

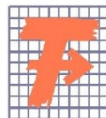
**TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
FAKULTA TEXTILNÍ**

DIPLOMOVÁ PRÁCE

LIBEREC 2013

Bc. TEREZA DOUŠOVÁ

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
FAKULTA TEXTILNÍ



Studijní program: N3108 Průmyslový management

Studijní obor: 3106T013 Management jakosti

**VÝVOJ METODIKY MĚŘENÍ PRVKOVÉHO
SLOŽENÍ VLASŮ METODOU LIBS**
**DEVELOPMENT OF METHODOLOGY FOR
MEASURING ELEMENTAL COMPOSITION
OF HAIR USING LIBS ANALYSES**

KHT-167

Diplomantka: Bc. Tereza Doušová
Vedoucí práce: Ing. Mária Průšová
Konzultant: prof. Ing. Jakub Wiener, Ph.D.

Rozsah práce:

Počet stran textu... 62

Počet obrázků..... 18

Počet tabulek..... 14

Počet grafů 13

Počet stran příloh . 14

Zadání bakalářské práce

(vložit originál)

PROHLÁŠENÍ

Byl(a) jsem seznámen(a) s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Diplomovou práci jsem vypracoval(a) samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím diplomové práce a konzultantem.

Datum

Podpis

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych chtěla poděkovat mé vedoucí práce Ing. Márii Průšové a konzultantovi prof. Ing. Jakubu Wienerovi, Ph.D. za odborné vedení diplomové práce a za cenné rady a připomínky během konzultací a při zpracování.

Dále bych chtěla poděkovat Ing. Janě Grabmüllerové a Ing. Martinu Stuchlíkovi za pomoc při experimentech a všem, kteří mi darovali vzorky vlasů, bez nichž by experiment nemohl vzniknout.

Poděkování patří také mé rodině, za jejich obrovskou oporu a podporu během celého studia a při psaní diplomové práce.

ABSTRAKT

Cílem diplomové práce je vývoj metodiky měření prvkového složení lidských vlasů pomocí metody LIBS. V teoretické části jsou obsaženy poznatky o prvkové analýze vlasů a popsána charakteristika lidských vlasů. Dále se tato část zabývá metodou LIBS, jejím využitím a principem laserového analyzátoru LEA S500, který je využíván pro měření. Experimentální část je zaměřena na popis testovaných vlasů a vytvoření vhodných způsobů pro jejich uchycení. Dále se zabývá mapováním stopových prvků v lidských vlasech.

KLÍČOVÁ SLOVA:

Prvková analýza, lidský vlas, spektroskopie, LIBS, laserový analyzátor LEA S500

ABSTRACT

The aim of this thesis is the development of methodology for measuring elemental composition of human hair using LIBS method. In the theoretical section provides findings on elemental hair analysis and the description of human hair. Further, this section deals with the LIBS method, its use and the principle of laser analyzer LEA S500, which is used for measurement. The experimental part focuses on the description of the hair and creating appropriate methods for their attachment. It also deals with mapping of trace elements in human hair.

KEY WORDS:

Elemental analysis, human hair, spectroscopy, LIBS, laser analyzer LEA S500

Obsah

ÚVOD.....	10
1 PRVKOVÁ ANALÝZA VLASŮ	11
1.1 Metody pro stanovování stopových prvků.....	12
1.1.1 Spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem - ICP.....	13
1.1.2 Atomová absorpční spektroskopie – AAS.....	13
1.1.3 Rentgenová fluorescenční spektroskopie – XRF.....	13
1.2 Rozdělení stopových prvků.....	14
1.2.1 Makroelementy	14
1.2.2 Mikroelementy.....	15
1.2.3 Toxické prvky	17
2 LIDSKÝ VLAS	19
2.1 Složení vlasu	20
2.1.1 Chemické složení vlasu	21
2.2 Pigment a barva vlasu	21
2.3 Stavební prvky vlasu	22
2.3.1 Kutikula	22
2.3.2 Cortex.....	22
2.3.3 Medulla	22
2.4 Fáze vlasového růstu	23
2.4.1 Růstová fáze – anagenní	23
2.4.2 Přechodná fáze – katagenní	24
2.4.3 Klidová fáze – telogenní.....	24
2.5 Poškození vlasu.....	24
2.5.1 Vnitřní poruchy.....	24
2.5.2 Vnější poruchy	25
2.6 Keratinová vlákna	26
3 SPEKTROSKOPIE LASEREM BUZENÉHO PLAZMATU - LIBS.....	28
3.1 Historie.....	29
3.2 Oblasti využití.....	29
3.3 Princip metody LIBS.....	30
4 LASEROVÝ ANALYZÁTOR LEA S500.....	30

4.1	Základní části analyzátoru.....	31
4.1.1	Laser.....	32
4.1.2	Spektrograf.....	33
4.1.3	Detekční systém.....	33
4.1.4	Hardware-software systém	34
4.1.5	Optický systém	35
4.1.6	Servisní zařízení.....	35
4.2	Princip činnosti analyzátoru.....	35
5	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	37
5.1	Popis použitých vlasů.....	37
5.1.1	Přírodní vlasy	37
5.1.2	Barvené vlasy.....	38
5.2	Způsoby uchycení vlasů.....	39
5.2.1	První způsob uchycení vlasů.....	39
5.2.2	Druhý způsob uchycení vlasů.....	40
5.2.3	Třetí způsob uchycení vlasů	41
5.3	Použité přístroje a metody.....	42
5.3.1	Analyzátor LEA S500.....	42
5.3.2	Rastrovací elektronový mikroskop	43
5.3.3	Rentgenová fluorescenční spektroskopie.....	43
5.4	Vybrané statistické charakteristiky	44
6	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	45
6.1	Obrazová analýza vlasu po celé jeho délce.....	45
6.1.1	Přírodní vlas	45
6.1.2	Barvený vlas	47
6.2	LIBS analýza vlasů dle prvního způsobu uchycení	49
6.2.1	Region 260 nm.....	50
6.2.2	Region 290 nm.....	52
6.2.3	Region 380 nm.....	52
6.3	LIBS analýza vlasů dle druhého způsobu uchycení.....	55
6.3.1	Přírodní vlasy	55
6.3.2	Barvené vlasy.....	58
6.4	LIBS analýza vlasů dle třetího způsobu uchycení	60

6.4.1	Přírodní vlasy	61
6.4.2	Barvené vlasy	63
6.5	Změna struktury vlasu po analýze LIBS	65
6.5.1	Přírodní vlasy	65
6.5.2	Barvené vlasy	67
6.6	XRF analýza	68
ZÁVĚR	70
Seznam literatury	73
Seznam obrázků	76
Seznam grafů	77
Seznam tabulek	77
Seznam příloh	78

Seznam zkratek

LIBS	spektroskopie laserem buzeného plazmatu
LEA S500	laserový analyzátor
Nd: YAG laser	neodymový laser: Yttrium Aluminium Granát
ICP-MS	hmotnostní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem
ICP-AES	emisní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem
AAS	atomová absorpční spektroskopie
XRF	rentgenová fluorescenční spektroskopie
REM	rastrovací elektronový mikroskop
UV	ultrafialové záření
mg/g	miligram na gram
μg/g	mikrogram na gram
cm	centimetr
mm	milimetr
μm	mikrometr
nm	nanometr
ml	mililitr
α	alfa
mJ	milijoule
kV	kilovolt
s	sekunda
μA	mikroampér

ÚVOD

Vlasy hrají v životě člověka důležitou roli a to především z estetického hlediska. Pomocí vlasů může člověk vyjadřovat své názory, společenskou příslušnost nebo také přitahovat druhé pohlaví. Vlas však může být důležitý i z jiného hlediska. Pokud člověk potřebuje zjistit svůj zdravotní stav, sestavit dietní plán či zjistit možné hrozby chorob, může být vlas použit pro prvkovou analýzu.

Velkou výhodou vlasů je, že nezaznamenávají pouze aktuální stav organismu, ale mohou určit, jakými procesy organismus procházel, během celého růstu vlasu. Tím, že vlas vyrostе v průměru o jeden centimetr za měsíc, může být sledováno časové rozmezí v rámci více let. To je také důvod, proč je vlas jedním z nejčastěji používaných biologických materiálů v kriminalistice, při vyšetřování trestných činů nebo při zjišťování dlouhodobého užívání drog.

Cílem této práce není určit zdravotní stav osoby, která poskytla vlasy, ale je to především zaměření se na metodiku prvkového složení vlasů. Vytvoření vhodného způsobu uchycení vlasů, aby bylo možné provést měření metodou LIBS. V neposlední řadě hodnocení, jestli je vytvořený způsob uchycení vhodný a způsobilý pro další použití.

Teoretická část této práce je zaměřena především na obecné poznatky o vlasech a prvkové analýze související s vlasy. Dále je zaměřena na metodu LIBS, kterou je tato prvková analýza prováděna. Praktická část je zaměřena na popis testovaných vlasů, obrazovou analýzu vlasů a především na vytvoření vhodného způsobu uchycení vlasů. Nakonec byla provedena rentgenová fluorescence, která zjišťuje, mohou-li prvky ve vlasových přípravcích ovlivňovat testované vlasy.

1 PRVKOVÁ ANALÝZA VLASŮ

Prvková analýza vlasů slouží především ke zhodnocení zdravotního stavu člověka. Pomocí hladiny chemických prvků a jejich vzájemných poměrů mohou odborníci sestavit analýzu stopových prvků v organismu. Analýza odráží absorpci různých zdrojů, např. jaký vliv má na konkrétní osobu práce, strava, koníčky, jaké bere léky nebo jestli kouří. U vlasů je výhodou, že nezaznamenávají pouze aktuální stav organismu, ale mohou určit, jakými procesy organismus procházel po dobu růstu vlasů. Prvková analýza vlasů je vhodná, pokud člověk potřebuje zjistit svoji zdravotní kondici, potřebuje sestavit dietní plán, nebo zjistit možné hrozby nemocí. [1]

Jak uvádí *Corsi et al.* ve článku [2] prvková analýza vlasů je jednou z nejrozšířenějších technik pro detekci otravy kovů u jedinců, které jím byly vystaveny v práci nebo v životním prostředí. V poslední době byla tato analýza rozšířena i mezi prvky které neobsahují jedy, protože může přispět ke zjištění zdravotního stavu jedince. Zařízení používané pro analýzu je většinou velmi nákladné a propracované, nejčastěji se používá ICP-MS, což je hmotnostní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem, s velmi nízkými detekčními limity. Nicméně se uvádí, že tato spektroskopie může vést k nepřesnostem a obrovským rozdílům mezi různými laboratořemi.

Hlavním cílem tohoto článku [2] je studium proveditelnosti prvkové analýzy vlasů pomocí techniky LIBS. V zásadě, použití LIBS techniky nabízí některé dobře definované výhody, ve srovnání s tradiční ICP-MS. Zejména pokud jde o náklady na zařízení, náklady na provoz, odpadá předúprava vzorků vlasů pro měření a nabízí možnost studovat rozdíly v koncentraci minerálních látek v různých místech z jediného vlasu.

Výsledky, které jsou prezentované ve článku [2] dokazují, že prvková analýzu vlasů zjišťována pomocí metody LIBS může být považována za velice perspektivní. Tato technika umožňuje stanovit relativní koncentrace nejzajímavějších prvků vyskytujících se ve vlasech. Další výhodou vidí v možnosti sledování kolísání minerálních látek ve vlasech v čase. Lidské vlasy rostou v průměru jeden centimetr za měsíc, a proto lze snadno sledovat různá místa po celé délce vlasu. Stačí velmi malé množství vlasů a může to ukázat velmi zajímavé perspektivy pro tuto techniku. Využití

může být vhodné v soudní aplikaci. Popis metody LIBS, kterou se bude zkoumat prvková analýza je uvedený v teoretické části práce.

První zmínky o prvkových analýzách vlasů se připisují do roku 1929. Použití vlasů pro posouzení prvků bylo spíše kontroverzní, avšak do dnešní doby se analýza vlasů výrazně rozšířila. V průběhu posledních 40 let, došlo k výraznému zlepšení analýzy stopových prvků v biologických vzorcích. Je to ovlivněno především zlepšováním vybavení analytických technik, která vedou k lepší přesnosti, správnosti, spolehlivosti a detekčním limitům.

Ve srovnání s jinými typy klinických vzorků, jakými jsou krev nebo moč, mají vlasy značné výhody. Zatímco u analýzy krve nebo moči, zjistíme aktuální či nedávný stav těla, analýza vlasů představuje delší časový rámec, může se jednat i o roky.

Udává se, že prvková analýza vlasů umožňuje citlivější a více analyticky přesné výsledky. Výhodou vlasů dále může být, že odběr vzorků je jednodušší a bezpečnější a analýza je méně nákladná.

K zásadním problémům, co se týká vzorků vlasů, patří možnost jejich vnější kontaminace, která může zkreslovat hladinu stopových prvků. Prokázaným zdrojem vnější kontaminace jsou šampony, vlasové kúry, barvení vlasů a jiná chemická ošetření. Dále také životní prostředí, kde na vlasy působí voda, prach či špína. Šampony mohou obsahovat selen, barvicí přípravky octan olovnatý. [3]

1.1 Metody pro stanovování stopových prvků

Běžně používané metody, pro stanovení stopových prvků se vyznačují velmi vysokou citlivostí a podléhají normám. Tyto metody umožnily odhalit více než 30 stopových prvků ve vlasech. Mezi nejběžněji používané metody patří:

- ICP,
- AAS,
- XRF. [4]

1.1.1 Spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem - ICP

Nejčastěji používanou metodou pro analýzu stopových prvků je ICP-MS. Jedná se o hmotnostní spektroskopii s indukčně vázaným plazmatem. Tato analýza je velice přesná a propracovaná, je schopna analyzovat koncentraci i nepatrného množství prvků ve vzorku. Kovové atomy se zahřejí na vysokou teplotu, jsou zbaveny elektronů a atomovými jader, které jsou pak analyzovány metodou atomové hmotnosti. K vybuzení plazmy dochází při vysokých teplotách, nejčastěji 7000 – 8000 K. Přesnost této metody je velmi vysoká, v řádech plus/minus 5 procent. Vzorky pro ICP analýzu se nejčastěji připravují pomocí kyseliny. Spektroskopie ICP se také používá ve spojení se zkratkou AES, kde se jedná o emisní spektroskopii s indukčně vázaným plazmatem. [1], [5]

1.1.2 Atomová absorpční spektroskopie – AAS

Je to další běžně používaná metoda pro stanovení stopových prvků v biologických materiálech. Tato laboratorní technika využívá ultrafialového nebo viditelného světla ke zjišťování koncentrace prvků v plynném skupenství po odpaření kapalných nebo pevných vzorků v plameni nebo atomizací. Jsou prokázány velmi přesné a správné výsledky při relativně nízkých nákladech. Metoda AAS je schopna rychlého multielementárního průzkumu. Hlavní nevýhodou této metody je, že neanalyzuje více prvků najednou, ale pouze jeden prvek. Mezi nevýhody se dá připsat potřeba relativně velkého objemu vzorku: 0,5 – 1ml séra nebo plazmy pro každé stanovení. [5], [6]

1.1.3 Rentgenová fluorescenční spektroskopie – XRF

Zkratka rentgenové fluorescence XRF je z anglického X-ray fluorescence. Tato metoda je jednou z nejuniverzálnějších metod a přibližuje se metodě LIBS, která je popsána dále v textu, tím, že ji lze využít v laboratorním ale i terénním prostředí. Nevýhodou rentgenové fluorescence je však požadavek na poměrně velké množství vzorků. Dají se analyzovat vzorky, které jsou ve formě kapalné nebo pevné. Nejčastěji se používá k analýze povrchu vzorků. [5]

1.2 Rozdělení stopových prvků

Vlas slouží jako vylučovací tkáň pro základní, nepodstatné a potencionálně toxické prvky. Obecně lze říci, že množství prvku, nacházejícího se v rostoucím vlasu, je přímo úměrné koncentraci prvku v jiných tkáních, jako např. v krvi nebo v moči. Proto se prvkovou analýzou zjišťuje rozložení prvků v těle, jejich nadbytek, nebo naopak deficit.

Tyto prvky lze rozdělit do 3 skupin:

- makroelementy - prvky nezbytné pro život,
- mikroelementy - prvky neutrální, bez nichž může metabolismus fungovat,
- prvky toxické, které mají škodlivý vliv na organismus. [7], [8]

1.2.1 Makroelementy

Makroelementy neboli makroprvky, jsou prvky, které jsou potřeba pro správné fungování organismu. Jejich koncentrace v tělních tekutinách a ve tkáních je více než 1 mg/g čerstvé tkáně. Mezi tyto prvky se řadí vápník, hořčík, sodík, draslík, fosfor.

Vápník (Ca)

Vápník je důležitým prvkem organismu a několikanásobně překračuje hodnotu ostatních prvků. Je potřebný např. pro správnou činnost svalů, pro správný vývoj kostí, hojení ran a pro procesy srážlivosti krve. V kostech se nachází kolem 99% vápníku.

Hořčík (Mg)

Hořčík je jedním ze základních prvků potřebných pro správné fungování těla. Hraje důležitou roli ve svalových procesech, určuje pravidelný srdeční rytmus a stejně tak má kladný vliv na krevní srážlivost. Je nezbytný pro správnou funkci buněk. Jeho přítomnost v těle člověka je důležitá pro zabránění stresů nebo bolestí hlavy. Hořčík ovlivňuje metabolismus dalších prvků, jako je vápník, sodík či draslík.

Sodík (Na)

Sodík je základním prvkem s funkcemi mimobuněčného elektrolytu. Tyto funkce se ale ve vlasech nevyskytují. Vysoká hladina sodíku ve vlasech nemusí mít žádný klinický význam nebo to může být výsledkem elektrolytové nerovnováhy.

Draslík (K)

Hlavní úlohou draslíku je, aby napomáhal správnému fungování nervového a svalového systému. Zásadní roli hraje v aktivitě srdečního svalu. Závisí na něm okysličení mozku, fungování a výživa buněk nebo fungování ledvin. Zvýšená hladina draslíku ve vlasech může být způsobena šampony nebo jinými přípravky pro péči o vlasy.

Fosfor (P)

Fosfor najdeme v každé buňce organismu, ale kolem 80% se nachází jako sloučenina s vápníkem v kostech. Je důležitý pro energetickou přeměnu a má podíl na tvorbě kostí a zubů. [7], [8], [9]

1.2.2 Mikroelementy

Mikroelementy neboli mikroprvky, jsou prvky, které jsou neutrální, organismus bez nich může fungovat. Jejich koncentrace v tělních tekutinách a ve tkáních je menší než 1 mg/g čerstvé tkáně. Mezi tyto prvky se řadí chrom, cín, zinek, fluor, jod, kobalt, křemík, lithium, mangan, měď, molybden, nikl, selen, vanad, železo.

Chrom (Cr)

Chrom je nezbytný prvek pro normální vývoj lidského organismu. Důležitý je pro stabilizaci hladiny cukru v krvi, snižuje hladinu cholesterolu nebo kontroluje chuť k jídlu.

Cín (Sn)

Cín je v závislosti na chemické formě potenciálně toxickým prvkem. Anorganický cín má nízký stupeň toxicity, ale organický cín má naopak vysoký stupeň toxicity. Hladina cínu ve vlasech závisí na působení životního prostředí. Možné zdroje cínu jsou potraviny, potravinové a nápojové nádoby nebo kosmetika.

Zinek (Zn)

Zinek napomáhá mnoha funkcím v organismu, např. napomáhá k rychlejšímu hojení ran. Podílí se na metabolismu bílkovin, uhlovodanů a tuků. Také se podílí na udržování rovnováhy jiných stopových prvků, jako jsou mangan, hořčík, selen a měď.

Křemík (Si)

Křemík je součástí mnoha enzymů a nejvíce se ho nachází v kostech, nehtech, vlasech svalové hmotě nebo v zubní sklovině. Vlasům dodává pevnost a pružnost, pokud je ho v těle nedostatek, zvyšuje se lámavost a štěpivost vlasů a nehtů.

Mangan (Mn)

Mangan patří k antioxidantům a je nezbytnou složkou kostí a napomáhá správnému fungování centrálního nervového systému. Zesiluje účinek hořčičku v kostech a podílí se na trávení tuků a cholesterolu. Na manganu také závisí barva vlasů nebo účinek mnoha vitamínů.

Měď (Cu)

Měď je stabilní prvek lidské krve a její koncentrace v těle je nepatrně vyšší u žen než u mužů. Vysoká hladina mědi ve vlasech může svědčit o překročení obsahu mědi v těle. Avšak musí se nejprve vyloučit, že nejde o překročení obsahu mědi vlivem vnějších zdrojů, např. barvením a odbarvováním vlasů. Zdrojem mědi mohou být kontaminované potraviny nebo pitná voda.

Molybden (Mo)

Molybden patří ke stopovým prvkům, které jsou potřeba pro organismus člověka, ale na druhou stranu nebyly prokázány jasné účinky jeho nedostatku v těle. Největší koncentrace se nachází v játrech, v ledvinách, v kostních tkáních a v zubech.

Nikl (Ni)

Nikl se v lidském těle nachází nejčastěji v kůži, kostní dřeni nebo v potu. Prostřednictvím potu zároveň probíhá jeho vylučování. Největší množství se nachází v kůži, téměř 18%. Role niklu v organismu není zcela jasně objasněna. Připisuje se mu podíl na účasti v přeměně uhlovodanů, tuků a bílkovin, nebo ve tvorbě hormonů.

Selen (Se)

Selen, stejně jako mangan, je důležitým stopovým prvkem zejména díky jeho antioxidační funkci. Selen se ve vlasech často vyskytuje na velmi nízkých úrovních a je prokázáno, že je odrazem dietní stravy a stojí za kardiovaskulárními poruchami. Vysoká hladina selenu je často způsobena šampony.

Vanad (V)

Vysoká hladina vanadu ve vlasech může vypovídat o nadměrné absorpci prvku. Je prokázáno, že nadměrný výskyt tohoto prvku může mít toxické účinky na člověka. Nadměrná hladina vanadu v těle může být způsobena velmi častou konzumací mořských ryb, které pocházejí z vod poblíž ropných plošin.

Železo (Fe)

Železo je součástí mnoha enzymů a sloučenin bílkovin s kovy. Železo v těle napomáhá ke správné činnosti srdce a závisí na něm stav červených krvinek, imunitního systému nebo působení enzymů. [7], [8], [9]

1.2.3 Toxické prvky

Toxické prvky jsou prvky, které jsou zdraví škodlivé. Patří mezi ně hlavně hliník, rtuť, kadmium, olovo, antimon.

Hliník (Al)

Hliník je nepodstatným prvkem v těle, ale může být toxický, pokud se objeví ve zvýšené hladině. Nadměrná úroveň hliníku v těle může vést ke stařecké demenci nebo Alzheimerově chorobě. Je také dokázáno, že nadměrná hladina hliníku ve vlasech, je u dětí a dospělých, kteří trpí poruchami chování a učení, jako např. autismus. Přílišný nadbytek hliníku ve vlasech může být zapříčiněn vlasovými přípravky.

Rtuť (Hg)

Nadměrná hladina rtuti v těle člověka může vyvolávat poruchy vidění a vědomí, zvýšenou nervozitu a zapomínání. Malé množství se dostává do těla potravou, nemělo by to však překračovat 10%.

Kadmium (Cd)

Kadmium je těžký toxický kov, který nemá v těle člověka žádné metabolické funkce. Hladina kadmia ve vlasech poskytuje vynikající informace o tělesné zátěži. Středně vysoká hladina, okolo 4-8 $\mu\text{g/g}$ může vyvolat hypertenzi neboli vysoký krevní tlak, zatímco vysoká hladina kadmia může vyvolat hypotenzi neboli nízký krevní tlak. Nepříznivě ovlivňuje např. ledviny nebo plíce.

Olovo (Pb)

Olovo blokuje enzymy centrální nervového systému a brání vstřebávání jodu, který je potřeba pro správnou činnost štítné žlázy. Vede k oslabování kostí, protože brání správnému vstřebávání vápníku. Vlasy jsou výborným ukazatelem zatížení olova v těle. Na druhou stranu, vysoká úroveň olova ve vlasech může být důsledkem barviv. Hladiny prvků železa, bóru, zinku a vápníku ve vlasech jsou běžně zvýšeny ve spojení právě s olovem. Olovo se do těla člověka dostává nejčastěji dýchacími cestami.

Antimon (Sb)

Antimon je nepodstatný prvek, který je chemicky podobný arsenu, není však tolik toxický. Typické pro zdroj antimonu je jídlo nebo kouření. Cigaretový kouř může být vnějším zdrojem kontaminace vlasů. Také lidé pracující se střelnými zbraněmi mají zvýšenou hladinu antimonu. [7, [8], [9]

2 LIDSKÝ VLAS

Už od pradávna sloužily vlasy a celkové ochlupení po těle jako ochrana před zimou, slunečním zářením anebo zraněními. V průběhu vývoje lidstva toto ochlupení opadalo a vlasy začaly mít funkci především estetickou. Pomocí vlasů člověk může vyjadřovat své životní názory a společenskou příslušnost, stejně tak přitahovat druhé pohlaví. Vlas může být například také nápomocen v kriminalistice, kdy díky vlasu mohou určit DNA. [10], [11]

V průměru má člověk na hlavě okolo 100 000 vlasů, avšak počet se liší podle různých typů vlasů. Světlovlasí lidé mají více vlasů, naopak zrzaví jich mají nejméně. Nejen vlasy tvoří lidský vlasový porost. Kromě dlaní, chodidel a rtů rostou vlasy a chloupky všude na těle. Naši kůži pokrývá kolem dvou až pěti miliónů chloupků. U každého člověka je to však individuální, závisí to na dědičnosti, na stáří, tělesné kondici, podnebí a svou úlohu může hrát i výživa.

