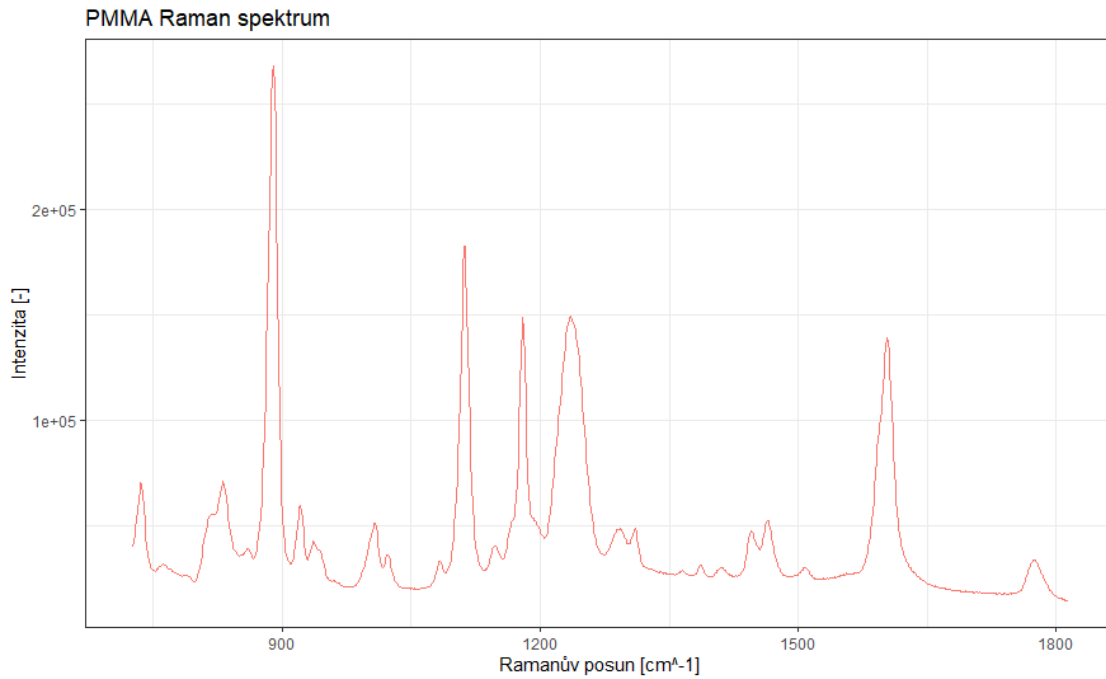
Obr. 57: Ramanovské spektrum vzorku PHB s identifikací pík (přechody identifikovány dle [59])

**Plast s označením PLA**

Obr. 58: Ramanovské spektrum vzorku PLA s identifikací pík (přechody identifikovány dle [60])

