

Spektroskopie laserem buzeného plazmatu (LIBS)

Karel Novotný¹, Jozef Kaiser², Aleš Hrdlička¹, Radomír Malina²,
Tomáš Vémola², David Prochazka², Jan Novotný², Viktor Kanický¹

¹Ústav chemie, Přírodovědecká fakulta, Masarykova Univerzita, Kotlářská 2, 611 37 Brno

²Ústav fyzikálního inženýrství, Fakulta strojního inženýrství, Vysoké učení technické v Brně, Technická 2896/2, 616 69 Brno

Historie spektroskopie laserem buzeného plazmatu se začíná psát již rokem 1962, tedy zanedlouho po zkonstruování prvního laseru. V tomto roce byla tato technika atomové emisní spektrometrie s novým typem buzení poprvé popsána. Rozvoji ovšem bránila nedostupnost vysoce výkonných pulsních laserů, takže praktické práce se objevují až o více než dvacet let později. Od té doby počet aplikací i publikací v odborných časopisech neustále roste, což ukazuje, že se jedná o metodu velice populární a perspektivní.

Úvod

Lasery jsou dnes využívány takřka ve všech oblastech lidské činnosti a jejich použití se nevyhnula ani analytická chemie. Možnosti využití v tomto vědním oboru jsou natolik široké, že jen vyjmenovat všechny metody využívající výhodných vlastností laseru by bylo značně obtížné. Používají se k excitaci molekul, atomů i iontů, ionizaci atomů a molekul, štěpení molekul i ablaci pevných vzorků.

Při interakci vysokoenergetického laserového pulsu s povrchem vzorku dochází k souhrnu procesů, které se označují jako laserová ablace. Prudký ohřev vzorku má za následek odpaření a uvolnění materiálu ve formě aerosolu a par. Laserové ablace se využívá jako prostředku pro vnášení pevných vzorků do dalšího excitačního a ionizačního prostředí, jako je např. indukčně vázané plazma (ICP).

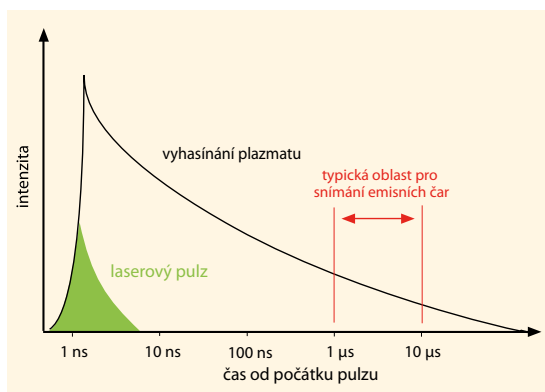
Při interakci laserového paprsku se vzorkem dochází dále ke vzniku plazmatického útvaru, který po dobu svého života emituje elektromagnetické záření. Toto záření lze potom využít z analytického hlediska. Metoda spektroskopie laserem buzeného plazmatu byla dříve často označována zkratkou LIPS (z angl. Laser

Induced Plasma Spectroscopy). Dnes se nejčastěji používá zkratka LIBS (z angl. Laser Induced Breakdown Spectroscopy), zdůrazňující průraz atmosféry během interakce laserového paprsku se vzorkem.

Důvodem, proč řada vědeckých a akademických pracovišť dnes tuto metodu studuje, je především fakt, že ji lze využít k okamžité analýze látek všech skupenství umístěných v atmosférických podmínkách, ve vakuu nebo dokonce pod vodní hladinou. S úspěchem je metoda LIBS aplikována například při výzkumu archeologických nálezů, měření výskytu polutantů v půdě, vodě nebo pletivech rostlin nebo k monitoringu výrobních procesů [1].

Fyzikální základy LIBS

K vytvoření a udržení plazmatu je nutno zajistit určitý přísun energie na zahřátí a následně k vyrovnávání ztrát tepla vyzařováním a vedením. To je v případě laseru zajištěno poměrně vysokou plošnou hustotou výkonu v podobě proudu fotonů. V praxi se užívá krátkých nano- až pikosekundových pulsů, nejkratší až v trvání desítek femtosekund. Tím je vytvořen krátkodobý, avšak vysoký příkon v řádu 10^1 MW na plochu často menší než 1 mm^2 . Tak velká plošná hustota výkonu (irradiance) je zřejmě zodpovědná za to, že je destruována jakákoliv pevná nebo kapalná látka, vazby mezi atomy jsou roztrhány a v plynu dochází k tzv. optickému průrazu (breakdown). Porovnáme-li energii vazeb molekul většiny látek s energiemi fotonů z laserů emitujících v rozsahu od blízké UV přes viditelnou do blízké IR oblasti, pak by za normálních podmínek nemohlo k průrazům a fotodestrukci plynů vůbec dojít. Je tedy zřejmé, že se zde uplatňují multifotonové procesy a lavinová ionizace [1, 2]. V proudu fotonů laseru získávají elektrony energii trojnými srážkami s neutrály a fotony, urychlením elektrickým polem iontu a absorpcí fotonu, tj. inverzní brzdou absorpcí (inverse Bremsstrahlung) [3, 4]. Dále dochází k jejich termi-