Vlasy se také mohou lišit svým tvarem, délkou, barvou a životností. V zásadě se vlasy dělí do tří skupin:

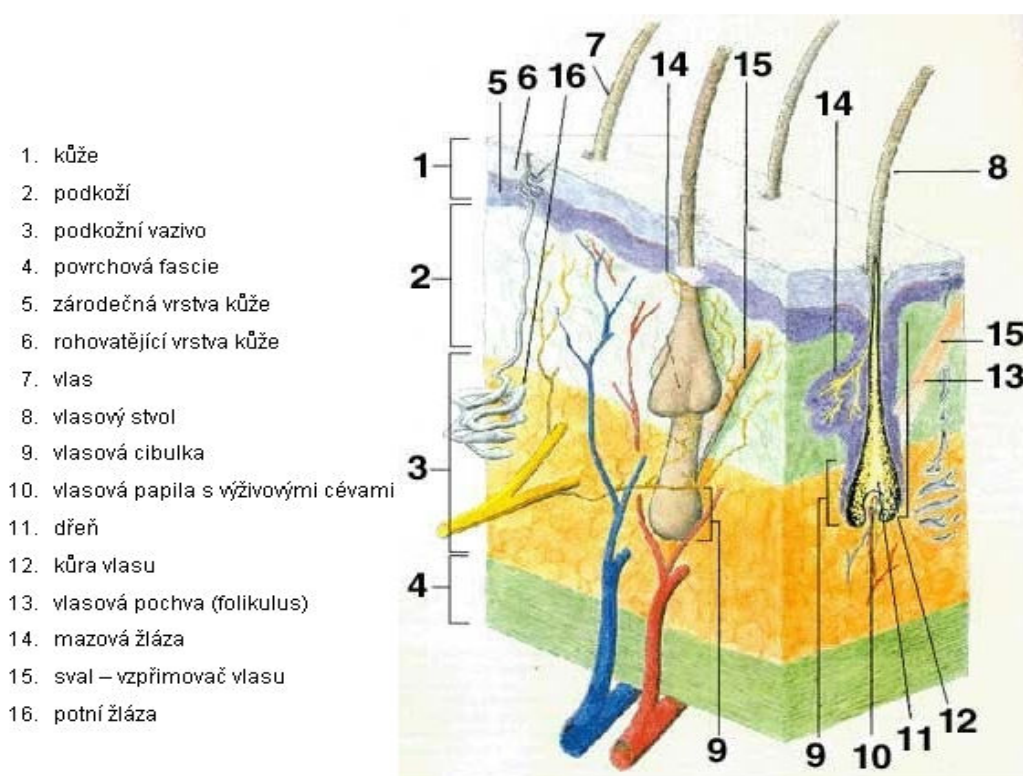
- lanugo – jemné chmýří, které je krátké, tenké, téměř bez pigmentu a pokryté po celém povrchu těla, ještě před narozením,
- velus – krátký, jemný vlas, který je skoro bezbarvý a proto téměř neviditelný,
- terminální vlas – silnější, pevnější vlas, obsahuje už pigmenty a jeho délka je různá, při narození se najde na obočí a řasách.

Vlasy se liší v závislosti na rase člověka. Např. Japonec je má mnohem silnější než Evropan. Podle rasy se rozdělují do tří skupin:

- evropsko-kavkazská rasa – vlasy jsou jemné, vlnité až hladké, tvar průřezu je lehce oválný až kulatý a barva je plavá až tmavohnědá,
- negroidní rasa – vlasy jsou hrubé, kudrnaté až vlnité, tvar průřezu je eliptický až lehce oválný a barva je hnědočerná až černá,
- asijská rasa – vlasy jsou hrubé, hladké až vlnité, tvar průřezu je téměř kulatý až lehce oválný, barva je tmavohnědá až černohnědá. [10]

2.1 Složení vlasu

Jde o zrohovatělou bílkovinu, která se nazývá keratin. Keratin je výjimečný především díky elasticitě, pevnosti a poměrně velké odolnosti vůči působení různých chemických látek. Vlas, který vyrůstá z kůže, se odborně nazývá vlasový stvol, a ten je tvořen právě z látky zvané keratin. Každý člověk má vlasový stvol po celé délce vlasu stejně silný, až na konci se začíná ztenčovat. Část, která se nachází ještě v kůži, se nazývá vlasový kořen. Kůže, která tento kořen obaluje, je vlasová pochva neboli folikul. Kořen vlasu se na svém konci rozšiřuje do vlasové cibulky. Pro představu je struktura vlasu uvedena na obrázku 1. [10], [11]



Obr. 1: Struktura vlasu [11]

Vlas si lze nejlépe představit, jako několik tenkých v sobě stočených vláken, které jsou navzájem zřetězeny. Rozeznávají se dva druhy struktur bílkovinných řetězců:

- neuspořádaná struktura – amorfní,
- uspořádaná struktura – zatočený tvar α šroubovice.

Neuspořádané řetězce jsou silněji příčně zesíťované než šroubovitě oblasti. Tyto amorfní struktury při kontaktu s vodou silně bobtnají. Uspořádané struktury jsou

stabilizovány vazbami vodíku a chovají se jako krystalická struktura, proto uspořádané α šroubovicové oblasti vodu nepřijímají. [10], [11]

2.1.1 Chemické složení vlasu

- uhlík, vodík, kyslík, dusík
- železo, měď, zinek, jód
- 20 různých druhů aminokyselin
- cca 50% amorfních (neuspořádaných) proteinů
- cca 50% α -helikálních (šroubovitých) proteinů
- lipidy – např. cholesterolin
- voda – přibližně 12% hmotnosti vlasu [12]

2.2 Pigment a barva vlasu

Barva vlasu je podstatným rozlišovacím znakem člověka. Existuje mnoho přirozených barev, od plavých, přes zrzavé až po černé, nebo prošedivělé. Pigment vzniká činností melanocytů, které vytvářejí malé oválné granule, ve kterých je obsaženo barvivo, nazývajícím se melanin. Vlas získá svou přirozenou barvu díky melaninovým granulím, které obsahují barvivo. Čím více se jich uloží, tím je barva vlasu tmavší. Množství pigmentu je tedy rozhodujícím faktorem v intenzitě barvy.

Existují dva druhy melaninové granule, díky kterým vznikají různé barevné tóny vlasů:

- typ A – jedná se o hnědo-černý pigment, nazývaný jeumelanin, který se vyskytuje převážně v tmavých vlasech a přispívá k jasnosti barvy,
- typ B – jde o žluto-červený pigment, který se nazývá phaeomelanin, vyskytující se převážně u světlých vlasů a přispívá k barevnému odstínu. [10]

2.3 Stavební prvky vlasu

Vlas se skládá ze tří stavebních prvků – kutikuly, cortexu a medully. [10]

2.3.1 Kutikula

Je to vnější vrstva, která obklopuje vlas a chrání jeho vnitřek. Její struktura je poměrně dost pevná a je proto odolná vůči vnějším vlivům, především mechanickým vlivům, jako je česání vlasů nebo kartáčování. Kutikula je schopna absorbovat krátkovlnné, ultrafialové paprsky a odrážet škodlivé paprsky, jako jsou světelné paprsky. Pokud přijde do kontaktu s vodou, její odolnost klesá.

Kutikula se skládá ze šupinovitých destiček, což jsou zploštělé, zrohovatělé buňky. Řadí se do sebe v 6-10ti buněčných vrstvách, které jsou kruhovitě seřazené kolem vlasu. [10]

2.3.2 Cortex

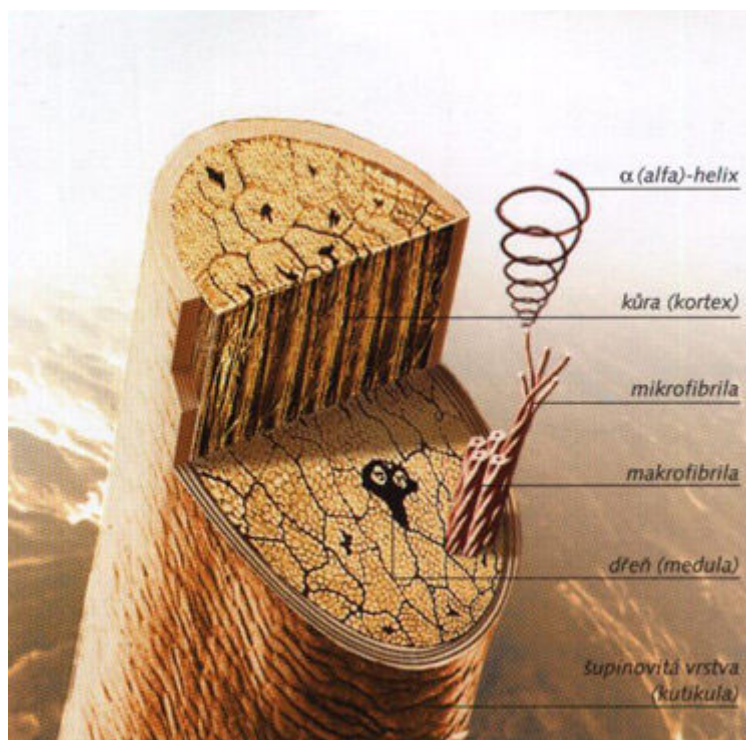
Cortex neboli vlasová kůra je vrstva, ležící těsně pod kutikulou. Kůra je největší část vlasu, tvoří cca 80%. Záleží na ní elasticita a pevnost, trhavost a síla. V jednom průřezu se nachází 100 – 200 dlouhých, zrohovatělých cortexových buněk. Tenká vrstva nacházející se mezi buňkami zajišťuje jejich stabilní spojení. Vlákenné buňky se skládají z makrofibril, což jsou dlouhá vlákna tvořená ještě jemnějšími mikrofibrilami. [10]

2.3.3 Medulla

Jedná se o dřevnatý kanálek, který se nachází uprostřed vlasu. Průměr tohoto kanálku se liší typem a silou vlasů. Lze se setkat i s vlasy, které kanálek mají pouze místy nebo ho nemají vůbec. Je to především u velmi jemných vlasů.

Medulla má větší význam u zvířat než u člověka. Slouží k tepelné izolaci nebo ke stabilizaci srsti. U lidí přispívá k lesku vlasů. [10]

Znázornění stavebních prvků včetně mikrofibril a makrofibril je vidět na obrázku 2.



Obr. 2: Průřez vlasem [12]

2.4 Fáze vlasového růstu

Průměrně se na hlavě nachází kolem 100 000 vlasů, které každému člověku přirozeně vypadávají v různou dobu z různých míst na hlavě. Množství vypadlých vlasů se pohybuje od 40 do 100 vlasů za den, záleží také na ročním období. Počet vlasů na hlavě člověka především závisí na genetické vybavenosti a hormonálním růstu. V průběhu života se vlasy stále obnovují a prodělávají tři fáze růstu, které se pravidelně opakují. Nejprve vlas roste, poté chvíli odpočívá, až vypadne a pak se začne znovu vytvářet nový. Jde o růstovou, přechodnou a klidovou fázi. Obvykle vlasy vyrostou o centimetr za jeden měsíc. [10]

2.4.1 Růstová fáze – anagenní

První fází je fáze růstová a trvá 5 až 7 let. Jednotlivé vlasy se vytváří ve vlasovém váčku na papile, která se nachází na dolním konci vlasového kořínku. Výživné látky, zejména aminokyseliny, důležité pro růst vlasů, jsou přiváděny do papily a způsobují buněčné dělení. To, že dochází k neustálému buněčnému dělení, způsobují dceřiné buňky, složené z bílkovin. Mají podlouhlý tvar, postupně jsou vytlačovány nahoru a pomalu rohovatí. Takto vlas vyrostе denně o 0,3 až o 0,4 mm. Přirozená barva

vlasu je způsobena specializovanými buňkami melanocyty, které v buňkách ukládají pigment melanin. V této růstové fázi se nachází asi 85 procent veškerých vlasů. [10], [11], [13]

2.4.2 Přejchodná fáze – katagenní

Druhou fází je fáze přechodná, neboli katagenní a oproti fázi růstové trvá pouze 3 až 4 týdny. Papila začíná zastavovat zásobování vlasu výživnými látkami a ustává buněčné dělení. Vlasový kořínek postupně zakrňuje, vlasová cibulka se ztlušťuje a vlas postupně odumírá. V této fázi bývá asi 1 procento vlasů. [10], [11]

2.4.3 Klidová fáze – telogenní

V klidové, telogenní fázi se starý vlas pomalu sune vzhůru, až vypadne. Většinou je vytlačován vlasem dorůstajícím. Klidová fáze trvá asi 3 až 4 měsíce, během které se začíná tvořit nová růstová fáze. Celý cyklus vlasového růstu se může začít znova opakovat. V klidové fázi se nachází asi 14 procent vlasů. [10], [11], [13]

2.5 Poškození vlasu

Ne vždy vlasy vypadají tak, jak si jejich majitel přeje. Proto si je nechávají barvit, měnit jejich tvar, což vede k poškození a onemocnění vlasů. Vlasové poškození a abnormality však mohou být také vrozené. Oba typy se vyznačují změnami v délce, struktuře, hustotě nebo barvě vlasů. Anomálie vlasů se rozlišují do skupin, kde nedochází ke zvýšenému padání vlasů a kde naopak dochází.

Lidé s onemocněním vlasů mají vlasy bez lesku a velmi suché a měli by se vyvarovat úprav vlasů jako barvení nebo vysoušení pomocí fénů a kulem. Onemocnění vlasů se může vyskytovat jako lokalizované nebo generalizované. Abnormality vlasů se často zjišťují pomocí optické a polarizační mikroskopie. [10], [14]

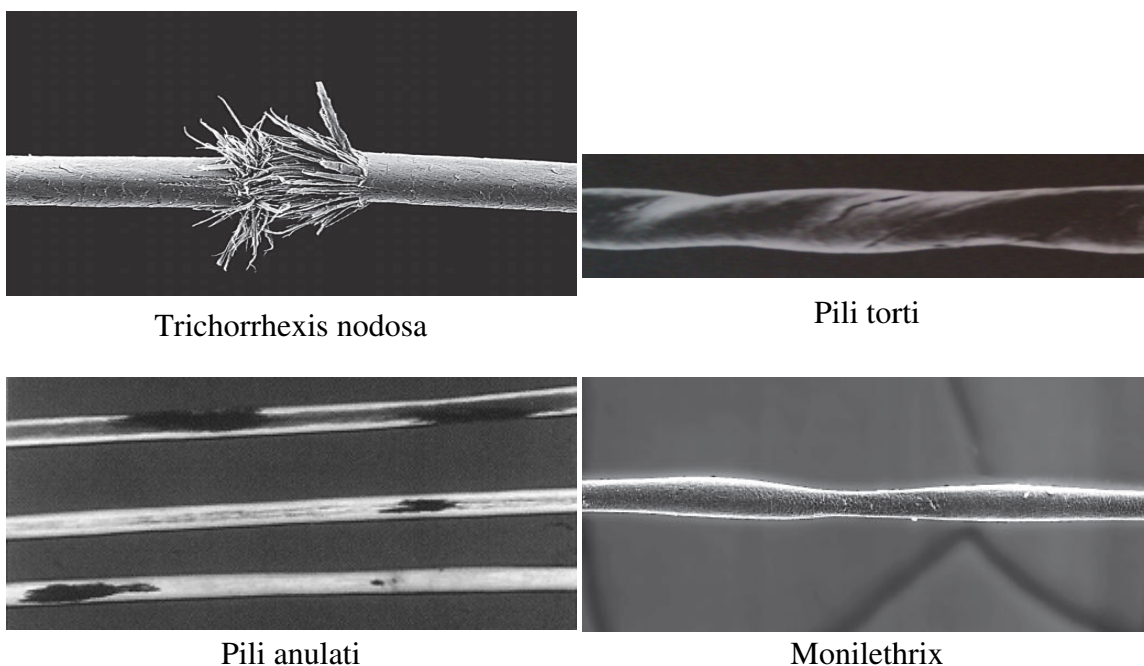
2.5.1 Vnitřní poruchy

Mezi nejčastější vnitřní poruchy vlasů patří:

- Trichorrhexis nodosa – je to nejčastěji vyskytující se vlasová anomálie, při níž se vlas třepí v podélném směru a ulomí se, špatná struktura vlasového keratinu může být způsobena různými procesy.

- Pili torti – jedná se o defekt, při němž je kmen vlasu překroucený, je lámavý a tím je krátký, na pohled vypadá třpytivě a odstává od hlavy.
- Pili anulati – jedná se o anomálii v tvorbě keratinu, kdy se na vlasu objevují světlé a tmavé úseky, vlas však roste dál, neláme se.
- Monilethrix – jedná se o dědičně podmíněnou anomálii v tvorbě vlasu, vlas má po jeho délce zúžená a ztlustělá místa, ve kterých se snadno láme. [10]

Na obrázku č. 3 je ukázka nejčastějších poruch vlasů.



Obr. 3: Ukázky vnitřních poruch vlasů [10], [14]

2.5.2 Vnější poruchy

Častější poškození než vnitřní jsou poškození struktury vlasů, které jsou vyvolány mechanicko-fyzikálním a chemickým působením. Na vlas působí proces stárnutí, vlivy životního prostředí, vlivy intenzivního chemického ošetřování a silné mechanické zatížení, jako je tah nebo tlak.

Z hlediska životního prostředí hraje velkou úlohu v poškozování vlasů slunce. Časté ozařování sluncem, které je spojeno ještě s vlhkostí, má za následek vznik peroxidu vodíku a tím dochází k lehké oxidaci. Typický příklad je, že mnoho lidí má v létě světlejší vlasy než v jiných obdobích.

Na každý vlas, přestože je s ním šetrně zacházeno, působí proces přirozeného stárnutí. Takové poškození může být způsobeno používáním hřebenu a kartáčů, ale také používáním šamponů nebo chemickou úpravou. Vlas tím může ztratit svůj přirozený lesk. K poškození vlasu však také hodně přispívají chlorovaná voda v bazénech, ozařování ultrafialovým světlem, kartáče a hřebeny s ostrými hranami nebo časté tupírování. [10]

2.6 Keratinová vlákna

Lidské vlasy z textilního hlediska patří do skupiny keratinových vláken, které se získávají ze srstí. Mezi nejznámějšího zástupce keratinových vláken patří ovčí vlna. Avšak další vlákna jsou také známá a rozšířená. Patří mezi ně mohér a kašmír, velbloudí, králičí a zaječí srst, dále srst z lamy nebo kozí chlupy. Jsou to vlákna vyrůstající z kůže zvířat. Chemicky patří do kategorie keratinových vláken, kde jim struktura keratinového řetězce vkládá specifické vlastnosti, kterými jsou např. tažnost, zotavovací schopnost nebo tepelná izolace.

Ovčí vlna

Mezi nejznámější druh ovčí vlny a v poslední době také hodně používaný, je vlna merino. Nejvyšší kvalita vlákna se získává na předních lopatkách, bocích a teprve potom na hřbetě. Mezi nejlepší užitné vlastnosti vlny patří především dobrá zotavovací schopnost, tažnost, pružnost nebo tepelná izolace. U ovčí vlny se rozeznávají čtyři základní plemena:

- merinová – pochází z ovcí Merino, její jemnost je pod 24 μm ,
- kříženecká – vznikají křížením ovcí Merino s beranem nižší kvality British Bred, jemnost je okolo 25 – 50 μm ,
- anglická – pochází z různých druhů plemen, jemnost je v rozmezí 25 – 70 μm ,
- nížinná – tato plemena poskytují hrubé vlny.

Mohér

Srst se získává z kozy angorské a její vlákno bývá lesklé a neplstící. Tloušťka je v rozmezí 12 – 45 μm . Se stářím kozy je vlna hrubější a její vlákna jsou tvrdší.

Kašmír

Kašmír se získává z kozy kašmírské. Tloušťka bývá v rozmezí 12 – 80 μm , záleží na podsadě a pesíku. Pokud je vlákno z podsady, je jemnější, z pesíku je hrubší.

Velbloudí srst

Vlákna velbloudů jsou hnědě pigmentovaná a jejich použití je zejména na sportovní kabáty, plášt'ové tkaniny nebo na příkrývky. Tloušťka podsady je okolo 15 – 25 μm , pesíku okolo 50 – 100 μm .

Králičí a zaječí srst

Vlákna se získávají z různých druhů králíků, nejznámějším je angorský, a divokých zajíců. Jemnost vláken se pohybuje v rozmezí 15 – 40 μm . Srst se používá hlavně na výrobu klobouků díky svojí výborné plstivosti.

Lama

Lama patří do čeledi velbloudovitých, její srst má podobné vlastnosti jako srst velbloudí. Barvy vláken se velice liší, jsou od bílé, přes žlutou, hnědou až po černou. Tloušťka je v rozmezí 12 - 60 μm . Vlákna se používají na výrobu sportovních svetrů.

Kozí chlupy

Vlákna jsou velmi hrubá, dosahují tloušťky větší než 80 μm a používají se především do kobercových přízí. [15]

3 SPEKTROSKOPIE LASEREM BUZENÉHO PLAZMATU - LIBS

LIBS analýza je zkratkou pro spektroskopii laserem buzeného plazmatu (z angl. Laser Induced Breakdown Spectroscopy). Je to kompletní multi-elementární analytická technika, se širokým spektrem použitelnosti, jak pro pevné látky, tak pro kapalné látky, aerosoly a plyny. Metoda LIBS, vycházející z atomové emisní spektroskopie, využívá laserového paprsku, který je přes čočku zaměřen na povrch vzorku, kde se vytvoří mikroplazma. Následně lze v získaném spektru určit vyskytující se chemické prvky. LIBS využívá nízkoenergetického pulzního laseru (běžně desítky až stovky mJ/pulz). [16]

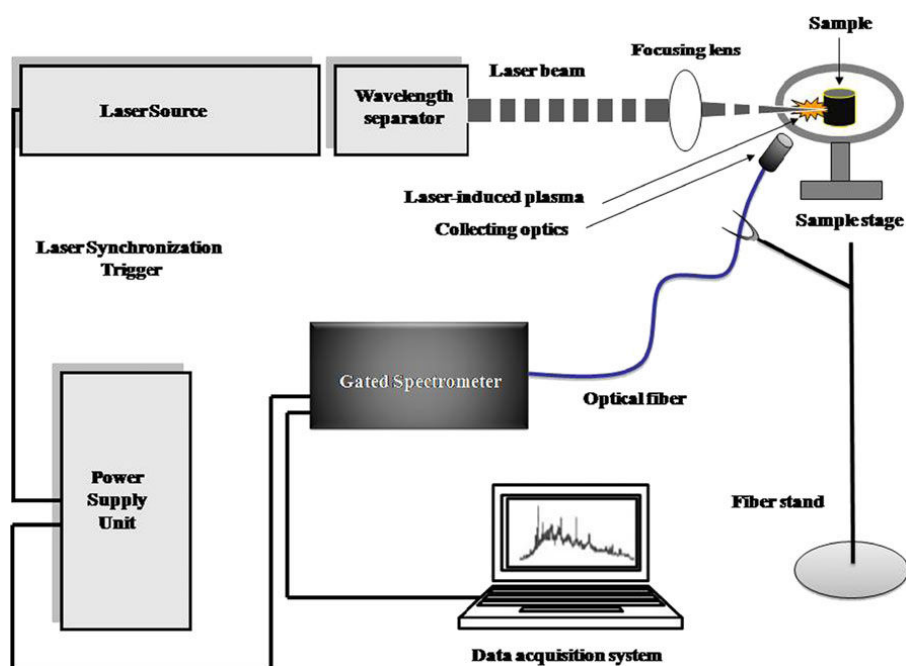
Mezi hlavní vlastnosti, díky kterým je LIBS silný a atraktivní analytický nástroj, je především jeho schopnost měřit na kterémkoliv místě, ať už v místnosti nebo v terénu. Oproti jiným analytickým metodám nabízí řadu výhod:

- odpadá časově náročná a problematická příprava vzorků,
- snadná manipulace se vzorky,
- detekce prvku v pevných, kapalných i plynných látkách,
- analýza se provádí v reálném čase,
- vhodné uplatňovat v těžko přístupných nebo nebezpečných prostředích,
- neničivý charakter – je odebráno pouze malé množství (několik mg) z povrchu pevných vzorků,
- možnost analýzy extrémně tvrdých materiálů, které je obtížné získat do roztoku,
- může být určeno více prvků zároveň,
- analýza je jednoduchá a rychlá.

Na druhou stranu má LIBS i určitá omezení:

- detekční limity nejsou obecně tak dobré, jako u běžných analytických technik,
- oproti jiným metodám je nižší přesnost,
- nutná bezpečnostní opatření, kvůli zabránění poranění očí vysokým laserovým pulzem. [5], [17]

Základní schéma LIBS systému je vidět na obrázku 4.



Obr. 4: Schéma jednoduchého LIBS systému [5]

3.1 Historie

Historie spektroskopie laserem buzeného plazmatu spadá do roku 1965, ne dlouho po vynálezu prvního laseru. Do širšího využití se ale dostává až o dvacet let později a stává se velice perspektivní a populární. Metoda spektroskopie laserem buzeného plazmatu byla dříve označována pod zkratkou LIPS (z angl. Laser Induced Plasma Spectroscopy) nebo LSS (z angl. Laser Spark Spectroscopy). Později se začala používat zkratka LIBS, která zdůrazňuje průraz atmosféry během vzájemného působení laserového paprsku se vzorkem. [18]

3.2 Oblasti využití

Metoda spektroskopie laserem buzeného plazmatu je oproti klasickým laserům rychlejší, proto se v praxi používá častěji a je tak možné využít ji k okamžité analýze látek. Je možné ji použít ve všech skupenstvích umístěných v atmosférických podmínkách, ve vakuu nebo pod vodní hladinou. Proto je metoda LIBS často aplikována při archeologických výzkumech nebo při půdních a vodních znečištěních, také při datování uměleckých děl. [16], [18]

3.3 Princip metody LIBS

Při vzájemném působení vysokoenergetického laserového paprsku s povrchem vzorku dochází k laserové ablaci. Nejprve dochází, pomocí laserového paprsku, k prudkému ohřevu vzorku a k následnému odpařování materiálu ve formě aerosolu a par. Opticky indukované plazma se vytvoří na povrchu nebo ve vzorku v momentě, kdy výkon laseru překročí průraz vzorku. Emise z atomů a iontů jsou shromažďovány z optických vláken čočky a vedeny do spektrometru. Následně mohou být atomové spektrální čáry použity k určení elementárního složení vzorku nebo jeho koncentrace ve vzorku. [5], [19]

4 LASEROVÝ ANALYZÁTOR LEA S500

LEA S500 je laserový elementární analyzátor z angl. Laser Elemental Analyzer. Může být využit pro kvalitativní, částečně kvantitativní a kvantitativní analýzy prvkového složení surovin, složek, látek nebo nečistot.