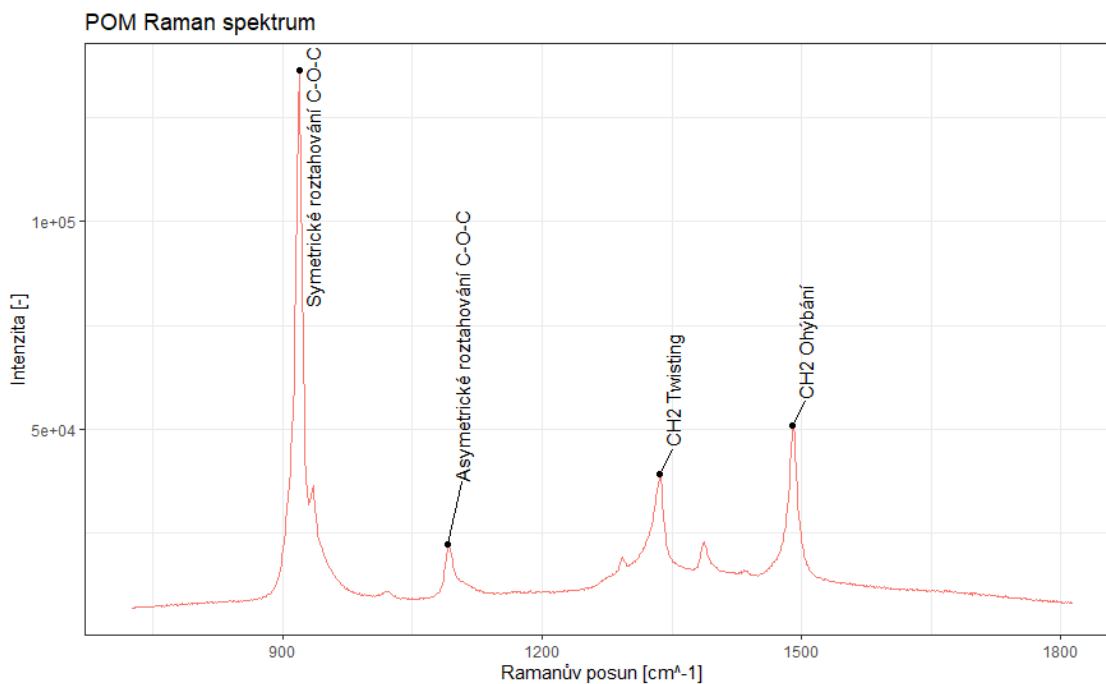
## Plast s označením PMMA

Označení tohoto vzorku nejspíš nebylo správné. Zdroje, jež obsahovaly Ramanovské spektrum plastu PMMA, zobrazovaly jiné spektrum, než bylo naměřeno. Píkám v tomto Ramanovském spektru tedy nebyly přiřazeny odpovídající přechody.