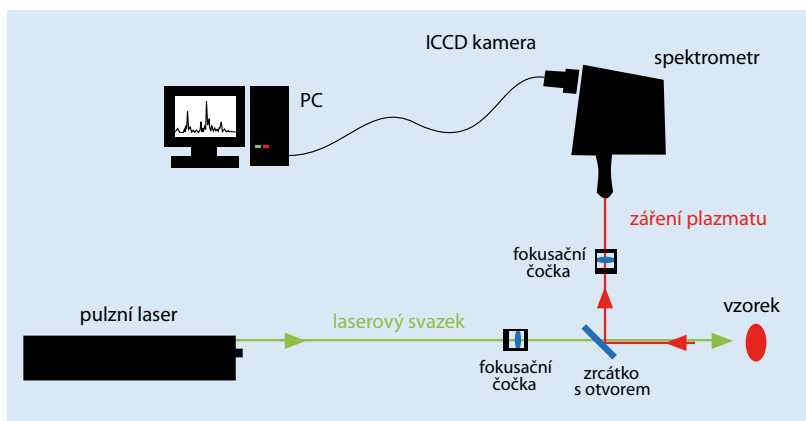
Obr. 1 Časový průběh emise mikroplazmatu

lizaci vlivem mnohačetných srážek, jejich distribuce energie se posouvá k vyšším hodnotám a mohou tak ionizovat další specie. Nastává lavinová ionizace a její hlavní úlohu podporují i výsledky experimentů s měřením prahové irradiance, při které dojde k průrazu atmosféry. Její hodnota se zvyšuje se zkracující se dobou pulsu [2]. Kromě toho dochází k multifotonovým excitacím a ionizacím. Ty se uplatňují u všech plynů, které jsou obsaženy ve vzduchu nebo u vzácných plynů, v nichž se běžně LIBS nebo vzorkování laserovou ablací provádí. Jejich ionizační energie jsou řádově 10^1 eV v rozsahu cca 12–24,5 eV. Četnost těchto všech jevů narůstá, až dojde k průrazu atmosféry, který se zpravidla definuje jako okamžik, kdy začíná být plazma viditelné. K tomu může dojít ještě v době záření laseru během první nanosekundy. Projevem urychlování nabitých částic, zejména elektronů, je emise brzdného záření, která převažuje v raných stádiích časového vývoje. Stupeň ionizace se zde uvádí menší než 10 %. Přesto ještě v průběhu trvání pulsu laseru vzroste hustota elektronů a odpovídající plazmová frekvence natolik, že převyší frekvenci záření laseru, a plazma se pro něj stane neprůhledným. Laser předává energii jen vrchní vrstvě, která se rozšiřuje směrem k laseru, a vzorek se již ablatuje zprostředkovaně laserovým mikroplazmatem. Rozvoj mikroplazmatu pokračuje ještě několik ns po vyhasnutí laserového pulsu. Proces není ostře ohraničen díky tvaru časového průběhu vyzařování laseru [2]. Plazma se rozpíná proti okolní atmosféře a stlačuje hraniční vrstvu do rázové vlny. Její počáteční rychlost je několik km s^{-1} a projevuje se ostrým prasknutím. Počáteční rychlost expanze plazmatu je až 10^5 m s^{-1} a viditelná část dosahuje do několika mm podle energie pulsu. Následuje čárová emise iontů, která je spektroskopicky využitelná řádově 10^2 ns po počátku pulsu, kdy již brzdné kontinuum není tak intenzivní (obr. 1). V časech 10^0 – $10^1 \mu\text{s}$ se snímají atomové čáry, o několik desítek μs později se objevují při nižší teplotě i molekulové pásy. Je také ověřeno, že dochází k četným samoabsorbpcím při průchodu fotonů vnějšími chladnějšími vrstvami, a proto jsou rezonanční čáry pro analytické účely zpravidla nevhodné.

Instrumentální meze detekce jsou, velmi zhruba řečeno, na úrovni jednotek mg kg^{-1} , jde-li o analýzu na centimetrové vzdálenosti, u dálkové analýzy (metry až stovky metrů) pak podle uspořádání a vzorku 10 – 1000 mg kg^{-1} . Pro blízkou analýzu jsou údaje plně srovnatelné nebo i o řád lepší, než poskytují rentgenové metody (el. mikrosonda, X-ray fluorescence) [5]. Použití laserové ablace s ICP pak detekční schopnosti srovnává zhruba na úroveň LIBS, i tak však může nastat případ opačný s velmi nízkými limity detekce pro laserovou ablací ve spojení s hmotnostní spektrometrií indukčně vázaného plazmatu (LA-ICP-MS) [6] a podobně na tom může být i hmotnostní spektrometrie doutnavého výboje (GD-MS) [7]. Obecné srovnání je proto extrémně obtížné a velmi záleží na osnově vzorku, avšak zhruba horní limity pro LA-ICP se prolínají s dolními pro LIBS.

Základní instrumentace LIBS

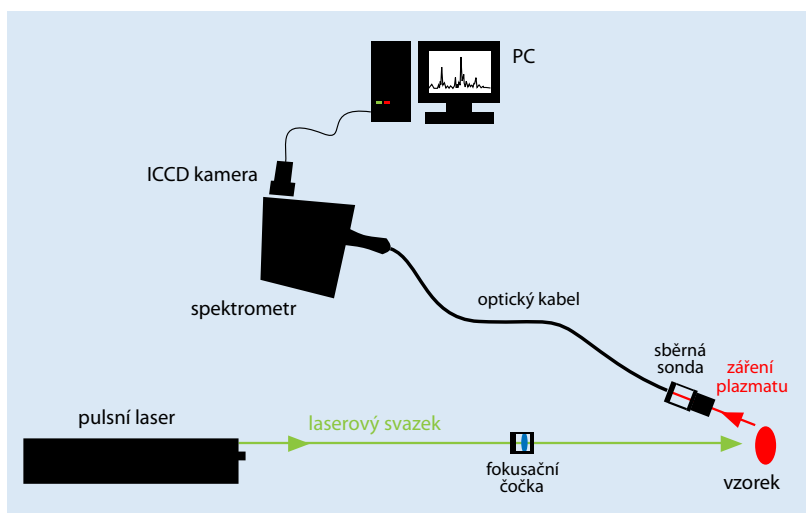
Instrumentace LIBS může být relativně jednoduchá a skládá se z čtyř základních součástí: pulsní laser, zaostřovací optika, snímací optika a spektrometr vybavený detektorem synchronizovaným s laserovým pulsem. Využit lze laserů s různou vlnovou délkou