Analyzátor je navržen tak, aby:

- určoval chemické elementární složení kovů, slitin, skla, keramiky, plastů, lisovaných prášků nebo minerálů,
- měřil koncentraci stopových prvků a jejich sloučenin v analyzovaném vzorku,
- analyzoval povrch vzorku v určené ploše, pomocí umístovacích a vizualizačních systémů.

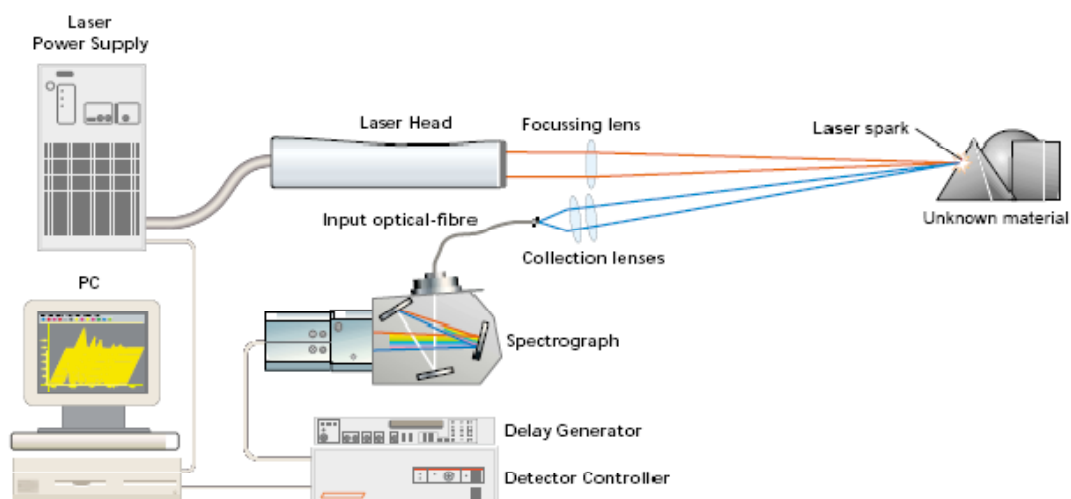
Jako zdroj laserového záření v analyzátoru se používá pevnolátkový laser Nd: YAG laser. Laser vytváří optické záření při výšce 1064 nm s pulzní energií 150 mJ a šířkou pulsu 10 ns. Ukázka analyzátoru LEA S500 je vidět na obrázku 5. [20]



Obr. 5: Analyzátor LEA S500 [21]

4.1 Základní části analyzátoru

Analyzátor se skládá z laseru, spektrografu, detekčního systému a hardware-software systému. Kromě toho se analyzátor dále skládá z několika výkonných jednotek, které zajišťují snadné a bezpečné fungování analyzátoru. Schéma analyzátoru je vidět na obr. 6. [20]



Obr. 6: Blokové schéma analyzátoru LEA S500 [20]

4.1.1 Laser

Laser vychází z anglického názvu Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation, což lze přeložit jako zesilování světla využitím stimulované emise. Obecně lze laser označit jako generátor optického záření. Základními stavebními prvky laseru jsou zesilující aktivní prostředí a aktivní rezonátor.

Lasery se mohou dělit podle různých hledisek. Do základní klasifikace laserů podle různých hledisek patří rozdělení podle:

- aktivního prostředí,
- vlnových délek optického záření,
- typu kvantových přechodů,
- typu buzení,
- časového režimu provozu laser.

Mezi dělení laserů podle skupenství aktivního prostředí patří lasery:

- pevnolátkové,
- kapalinové,
- plynové,
- plazmatické,
- polovodičové.

Dále jsou lasery rozděleny podle režimu generace:

- kontinuální,
- pulsní.

Pulsní lasery mohou pracovat ve třech různých režimech. Jsou to lasery pracující v režimu volné generace, lasery pracující v režimu spínání zisku (jinak označované jako Q-spínání) a lasery pracující v režimu synchronizace módů. [22], [23]

Laserový analyzátor LEA S500 patří do skupiny pevnolátkových laserů. Používá dvojí pulzní Q-spínaný Nd: YAG laser generující neviditelné infračervené záření při vlnové délce 1064 nm. Nd: YAG laser je zároveň nejrozšířenějším a nejlépe technicky zvládnutým pevnolátkovým laserem a jeho aktivním prostředím je neodymem dopované yttrium aluminium granát.

Laser se zaměří na povrch materiálu, který je předložen pro analýzu. Tím dochází k laserové ablaci, kdy absorpce energie laserového pulzu vede k ohřevu, tavení a následnému odpaření mikrogramů materiálu. Na povrchu materiálu se vytvoří krátkodobé a vysoce světelné plazma. Plazmové záření poskytuje údaje o elementárním složení materiálu. Specifickou vlastností tohoto laseru je jeho schopnost pracovat ve dvojitým pulzním režimu. Jsou stanovené dva po sobě jdoucí laserové pulzy se shodnými parametry s možností nastavení pulzní prodlevy od 0 do 20 μ s. [20], [22]

4.1.2 Spektrograf

Spektrograf slouží pro sběr elektromagnetického emitovaného záření, způsobeného vybuzením atomů v plazmě. Také slouží k prostorovému rozptýlení světla do jeho monochromatické složky, kdy dojde ke zjištění rozložení vlnových délek a jejich intenzit. Vyzařované světlo z plazmy se dostává do spektrografu v okamžiku, kdy se atomy a ionty vrací do nevybuzeného stavu.

Konstrukční parametry spektrografu mohou být zvoleny podle látek a materiálů určených k analýze a podle identifikace prvků. Hlavními parametry spektrografu jsou spektrální odezva, rozlišení a výkon. Dalším důležitým a nejvíce informativním parametrem je lineární rozptyl. Ten charakterizuje lineární vzdálenost, měřenou v ohniskové rovině zařízení, mezi paprsky dvou blízkých vlnových délek. S rozptylem souvisí difrakční mřížka, která se používá pro rozptyl elektromagnetického záření na jeho monochromatické složky a funkčně souvisí s hustotou drážky roštu a s ohniskovou vzdáleností objektivu detekčního systému.

Obecně platí, že čím větší je počet drážek na milimetr a delší ohnisková vzdálenost, tím více může být získáno informací z vlnových délek analyzovaného spektra. [20]

4.1.3 Detekční systém

Spektrografy se používají vždy v kombinaci s detekčním systémem. Jedná se o CCD detektor (charge coupled device) s rozlišením 2048 x 14 pixelů. Důležitou vlastností detektorů je možnost synchronizace s pulzy laseru a dostatečná citlivost. CCD detektor vytváří pořadí synchronizovaných pulzů v okamžiku, kdy je z laseru obdržen obrazový příkaz. Další důležitou vlastností je, že umožňuje prodlevu v zahájení detekce, ve vztahu k laserovému pulzu.

Pomocí detekčního systému jsou snímána buď celá spektra, nebo jejich části, v přesných časových intervalech po pulzu laseru. Čím vyšší je rozlišení CCD detektoru, tím vyšší je rozlišení nabytých emisních spekter pro stejné vlnové délky. Pro zesílení signálu mohou používat UV zesilovače. CCD detektory jsou vhodné pro zobrazení plazmy nebo vzorku, aby bylo možné sledovat plazmový útvar. [20], [24]

4.1.4 Hardware-software systém

Hardware-software systém slouží ke kontrole, zpracování a archivaci spekter a také k analýze dat. V této práci byl použit software ATILLA 2, který je dodáván spolu s laserovým analyzátozem LEA S500. Tento software se používá k řízení činnosti jednotek analyzátoru a umožňuje získat téměř jakoukoliv informaci. To umožňuje automatizaci procesů spekter měření, zpracování, detekci a ukládání, k zajištění analýzy prvkové složení různých materiálů a látek. [20]

Spektrální oblast, také nazývaná jako region, je detekovatelná polem detektoru na pozici nastavitelného roštu. Spektrální oblast je charakterizovaná řadou funkcí, jako jsou:

- přehled spektrálních čar a prvků, které slouží k identifikaci,
- přehled referenčních a kontrolních čar,
- parametry spektrálního buzení a detekce – parametry laseru, spektrálního kanálu, detekčního systému a čistícího systému,
- přehled běžných vzorků,
- kalibrační a rekalibrační křivky.

Software poskytuje:

- zobrazení povrchu vzorku na monitoru při analýze,
- automatická regulace analyzátoru,
- automatická kalibrace vlnové délky,
- systém pro kontrolu stability,
- souhrnná rekalibrace,
- databáze materiálů,
- automatická identifikace typu materiálu,
- databáze pro vedení vlnových délek,

- kontrola kvality a spolehlivosti výsledků analýzy,
- matematické zpracování výsledků a následný výtisk. [20], [21], [25]

4.1.5 Optický systém

Pro správný chod laserového analyzátoru je zapotřebí i optického systému, který se používá především k přímému laserovému záření na povrch vzorku. Optický systém umožňuje přesnější zaostření a nižší zaostřovací plochu. Také je důležitý pro sběr záření vysílaného plazmou a nasměrování do výběru vlnové délky.

Základním principem optického systému, je nasměrování laseru kolmo k povrchu vzorku a využití čočky pro správné zaměření na laserové záření. Následně dochází k naklonění vzhledem k ose laserového paprsku a sběru emitovaného záření, které se zaměřuje na vstupní zařízení pro výběr vlnových délek. Pokud by nedošlo k zaměření laseru na povrch vzorku, musí být použito zrcadlo k přesměrování laserového paprsku, kdy laserový paprsek prochází otvorem ve středu zrcadla, zatímco odražecí plocha zrcadla sbírá emitované záření a přesměrovává jej do čočky. [24]

4.1.6 Servisní zařízení

Do servisního zařízení patří evakuační systém, neboli systém odstranění vzduchu z pracovního prostoru, který zajišťuje odstranění rozkladových produktů plazmy mimo pracovní místo obsluhy. Dalším servisním zařízením je systém vizualizace povrchu vzorku a systém pro polohu vzorku s ohledem na laserový a vizualizační systém. [20]

4.2 Princip činnosti analyzátoru

Vzorek materiálu, u kterého se má stanovit prvkové složení, se umístí do pracovní komory zkoumaným povrchem směrem dolů. Pomocí vizualizačního systému se zajistí co nejlepší obraz povrchu vzorku. S použitím softwaru ATILLA 2 se sleduje kvalita obrazu snímaného vzorku na obrazovce monitoru. Osvětlení povrchu vzorku poskytuje LED 25. Analyzátor je vybaven navigačním systémem, aby bylo možné posouvat vzorek ve dvou na sebe kolmých rovinách.

Laserové záření, které vyzařuje z laseru, vstupuje na povrch vzorku. Spektrální excitační parametry, mezi které patří energie z prvního a druhého laserového pulsu, průměr laserového paprsku dopadající na povrch vzorku a prodleva mezi prvním

a druhým laserovým pulsem se stanoví a upraví v softwaru ATILLA 2. Elektromagnetické záření emitované excitovanými atomy a ionty v plazmě vstupuje do spektrografu pro další detekci s CCD detektorem. Parametry spektrografu a detektoru jsou opět nastaveny v softwaru. Výstupní data z detektoru jsou převedena do hardware-software systému pro jejich další zpracování. [20]

5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Úkolem experimentální části je stanovení stopových prvků v lidských vlasech. K tomuto zjištění byla použita metoda LIBS. Měření se provádí pomocí laserového analyzátoru LEA S500. Přípravná část se zabývá nastavením vhodných hardwarových podmínek pro následné měření. Důležitou částí je příprava vzorků a vytvoření vhodných způsobů uchycení vlasů. Další část je zaměřena na detailní popis použitých vzorků lidských vlasů, zejména z hlediska jejich průměru po celé délce vlasu, k čemuž byl použit rastrovací elektronový mikroskop. Také byla testována možná kontaminace vlasů vlasovými přípravky, pomocí rentgenového fluorescenčního spektroskopu.

5.1 Popis použitých vlasů

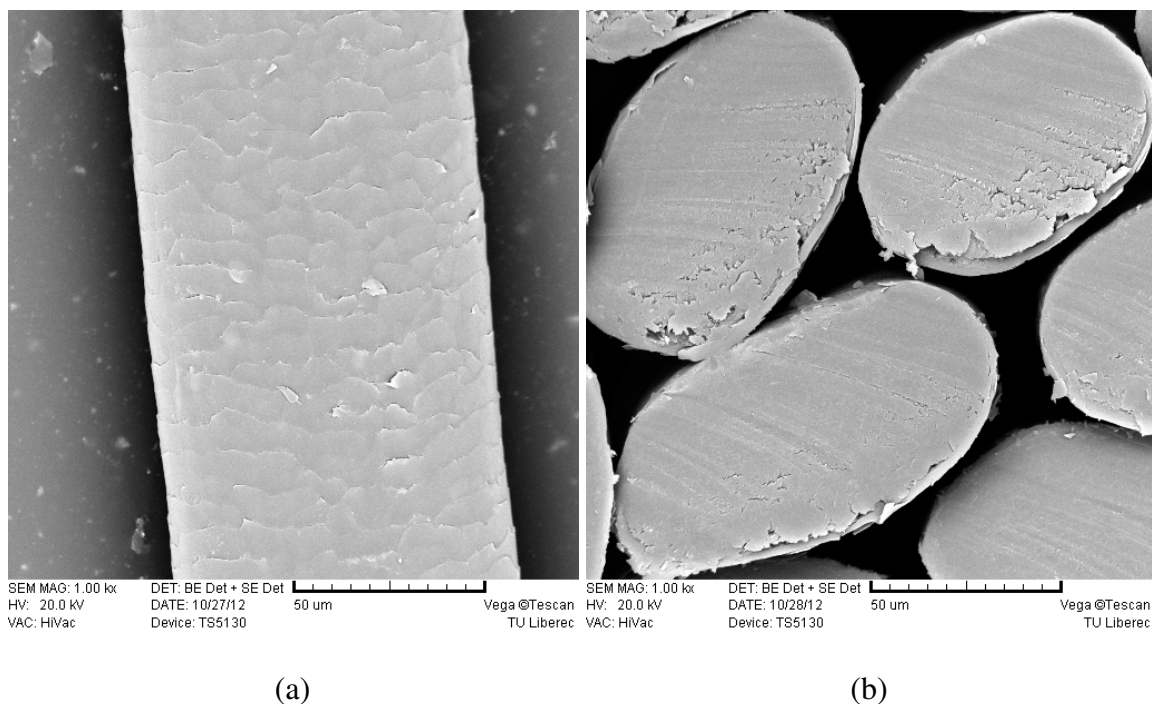
Při přípravné části bylo pro měření a přípravu vzorků použito více druhů vlasů. Pro vlastní měření už byly použity vzorky vlasů od 2 dárců. Jedná se o vlasy přírodní, nebarvené a o vlasy barvené. Bylo potřeba zjistit informace o vlasech a péči, která je jim věnována.

5.1.1 Přírodní vlasy

Prvním vzorkem byly vlasy přírodní, nebarvené od osoby ženského pohlaví, ve věku 24 let. Jedná se o tmavě hnědou barvu vlasů, téměř do černa, délky přibližně 38 cm, které jsou měřeny od temene hlavy.

Vlasům této osoby není připisováno zvýšené poškození vlivem mechanických či chemických úprav. Tyto vlasy nejsou tedy příliš namáhané a k mytí dochází každý druhý den. K úpravě vlasů je používán šampon, lak na vlasy a občasně vlasový gel. Občas je k vysoušení vlasů použit fén. Ke kadeřníkoví chodí dvakrát do roka kvůli zastřížení konečků vlasů.

Na rastrovacím elektronovém mikroskopu (REM) byly provedeny snímky vlasů v podélném pohledu a příčném řezu. Snímky jsou vidět na obrázku 7(a),(b). Vlas je přiblížen 1000krát a měřítko odpovídá 50 μm .



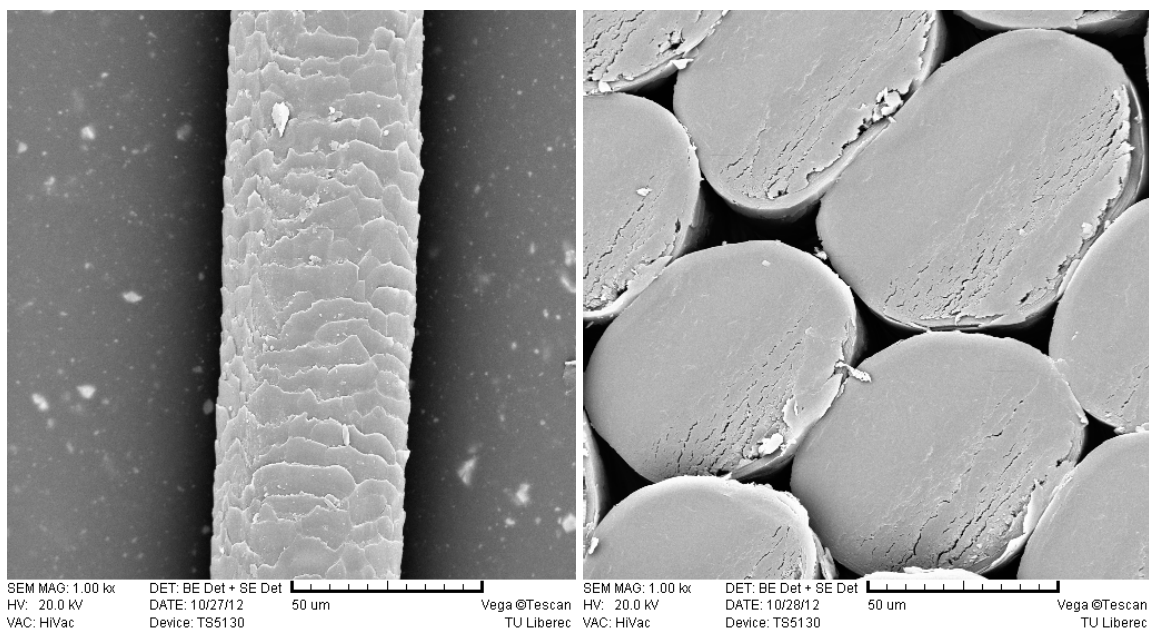
Obr. 7: Snímky přírodních vlasů pořízené pomocí REM - (a) podélný pohled,
(b) příčný řez

5.1.2 Barvené vlasy

Barvené vlasy patří osobě opět ženského pohlaví, ve věku 26 let. Přírodní barva vlasů je hnědá, ale vlasy jsou probarveny melíry v barvě blond. Tato chemická úprava vlasů je prováděna kadeřníkem čtyřikrát do roka, kdy dochází také k sestřihání vlasů. Jde sice o stříhání konečků, ale vlasy nejsou sestřiženy pravidelně, jak je tomu v případě přírodních vlasů první osoby. Každý vlas se tedy liší svojí délkou.

Barvené vlasy jsou poměrně dost namáhané, koncečky těchto vlasů jsou roztřepené a často se lámou. K mytí dochází každý druhý den za použití pouze šamponu. Vlasové gely nebo jiné přípravky pro úpravu vlasů nejsou používány.

Vlasy byly podrobeny rastrovací elektronové mikroskopii, kdy byl proveden podélný pohled a příčný řez vlasů, viz obr. 8(a),(b). I zde je vlas přiblížen 1000krát a měřítko odpovídá 50 µm.



(a)

(b)

Obr. 8: Snímky barvených vlasů pořízené pomocí REM - (a) podélný pohled, (b) příčný řez

Jak je patrné ze snímku REM, při použití stejného měřítka a zvětšení, barvený vlas je podstatně tenčí než vlas přírodní. Nelze však vyloučit fakt, že každý vzorek vlasu mohl být snímán z jiného konce vlasu. Viditelný je i rozdíl u příčných řezů, kdy barvené vlasy mají spíše kruhový průřez, kdežto vlasy přírodní mají průřez oválnější, eliptický.

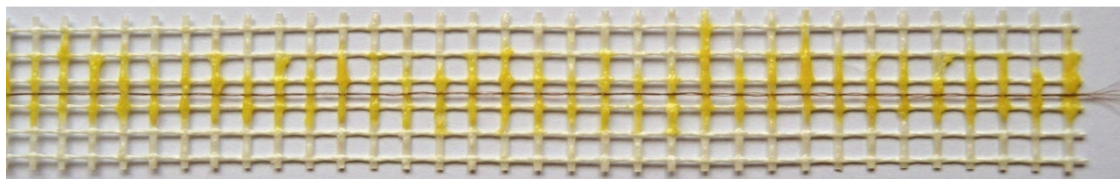
5.2 Způsoby uchycení vlasů

Dalším úkolem experimentální části, bylo nalézt a vytvořit vhodný způsob pro uchycení vzorků vlasů. Vlasy musí být upevněny tak, aby se nehýbaly a nedocházelo k jejich posunu. Pro tento úkol byly vzorky vlasů připevněny na třech různých držácích.

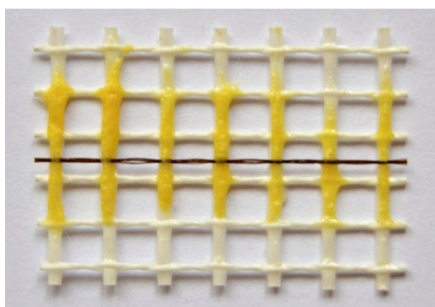
5.2.1 První způsob uchycení vlasů

První uchycení vzorku lidských vlasů bylo provedeno pomocí perlinky. Jednalo se o klasickou sklovláknitou tkaninu, která se používá především ve stavebnictví. Velikost jednotlivých okýnek je 4 x 3 mm. Na perlinku bylo naneseno lepidlo chemopren, které se nechalo přibližně 15 minut zaschnout. Na každý vzorek bylo potřeba deset vlasů, přibližně stejné délky, srovnaných od kořínku po koneček. Tento svazek deseti vlasů byl mírně zakroucen a nanesen na připravenou perlinku. Rozměr vzorku byl stanoven přibližně k délce jednotlivých použitých vlasů, okolo 20 cm.

Pro lepší představu je vidět natažený vlas na perlince na obrázku 9(a),(b). Detailní záběr zároveň odpovídá velikosti vzorku, který se vkládá do komory laseru.



(a)

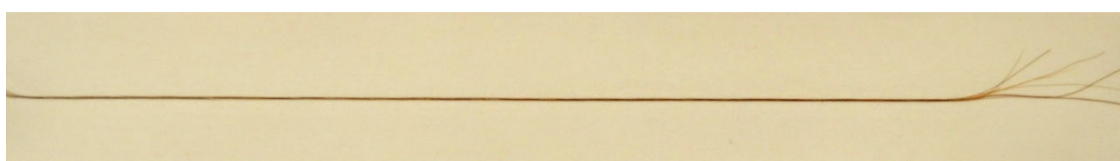


(b)

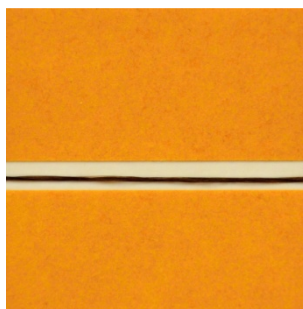
Obr. 9: Uchycení vlasů na perlince - (a) celá délka vlasu, (b) detailní záběr vzorku

5.2.2 Druhý způsob uchycení vlasů

Jako druhé uchycení bylo navrženo umístění vzorku vlasů na oboustrannou lepicí pásku. Vzorek vlasů byl připraven stejným způsobem jako u první metody. Bylo použito deseti vlasů, které byly mírně zakrouceny. Aby se oboustranná lepicí páska neprohýbala a zůstala pevná, byl na spodní stranu připevněn papír. Připravený svazek vlasů byl následně přilepen na šablonu, jak lze vidět na obr. 10(a),(b). Velikost celého vzorku byla 25 cm x 3,8 cm. Detailní záběr odpovídá velikosti vzorku, který se vkládal do komory laseru.



(a)



(b)

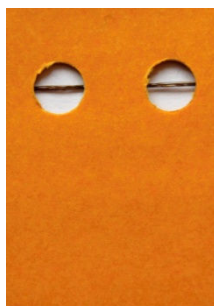
Obr. 10: Uchycení vlasů na oboustranné lepicí pásce - (a) celá délka vlasu, (b) detailní záběr vzorku

5.2.3 Třetí způsob uchycení vlasů

Třetí a poslední návrh, pro uchycení vlasů, se zdál jako nejvhodnější. Vlas zde nepříjde do kontaktu ani s lepidlem použitým na perlince, ani s lepidlem na pásce a jednotlivé naměřené hodnoty tak nejsou ovlivněny prvky z lepidla. Pro toto uchycení bylo použito opět oboustranné lepicí pásky, která byla zpevněná tentokrát dvěma papíry. Kancelářskou děrovačkou byly na tuto šablonu vyraženy dírkky o průměru 6 mm, vzdálené od sebe přibližně 5 mm. Velikost celého vzorku byla 25 cm x 3,8 cm. Připravený svazek deseti vlasů byl upevněn tak, aby jeho délka procházela uprostřed vyražených otvorů. Vlasy byly přikryty fólií. Takto uchycené vlasy jsou vidět na obrázku 11(a),(b). Detailní záběr zároveň odpovídá velikosti vzorku, který byl vkládán do komory laseru.