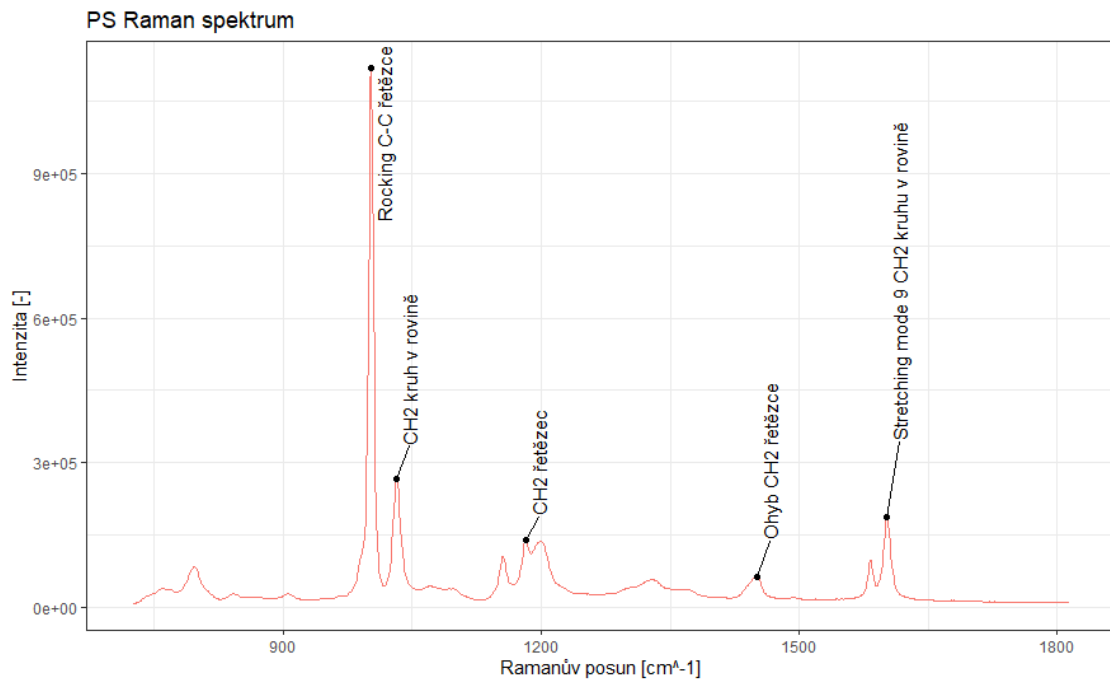


Obr. 59: Ramanovské spektrum vzorku PMMA

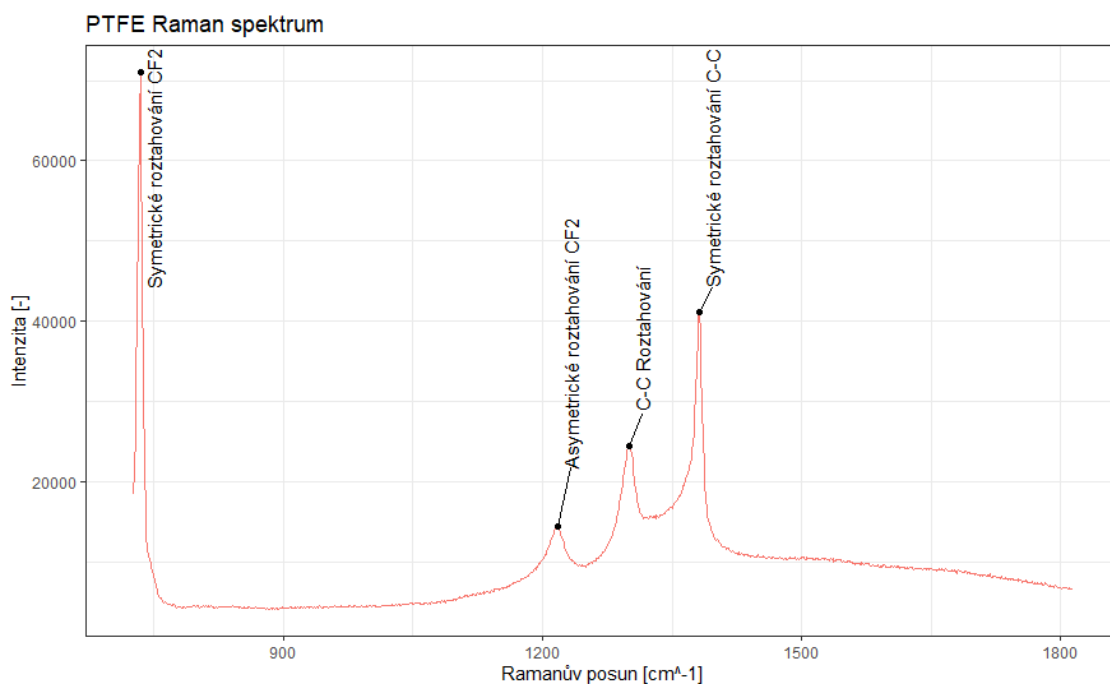
## Plast s označením POM



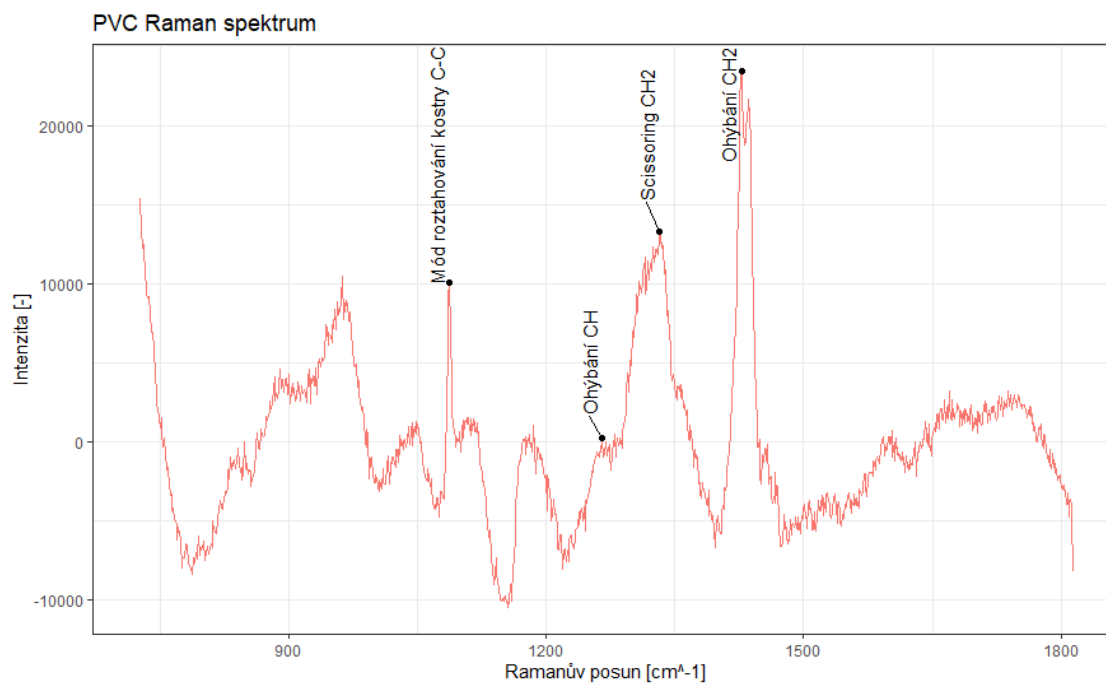
Obr. 60: Ramanovské spektrum vzorku POM s identifikací pík (přechody identifikovány dle [61])

**Plast s označením PS**

Obr. 61: Ramanovské spektrum vzorku PS s identifikací pík (přechody identifikovány dle [62])

**Plast s označením PTFE**

Obr. 62: Ramanovské spektrum vzorku PTFE s identifikací pík (přechody identifikovány dle [63])

**Plast s označením PVC**

Obr. 63: Ramanovské spektrum vzorku PVC s identifikací pík (přechody identifikovány dle [64])