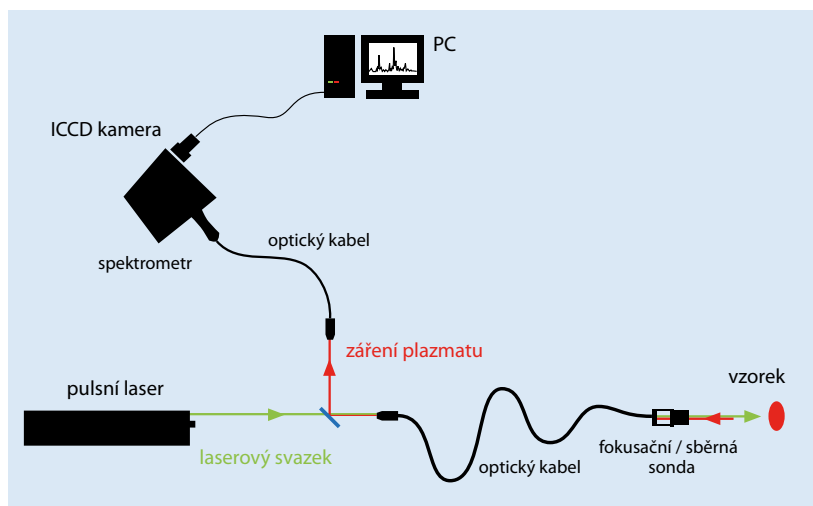
Obr. 2 Uspořádání se zrcadlem s otvorem

i různou dobou trvání pulsu, v praxi se však nejčastěji používají nanosekundové Nd:YAG lasery v různém uspořádání [2]. Tento typ laseru využívá aktivního prostředí krystalu ytrito-hlinitého granátu dopovaného neodymem, který ve svém základním uspořádání emituje záření o vlnové délce 1064 nm. Lze také využít generátorů vyšších harmonických frekvencí pro generování záření o kratší vlnové délce. Druhá harmonická frekvence (532 nm) pak spadá do viditelné oblasti, třetí, čtvrtá a pátá (355, 266, 213 nm) do oblasti ultrafialové. V pulsním uspořádání při řízení Q-switch je délka pulsu 5–10 ns a typický průměr emitovaného paprsku okolo 5 mm (v závislosti na průměru krystalu). K buzení tohoto typu laseru se používají buď pulsní xenonové výbojky, anebo se v poslední době stále častěji objevují Nd:YAG lasery čerpané pomocí diod. Tento způsob buzení nevyžaduje intenzivní vodní chlazení, ale pouze chlazení vzduchem. To je vhodné především pro mobilní sestavy, kde je miniaturizace celého uspořádání klíčová [8].

Zaostření laserového paprsku může být v nejjednodušším případě zajištěno pouze jednoduchou čočkou. U sofistikovanějších systémů se používají různé typy objektivů, které umožňují například homogenizaci laserového paprsku či možnost volby průměru ozařované plochy. Dalším speciálním případem je využití optického vlákna pro vedení laserového pulsu ke vzorku. Takováto uspořádání bývají používána především v přenosných zařízeních, například pro měření pod vodou nebo v nebezpečných prostředích (jaderné reaktory) [9].



Obr. 3 Uspořádání s optickým vláknem



Obr. 4 Uspořádání s optickým vláknem a sondou

Úkolem sběrné optiky je co neefektivnější transport emitovaného záření mikroplazmatu na šterbinu spektrometru. V nejjednodušším případě může být toto zajištěno opět jednoduchou čočkou. Oblíbeným a velice jednoduchým způsobem je použití kombinace zrcadla s otvorem a jednoduché čočky (obr. 2). Zatímco paprsek laserového paprsku prochází otvorem v zrcadle, emise ze vzniklého mikroplazmatu na povrchu vzorku je pod úhlem 45 stupňů odrážena na čočku, která zaostří toto záření na vstupní šterbinu spektrometru. Dalším velice rozšířeným způsobem je využití vláknové optiky (obr. 3). Optické vlákno, nebo častěji svazek optických vláken, může být na konci opatřeno objektivem pro efektivnější sběr emitovaného záření. Naopak na opačném konci bývá svazek rozpleten do řady tak, aby bylo veškeré transportované záření nasměrováno do vstupní šterbiny spektrometru. Vývoj vláknové optiky v posledních letech umožňuje transport záření s vysokou účinností, a to až do vakuové UV oblasti. V některých případech může být stejné vlákno použito jak pro přivedení laserového paprsku na vzorek, tak pro transport emitovaného záření (obr. 4).