(a)



(b)

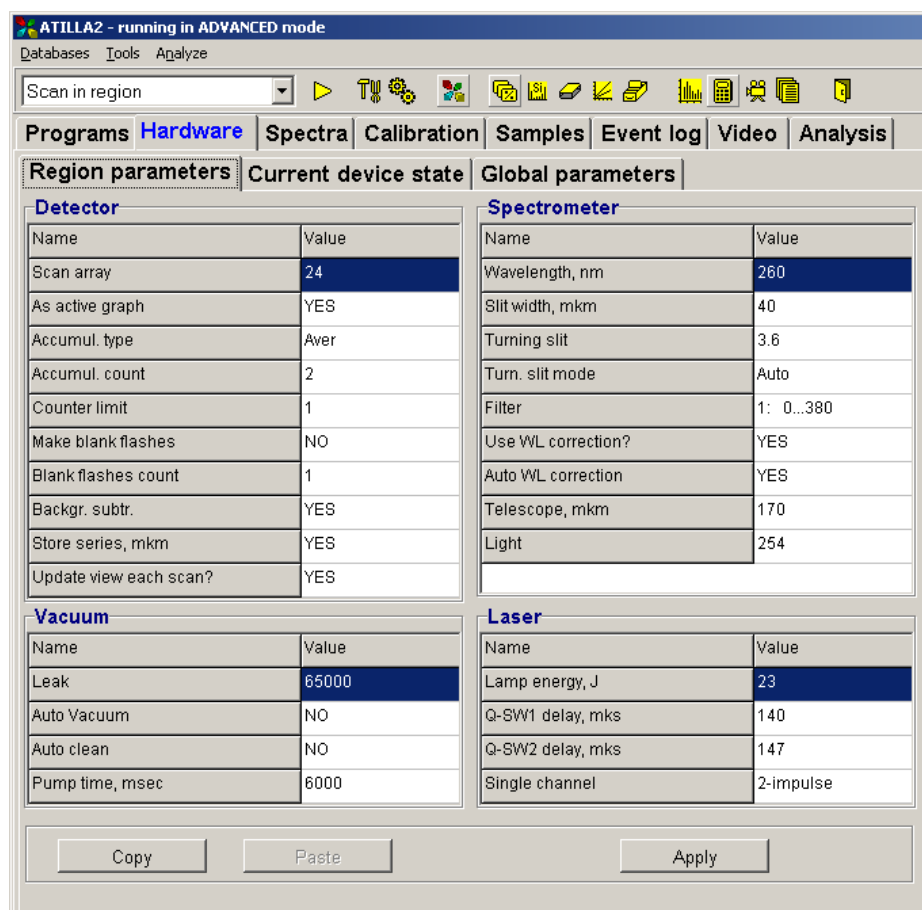
Obr. 11: Uchycení vlasů na oboustranné lepicí pásce s dírkami - (a) celá délka vlasu, (b) detailní záběr vzorku

5.3 Použité přístroje a metody

5.3.1 Analyzátor LEA S500

Vzorky vlasů, určené pro analýzu stopových prvků, byly měřeny metodou LIBS pomocí laserového elementárního analyzátoru LEA S500. Místnost, ve které probíhá měření, musí být klimatizovaná s teplotou mezi 20 – 22 °C. Jak bylo uvedeno v teoretické části, pracuje se se softwarem ATILLA 2, kde je potřeba nastavit nejvhodnější hardwarové podmínky pro měření. V hardwarovém nastavení se dají nastavit parametry detektoru, spektrometru, laseru a vakua.

Hardwarové podmínky, které byly nastaveny a použity při měření jsou vidět na obrázku 12.



Obr. 12: Nastavení hardwarových podmínek

5.3.2 Rastrovací elektronový mikroskop

Rastrovací elektronová mikroskopie, označovaná jako SEM nebo REM je jednou z nejmodernějších metod, která zkoumá povrch hmoty. Využívá se nejen v textilních oborech ale i v jiných vědeckých oborech.

Rastrovací elektronový mikroskop (REM), označovaný také jako skenovací, pracuje za vysokého vakua 10^{-2} Pa. Povrchy vzorků, které jsou podrobovány mikroskopii, musí být iontovým naprašováním opatřeny vrstvičkou kovu, nejčastěji zlatem, stříbrem, chromem popřípadě uhlíkem. Tloušťka naprašované vrstvy se pohybuje v řádech 10 nm. Rastrovací elektronový mikroskop umožňuje pozorovat vzorky ve dvou režimech, v režimu sekundárních elektronů (SE) a odražených elektronů (BE).

Pro tuto práci byl použit rastrovací elektronový mikroskop Vega TS 5130, který je dostupný na Katedře textilních materiálů, fakulty textilní. Ukázka tohoto mikroskopu je na obr. č. 13. [26]



Obr. 13: Rastrovací elektronový mikroskop Vega TS 5130 [27]

5.3.3 Rentgenová fluorescenční spektroskopie

Rentgenová fluorescenční spektroskopie probíhala na katedře chemie, fakulty pedagogické, pomocí RTG fluorescenčního spektrometru ElvaX II, který je vidět na obrázku 14. Tento přístroj je určen pro rychlou, prvkovou analýzu různorodých vzorků, jako např. drahých kovů nebo jejich slitin, prášků, roztoků a jiné. Spektrometr umožňuje analyzovat prvky od hliníku až po uran. [28]



Obr. 14 - Rentgenový fluorescenční spektrometr ElvaX II [28]

5.4 Vybrané statistické charakteristiky

Na základě naměřených hodnot, které lze nalézt zpracované v tabulkách v přílohách, byly vybrány statistické charakteristiky, které budou použity pro výpočet. Pro výpočet statistických veličin byly použity vzorce 5.1 – 5.4. Jedná se o následující charakteristiky.

- **Aritmetický průměr**

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i . \quad (5.1)$$

- **Rozptyl**

$$S^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 . \quad (5.2)$$

- **Směrodatná odchylka**

$$S = \sqrt{S^2} . \quad (5.3)$$

- **Variační koeficient**

$$v = \frac{S}{\bar{x}} \cdot 100[\%]. \quad (5.4)$$

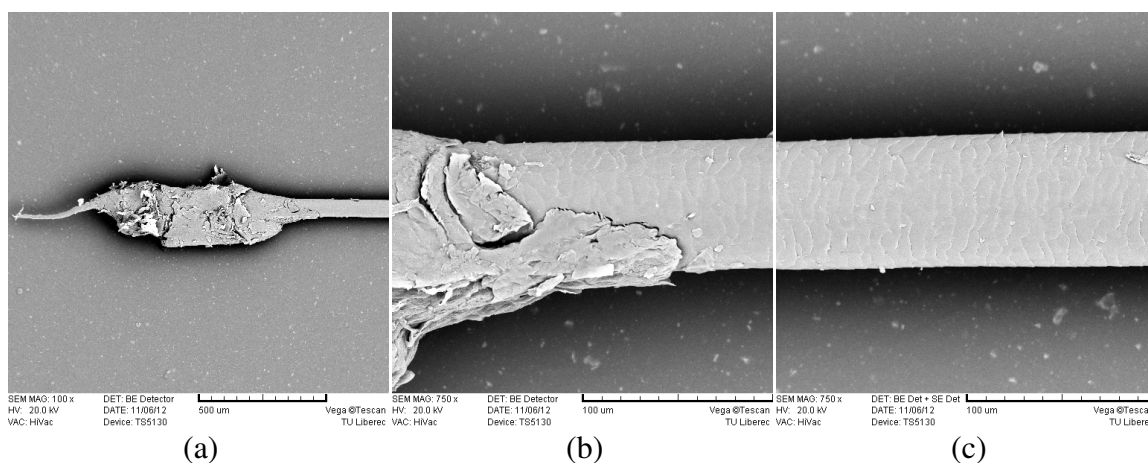
6 VÝSLEDKY A DISKUZE

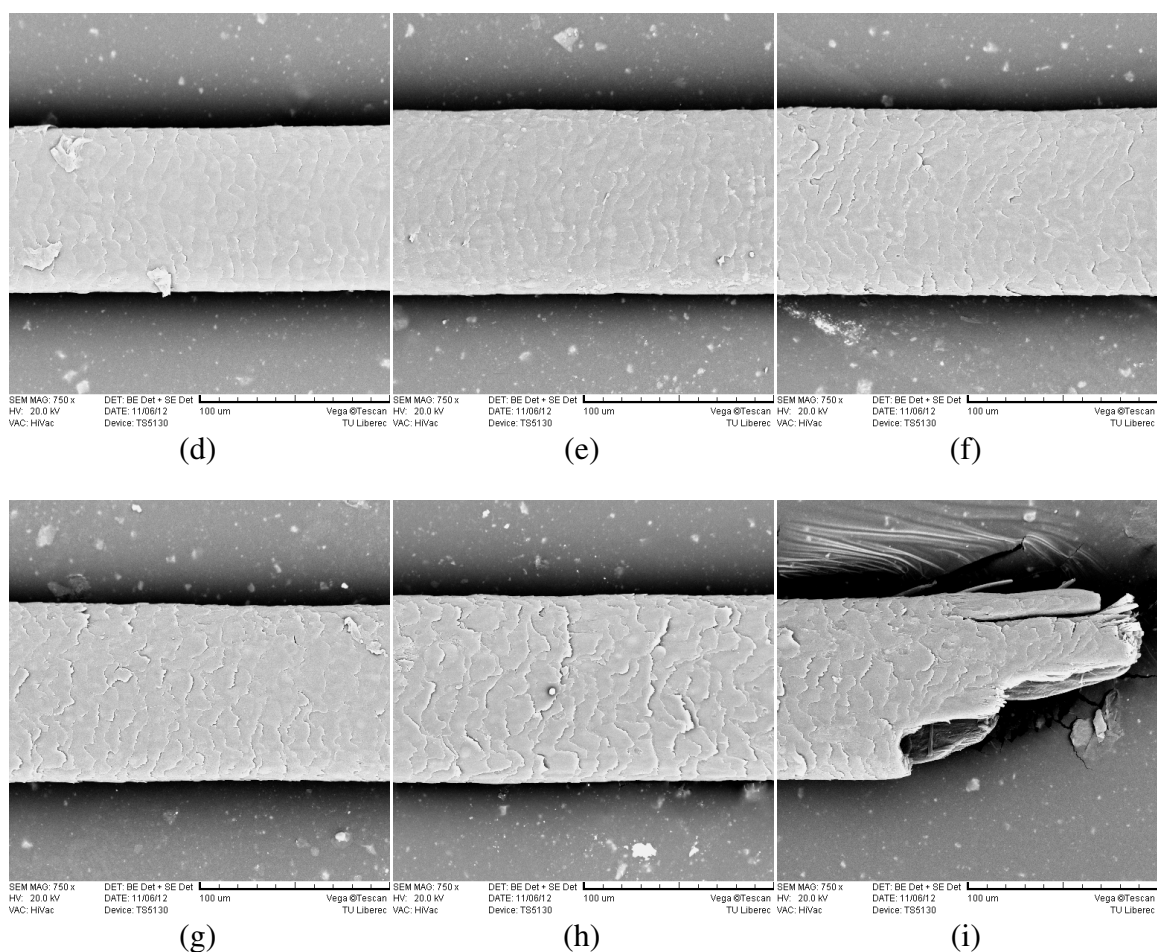
6.1 Obrazová analýza vlasu po celé jeho délce

Důvodem nestálosti spekter při měření může být rozdílná tloušťka vlasů. Působení paprsku laseru na vzorek vlasů probíhalo vždy od kořínku vlasů po jeho délce až ke konečku. Proto bylo provedeno zmapování tloušťky vlasu po jeho délce na rastrovacím elektronovém mikroskopu.

6.1.1 Přírodní vlas

Vlas byl sledován celkem v devíti místech vlasu a přiblížen 750krát. Měřítko odpovídá délce 100 μm . Na obrázku 15(a) je pro zobrazení celého kořínku použito měřítko 500 μm a přiblížen je 100krát. Délka sledovaného vlasu byla 30 cm a snímané místo bylo vždy v určitých délkových úsecích. Obrázek 15(a) a (b) byl snímán v délce 1 cm od kořínku vlasu. Na obrázcích 15(c)-(i) je délka vlasu snímána po 4 cm, kdy byly zvoleny meze: 1 – 5 cm; 5 – 9 cm; 9 – 13 cm; 13 – 17 cm; 17 – 21 cm; 21 – 25 cm. Vlas byl vždy snímán přibližně v polovině těchto mezí.





Obr. 15: Snímky přírodního vlasu od kořínku po jeho délce snímané pomocí REM - (a) kořínek vlasu, (b) přechod mezi kořínkem a vlasem, (c)-(h) různé délky vlasu, (i) koneček vlasu

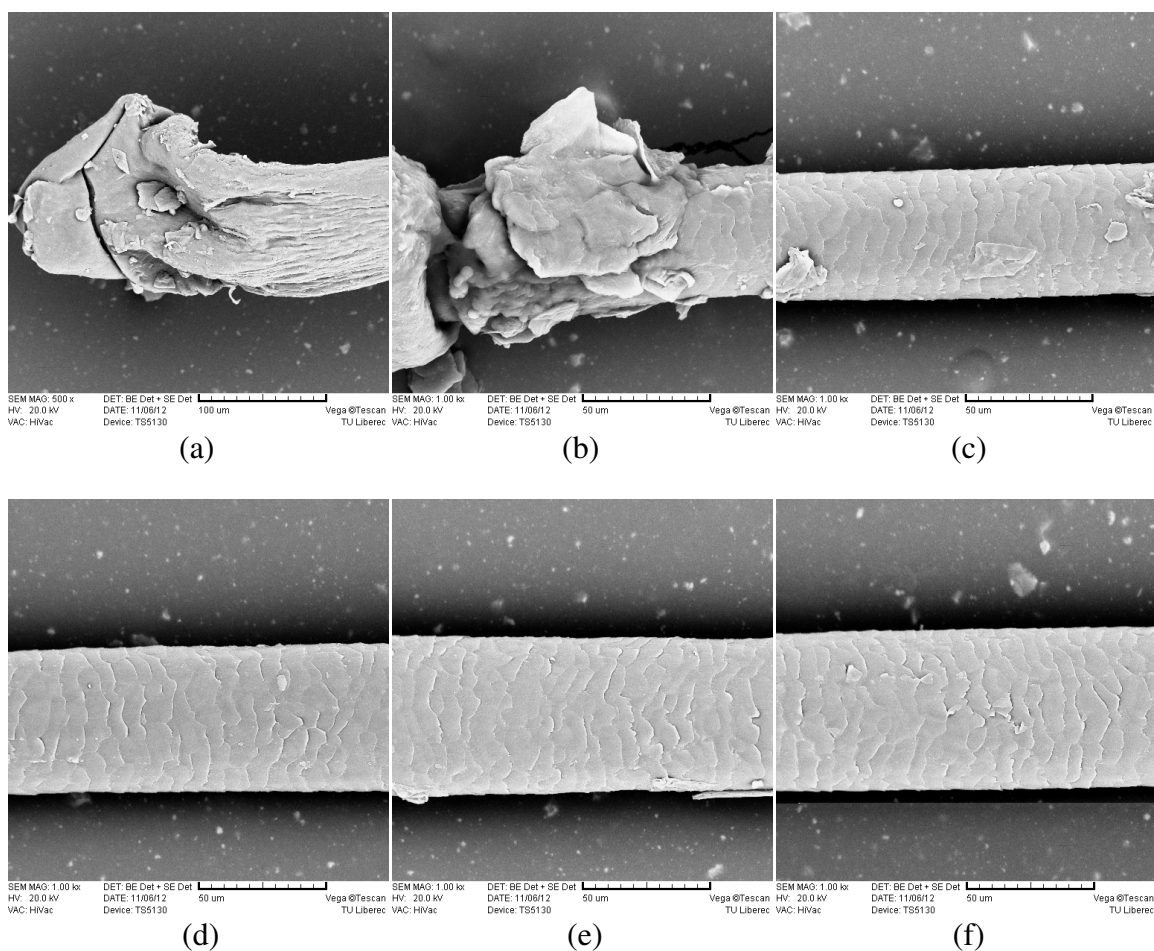
Od kořínku je patrné, že vlas přibývá na svém objemu. U kořínku je vlas nejtenčí a od obrázku 15(e) je vidět, že se rozšířil, a až po koneček je jeho délka téměř konstantní. Každá z mezí byla přibližně v polovině řezu vlasu změřena a hodnoty průměru vlasu v μm jsou uvedeny v tabulce.

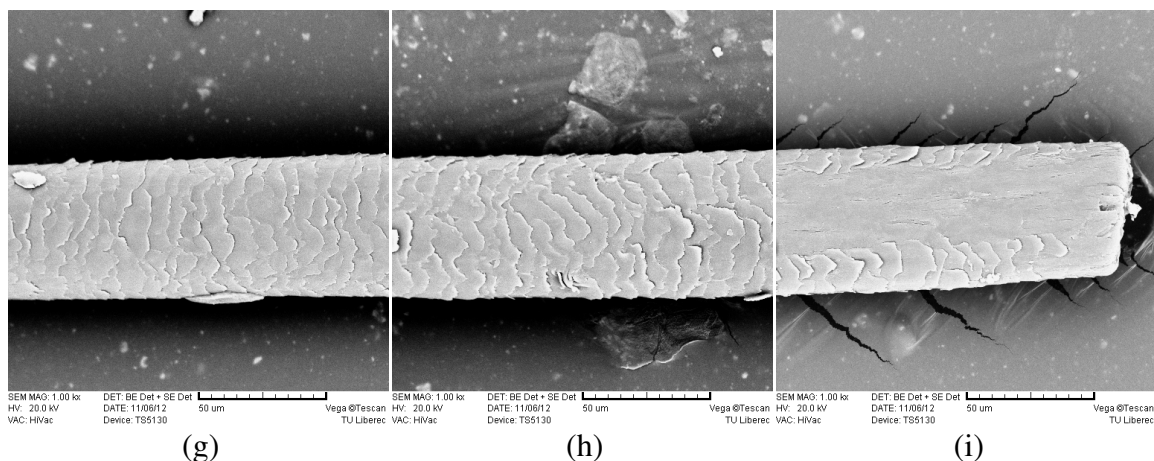
Tabulka 1: Průměr přírodního vlasu měřený v určitých úsecích

Počet měřených bodů	Vzdálenost od kořínku [cm]	Průměr vlasu v měřeném úseku [μm]
1	1	67,6
2	3	68,8
3	7	85,9
4	11	96,5
5	15	97,7
6	19	93,0
7	23	98,1
8	30	95,3

6.1.2 Barvený vlas

Vlas byl sledován celkem v devíti místech vlasu při zvětšení 10^3 , měřítko odpovídá 50 μm . Pouze na obr. 16(a) je pro lepší zobrazení použito zvětšení 500 a měřítku přísluší délka 100 μm . Délka sledovaného vlasu byla 29 cm a snímané místo bylo vždy v určitých délkových úsecích. Obrázek 16(a) a (b) byl snímán v délce 1 cm od kořínku vlasu. Na obrázcích 16(c)-(i) je délka vlasu snímána po 4 cm, kdy byly zvoleny meze 1 – 5 cm; 5 – 9 cm; 9 – 13 cm; 13 – 17 cm; 17 – 21 cm; 21 – 25 cm. Vlas byl opět snímán přibližně v polovině těchto mezí.



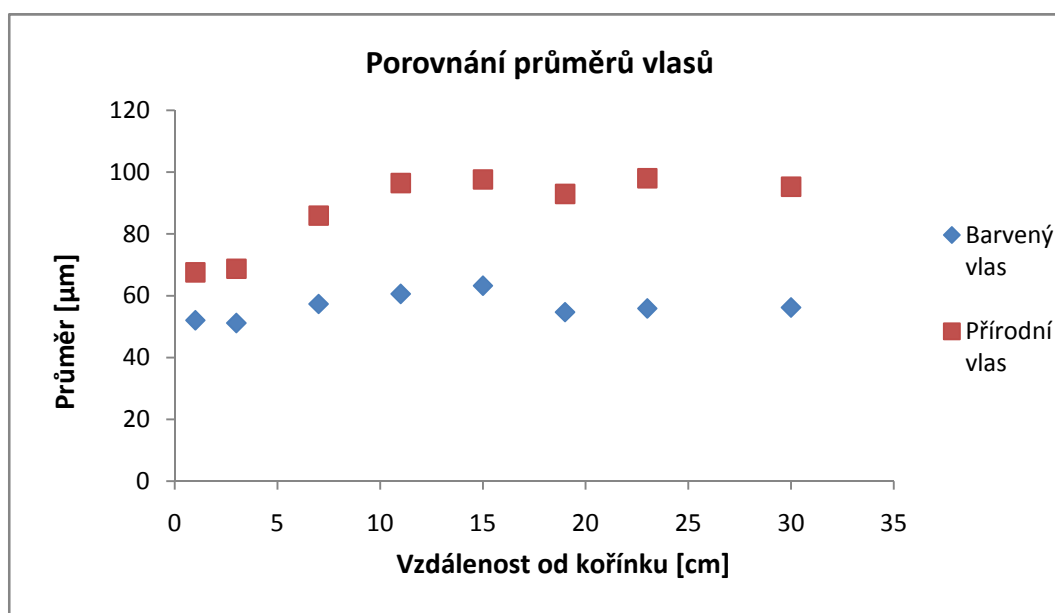


Obr. 16: Snímky barveného vlasu od kořínku po jeho délce snímané pomocí REM - (a) kořínek vlasu, (b) přechod mezi kořínkem a vlasem, (c)-(h) různé délky vlasu, (i) konceček vlasu

Nejtenčí je vlas u kořínku, poté se nepatrně rozšiřuje. Ne však v takové míře jako je tomu u vlasu přírodního. Na obrázku 16(f) je vlas nejsilnější, poté se začíná mírně ztenčovat. Každá z mezí byla opět přibližně v polovině řezu vlasu změřena a hodnoty průměrů vlasu v μm jsou uvedeny v tabulce.

Tabulka 2: Průměr barveného vlasu měřený v určitých úsecích

Počet měřených bodů	Vzdálenost od kořínku [cm]	Průměr vlasu v měřeném úseku [μm]
1	1	52,1
2	3	51,2
3	7	57,4
4	11	60,6
5	15	63,2
6	19	54,7
7	23	55,9
8	29	56,2



Graf 1: Porovnání průměrů přírodního vlasu s vlasem barveným

Graf číslo 1 znázorňuje srovnání průměrů barveného a přírodního vlasu měřených v určitých úsecích. Je patrné, že přírodní vlas má větší tloušťku než vlas barvený. U přírodního vlasu je také vidět, že se jeho tloušťka od kořínku vlasu zvýšila více, než u vlasu barveného. Toto tvrzení však platí pro případ konkrétního testovaného vlasu a nemůže se to tvrdit obecně pro všechny vlasy.

6.2 LIBS analýza vlasů dle prvního způsobu uchycení

Prvním způsobem, bylo zvoleno uchycení vlasů pomocí perlinky. Jelikož se jednalo o první měření, bylo k tomu použito více druhů vlasů od různých dárců. Příprava vzorků se zprvu nezdála jako náročná, ale byla. Pramen deseti mírně zakroucených vlasů byl položen na lepidlo, teprve po přibližně hodině lepidlo dobře zatuhlo a vlasy byly zafixovány. Ani tak se nezabránilo občasnému posunutí vlasů, bohužel tím vlas mohl přijít do kontaktu s lepidlem a mohly být zkresleny výsledky měření.

Nejprve bylo potřeba přeměřit vlasy od vlnové délky 200 nm vždy po 30 nm až po vlnovou délku 800 nm. V každém regionu byl vlas přeměřen desetkrát, od kořínku vlasu po jeho délce. V tomto rozmezí byly nalezeny 3 regiony s výskytem prvků. Jedná se o následující regiony:

- region o vlnové délce 245 – 275 nm – výskyt prvků uhlík, křemík,
- region o vlnové délce 275 - 305 nm – výskyt prvků hořčík, mangan,
- region o vlnové délce 365 – 395 nm – výskyt prvků vápník, uhlík.

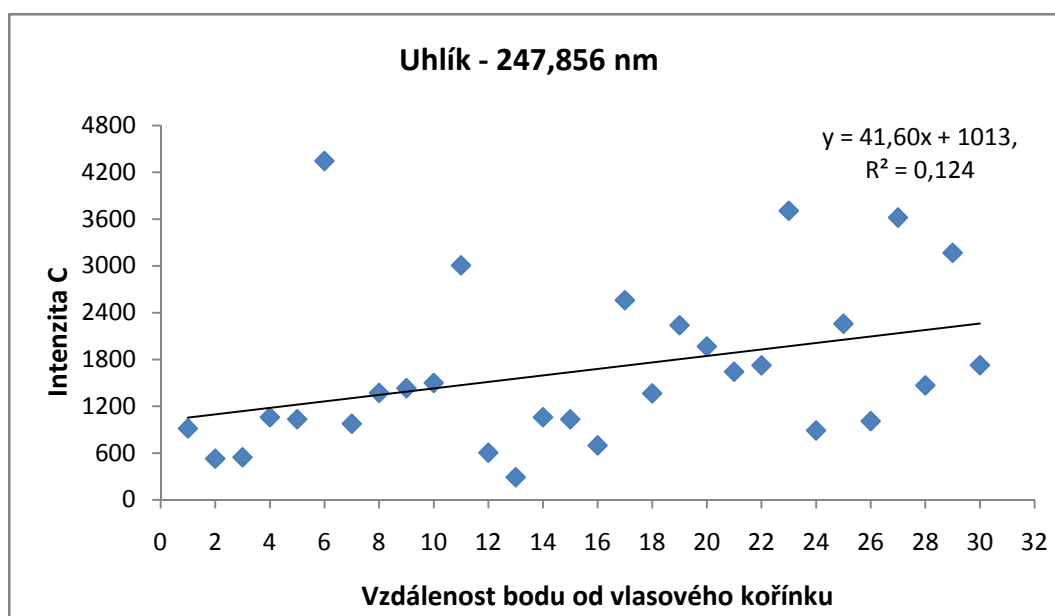
Z následujících oblastí je vždy vybrán region který odpovídá středu každé oblasti. Na základě toho byly stanoveny regiony o vlnových délkách 260 nm, 290 nm a 380 nm a ty budou dále v textu uváděny.

6.2.1 Region 260 nm

V tomto regionu o vlnové délce 260 nm byl zjištěn výskyt prvků uhlík a křemík. Uhlík se vyskytoval v oblasti 247,856 nm, křemík byl v oblasti 251,611 nm. Pro zjištění množství prvku po jednotlivých měřeních, musí se od získaných hodnot odečíst ještě pozadí. Aby se dalo prokázat zjištění prvku a jeho intenzita, byl vlas v tomto regionu znovu přeměřen třicetkrát. Výsledky uhlíku a křemíku zpracované do tabulky jsou uvedené v příloze 1.