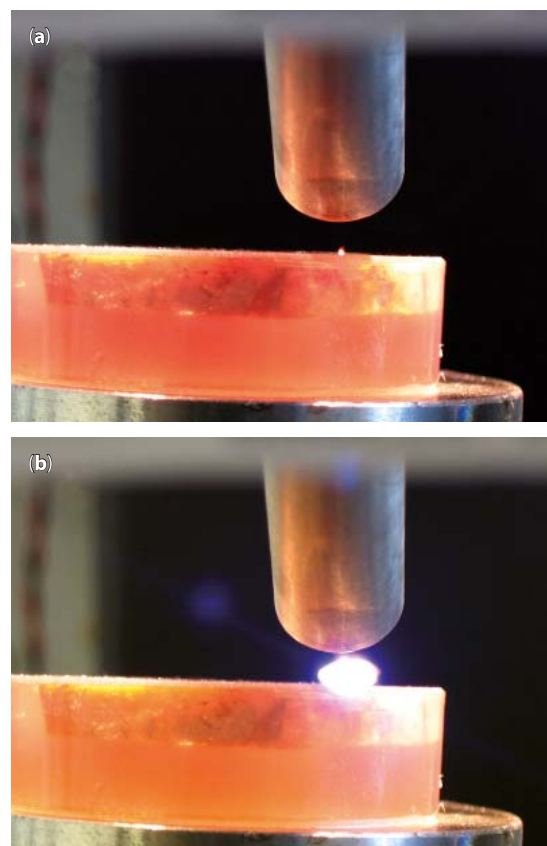
Pro metody LIBS se používají v zásadě dva typy spektrometrů. Jednak monochromátory v uspořádání Czerny Turner a dále pak spektrometry typu Echelle. V minulosti se sice objevilo několik prací využívajících polychromátorů Paschen-Runge osazených fotonásobiči, tato uspořádání se však nyní již prakticky nepoužívají. Dnes se různé typy spektrometrů používají výhradně v kombinaci s polovodičovými detektory, především typu intenzifikovaných CCD detektorů. Důležitým požadavkem na detektor při spektrometrii laserem buzeného plazmatu je možnost rychlého zapnutí/vypnutí, možnost synchronizace s pulsy laseru a dostatečná citlivost. Tyto požadavky běžné CCD detektory bohužel nesplňují, avšak vybavení těchto detektorů intenzifikátory významně zvyšuje jejich citlivost a také umožňují časově rozlišenou detekci a synchronizaci. Těmito detektory jsou snímána celá spektra (nebo jejich části – podle typu spektrometru) v přesných časových intervalech po pulsu laseru. Přesné časové nastavení „detekčního okna“ je velice důležité a je předmětem optimalizace každé dané aplikace. Protože během pulsu laseru a krátce po něm se emise mikroplazmatu vyznačuje vysokým spojitým pozadím, které je z analytického hlediska nevyužitelné, je důležité peč-

livě zvolit čas zpoždění. Obvykle se volí čas zpoždění řádově 0,5 až 2 mikrosekundy po pulsu laseru. Integrovaná doba signálu pak bývá nejvýše desítky mikrosekund, aby nebyl zbytečně integrován šum detektoru v době, kdy mikroplazma vyhaslo [1].

V poslední době se začínají objevovat na trhu komerční LIBS spektrometry, které nevyžadují žádnou složitou obsluhu ani údržbu. Nastavené parametry se dají většinou měnit v úzkém rozmezí a ovládací software obsahuje metody optimalizované pro daný typ materiálu. Tyto systémy jsou vhodné pro rutinní použití v laboratoři. Vedle toho se na trhu objevují různá speciální zařízení, se kterými se v praxi zatím ještě běžně nesetkáme, avšak potenciál jejich využití je poměrně široký. Jde například o přenosná zařízení pro měření v terénu a nebezpečných prostředích. Dále automatické systémy pro monitoring výrobních procesů či životního prostředí nebo zařízení pro měření na dálku či pod vodou [10].

Double pulse LIBS

Základním požadavkem LIBS je jasné rozlišení jednotlivých spektrálních čar a přesné měření jejich intenzit. Zvýšení citlivosti a snížení detekčních limitů metody LIBS vyžaduje maximalizaci intenzit sledovaných čar a současně minimalizaci intenzity pozadí. Cesty, jak toho docílit, jsou zvýšení teploty plazmatu, prodloužení času trvání plazmatu, v některých případech zvýšení ablatované hmoty, případně kombinace výše uvedených způsobů. Ideálním případem je získání co



Obr. 5 Porovnání mikroplazmatu při jednopulsní LIBS – pouze ablační puls (a) a při dvoupulsní LIBS – ortogonální uspořádání (b). Ablační puls 10 mJ při 266 nm, reexcitační puls 50 mJ při 1064 nm je zaostřen do prostoru primárního mikroplazmatu zprava. Časové zpoždění mezi pulsy 500 ns. Vzorek ocelový standard zalitý v epoxidové pryskyřici. Na snímcích je vidět konec optického kabelu snímajícího emisi mikroplazmatu.



Obr. 6 Ortogonální double pulse LIBS na optickém stole – Ústav chemie, Masarykova univerzita v Brně: červeně ablační laser (266 nm – *UP-266 MACRO*, New Wave), zeleně reexcitační laser (1064 nm – *Brilliant*, Quandel) a spektrometr s ICCD kamerou (Jobin Yvon Triax 320 a Jobin Yvon Horiba).

největších intenzit spektrálních čar při vytvoření co nejmenšího ablačního kráteru, což umožňuje např. mapování plošného rozložení hledaných prvků ve vzorku s vysokým prostorovým rozlišením. Docílit toho lze např. použitím dvou vzájemně časově posunutých laserových pulsů [11] (obr. 5). Tato dvoupulsní technika (double pulse – DP LIBS) se používá ve dvou základních geometrických uspořádáních – ortogonálním a kolineárním. V případě ortogonálního uspořádání laserové paprsky vzájemně svírají úhel 90°, kdy jeden paprsek dopadá kolmo na vzorek a druhý je veden paralelně s povrchem vzorku (obr. 6). Při kolineární konfiguraci oba laserové paprsky dopadají kolmo na vzorek.

Efektivitu u DP LIBS můžeme zvýšit vhodně zvolenými vlnovými délkami a energiemi jednotlivých pulsů. Většina zdrojů uvádí využití stejné vlnové délky pro oba pulsy, zejména základní vlnové délky Nd:YAG laseru, tedy 1064 nm. S výhodou lze však použít kombinaci různých vlnových délek, např. ablační puls z ultrafialové oblasti (UV) a excitační z infračervené (IR). Použitím UV pulsu dosáhneme lepší fokusace, a tedy vytvoření menšího ablačního kráteru, naopak použitím IR pulsu vyšší účinnosti opětovného ohřátí plazmatu.

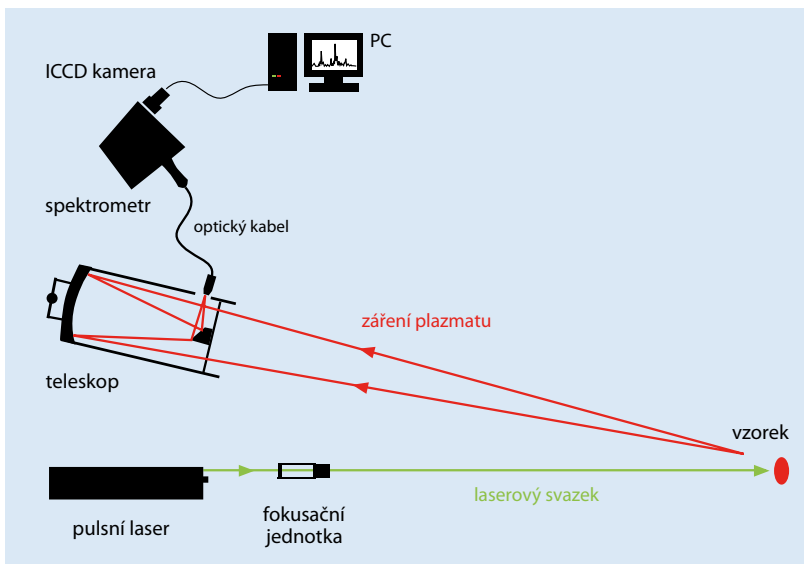
LIBS s dálkovou detekcí

Dálková laserová spektroskopie (Remote LIBS) [12] vznikla jako odpověď na potřeby některých současných oborů analyzovat vzorky na nepřístupných či nebezpečných místech nebo detekovat nebezpečné látky v terénu (např. výbušniny). Možnost realizace je dána relativně jednoduchým principem laserové spektroskopie a také faktem, že analyzovaný vzorek není potřeba nijak upravovat.

Celá sestava je v takovém případě umístěna na mobilní vozík a optimalizována pro provoz ve venkovních podmínkách. Podle způsobu, kterým se překonává vzdálenost mezi vzorkem a aparaturou, lze Remote LIBS rozdělit do dvou variant:

- Remote LIBS otevřenou optickou cestou (open path remote LIBS)
- Remote LIBS optickými kabely (fiber optic remote LIBS)

Můžeme-li se k analyzovanému vzorku dostatečně přiblížit, je často použita metoda optického kabelu. Laserový puls je naveden do optického kabelu, na jehož

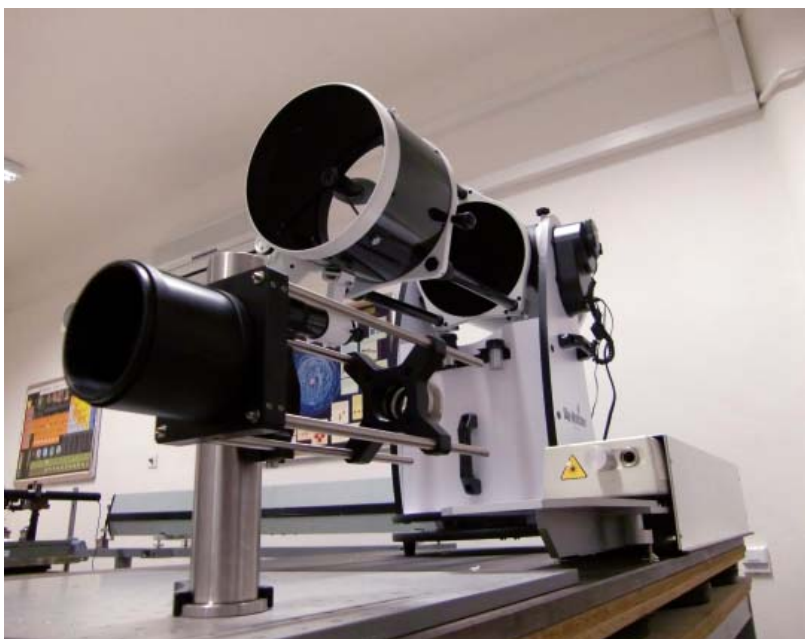


Obr. 7 Dálková detekce s teleskopem

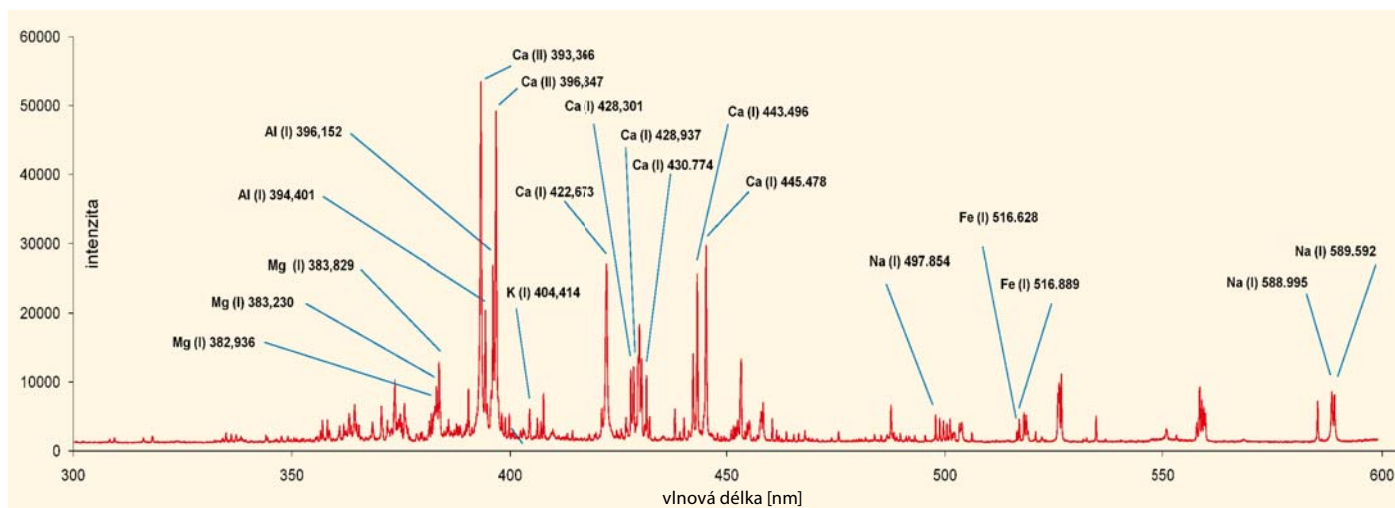
konci je sonda s fokusační optikou (obr. 4) (Remote LIBS s optickými kabely).