Uhlík

V grafickém znázornění je uvedena intenzita jednotlivých spekter uhlíku po odečtení pozadí.



Graf 2: Intenzita uhlíku v regionu 260 nm – 1. způsob uchycení

Jak je patrné z grafu č. 2, jednotlivé píky uhlíku se podstatně liší. Hodnoty hodně kolísají. Nejmenší hodnota píku je 290,5, naopak největší hodnota je 4345. Od kořínku

vlasu po jeho koneček je vidět, že jednotlivá spektra mají vzrůstající trend. Takovýto vzrůstající trend, by odpovídal nárůstu tloušťky vlasu, která je uvedena výše. Znamenalo by to, že nejvyšší intenzita uhlíku je u konečku vlasů. Šesté měření je nejvíce odchýleno od ostatních hodnot, což může být způsobeno, že vlas přišel do kontaktu s lepidlem, použitým k uchycení na perlince.

V následující tabulce, jsou spočítány statistické charakteristiky - průměr, rozptyl, směrodatná odchylka, variační koeficient.

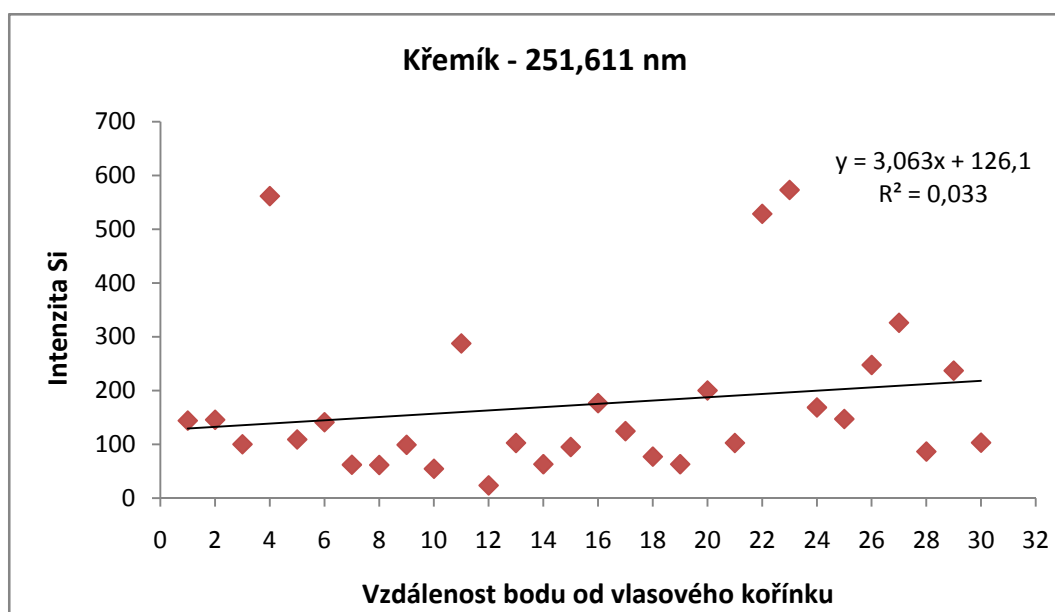
Tabulka 3: Statistické charakteristiky uhlíku - region 260 nm - 1. způsob uchycení

Prvek	Veličina	Značka	Vypočítané hodnoty
Uhlík	Průměr	\bar{x}	1658,4
	Rozptyl	S^2	1075234
	Směrodatná odchylka	S	1036,9
	Variační koeficient	v [%]	62,5

Z vypočítaných hodnot je patrný velký rozptyl dat, což odpovídá grafickému znázornění. Jelikož variační koeficient přesahuje hodnotu padesáti procent, poukazuje to na fakt, že statistický soubor naměřených dat je nesourodý.

Křemík

V grafu č. 3 je uvedena změna intenzity křemíku po celé délce vlasu po odečtení pozadí.



Graf 3: Intenzita křemíku v regionu 260 nm – 1. způsob uchycení

Jak je patrné z grafu, ve čtyřech případech došlo k výraznému vzrůstu koncentrace křemíku. K tomu došlo ve 4., 11., 22. a 23. měření. Jinak by bylo měření od kořínku vlasu, po jeho délce téměř konstantní. Takhle má koncentrace mírně vzrůstající trend. Nejmenší hodnota píku 23,5 se nachází ve 12. měření, největší hodnota 573 je ve 23. měření. Výšky píků křemíku se pohybují ve výrazně nižších intenzitách než u uhlíku.

V následující tabulce, jsou spočítány statistické charakteristiky - průměr, rozptyl, směrodatná odchylka, variační koeficient.

Tabulka 4: Statistické charakteristiky křemíku - region 260 nm - 1. způsob uchycení

Prvek	Veličina	Značka	Vypočítané hodnoty
Křemík	Průměr	\bar{x}	173,7
	Rozptyl	S^2	21646
	Směrodatná odchylka	S	147,1
	Variační koeficient	v [%]	84,7

Křemík má ještě větší variační koeficient, než tomu bylo u uhlíku. V tomto případě je ve velikosti 84,7 %, což nám říká, že je soubor dat velmi nesourodý a poukazuje to na velkou variabilitu dat.

6.2.2 Region 290 nm

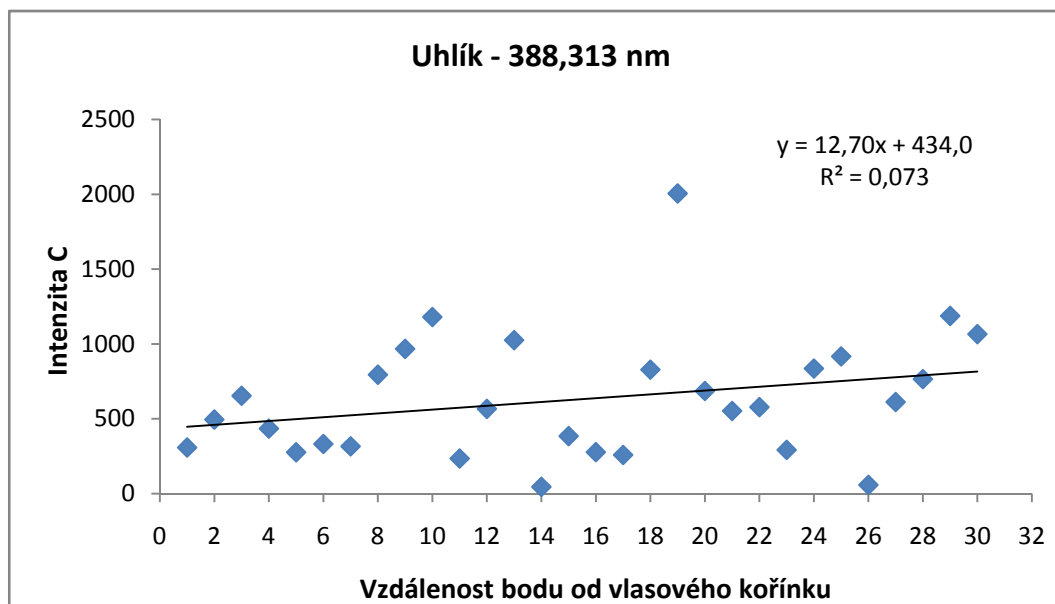
V tomto regionu bylo možné nalézt stopové prvky hořčík a mangan. Vzorek deseti mírně zakroucených vlasů byl po jejich délce od kořínku přeměřen třicetkrát, stejně jako u předchozího regionu. Mangan byl zjištěn v oblasti 279,513 nm, hořčík v oblasti 285,213. Výskyt těchto prvků však nebyl prokázán v každém měření. V osmi případech z třiceti, se nevyskytlo žádné spektrum prvku. Proto byl tento region určen pro další měření, jako nevhodný.

6.2.3 Region 380 nm

V regionu o vlnové délce 380 nm byl zjištěn výskyt stopových prvků vápník a uhlík. Uhlík se vyskytuje v oblasti 388,313 nm, vápník v oblasti 393,372 nm. Opět byl vzorek vlasů, připevněný na perlince, v tomto regionu třicetkrát přeměřen. Získané hodnoty z každého měření musí být odečteny od pozadí. Hodnoty jednotlivých spekter jsou zpracovány do tabulky a vloženy do přílohy 1.

Uhlík

Intenzita uhlíku po délce vlasu po odečtení pozadí je graficky znázorněna v grafu č. 4, kde je vidět kolísání a vzrůst jednotlivých spekter.



Graf 4: Intenzita uhlíku v regionu 380 nm – 1. způsob uchycení

Z grafu je patrné, že intenzita uhlíku se nepohybuje v příliš vysokých hodnotách a nemá značné výkyvy v měření. Jednotlivé hodnoty píků mají mírně vzrůstající trend. Nejmenší hodnota píku je 45, naopak největší hodnota 2006. V následující tabulce, jsou uvedeny statistické charakteristiky - průměr, rozptyl, směrodatná odchylka, variační koeficient.

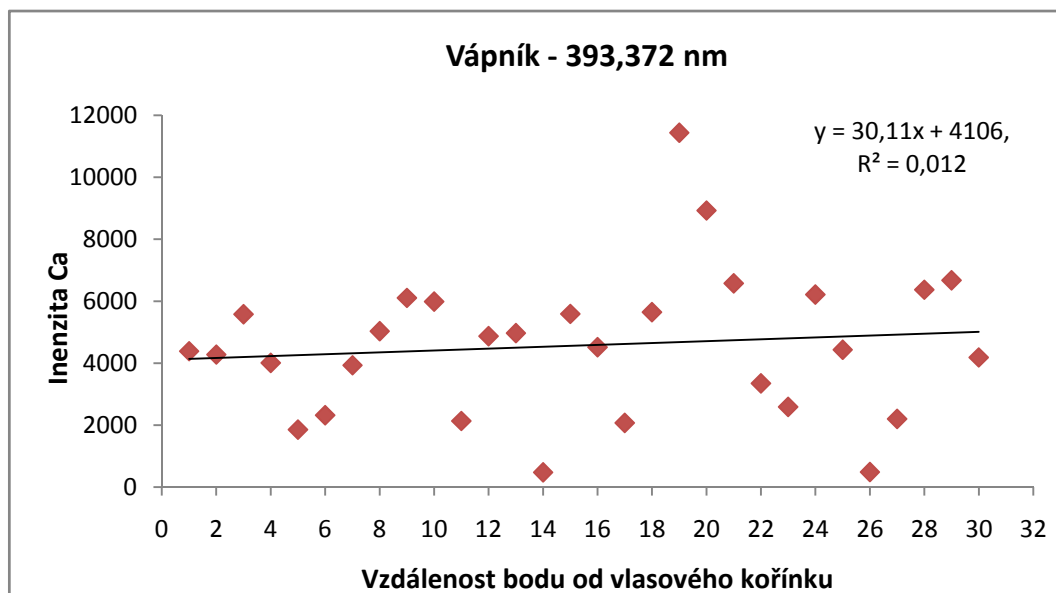
Tabulka 5: Statistické charakteristiky uhlíku - region 380 nm - 1. způsob uchycení

Prvek	Veličina	Značka	Vypočítané hodnoty
Uhlík	Průměr	\bar{x}	631,1
	Rozptyl	S^2	169981
	Směrodatná odchylka	S	412,3
	Variační koeficient	v [%]	65,3

Podobně jako u předchozího regionu, tak i v tomto případě je variační koeficient velmi vysoký. Svědčí to o velké variabilitě jednotlivých naměřených hodnot.

Vápník

Druhým prvkem, který se vyskytuje v tomto regionu, je vápník. Jeho intenzita po odečtení pozadí je uvedena v grafu č. 5.



Graf 5: Intenzita vápníku v regionu 380 nm – 1. způsob uchycení

V tomto grafu jsou patrné výrazné výkyvy v jednotlivých měřeních. Nejmenší naměřená hodnota je 472,5, nejvyšší hodnota, která je výrazně vyšší, je 11438. Vyskytuje se tu největší intenzita ze všech měření a prvků, může to být však důsledek, že mohlo dojít ke zkreslení výsledků, vlivem lepidla, které se mohlo dostat do vlasů, při přípravě vzorku. V následující tabulce, jsou uvedeny statistické charakteristiky - průměr, rozptyl, směrodatná odchylka, variační koeficient.

Tabulka 6: Statistické charakteristiky vápníku - region 380 nm - 1. způsob uchycení

Prvek	Veličina	Značka	Vypočítané hodnoty
Vápník	Průměr	\bar{x}	4573,2
	Rozptyl	S^2	5476916
	Směrodatná odchylka	S	2340,3
	Variační koeficient	v [%]	51,2

Variační koeficient, je tu však zatím nejmenší, pohybuje se na hranici přijatelnosti statistického souboru. Jeho hodnota je 51,2 %.

Tato metoda uchycení vlasů pomocí perlinky se zdála vhodná pro měření prvků ve vlasech, avšak problémem může být ovlivnění okolního prostředí. Jedná se zejména o lepidlo, které se používá pro upevnění vlasů. Nelze zabránit případnému, i když malému, posunu vlasů při upevňování. Tím se do vlasu může dostat nepatrné množství lepidla a může dojít ke zkreslení hodnot získaných z měření. Dalším problémem může být, že vlasy nebyly stejně rovnoměrně narovnané v každém okénku. Při zasychání lepidla, může dojít v některých místech k povolení vlasů. Ani v jednom případě, při výpočtu variačního koeficientu, jeho hodnota neklesla pod 50 %, což svědčí o velké variabilitě dat.

6.3 LIBS analýza vlasů dle druhého způsobu uchycení

Jako druhý způsob bylo zvoleno uchycení vzorků vlasů pomocí oboustranné lepicí pásky, které je blíže popsáno výše. Jelikož v předchozím měření nebyly regiony při vlnové délce 290 nm a 380 nm prokazatelně úspěšné, bylo rozhodnuto, že se další měření bude provádět pouze v regionu 260 nm, kde byly nejpříjemnější naměřené hodnoty.

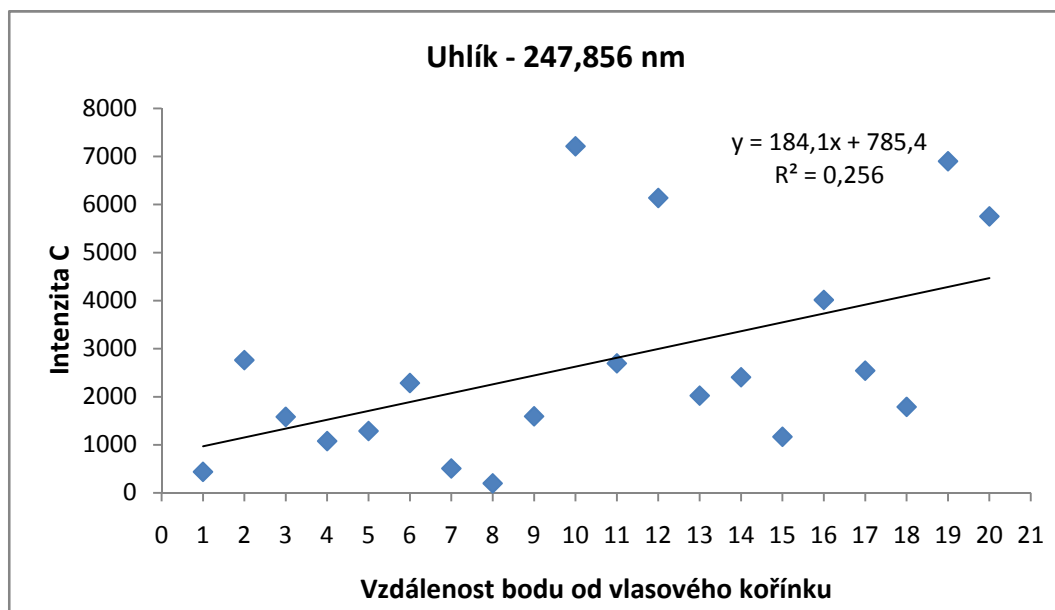
Pro další měření bylo rozhodnuto, že se dále budou používat dva různé druhy vlasů. První vlasy byly přírodní, nikdy nebarvené, druhé vlasy byly barvené. Každý vzorek vlasů byl přeměřen dvacetkrát. Uhlík je sledován v oblasti 246,856 nm a křemík v oblasti 251,611 nm.

6.3.1 Přírodní vlasy

V přírodních vlasech byly sledovány prvky uhlík a křemík, které jsou v regionu 260 nm a u každého měření byla sledována intenzita píků jednotlivých prvků. Od každé naměřené hodnoty bylo odečteno pozadí. V příloze 2 jsou uvedené zpracované hodnoty.

Uhlík

Intenzita uhlíku po odečtení pozadí je znázorněna v grafu č. 6. Oproti první metodě uchycení, bylo měření prováděno dvacetkrát.



Graf 6: Intenzita uhlíku v přírodních vlasech dle 2. způsobu uchycení

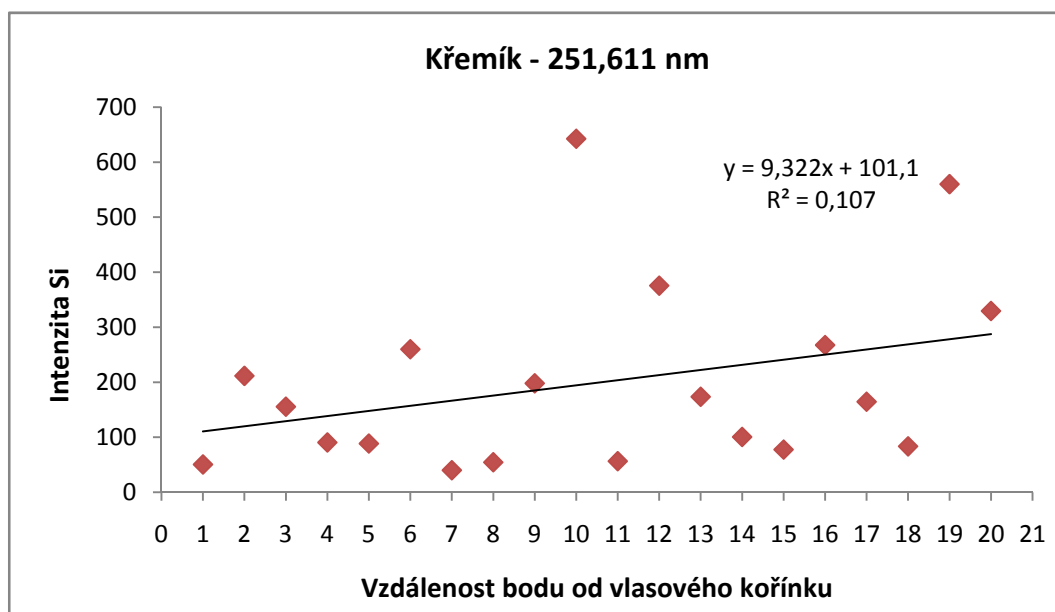
Z tohoto grafu lze vyčíst, že intenzita jednotlivých spekter má vzrůstající charakter od kořínku vlasu po jeho koneček. Hodnota jednotlivých píků je však ale stále hodně kolísavá, nejmenší hodnota píku je na úrovni 198,5, největší hodnota píku je na úrovni 7213. V tabulce 7, jsou uvedeny statistické charakteristiky - průměr, rozptyl, směrodatná odchylka, variační koeficient. Velké odchylky v grafu č. 6 jsou potvrzené vypočítaným variačním koeficientem, který je ve výši téměř 80 %. Je znát, že je velký rozptyl dat.

Tabulka 7: Statistické charakteristiky uhlíku - přírodní vlasy - 2. způsob uchycení

Prvek	Veličina	Značka	Vypočítané hodnoty
Uhlík	Průměr	\bar{x}	2719,3
	Rozptyl	S^2	4635593
	Směrodatná odchylka	S	2153
	Variační koeficient	v [%]	79,2

Křemík

Intenzita křemíku po odečtení pozadí je znázorněna v grafu č. 7.



Graf 7: Intenzita křemíku v přírodních vlasech dle 2. způsobu uchycení

Z tohoto grafu lze vyčíst vzrůstající trend jednotlivých měření, podobný jako u uhlíku, akorát v menších intenzitách. Nejmenší naměřená hodnota píku je 40 a největší 642,5, která se nachází uprostřed měřených hodnot. Hodnoty jednotlivých píků nejsou konstantní, jsou velmi neuspořádané. V následující tabulce, jsou uvedeny vybrané statistické charakteristiky. Variační koeficient opět výrazně převyšuje hodnotu padesáti procent, která udává nesourodost naměřených hodnot.

Tabulka 8: Statistické charakteristiky křemíku - přírodní vlasy - 2. způsob uchycení

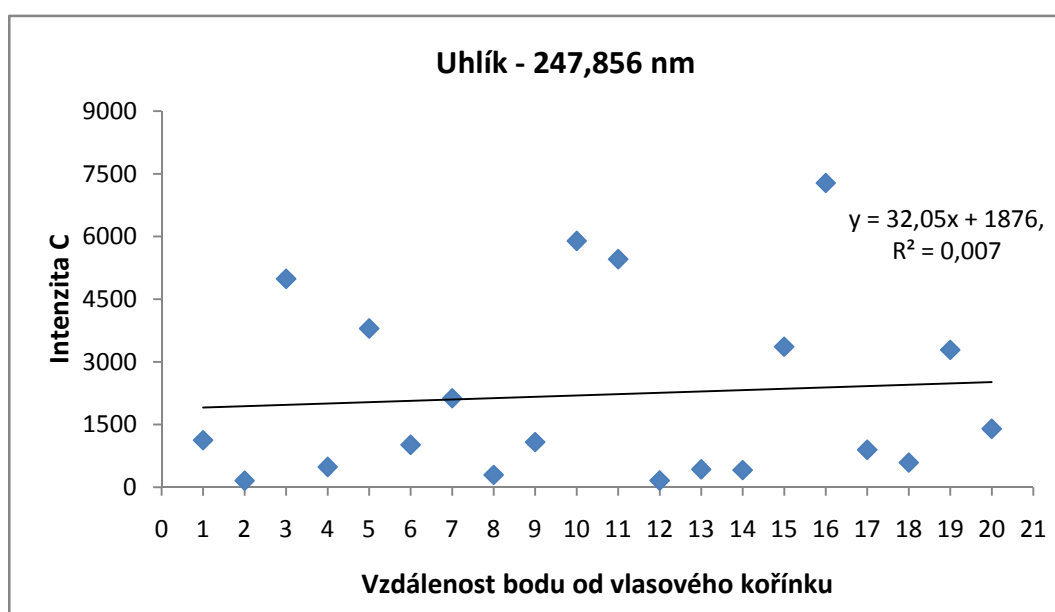
Prvek	Veličina	Značka	Vypočítané hodnoty
Křemík	Průměr	\bar{x}	199
	Rozptyl	S^2	28306
	Směrodatná odchylka	S	168,2
	Variační koeficient	v [%]	84,5

6.3.2 Barvené vlasy

Pro srovnání, jestli může barvivo ve vlasech ovlivňovat intenzitu jednotlivých prvků, bylo provedeno měření stejným způsobem u barvených vlasů, jako tomu bylo provedeno u vlasů přírodních. Byly zde sledovány prvky uhlík a křemík. Uhlík v úrovni vlnové délky 247,856 nm, křemík v úrovni 251,611 nm. Zpracované hodnoty z měření jsou uvedené v příloze 2.

Uhlík

Intenzita uhlíku po odečtení pozadí je znázorněna v grafu č. 8. Už na první pohled je z grafu patrná velká variabilita dat.



Graf 8: Intenzita uhlíku v barvených vlasech dle 2. způsobu uchycení

Za možnou příčinu velkých rozdílů píků může být špatně zvolená metoda uchycení, kdy může velké hodnoty píků ovlivňovat lepicí páska, na které jsou vlasy upevněny. Nejnižší hodnota píku je 157,5, naopak nejvyšší hodnota píku je 7283. Pokud by se měly srovnat hodnoty u přírodních a barvených vlasů, jejich výsledky jsou téměř totožné, což by mohlo znamenat, že barvivo ve vlasech nijak výrazně neovlivňuje měření. V následující tabulce, jsou uvedeny statistické charakteristiky - průměr, rozptyl, směrodatná odchylka, variační koeficient.

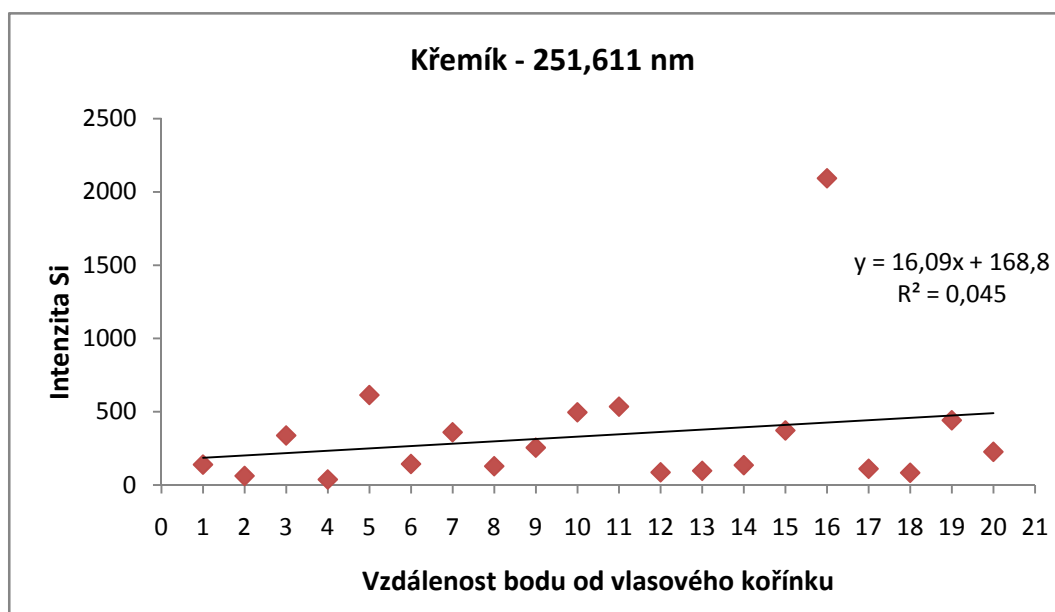
Tabulka 9: Statistické charakteristiky uhlíku - barvené vlasy - 2. způsob uchycení

Prvek	Veličina	Značka	Vypočítané hodnoty
Uhlík	Průměr	\bar{x}	2213
	Rozptyl	S^2	4891446
	Směrodatná odchylka	S	2211,7
	Variační koeficient	v [%]	99,9

Jak je vidět v tabulce, hodnoty získané měřením mají velmi vysoký rozptyl, a variační koeficient, který je hodně vysoký, téměř na hodnotě 100 %.