Existují situace, kdy se není možné ke vzorku přiblížit nebo je potřeba použít vyšších energií pulsů, například pro lepší detekci stopových prvků. V těchto případech nezbývá, než přenášet laserový puls i záření plazmatu na potřebnou vzdálenost vzduchem. Prvotním předpokladem je tedy přímá viditelnost od aparatury ke vzorku. Systém nepoužívá optické kabely, ale je vybaven fokusační optikou pro zaostření laseru na potřebnou vzdálenost a sběrnou optikou pro sesbírání maximálního množství záření plazmatu (obr. 7) (Remote LIBS vzduchem).

Fokusační optika musí být schopna zaostřit laser do dostatečně malého bodu na danou vzdálenost, aby došlo k vybuzení plazmatu, a současně nedošlo k průrazu atmosféry před vzorkem. Obvykle je použit dalekohled Galileova typu, tedy s rozptylnou a spojnou částí tvořícími dohromady soustavu s variabilní ohniskovou vzdáleností (obr. 8).



Obr. 8 Sestava pro dálkovou detekci v Laboratoři laserové spektroskopie Vysokého učení technického v Brně. V popředí fokusační optika Galileova typu, vpravo hlavice laseru (LQ-916, Solar), v pozadí teleskop (10" Dobson, Sky-Watcher).



Obr. 9 Ukázka typického LIBS spektra keramického materiálu (vzorek – cihla).

Uplatnění pro dálkovou laserovou spektroskopii lze nalézt například v oblastech archeologie – analýza vykopávek či historických staveb [13], analýza hornin a biologických materiálů, materiálová analýza v průmyslu [14] či stavebnictví, detekce výbušnin z bezpečné vzdálenosti [15], analýza hornin v meziplanetárních výzkumech [16], analýza vzorků pod vodní hladinou, v útrokách jaderných reaktorů [17] aj.

Příklady vybraných aplikací

LIBS se úspěšně využívá jako kvalitativní nebo kvantitativní analytická metoda v řadě průmyslových a vědeckých aplikací. Schopnost analyzovat vzorky v jakémkoliv skupenství, analýza vodivých i nevodivých vzorků a možnost analýzy na dálku nebo analýzy s vysokým plošným rozlišením umožňují nejenom široké využití, ale i vývoj zcela unikátních uspořádání. V poslední době bylo publikováno několik přehledových článků s detailním výčtem jednotlivých aplikací [18, 19], proto se zde zaměříme jenom na stručný přehled vybraných oblastí použití LIBS s odkazy na příslušnou literaturu.

Analýza kovových slitin je jednou z oblastí, kde se dá výhodně využít toho, že LIBS umožňuje rychlou přímou analýzu bez úpravy vzorku. Kvalitativně i kvantitativně byly zkoumány oceli, bronz, slitiny Al, slitiny Ti atd. Asi nejrozšířenější aplikací z této oblasti je analýza ocelí, přičemž LIBS se dá využít např. na monitorování výrobního procesu při tavbě nebo okamžitou kontrolu finálního složení [20, 21]. Metoda umožňuje i hloubkové profilování vrstevnatých materiálů [22], klasifikaci a následné roztřídění kovových slitin nebo analýzu materiálových nehomogenit při kontrole kvality kovových výrobků [23]. Analýza pevných vzorků pomocí LIBS se využívá i v dalších průmyslových odvětvích, např. pro klasifikaci a identifikaci plastů v odpadovém hospodářství [24], analýzu tenkých vrstev v elektrotechnickém průmyslu [25], studium platinových kovů v katalyzátorech v automobilovém průmyslu nebo analýzu silikátů v keramickém průmyslu [26] (obr. 9). Rozložení nutričních a toxických prvků v částech rostlin se studuje s ohledem na ochranu životního prostředí nebo v souvislosti se zemědělstvím a následně potravinářským průmyslem [27]. Příkladem využití v terénu je monitoring kontaminace pobřežních skalisek následkem ropné havárie [28]. V kriminologii lze pomocí LIBS detekovat chemické stopy

nebo klasifikovat úlomky skel [29]. Poměrně širokou oblastí použití LIBS představuje i analýza archeologických materiálů (obr. 10) a historických předmětů, kde se využívá zejména možnost mobilní analýzy. Zajímavou aplikací je např. studium archeologických předmětů pod mořskou hladinou [30] nebo charakteristika barviv textů v historických dokumentech [31]. LIBS lze použít i pro monitorování při restaurování a čištění uměleckých předmětů, jako jsou sochy nebo skleněné předměty [32].

Možnost analyzovat vzorek přímo na místě jeho výskytu buď použitím mobilní verze LIBS aparatury ve formě malé přenosné jednotky, nebo aparatury LIBS s dálkovou detekcí byla předpokladem vývoje řady vojenských aplikací, a to zejména v oblasti stopové detekce výbušnin a biologických a chemických zbraní [33].