Křemík

Intenzita křemíku po délce vlasu, po odečtení pozadí je znázorněna v grafu č. 9.



Graf 9: Intenzita křemíku v barvených vlasech dle 2. způsobu uchycení

Výšky jednotlivých píků jsou u křemíku téměř konstantní kromě 16. měření, jehož hodnota výrazně vybočuje ze souboru dat. Nejnižší pík je 37,5 a nejvyšší 2093,5. V následující tabulce č. 10, jsou uvedeny statistické charakteristiky - průměr, rozptyl, směrodatná odchylka, variační koeficient.

Tabulka 10: Statistické charakteristiky křemíku - barvené vlasy - 2. způsob uchycení

Prvek	Veličina	Značka	Vypočítané hodnoty
Křemík	Průměr	\bar{x}	337,8
	Rozptyl	S^2	201051
	Směrodatná odchylka	S	448,4
	Variační koeficient	v [%]	132,7

Variační koeficient u křemíku ve velikosti 132,7 % je nevyhovující. Přispívá k tomu v největší míře 16. měření, které se výrazně odchyluje od ostatních naměřených hodnot. Pokud by se toto měření vyřadilo, variační koeficient by se výrazně snížil na hodnotu 72,8 %, stejně je však tato hodnota vysoká, což odpovídá velké variabilitě naměřených dat.

Z grafů, které jsou znázorněny výše, lze vidět, že u obou prvků, uhlíku a křemíku, ale také u obou druhů vlasů, dochází k výrazným výkyvům v jednotlivých měřeních. Nelze určit v jakém bodě vlasu se výška vlnové délky ustáluje, protože je v každém bodě výrazně odlišná. Největší vliv na těchto výkyvech může mít samotná páska, na které jsou vlasy připevněny. Pokud při působení laseru na vlas dojde i jen nepatrně do kontaktu s páskou, může se výrazně zvýšit koncentrace prvků. Tato hypotéza se také potvrdila jako pravdivá. Po zkušebním odpalu do samotné pásky se objevily stejné prvky jako u vlasů, akorát o mnoho větší. Výška píků byla kolem třiceti tisíc. Variační koeficienty jsou u druhého způsobu uchycení velmi vysoké, přibližují se hodnotě 100 %, což svědčí o velké variabilitě dat.

6.4 LIBS analýza vlasů dle třetího způsobu uchycení

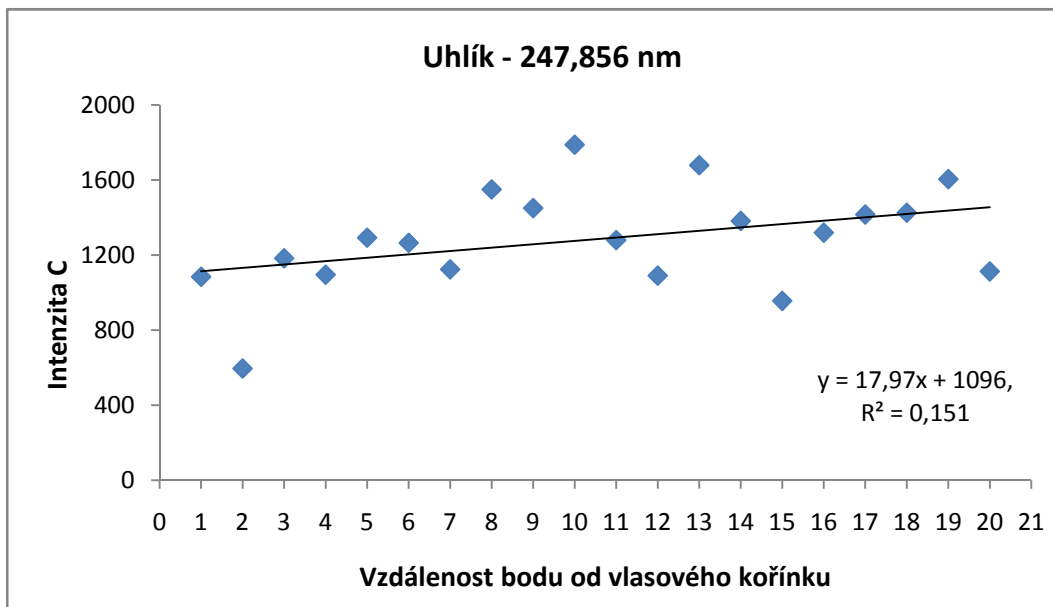
Třetí a poslední způsob uchycení, které bylo testováno, bylo zvoleno uchycení vzorků vlasů pomocí oboustranné lepicí pásky, ve které byly vyraženy dírky pomocí kancelářské děrovačky. Měření pomocí tohoto způsobu bylo prováděno opět v regionu 260 nm a bylo použito, stejně jako u předchozí metody, vlasů přírodních a barvených. Uhlík byl sledován v oblasti 246,856 nm a křemík v oblasti 251,611 nm. Vzorky vlasů byly měřeny dvacetkrát.

6.4.1 Přírodní vlasy

V přírodních vlasech byly sledovány změny intenzity prvků uhlík a křemík, které jsou v regionu 260 nm. Od každé naměřené hodnoty se odečetlo pozadí a zpracované výsledky jsou přiložené v tabulce v příloze 3.

Uhlík

Intenzita uhlíku po odečtení pozadí je vidět v grafu č. 10.



Graf 10: Intenzita uhlíku v přírodních vlasech dle 3. způsobu uchycení

Jak lze vyčíst z grafu č. 10, intenzita jednotlivých píků má mírný vzrůstající trend. Nejsou patrné žádné výrazné vybočující hodnoty píků. Nejnižší hodnoty píků jsou u kořínku vlasu, uprostřed měření je jejich intenzita nejvyšší a ke konci vlasu se mírně sníží. Takové to rozložení by odpovídalo půměrům vlasu, které jsou v práci znázorněny v grafu číslo 1. V následující tabulce, jsou uvedeny statistické charakteristiky - průměr, rozptyl, směrodatná odchylka, variační koeficient.

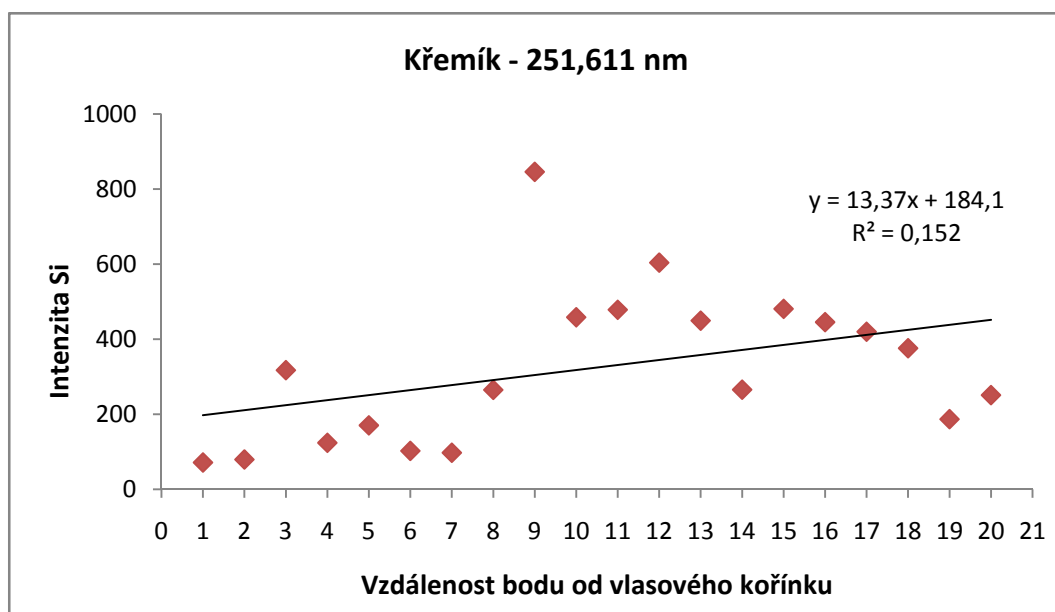
Tabulka 11: Statistické charakteristiky uhlíku - přírodní vlasy - 3. způsob uchycení

Prvek	Veličina	Značka	Vypočítané hodnoty
Uhlík	Průměr	\bar{x}	1284,8
	Rozptyl	S^2	74764
	Směrodatná odchylka	S	273,4
	Variační koeficient	v [%]	21,3

Ze všech tří metod, poprvé nepřekročil variační koeficient hodnotu padesáti procent. Hodnota je dokonce o hodně nižší a to na úrovni 21,3 %.

Křemík

Intenzita křemíku po odečtení pozadí je znázorněna v grafu č. 11.



Graf 11: Intenzita křemíku v přírodních vlasech dle 3. způsobu uchycení

Stejně jako u uhlíku, tak i u křemíku můžeme sledovat, jak se mění jeho intenzita po délce vlasu. U kořínku je intenzita křemíku nejnižší, uprostřed délky má nejvyšší hodnoty. U konce vlasu se hodnota mírně sníží. Jediná odchylka v hodnotě píku je vidět v 9. měření. V následující tabulce, jsou uvedeny statistické charakteristiky - průměr, rozptyl, směrodatná odchylka, variační koeficient.

Tabulka 12: Statistické charakteristiky křemíku - přírodní vlasy - 3. způsob uchycení

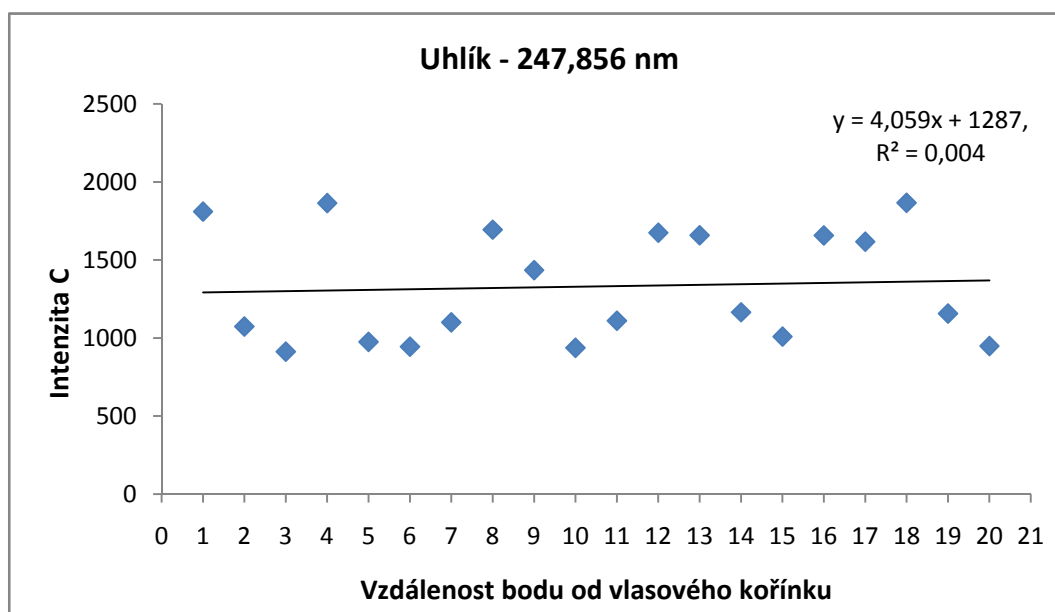
Prvek	Veličina	Značka	Vypočítané hodnoty
Křemík	Průměr	\bar{x}	324,5
	Rozptyl	S^2	40970
	Směrodatná odchylka	S	202,4
	Variační koeficient	v [%]	62,4

6.4.2 Barvené vlasy

Třetí způsob uchycení vlasů byl testován také na barvených vlasech. Opět proběhlo dvacet měření a mapovali se prvky uhlík a křemík. Uhlík se nachází v úrovni vlnové délky 247,856 nm, křemík v úrovni vlnové délky 251,611 nm. Jednotlivé změřené hodnoty zpracované do tabulky jsou uvedeny v příloze 3.

Uhlík

V grafu č. 12 je sledována změna intenzity po délce vlasu po odečtení pozadí.



Graf 12: Intenzita uhlíku v barvených vlasech dle 3. způsobu uchycení

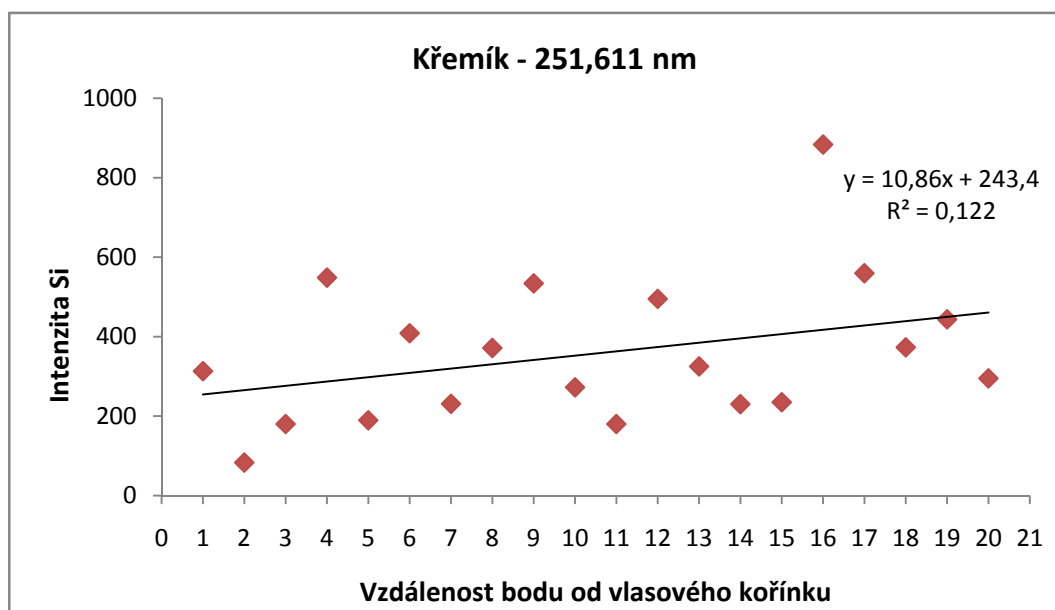
Graf číslo 12 znázorňuje změnu intenzity po celé délce vlasu. Graf nemá příliš vzrůstající trend a hodnoty jsou zde poměrně konstantní. Ani zde nejsou patrné výrazné vybočující hodnoty. Hodnoty píků se pohybují od 912,5 do 1866. V následující tabulce, jsou uvedeny statistické charakteristiky - průměr, rozptyl, směrodatná odchylka, variační koeficient. Hodnota variačního koeficientu je na podobné úrovni jako u vlasů přírodních, a to 26,9 %.

Tabulka 13: Statistické charakteristiky uhlíku - barvené vlasy - 3. způsob uchycení

Prvek	Veličina	Značka	Vypočítané hodnoty
Uhlík	Průměr	\bar{x}	1330,6
	Rozptyl	S^2	128217
	Směrodatná odchylka	S	358,1
	Variační koeficient	v [%]	26,9

Křemík

Změna intenzity křemíku po odečtení pozadí je znázorněna v grafu č. 13.



Graf 13: Intenzita křemíku v barvených vlasech dle 3. způsobu uchycení

Stejně jako u uhlíku, se u křemíku sleduje, jak se mění jeho intenzita po délce vlasu. Je vidět, že u kořínku vlasu je intenzita nižší a poté se mírně zvyšuje. Tento mírně vzrůstající trend odpovídá tloušťce vlasu, která je uvedena v grafu 1. Za vybočující hodnotu by se dalo vzít 16. měření. Hodnoty píků se zde pohybují od nejnižší hodnoty 83, po nejvyšší 883,5.

Tabulka 14: Statistické charakteristiky křemíku - barvené vlasy - 3. způsob uchycení

Prvek	Veličina	Značka	Vypočítané hodnoty
Křemík	Průměr	\bar{x}	357,6
	Rozptyl	S^2	33814
	Směrodatná odchylka	S	183,9
	Variační koeficient	v [%]	51,4

V tabulce č. 14, jsou uvedeny statistické charakteristiky - průměr, rozptyl, směrodatná odchylka, variační koeficient. Variační koeficient se pohybuje na hranici přijatelnosti statistického souboru. Jeho hodnota je 51,4 %.

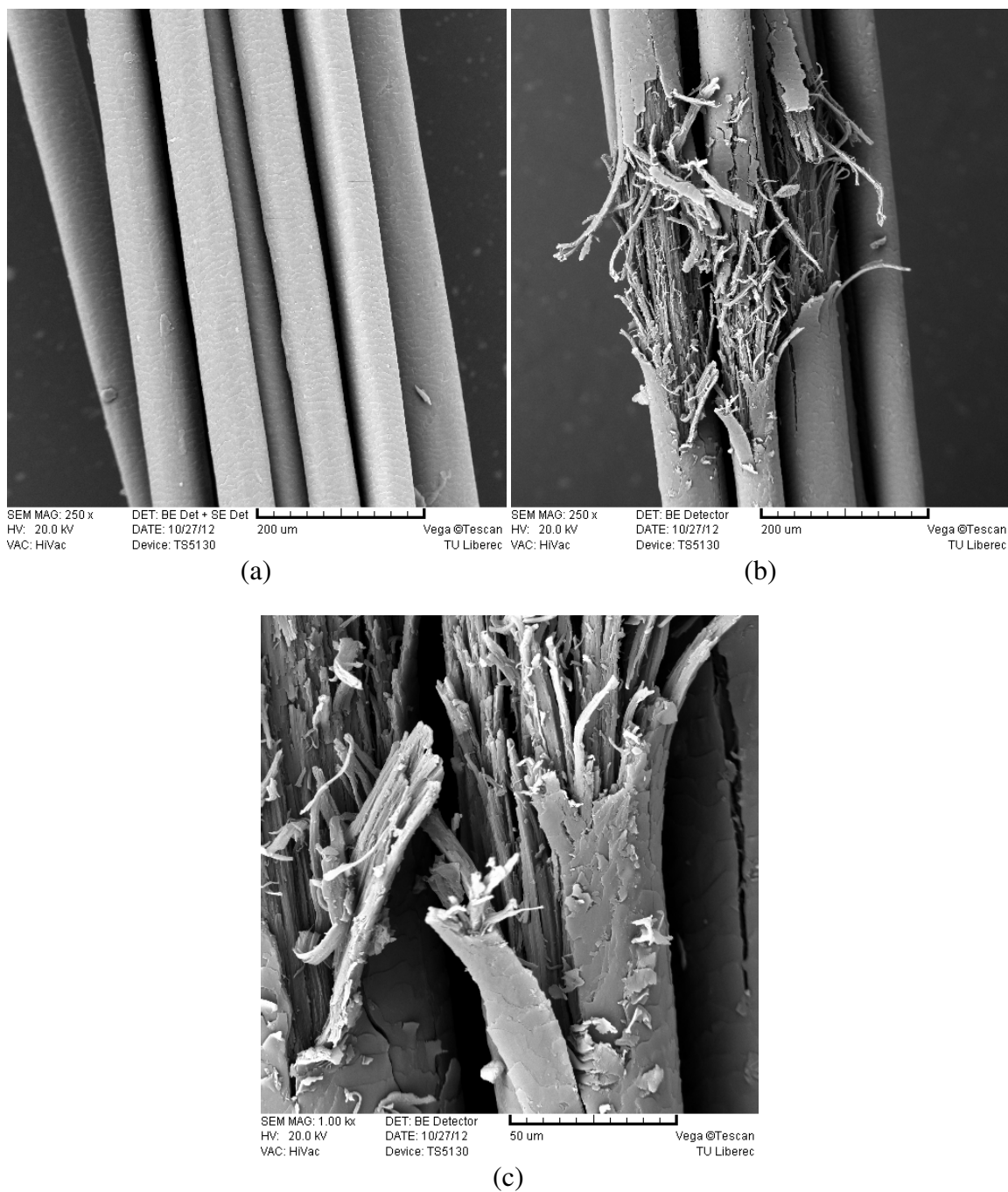
Tato poslední metoda se prokázala jako nejvhodnější pro uchycení vlasů. Vlas zde není v žádném případě ovlivňován lepidlem, jak tomu bylo u perlinky a oboustranně lepicí pásky. Pomocí této metody, oboustranné lepicí pásky s dírkami, také dojde nejlépe k uchycení vlasů ve srovnání s ostatními metodami. Nedochozí zde k povolení vláken ani k odlepení, vlasy jsou po celé délce rovnoměrně natažené. Potvrzují to i statistické hodnoty. Variační koeficienty jsou výrazně nižší než u předešlých dvou metod. Zejména je to patrné u uhlíku, kde hodnota variačního koeficientu, nepřevyšuje hodnotu třiceti procent.

6.5 Změna struktury vlasu po analýze LIBS

6.5.1 Přírodní vlasy

Obrázek 17(a) znázorňuje vzorek deseti přírodních vlasů, které byly upevněny v pásce s dírkami a mírně zakrouceny. Snímek vlasů je přiblížen 250krát a měřítko odpovídá délce 200 μm . Na obrázku 17(b) je vidět opět vzorek deseti vlasů, ale už po zásahu laserovým paprskem. Je patrné, že nedošlo přímo k protržení vlasů, ale že došlo k rozštěpení více vlasů najednou. Tento snímek je také přiblížen 250krát a měřítko odpovídá hodnotě 200 μm . Obrázek 17(c) uvádí detailnější pohled na strukturu vlasu poté, co došlo k zásahu laserovým paprskem. Snímek je zvětšený 1000krát a měřítko odpovídá délce 50 μm .

Při pohledu na detailní snímek vlasů je dobře vidět, co se s vlasem stane, pokud přijde do kontaktu s laserem. Jeho stavba je zničena, vlas je roztříštěn a jsou vidět jednotlivé fibrily. U vlasu, do kterého přímo nepálil laserový paprsek, je vidět, že praskla jeho vnější vrstva, kutikula. Z obrázku je navíc patrné, že nedochází k tavení vláken ale, že jsou vlákna roztrhána. Hypotézou tedy může být, že nedochází k termickému efektu, ale dochází k efektu parní exploze. Snímek nám také umožní, nahlédnout do samotného vlasu, do jeho struktury, což u příčného řezu není možné.

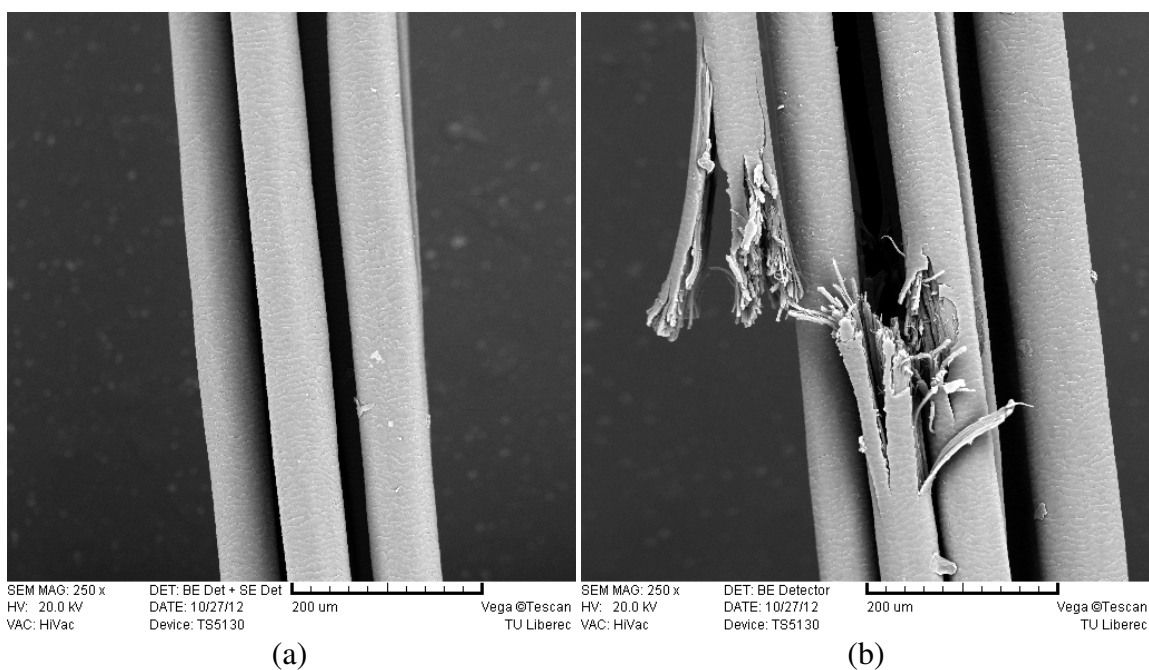


Obr. 17: Podélný pohled vzorku přírodních vlasů pořízených pomocí REM - (a) před odpalem laserového paprsku, (b) po odpalu laserového paprsku, (c) detailní pohled na strukturu vlasu po odpalu laserového paprsku

6.5.2 Barvené vlasy

Na obrázku 18(a) je vidět vzorek deseti barvených vlasů, které byly upevněny v pásce a mírně zakrouceny. Snímek vlasů je přiblížen 250krát a měřítko odpovídá 200 μm . Na obrázku 18(b) je vidět vzorek vlasů po odpalu laserového paprsku. V tomto případě došlo k protržení vlasu. Snímek je přiblížen 250krát a měřítko odpovídá 200 μm . Obrázek 18(c) zobrazuje detailnější pohled na strukturu vlasu poté, co došlo k odpalu laserového paprsku. Tento snímek je zvětšený 1000krát a měřítko odpovídá délce 50 μm .