V případě kapalných vzorků se metoda využívá kromě studia složení vodných roztoků např. i pro studium chemického složení nanočástic v pitné vodě [34] nebo detekci stopových kovů v ropných produktech [35]. Tato technika je vyvíjena i pro farmaceutický průmysl na přímou a rychlou analýzu roztoků léčiv [36]. Z medicínských a biologických aplikací LIBS stojí za zmínku aplikace pro stanovení přítomnosti matričních a stopových prvků v zubech [37], v rohovce a v kůži [38], v močových kamenech [39] a ve vlasech [40].

V oblasti detekce plynů a aerosolů bylo demonstrováno použití např. při detekci bioaerosolů (pylů) [41] a kvantitativní měření složení nanoaerosolů [42]. Širokou využitelnost analytické metody LIBS kromě uvedených příkladů demonstruje i fakt, že LIBS byla vybrána jako analytická metoda na výzkum hornin a biologických stop na Marsu [43].

Několik slov závěrem

Jak už bylo zmíněno, spektrometrie laserem buzeného plazmatu se v současné době dostává stále více do popředí. Na trhu se začíná objevovat řada přístrojů jak pro rutinní analýzu, tak stavebnicových systémů pro různé speciální aplikace. Vývoj metodik je zaměřen na řešení praktických problémů, jako např. monitoring různých technologických procesů, sledování kontaminace životního prostředí, dálková detekce nebezpečných látek, sledování prostorového rozložení prvků v strukturovaných materiálech a podobně. Rychlý vývoj instrumentace v poslední době (nové typy laserů

a detektorů, zvyšování rychlosti výpočetní techniky a vývoj v oblasti vláknové optiky) dále rozšiřuje možnosti této moderní techniky pro uplatnění v praxi.

Poděkování

Autoři děkují Ministerstvu školství, mládeže a tělovýchovy za podporu v rámci Výzkumných záměrů MSM0021622411 a MSM0021630508.

Literatura

[1] A. Miziolek, V. Palleschi, I. Schecter: *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Fundamentals and Applications*. Cambridge University Press 2006.

[2] D. A. Cremers: *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. Wiley, Chichester 2006.

[3] S. Kawata, T. Maruyama, H. Watanabe, I. Takahashi: *Phys. Rev. Letters* **66**, 2072 (1991).

[4] S. Amoroso, R. Bruzzese, N. Spinelli, R. Velotta: *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **32**, R131 (1999).

[5] D. S. Gholap, A. Izmer, B. De Samber, J. T. van Elteren, V. S. Selih, R. Ebene, H De Schamphelaere, C. Janssen, L. Balcaen, I. Lindemann, L. Vincze, F. Vanhaecke: *Analytica Chim. Acta* **664**, 19 (2010).

[6] B. Giussani: *Analytica Chim. Acta* **635**, 6 (2009).

[7] J. Pisonero, J. M. Costa, J. Pereiro, N. Bordel, A. Sanz-Medel: *Anal. Bioanal. Chem.* **379**, 17 (2004).

[8] G. Cristoforetti: *J. Anal. At. Spectrom.* **21**, 697 (2006).

[9] C. M. Davies, H. H. Telle and A. W. Williams: *J. Anal. Chem.* **355**, 895 (1996).

[10] V. Lazic et al.: *Spectrochim. Acta B* **62**, 1433 (2007).

[11] V. I. Babushok: *Spectrochim. Acta B* **61**, 999 (2006).

[12] S. Palanco, C. Lopez-Moreno, J. J. Laserna: *Spectrochim. Acta B* **61**, 88 (2006).

[13] F. J. Fortes, J. Cuñat, L. M. Cabalín, J. J. Laserna: *Appl. Spectrosc.* **61**, 558 (2007).

[14] P. L. Garcia, J. M. Vadillo, J. J. Laserna: *Appl. Spectrosc.* **58**, 1347 (2004).

[15] C. López-Moreno, S. Palanco, J. J. Laserna, F. DeLucia Jr., A. W. Miziolek, J. Rose, R. A. Walters, A. I. Whitehouse: *J. Anal. At. Spectrom.* **21**, 55 (2006).

[16] B. Sallé, J. L. Lacour, P. Mauchien, P. Fichet, S. Maurice, G. Manhès: *Spectrochim. Acta B* **61**, 301 (2006).

[17] A. I. Whitehouse, J. Young, I. M. Botheroyd, S. Lawson, C. P. Evans, J. Wright: *Spectrochim. Acta B* **56**, 821 (2001).

[18] C. Pasquini, J. Cortez, L. M. C. Silva, F. B. Gonzaga: *J. Braz. Chem. Soc.* **18**, 463 (2007).

[19] D. A. Cremers, R. C. Chinni: *Appl. Spectrosc. Rev.* **44**, 457 (2009).

[20] C. Lopez-Moreno, K. Amponsah-Manager, B. W. Smith, I. B. Gornushkin, N. Omenetto, S. Palanco, J. J. Laserna, J. D. Winefordener: *J. Anal. At. Spectrom.* **20**, 552 (2005).

[21] R. Noll, I. Mönch, O. Klein, A. Lamott: *Spectrochim. Acta B* **60**, 1070 (2005).

[22] K. Novotný, T. Vaculovič, M. Galiová, V. Otruba, V. Kanický, J. Kaiser, M. Liška, O. Samek, R. Malina, K. Páleníková: *Appl. Surf. Sci.* **253**, 3834 (2007).

[23] K. Loebe, A. Uhl, H. Lucht: *Appl. Opt.* **42**, 6166 (2003).

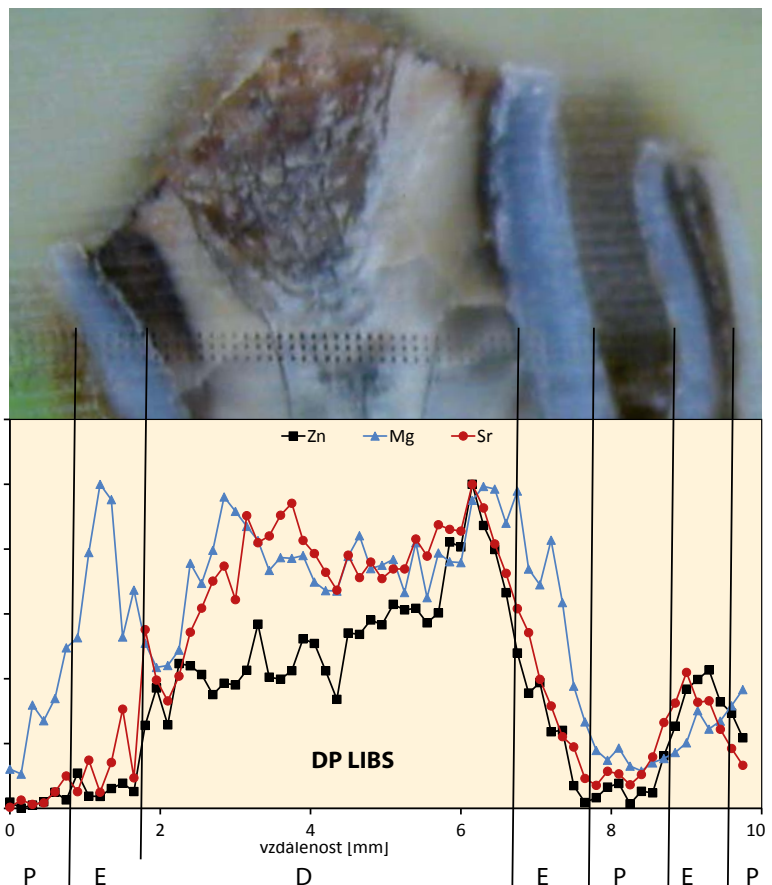
[24] M. N. Siddiqui, M. A. Gondal, H. H. Redhwi: *J. Environ. Sci. Heal. A* **43**, 1303 (2008).

[25] T. Nishi, T. Sakka, H. Oguchi, K. Fukami, Y. H. Ogata: *J. Electrochem. Soc.* **155**, F237 (2008).

[26] T. Čtvrtníčková, L. M. Cabalin, J. J. Laserna, V. Kanický: *Spectrochim. Acta B* **63**, 42 (2008).

[27] M. Galiová, J. Kaiser, K. Novotný, J. Novotný, T. Vaculovič, M. Liška, R. Malina, K. Stejskal, V. Adam, R. Kizek: *Appl. Phys. A* **93**, 917 (2008).

[28] M. P. Mateo, G. Nicolas, V. Piñon, J. C. Alvarez, A. Ramil, A. Yañez: *Anal. Chim. Acta* **524**, 27 (2004).



Obr. 10 Příklad sledování laterálního rozložení vybraných prvků v prehistorickém sobím zubu. Zub byl podélně rozříznut a zalit do epoxidové pryskyřice. P – pryskyřice, E – enamel, D – dentin. Na snímku jsou zřetelně vidět řady ablačních kráterů o průměru asi 100 mikrometrů.

[29] C. Barnett, E. Cahoon, J. R. Almirall: *Spectrochim. Acta B* **63**, 1016 (2008).

[30] V. Lazic, F. Colao, R. Fantoni, V. Spizzichino: *Spectrochim. Acta B* **60**, 1014 (2005).

[31] M. Bicchieri, M. Nardone, P. A. Russo, A. Sodo, M. Corsi, G. Cristoforetti, V. Palleschi, A. Salvetti, E. Tognoni: *Spectrochim. Acta B* **56**, 915 (2001).

[32] S. Klein, T. Stratoudaki, V. Zafiropulos, J. Hildenhagen, K. Dickmann, T. Lehmkuhl: *Appl. Phys. A* **69**, 441 (1999).

[33] J. L. Gottfried, F. C. DeLucia, C. A. Munson, A. W. Miziolek: *J. Anal. At. Spectrom.* **23**, 205 (2008).

[34] R. Kaegi, A. Ulrich, B. Sinnet, R. Vonbank, A. Wicher, S. Zuleeg, H. Simmler, S. Brunner, H. Vonmont, M. Burkhardt, M. Boller: *Environ. Pollut.* **156**, 233 (2008).

[35] M. A. Gondal, T. Hussain, Z.H. Yamani: *Energ. Sourc. A* **30**, 441 (2008).

[36] L. St-Onge, E. Kwong, M. Sabsabi, E. B. Vadas: *J. Pharm. Biomed. Anal.* **36**, 277 (2004).

[37] O. Samek, D. C. S. Beddows, H. H. Telle, G. W. Morris, M. Liška, J. Kaiser: *Appl. Phys. A* **69**, S179 (1999).

[38] Q. Sun, M. Tran, B. W. Smith, J. D. Winefordener: *Talanta* **52**, 293 (2000).

[39] X. Fang, S. R. Ahmad, M. Mayo, S. Iqbal: *Laser Med. Sci.* **20**, 132 (2005).

[40] M. Corsi, G. Cristoforetti, M. Hidalgo, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, E. Tognoni, C. Vallebona: *Appl. Opt.* **42**, 6133 (2003).

[41] A. R. Boyain-Goitia, D. C. S. Beddows, B. C. Griffiths, H. H. Telle: *Appl. Opt.* **42**, 6119 (2003).

[42] D. Mukherjee, A. Rai, M. R. Zachariah: *J. Aerosol Sci.* **37**, 677 (2006).

[43] I. Escuredo-Sanz, B. Ahlers, G. B. Courrégès-Lacoste: *Opt. Eng.* **47**, 033001 (2008).