V detailním pohledu je navíc přesně vidět roztrhaná vnitřní struktura vlasu a umožní nám to nahlédnutí do samotného vlasu, kde jsou vidět jednotlivé fibrily. Z obrázku je navíc patrné, že nedochází k tavení vláken, ale že jsou vlákna roztrhána. Opět je zde možná hypotéza, že došlo k efektu parní exploze. Všechny snímky byly pořízeny na rastrovacím elektronovém mikroskopu.





(c)

Obr. 18: Podélný pohled vzorku barvených vlasů pořízených pomocí REM - (a) před odpalem laserového paprsku, (b) po odpalu laserového paprsku, (c) detailní pohled na strukturu vlasu po odpalu laserového paprsku

6.6 XRF analýza

Jak již bylo uvedeno v teoretické části, problémem vlasů může být jeho vnější kontaminace, která může zkreslovat hladinu nalezených stopových prvků. Prokázaným zdrojem vnější kontaminace mohou být šampony, vlasové kúry, barviva ve vlasech a jiné přípravky pro úpravu vlasů. Z toho důvodu byly vlasové přípravky, běžně používané při mytí a úpravě vlasů, podrobeny rentgenové fluorescenci. Jednalo se o následující vzorky:

- barvivo do vlasů, které se používá pro barvení vlasů použitých při experimentech,
- šampon,
- kondicionér,
- speciální šampon proti lupům,
- vlasový gel pro úpravu vlasů,
- vlasový vosk pro úpravu vlasů,
- vlasový vosk pro úpravu vlasů silně tužící,
- pěnové tužidlo.

Měření probíhalo na rentgenovém fluorescenčním spektrometru ElvaX II při následujících podmínkách.

- Napětí: 45,0 kV
- Doba buzení: 180 s
- Použité filtry: filtr Al 800 μm (použitý pro barvivo, šampon, šampon proti lupům, pěnové tužidlo, vlasový vosk, vlasový vosk silně tužící)
filtr Ni 100 μm , Al 300 μm (použitý pro kondicionér, vlasový gel)
- Budící proudy: 4,9 μA (pro barvivo)
18,7 μA (pro kondicionér)
3,3 μA (pro speciální šampon proti lupům)
4,0 μA (pro pěnové tužidlo)
5,4 μA (pro šampon)
19,2 μA (pro vlasový gel)
5,0 μA (pro vlasový vosk)
3,2 μA (pro vlasový vosk silně tužící).

Jednotlivá spektra ze vzorků jsou přiložená v příloze. Na každém spektru jsou vyznačeny nalezené prvky. Pouze u barviva, je prokazatelný výskyt prvku draslík (K) a síra (S). U ostatních spekter je velmi nízká koncentrace prvků, která ovšem může pocházet z konstrukce spektrometru, jedná se především o prvky železo (Fe), chrom (Cr) a nikl (Ni). Tyto prvky jsou vidět v každém spektru. Ani jeden prvek, který se objevil v přípravcích na vlasy, se v testovaných vlasech nenašel. Vlasy tak nebyly těmito přípravky nijak kontaminovány. Potvrzuje se tedy i měření přírodních a barvených vlasů, u kterých nebyly téměř žádné rozdíly.

ZÁVĚR

Cílem diplomové práce byl vývoj metodiky měření prvkového složení lidských vlasů pomocí metody LIBS. Teoretická část obsahuje poznatky o prvkové analýze vlasů a o vlasech všeobecně. Prvková analýza je v dnešní době často využívanou metodou pro zhodnocení zdravotního stavu člověka. Vlas dokáže odrážet stav organismu nejen v aktuálním čase, ale po celou dobu růstu vlasu. Proto je také upřednostňován před jinými klinickými vzorky. Další část je zaměřena na metodu LIBS, která je hojně využívána pro analýzy prvků, avšak co se vlasů týká, ještě není tolik rozšířená. Metoda LIBS je založena na laserové ablacii, při níž se vytvoří plazmové záření poskytující údaje o prvkovém složení materiálu.

Experimentální část je nejprve zaměřena na popis použitých vlasů. V přípravné fázi, při zkoušení vhodných způsobů uchycení, bylo použito více druhů vlasů od různých dárců. Poté už bylo měření zaměřeno pouze na dva druhy vlasů, vlasy přírodní a barvené od dvou dárců. Oba druhy vlasů byly krátce popsány z hlediska jejich péče, která je jim věnována. Dále byly provedeny snímky příčného řezu a podélného pohledu na rastrovacím elektronovém mikroskopu. Následně došlo k obrazové analýze přírodního a barveného vlasu v osmi bodech délky a změření průměrů v jednotlivých bodech. To nám ukazuje, že u kořínku je vlas nejtenčí, poté se jeho objem zvětší a nepatrně se zmenší u konečku vlasu. Stejně je to pro oba druhy vlasů, jen vlas přírodní má větší průměr. Toto tvrzení však platí pouze pro konkrétní případ testovaných vlasů.

Dalším úkolem bylo nalézt vhodný způsob pro uchycení vzorků vlasů, aby mohla být provedena analýza prvků pomocí LIBS. Vytvořeny byly tři způsoby. Prvním způsobem bylo uchycení vlasů pomocí perlinky, na kterou bylo nanášeno lepidlo. Svazek deseti mírně zakroucených vlasů, srovnaných od kořínku po koneček, byl zafixován k lepidlu. Druhý způsob byl vytvořen za použití oboustranné lepicí pásky, na kterou byl svazek vlasů položen. Třetí způsob spočíval v uchycení vlasů také pomocí oboustranné lepicí pásky, na kterou však byly vyraženy dírky kancelářskou děrovačkou.

S použitím prvního způsobu uchycení vlasů na perlince, byl sledován výskyt prvků ve třech spektrálních oblastech vlnové délky. Jednalo se o oblast 245 – 275 nm, s výskytem prvků uhlík a křemík, oblast 275 – 305 nm, s výskytem prvků hořčík

a mangan a oblast 365 – 395 nm s prvky uhlík, vápník. Aby se dalo prokázat zjištění prvků, byla každá oblast přeměřena třicetkrát. Nejlepší z měřených oblastí byl region o vlnové délce 245 – 275 nm, kde byly prokazatelně nejlepší výsledky z jednotlivých měření. Oblast o vlnové délce 275 – 305 nm byla vyřazena, protože se v osmi případech neprokázal výskyt prvků. Oblast 365 – 395 nm měla nejvýraznější výkyvy a intenzity, proto také nebyla vhodná pro další měření. Zároveň se ukázalo, že zjišťování prvků pomocí perlinky není nejvhodnější způsob navržené metody pro uchycení vlasů. Byly patrné vysoké výkyvy v intenzitách jednotlivých naměřených hodnot. Problém nestálostí měření byl připisován lepidlu, které se mohlo, i v nepatrném množství, dostat při přípravě vzorku do vlasů a tím byly ovlivněny jednotlivé výsledky. Docházelo také k občasnému posunutí vlasů, během zasychání lepidla, takže nebyl svazek vlasů rovnoměrně natažen v každém okénku, což mohlo opět ovlivnit jednotlivá měření.

Z tohoto důvodu byla vytvořena metoda druhá, uchycení vlasů pomocí oboustranné lepicí pásky. Tím, že byly vlasy připevněny na pásku a vlasy se zafixovaly, nedocházelo k jejich posunu, jako tomu bylo u perlinky. Aby se ověřila vhodnost druhé metody uchycení vlasů, byl vzorek vlasů přeměřen dvacetkrát. Pro porovnání bylo při experimentu použito dvou druhů vlasů. Nebyly však patrné výrazně rozdílné intenzity v jednotlivých naměřených hodnotách mezi přírodními a barvenými vlasy. Hodnoty však byly samy o sobě ještě více nestálé než u první metody. Důvodem této nestálosti byla samotná páska, která obsahovala stejné prvky. Pokud došlo při působení laserového paprsku na vzorek k nepatrnému kontaktu s páskou, ovlivní to jednotlivé intenzity prvků, které byly výrazně vysoké.

Jako nejvhodnější způsob uchycení vlasů, pro mapování prvků ve vlasech, byl zvolen třetí způsob uchycení pomocí oboustranné lepicí pásky s vyraženými dírkami. Opět byly pro porovnání použity vlasy barvené a přírodní. Intenzity jednotlivých prvků byly na stejné úrovni. U této metody, jako jediné nepřijde vlas do kontaktu s lepidlem. Svazek deseti vlasů je zde nejlépe rovnoměrně uchycen a nedochází k žádnému posunu. U každého měření byl porovnáván variační koeficient. Ten dokazuje tvrzení, že nejlepší měření bylo s použitím třetího způsobu. Důvodem nestálostí jednotlivých měření mohly být vlasové přípravky. Proto byly používané přípravky podrobeny rentgenové fluorescenční spektroskopii. Ta však prokázala, že v žádném přípravku se neobjevil prvek, který byl stanoven ve vlasech.

Pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu byly vytvořeny snímky svazku vlasů před měřením a po měření, kdy na vlas působil laserový paprsek. Snímky umožňují nahlédnout do vnitřní struktury vlasu, kde jsou vidět jednotlivé fibrily.

Metoda třetí se nejvíce osvědčila a doporučila bych jí k dalšímu zkoušení a testování.

SEZNAM LITERATURY

- [1] GUIDOTTI, T. L., MCNAMARA, J. and MOSES, M. S. The interpretation of trace element analysis in body fluids. *Indian J Med Res* 128. pp. 524-532. 2008.
- [2] CORSI, M., CRISTOFORETTI, G., HIDALGO, M., et al. Application of laser-induced breakdown spectroscopy technique to hair tissue mineral analysis. *Optical Society of America*, 2003. Vol. 42, No. 30, pp. 6133-6137.
- [3] BASS, D. A., HICKOK, D., QUIG, D. and UREK, K. Trace Element Analysis in Hair: Factors Determining Accuracy, Precision, and Reliability. *Alternative Medicine Review*, 2001. Vol. 6, No. 5, pp. 472-481.
- [4] Biomolmed laboratorium [online]. [cit. 2012-10-07]. Dostupné na internetu: http://www.biomol.pl/cze/o_analizie_pierwiastkowej/analiza_makro_i_mikro_elementow_we_wlosach
- [5] SINGH, V. K. and RAI, A. K. Prospects for laser-induced breakdown spectroscopy for biomedical applications: a review. Springer-Verlag London Ltd., 2011. *Lasers Med Sci* 26: 673-687.
- [6] RAO, A. N. Trace Element Estimation – Methods & Clinical Context. *Online J Health Allied Scs*, Vol. 4., No. 1. 2005. ISSN 0972-5997.
- [7] Doctor's Data Inc. [online]. [cit. 2012-11-19]. Dostupné na internetu: http://www.doctorsdata.com/test_info.asp?id=142
- [8] Biomolmed laboratorium [online]. [cit. 2012-10-08]. Dostupné na internetu: http://www.biomol.pl/index.php/cze/o_analizie_pierwiastkowej/przemiana_mineralna
- [9] Biomolmed laboratorium [online]. [cit. 2012-10-08]. Dostupné na internetu: <http://www.biomol.pl/index.php/cze/laboratorium>
- [10] HOCH, D. a SCHMOCK, M. *Všechno o vlasech*. 1. české vyd. Praha: Synesthesie s.r.o., 1994.

- [11] Vše o vlasech a jejich problémech [online]. [cit. 2012-04-05].
Dostupné na internetu: <http://www.vlasy.cz/clanky/kategorie/co-je-vlas-typy-vlasu/>
- [12] STUDIO AMADEUS. Hair & Solar. [online]. [cit. 2012-05-18].
Dostupné na internetu: <http://www.studioamadeus.cz/o-vlasech.html>
- [13] KOBREN, Spencer David. *Holá pravda: Jak zabránit vypadávání vlasů – prevence a léčba*. Praha: Pragma, 1999. ISBN 80-7205-652-2.
- [14] ITIN, P. H. and FISTAROL, S. K. Hair Shaft Abnormalities – Clues to Diagnosis and Treatment. *Dermatology*, 2005, 211: 63-71.
- [15] STANĚK, J. *Textilní zbožíznalství. Vlákenné suroviny, příze, nitě*. 2. vyd. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2006. ISBN 80-7372-147-3.
- [16] ESSINGTON, M. E., MELNICHENKO, G. V., STEWART, M. A. and HULL, R. A. Soil Metals Analysis Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). *Soil Science Society of America Journal*. 73 (5): 1469-1478 (2009). ISSN 03615995.
- [17] SAMEK, O., KRZYŽÁNEK, V., BEDDOWS, D. C. S., et al. *Material Identification Using Laser Spectroscopy and Pattern Recognition Algorithms*. Institute of Physical Engineering, University of Technology, Brno, Czech Republic. pp. 443-450, 2001.
- [18] CREMERS, D. A. and RADZIEMSKI, L. J. Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *John Wiley & Sons Ltd.*, pp. 12-15, 2006. ISBN 0-470-09299-8.
- [19] Andor Technology [online]. [cit. 2012-11-16]. Dostupné na internetu: <http://www.andor.com/learning-academy/libs-an-overview-of-andor%27s-solutions-for-libs>
- [20] LEA-S500. User's manual: part1. Solar TII Ltd., Minsk, Belarus, 2006.
- [21] SOLAR TII [online]. [cit. 2012-11-13]. Dostupné na internetu: http://solartii.com/analytical_instruments/laser_analyzer/article_lea-s500.pdf
- [22] ŠULC, J. *Lasery a jejich aplikace*. 8. října 2012

- [23] VRBOVÁ, M., JELÍNKOVÁ, H. a GAVRILOV, P. *Úvod do laserové techniky*. Praha: vydavatelství ČVUT, 1998. ISBN 80-01-01108-9.
- [24] PASQUINI, C., CORTEZ, J., SILVA, L. M C. and GONZAGA, F. B. Laser Induced Breakdown Spectroscopy. *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 18, No. 3, pp. 463-512. Sao Paulo, 2007. ISSN 0103-5053.
- [25] LEA-S500. User's manual: part 2. Solar TII Ltd., Minsk, Belarus, 2006.
- [26] KOVAČIČ, V., MILITKÝ, J. a RUBNEROVÁ, J. Rastrovací elektronový mikroskop jako prostředek moderní výuky v oboru textilním. Mezinárodní vědecko-odborná konference. [online]. [cit. 2012-12-21]. Dostupné na internetu: <http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/?q=cs/rem>
- [27] Ústav přístrojové techniky akademie věd ČR. Laboratoře elektronové mikroskopie. [online]. [cit. 2012-12-21]. Dostupné na internetu: <http://www.isibrno.cz/lem/tescan.html>
- [28] Katedra chemie FP TUL. RTG fluorescenční spektrometr ElvaX II [online]. [cit. 2013-01-04]. Dostupné na internetu: <http://www.kch.tul.cz/instrument/rtg-fluorescencni-spektrometr-elvax-ii>

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: Struktura vlasu [10]	20
Obr. 2: Průřez vlasem [11].....	23
Obr. 3: Ukázky vnitřních poruch vlasů [9], [13]	25
Obr. 4: Schéma jednoduchého LIBS systému [4].....	29
Obr. 5: Analyzátor LEA S500 [20].....	31
Obr. 6: Blokové schéma analyzátoru LEA S500 [19]	31
Obr. 7: Snímky přírodních vlasů pořízené pomocí REM - (a) podélný pohled, (b) příčný řez.....	38
Obr. 8: Snímky barvených vlasů pořízené pomocí REM - (a) podélný pohled, (b) příčný řez.....	39
Obr. 9: Uchycení vlasů na perlince - (a) celá délka vlasu, (b) detailní záběr vzorku	40
Obr. 10: Uchycení vlasů na oboustranné lepicí pásce - (a) celá délka vlasu, (b) detailní záběr vzorku.....	41
Obr. 11: Uchycení vlasů na oboustranné lepicí pásce s dírkami - (a) celá délka vlasu, (b) detailní záběr vzorku	41
Obr. 12: Nastavení hardwarových podmínek	42
Obr. 13: Rastrovací elektronový mikroskop Vega TS 5130 [26].....	43
Obr. 14 - Rentgenový fluorescenční spektrometr ElvaX II [27]	44
Obr. 15: Snímky přírodního vlasu od kořínku po jeho délce snímané pomocí REM - (a) kořínek vlasu, (b) přechod mezi kořínkem a vlasem, (c)-(h) různé délky vlasu, (i) koneček vlasu	46
Obr. 16: Snímky barveného vlasu od kořínku po jeho délce snímané pomocí REM - (a) kořínek vlasu, (b) přechod mezi kořínkem a vlasem, (c)-(h) různé délky vlasu, (i) koneček vlasu	48
Obr. 17: Podélný pohled vzorku přírodních vlasů pořízených pomocí REM - (a) před odpalem laserového paprsku, (b) po odpalu laserového paprsku, (c) detailní pohled na strukturu vlasu po odpalu laserového paprsku.....	66
Obr. 18: Podélný pohled vzorku barvených vlasů pořízených pomocí REM - (a) před odpalem laserového paprsku, (b) po odpalu laserového paprsku, (c) detailní pohled na strukturu vlasu po odpalu laserového paprsku.....	68

SEZNAM GRAFŮ

Graf 1: Porovnání průměrů přírodního vlasu s vlasem barveným.....	49
Graf 2: Intenzita uhlíku v regionu 260 nm – 1. způsob uchycení.....	50
Graf 3: Intenzita křemíku v regionu 260 nm – 1. způsob uchycení.....	51
Graf 4: Intenzita uhlíku v regionu 380 nm – 1. způsob uchycení.....	53
Graf 5: Intenzita vápníku v regionu 380 nm – 1. způsob uchycení.....	54
Graf 6: Intenzita uhlíku v přírodních vlasech dle 2. způsobu uchycení	56
Graf 7: Intenzita křemíku v přírodních vlasech dle 2. způsobu uchycení	57
Graf 8: Intenzita uhlíku v barvených vlasech dle 2. způsobu uchycení	58
Graf 9: Intenzita křemíku v barvených vlasech dle 2. způsobu uchycení	59
Graf 10: Intenzita uhlíku v přírodních vlasech dle 3. způsobu uchycení	61
Graf 11: Intenzita křemíku v přírodních vlasech dle 3. způsobu uchycení	62
Graf 12: Intenzita uhlíku v barvených vlasech dle 3. způsobu uchycení	63
Graf 13: Intenzita křemíku v barvených vlasech dle 3. způsobu uchycení	64

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Průměr přírodního vlasu měřený v určitých úsecích.....	46
Tabulka 2: Průměr barveného vlasu měřený v určitých úsecích	48
Tabulka 3: Statistické charakteristiky uhlíku - region 260 nm - 1. způsob uchycení.....	51
Tabulka 4: Statistické charakteristiky křemíku - region 260 nm - 1. způsob uchycení..	52
Tabulka 5: Statistické charakteristiky uhlíku - region 380 nm - 1. způsob uchycení.....	53
Tabulka 6: Statistické charakteristiky vápníku - region 380 nm - 1. způsob uchycení ..	54
Tabulka 7: Statistické charakteristiky uhlíku - přírodní vlasy - 2. způsob uchycení.....	56
Tabulka 8: Statistické charakteristiky křemíku - přírodní vlasy - 2. způsob uchycení...	57
Tabulka 9: Statistické charakteristiky uhlíku - barvené vlasy - 2. způsob uchycení	59
Tabulka 10: Statistické charakteristiky křemíku - barvené vlasy - 2. způsob uchycení.	60
Tabulka 11: Statistické charakteristiky uhlíku - přírodní vlasy - 3. způsob uchycení....	61
Tabulka 12: Statistické charakteristiky křemíku - přírodní vlasy - 3. způsob uchycení.	62
Tabulka 13: Statistické charakteristiky uhlíku - barvené vlasy - 3. způsob uchycení	64
Tabulka 14: Statistické charakteristiky křemíku - barvené vlasy - 3. způsob uchycení.	64

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha 1 - Tabulky s naměřenými hodnotami - 1. způsob uchycení vlasů

Příloha 2 - Tabulky s naměřenými hodnotami - 2. způsob uchycení vlasů

Příloha 3 - Tabulky s naměřenými hodnotami - 3. způsob uchycení vlasů

Příloha 4 - Spektra z rentgenové fluorescence

Příloha 5 - Ukázky vybraných spekter z LIBS analýzy

Příloha 1 - Tabulky s naměřenými hodnotami - 1. způsob uchycení vlasů

1. metoda - region 260 nm					
Uhlík (C) - 247,856 nm					
Měření	Vlnová délka	Max	Vlnová délka	Min	Rozdíl
1	247,856	933,0	247,618	17,0	916,0
2	247,856	558,5	247,618	29,5	529,0
3	247,856	562,0	247,618	15,5	546,5
4	247,856	1096,0	247,618	36,0	1060,0
5	247,856	1063,0	247,618	28,5	1034,5
6	247,856	4507,0	247,618	162,0	4345,0
7	247,856	1003,0	247,618	26,0	977,0
8	247,856	1416,0	247,618	43,5	1372,5
9	247,856	1501,0	247,618	68,5	1432,5
10	247,856	1571,5	247,618	71,5	1500,0
11	247,856	3040,5	247,618	34,0	3006,5
12	247,856	621,5	247,618	16,0	605,5
13	247,856	310,5	247,618	20,0	290,5
14	247,856	1076,0	247,618	16,0	1060,0
15	247,856	1050,5	247,618	17,0	1033,5
16	247,856	715,5	247,618	17,0	698,5
17	247,856	2632,0	247,618	72,0	2560,0
18	247,856	1407,0	247,618	42,0	1365,0
19	247,856	2286,0	247,618	47,0	2239,0
20	247,856	2010,0	247,618	42,5	1967,5
21	247,856	1698,0	247,618	55,0	1643,0
22	247,856	1785,0	247,618	60,5	1724,5
23	247,856	3774,0	247,618	67,5	3706,5
24	247,856	920,5	247,618	30,0	890,5
25	247,856	2309,0	247,618	51,0	2258,0
26	247,856	1042,5	247,618	32,5	1010,0
27	247,856	3867,0	247,618	247,6	3619,4
28	247,856	1504,5	247,618	36,5	1468,0
29	247,856	3270,0	247,618	102,5	3167,5
30	247,856	1770,5	247,618	44,0	1726,5

1. metoda - region 260 nm					
Křemík (Si) - 251,611 nm					
Měření	Vlnová délka	Max	Vlnová délka	Min	Rozdíl
1	251,611	159,5	251,52	15,5	144,0
2	251,611	174,5	251,52	29,0	145,5
3	251,611	120,5	251,52	20,5	100,0
4	251,611	591,5	251,52	30,0	561,5
5	251,611	119,5	251,52	10,5	109,0
6	251,611	236,0	251,52	95,0	141,0
7	251,611	84,5	251,52	22,5	62,0
8	251,611	75,0	251,52	13,5	61,5
9	251,611	151,5	251,52	52,5	99,0
10	251,611	95,5	251,52	41,0	54,5
11	251,611	314,5	251,52	27,0	287,5
12	251,611	50,5	251,52	27,0	23,5
13	251,611	126,0	251,52	23,5	102,5
14	251,611	83,5	251,52	20,5	63,0
15	251,611	98,0	251,52	3,0	95,0
16	251,611	198,0	251,52	21,5	176,5
17	251,611	167,5	251,52	43,0	124,5
18	251,611	93,0	251,52	16,0	77,0
19	251,611	98,0	251,52	35,0	63,0
20	251,611	241,5	251,52	41,5	200,0
21	251,611	154,5	251,52	52,0	102,5
22	251,611	579,5	251,52	51,0	528,5
23	251,611	626,0	251,52	53,0	573,0
24	251,611	190,5	251,52	22,0	168,5
25	251,611	207,5	251,52	60,5	147,0
26	251,611	261,5	251,52	14,0	247,5
27	251,611	394,5	251,52	68,5	326,0
28	251,611	111,5	251,52	25,0	86,5
29	251,611	301,5	251,52	64,5	237,0
30	251,611	146,0	251,52	43,0	103,0

1. metoda - region 380 nm					
Uhlík (C) - 388,313 nm					
Měření	Vlnová délka	Max	Vlnová délka	Min	Rozdíl
1	388,313	408,0	388,038	100,0	308,0
2	388,313	661,0	388,038	166,0	495,0
3	388,313	866,0	388,038	212,0	654,0
4	388,313	598,5	388,038	164,0	434,5
5	388,313	375,0	388,038	99,0	276,0
6	388,313	447,5	388,038	116,0	331,5
7	388,313	421,5	388,038	105,5	316,0
8	388,313	1048,0	388,038	253,5	794,5
9	388,313	1377,0	388,038	410,0	967,0
10	388,313	1621,0	388,038	441,0	1180,0
11	388,313	338,5	388,038	104,0	234,5
12	388,313	768,5	388,038	202,0	566,5
13	388,313	1363,5	388,038	338,0	1025,5
14	388,313	80,0	388,038	35,0	45,0
15	388,313	502,5	388,038	118,5	384,0
16	388,313	387,5	388,038	110,5	277,0
17	388,313	345,0	388,038	86,5	258,5
18	388,313	1079,0	388,038	250,5	828,5
19	388,313	2642,0	388,038	636,0	2006,0
20	388,313	892,0	388,038	206,5	685,5
21	388,313	744,0	388,038	191,5	552,5
22	388,313	791,0	388,038	213,0	578,0
23	388,313	436,0	388,038	144,0	292,0
24	388,313	1117,0	388,038	281,0	836,0
25	388,313	1207,5	388,038	290,5	917,0
26	388,313	87,5	388,038	29,5	58,0
27	388,313	854,0	388,038	242,0	612,0
28	388,313	1043,0	388,038	277,5	765,5
29	388,313	1589,0	388,038	401,5	1187,5
30	388,313	1417,0	388,038	351,0	1066,0

1. metoda - region 380 nm					
Vápník (Ca) - 393,372 nm					
Měření	Vlnová délka	Max	Vlnová délka	Min	Rozdíl
1	393,372	4431,5	393,206	43,0	4388,5
2	393,372	4312,5	393,206	33,5	4279,0
3	393,372	5690,5	393,206	110,5	5580,0
4	393,372	4086,5	393,206	78,5	4008,0
5	393,372	1901,5	393,206	47,0	1854,5
6	393,372	2360,0	393,206	43,5	2316,5
7	393,372	3992,0	393,206	59,0	3933,0
8	393,372	5109,0	393,206	77,0	5032,0
9	393,372	6345,5	393,206	236,5	6109,0
10	393,372	6073,0	393,206	84,5	5988,5
11	393,372	2191,0	393,206	57,0	2134,0
12	393,372	4965,5	393,206	95,0	4870,5
13	393,372	5081,5	393,206	114,0	4967,5
14	393,372	495,5	393,206	23,0	472,5
15	393,372	5684,0	393,206	92,0	5592,0
16	393,372	4567,5	393,206	54,5	4513,0
17	393,372	2120,5	393,206	52,0	2068,5
18	393,372	5732,5	393,206	85,0	5647,5
19	393,372	11715,5	393,206	277,5	11438,0
20	393,372	9091,5	393,206	162,0	8929,5
21	393,372	6710,0	393,206	135,5	6574,5
22	393,372	3479,0	393,206	133,5	3345,5
23	393,372	2808,0	393,206	219,5	2588,5
24	393,372	6327,5	393,206	111,5	6216,0
25	393,372	4626,5	393,206	194,5	4432,0
26	393,372	536,5	393,206	52,5	484,0
27	393,372	2283,0	393,206	83,5	2199,5
28	393,372	6507,5	393,206	136,0	6371,5
29	393,372	6851,0	393,206	175,5	6675,5
30	393,372	4288,0	393,206	101,5	4186,5

Příloha 2 - Tabulky s naměřenými hodnotami - 2. způsob uchycení vlasů

2. metoda - přírodní vlasy					
Uhlík (C) - 247,856 nm					
Měření	Vlnová délka	Max	Vlnová délka	Min	Rozdíl
1	247,856	445,5	247,631	7,0	438,5
2	247,856	2827,0	247,631	64,0	2763,0
3	247,856	1614,5	247,631	31,5	1583,0
4	247,856	1111,5	247,631	33,0	1078,5
5	247,856	1327,5	247,631	39,0	1288,5
6	247,856	2331,0	247,631	45,0	2286,0
7	247,856	518,0	247,631	10,0	508,0
8	247,856	226,5	247,631	28,0	198,5
9	247,856	1633,5	247,631	40,0	1593,5
10	247,856	7388,0	247,631	175,0	7213,0
11	247,856	2734,0	247,631	38,5	2695,5
12	247,856	6257,5	247,631	119,5	6138,0
13	247,856	2067,0	247,631	43,5	2023,5
14	247,856	2453,0	247,631	45,5	2407,5
15	247,856	1207,0	247,631	39,5	1167,5
16	247,856	4088,0	247,631	72,5	4015,5
17	247,856	2598,5	247,631	54,5	2544,0
18	247,856	1819,0	247,631	29,5	1789,5
19	247,856	7120,0	247,631	219,0	6901,0
20	247,856	5944,5	247,631	190,5	5754,0

2. metoda - přírodní vlasy					
Křemík (Si) - 251,611 nm					
Měření	Vlnová délka	Max	Vlnová délka	Min	Rozdíl
1	251,611	55,0	251,562	4,5	50,5
2	251,611	249,0	251,562	37,5	211,5
3	251,611	186,0	251,562	30,5	155,5
4	251,611	113,0	251,562	22,5	90,5
5	251,611	110,0	251,562	21,5	88,5
6	251,611	323,5	251,562	63,5	260,0
7	251,611	54,5	251,562	14,5	40,0
8	251,611	48,5	251,562	-6,0	54,5
9	251,611	236,0	251,562	38,0	198,0
10	251,611	836,5	251,562	194,0	642,5
11	251,611	93,0	251,562	36,5	56,5
12	251,611	476,5	251,562	101,0	375,5
13	251,611	203,5	251,562	30,0	173,5
14	251,611	121,0	251,562	20,5	100,5
15	251,611	105,0	251,562	27,5	77,5
16	251,611	326,5	251,562	59,0	267,5
17	251,611	205,0	251,562	40,5	164,5
18	251,611	104,5	251,562	21,0	83,5
19	251,611	739,5	251,562	179,5	560,0
20	251,611	418,0	251,562	88,5	329,5

2. metoda - barvené vlasy					
Uhlík (C) - 247,856 nm					
Měření	Vlnová délka	Max	Vlnová délka	Min	Rozdíl
1	247,856	1138,0	247,631	9,5	1128,5
2	247,856	153,0	247,631	-4,5	157,5
3	247,856	5076,5	247,631	89,0	4987,5
4	247,856	495,0	247,631	9,0	486,0
5	247,856	3859,5	247,631	61,0	3798,5
6	247,856	1054,0	247,631	38,5	1015,5
7	247,856	2160,0	247,631	28,5	2131,5
8	247,856	315,5	247,631	19,0	296,5
9	247,856	1106,5	247,631	24,0	1082,5
10	247,856	6002,5	247,631	106,5	5896,0
11	247,856	5536,0	247,631	78,0	5458,0
12	247,856	166,5	247,631	6,0	160,5
13	247,856	453,0	247,631	25,0	428,0
14	247,856	414,0	247,631	2,5	411,5
15	247,856	3420,5	247,631	56,0	3364,5
16	247,856	7407,0	247,631	124,0	7283,0
17	247,856	911,0	247,631	14,5	896,5
18	247,856	612,5	247,631	21,0	591,5
19	247,856	3345,0	247,631	57,0	3288,0
20	247,856	1410,0	247,631	11,0	1399,0

2. metoda - barvené vlasy					
Křemík (Si) - 251,611 nm					
Měření	Vlnová délka	Max	Vlnová délka	Min	Rozdíl
1	251,611	153,5	251,562	14,5	139,0
2	251,611	55,5	251,562	-6,5	62,0
3	251,611	425,0	251,562	87,0	338,0
4	251,611	56,5	251,562	19,0	37,5
5	251,611	709,5	251,562	95,5	614,0
6	251,611	166,5	251,562	23,0	143,5
7	251,611	396,0	251,562	36,0	360,0
8	251,611	156,5	251,562	28,0	128,5
9	251,611	309,0	251,562	54,0	255,0
10	251,611	609,0	251,562	113,0	496,0
11	251,611	666,5	251,562	131,5	535,0
12	251,611	95,0	251,562	8,5	86,5
13	251,611	131,5	251,562	34,5	97,0
14	251,611	177,5	251,562	42,0	135,5
15	251,611	445,5	251,562	73,0	372,5
16	251,611	2448,5	251,562	355,0	2093,5
17	251,611	138,5	251,562	27,5	111,0
18	251,611	92,0	251,562	8,5	83,5
19	251,611	509,5	251,562	67,5	442,0
20	251,611	272,5	251,562	46,0	226,5

Příloha 3 - Tabulky s naměřenými hodnotami - 3. způsob uchycení vlasů

3. metoda - přírodní vlasy					
Uhlík (C) - 247,856 nm					
Měření	Vlnová délka	Max	Vlnová délka	Min	Rozdíl
1	247,856	1114,5	247,632	30,0	1084,5
2	247,856	610,0	247,632	14,5	595,5
3	247,856	1200,0	247,632	17,0	1183,0
4	247,856	1118,0	247,632	22,5	1095,5
5	247,856	1335,0	247,632	42,5	1292,5
6	247,856	1302,5	247,632	37,5	1265,0
7	247,856	1134,0	247,632	10,0	1124,0
8	247,856	1587,5	247,632	37,5	1550,0
9	247,856	1516,0	247,632	65,5	1450,5
10	247,856	1807,0	247,632	18,5	1788,5
11	247,856	1319,5	247,632	39,5	1280,0
12	247,856	1104,5	247,632	14,0	1090,5
13	247,856	1717,0	247,632	38,0	1679,0
14	247,856	1420,5	247,632	38,5	1382,0
15	247,856	976,0	247,632	20,0	956,0
16	247,856	1350,0	247,632	30,5	1319,5
17	247,856	1431,0	247,632	14,5	1416,5
18	247,856	1459,5	247,632	33,5	1426,0
19	247,856	1620,0	247,632	15,0	1605,0
20	247,856	1109,5	247,632	-3,5	1113,0

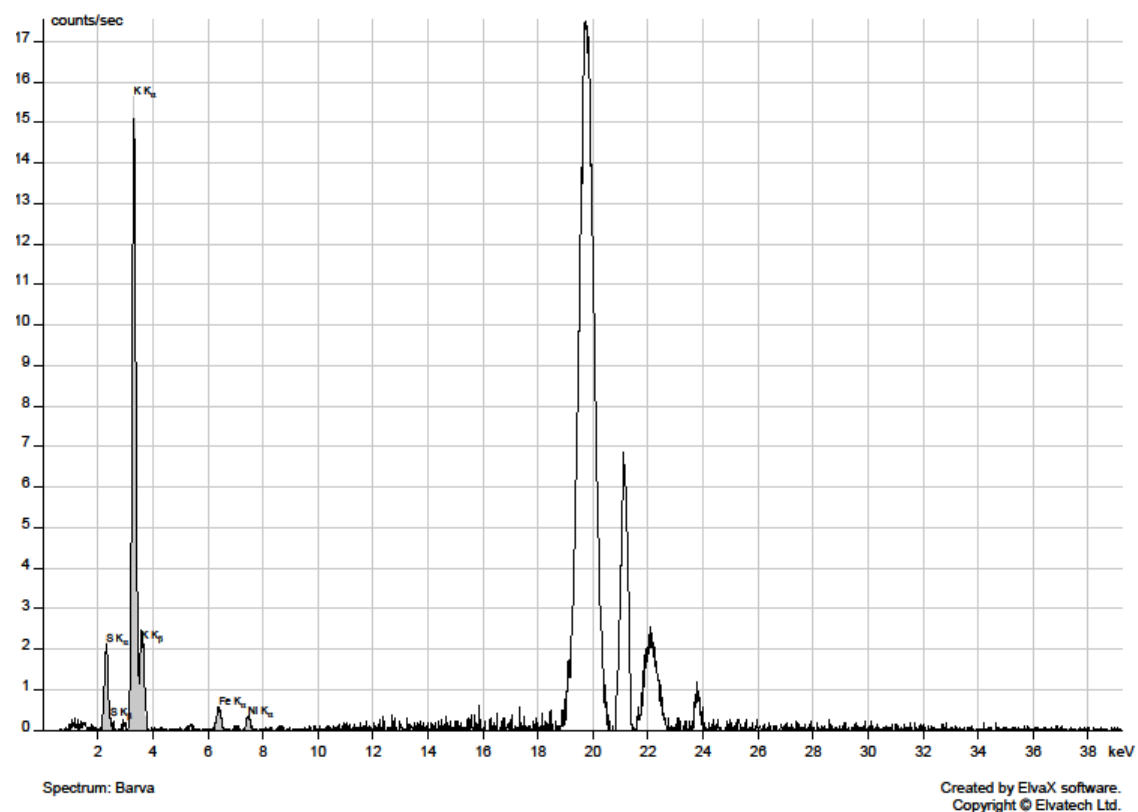
3. metoda - přírodní vlasy					
Křemík (Si) - 251,611 nm					
Měření	Vlnová délka	Max	Vlnová délka	Min	Rozdíl
1	251,611	97,0	251,563	25,5	71,5
2	251,611	92,0	251,563	12,5	79,5
3	251,611	356,0	251,563	38,5	317,5
4	251,611	150,0	251,563	26,0	124,0
5	251,611	211,5	251,563	41,0	170,5
6	251,611	114,5	251,563	12,0	102,5
7	251,611	113,5	251,563	16,0	97,5
8	251,611	295,0	251,563	30,0	265,0
9	251,611	933,5	251,563	87,5	846,0
10	251,611	519,5	251,563	61,0	458,5
11	251,611	520,0	251,563	41,5	478,5
12	251,611	641,5	251,563	37,5	604,0
13	251,611	478,0	251,563	28,5	449,5
14	251,611	302,5	251,563	37,0	265,5
15	251,611	521,5	251,563	40,5	481,0
16	251,611	489,5	251,563	44,0	445,5
17	251,611	459,5	251,563	39,5	420,0
18	251,611	445,5	251,563	69,5	376,0
19	251,611	202,0	251,563	15,0	187,0
20	251,611	253,0	251,563	2,0	251,0

3. metoda - barvené vlasy					
Uhlík (C) - 247,856 nm					
Měření	Vlnová délka	Max	Vlnová délka	Min	Rozdíl
1	247,856	1847,0	247,632	37,0	1810,0
2	247,856	1101,5	247,632	28,0	1073,5
3	247,856	939,0	247,632	26,5	912,5
4	247,856	1901,5	247,632	37,5	1864,0
5	247,856	997,0	247,632	21,5	975,5
6	247,856	989,0	247,632	44,5	944,5
7	247,856	1121,5	247,632	21,0	1100,5
8	247,856	1721,0	247,632	26,5	1694,5
9	247,856	1441,5	247,632	7,0	1434,5
10	247,856	966,0	247,632	28,5	937,5
11	247,856	1152,5	247,632	41,5	1111,0
12	247,856	1707,5	247,632	33,0	1674,5
13	247,856	1701,0	247,632	43,0	1658,0
14	247,856	1200,0	247,632	34,5	1165,5
15	247,856	1039,0	247,632	29,5	1009,5
16	247,856	1695,0	247,632	38,0	1657,0
17	247,856	1634,0	247,632	17,0	1617,0
18	247,856	1875,5	247,632	9,5	1866,0
19	247,856	1210,5	247,632	53,5	1157,0
20	247,856	963,5	247,632	14,5	949,0

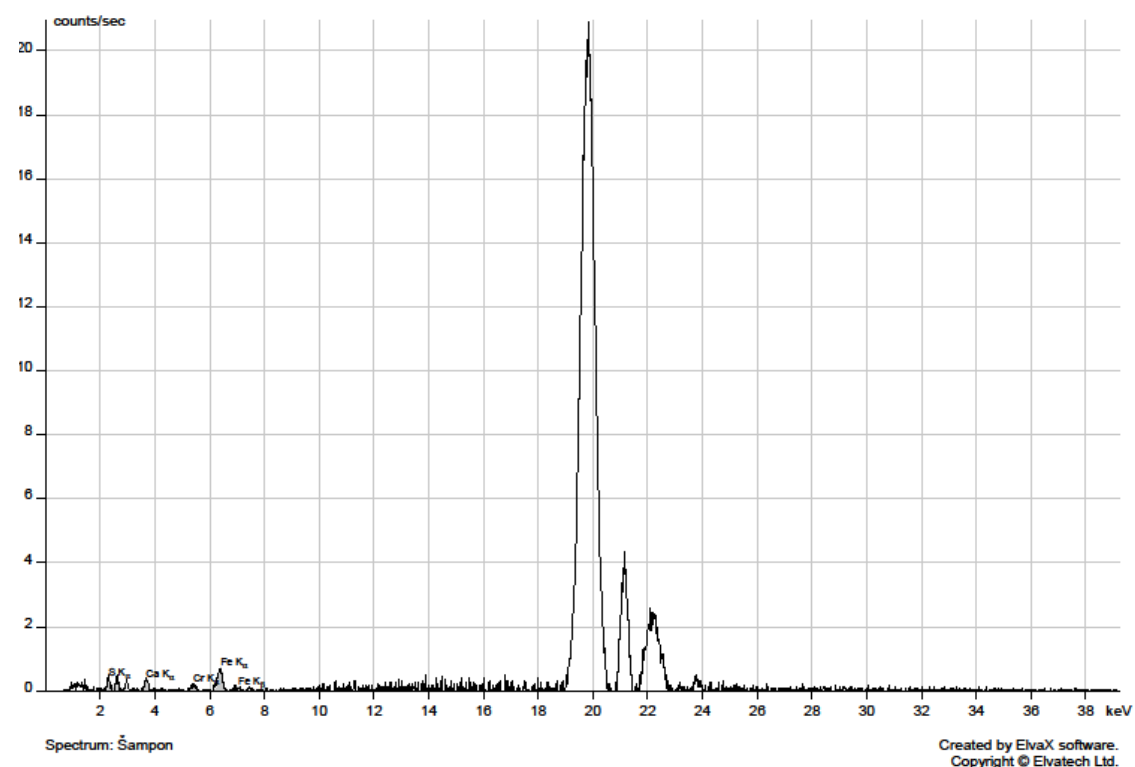
3. metoda - barvené vlasy					
Křemík (Si) - 251,611 nm					
Měření	Vlnová délka	Max	Vlnová délka	Min	Rozdíl
1	251,611	338,0	251,563	25,0	313,0
2	251,611	105,0	251,563	22,0	83,0
3	251,611	219,0	251,563	39,0	180,0
4	251,611	627,0	251,563	78,5	548,5
5	251,611	201,5	251,563	12,0	189,5
6	251,611	464,5	251,563	56,0	408,5
7	251,611	281,0	251,563	50,0	231,0
8	251,611	598,5	251,563	227,0	371,5
9	251,611	634,5	251,563	100,5	534,0
10	251,611	306,0	251,563	33,5	272,5
11	251,611	204,0	251,563	24,0	180,0
12	251,611	526,5	251,563	31,5	495,0
13	251,611	362,0	251,563	37,0	325,0
14	251,611	270,5	251,563	40,5	230,0
15	251,611	269,0	251,563	34,0	235,0
16	251,611	935,0	251,563	51,5	883,5
17	251,611	612,5	251,563	53,0	559,5
18	251,611	391,5	251,563	18,5	373,0
19	251,611	499,0	251,563	55,5	443,5
20	251,611	310,0	251,563	15,0	295,0

Příloha 4 - Spektra z rentgenové fluorescence

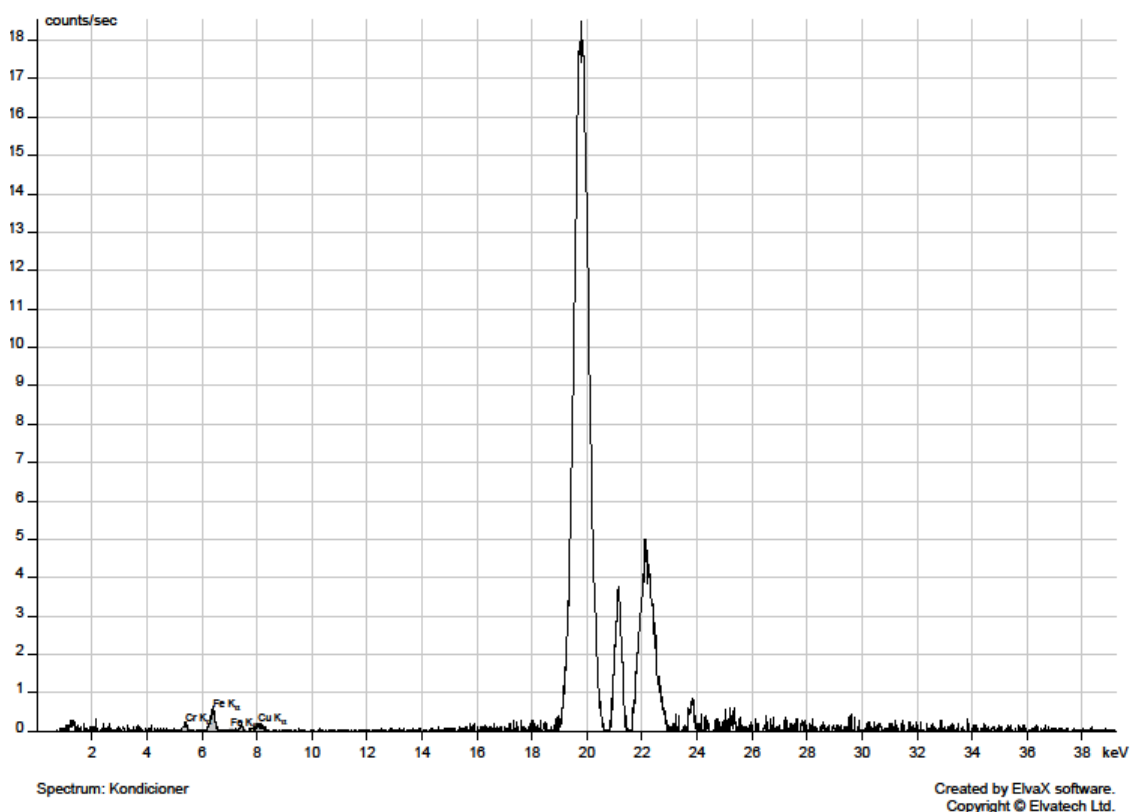
Barva do vlasů



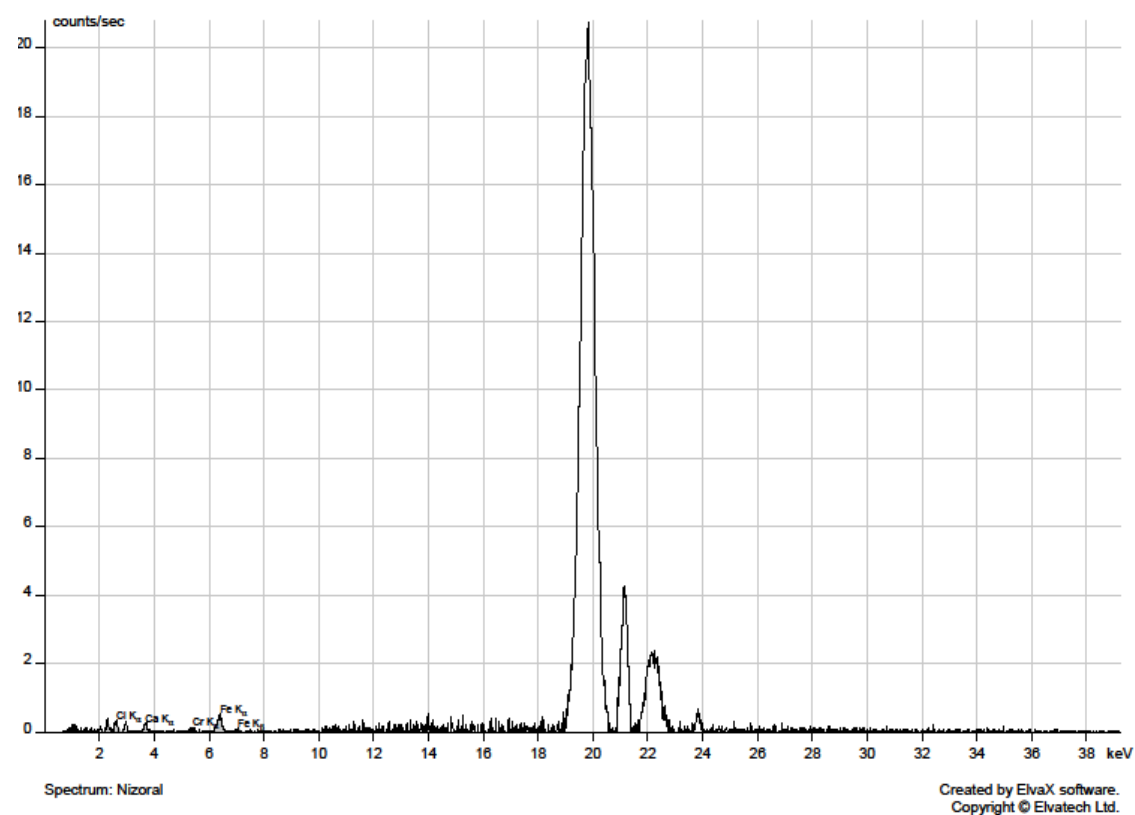
Šampon



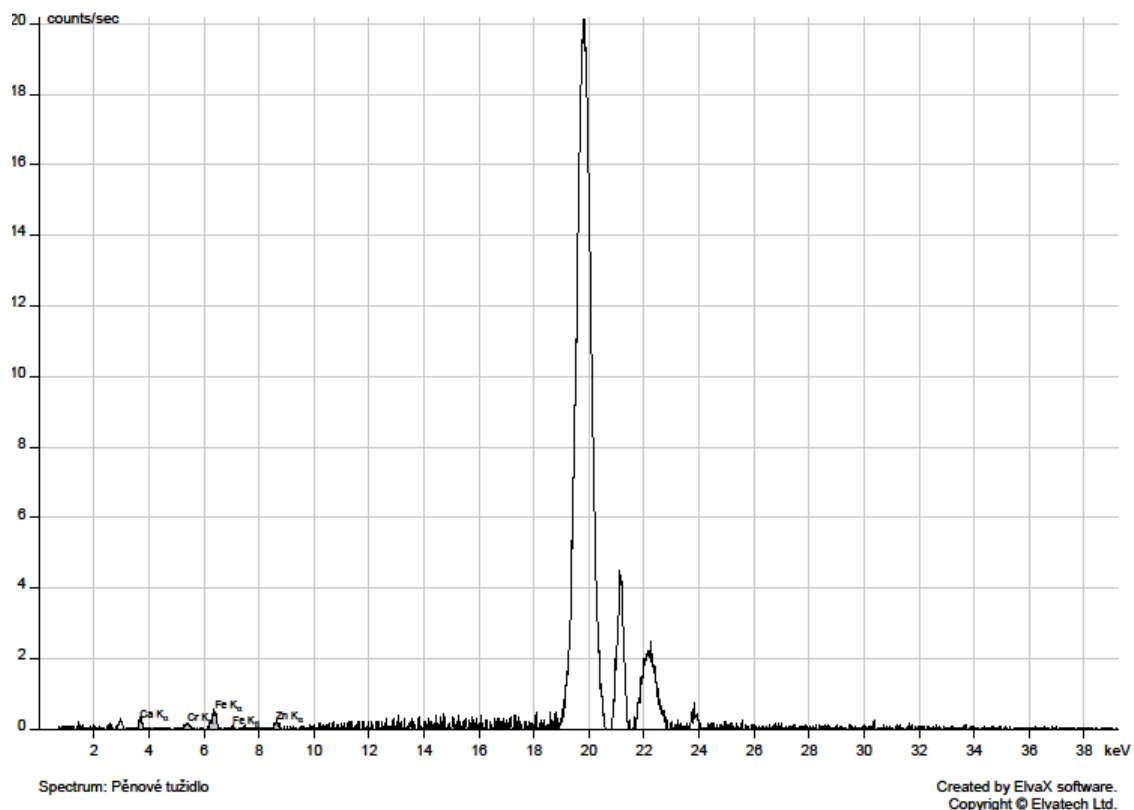
Kondicionér



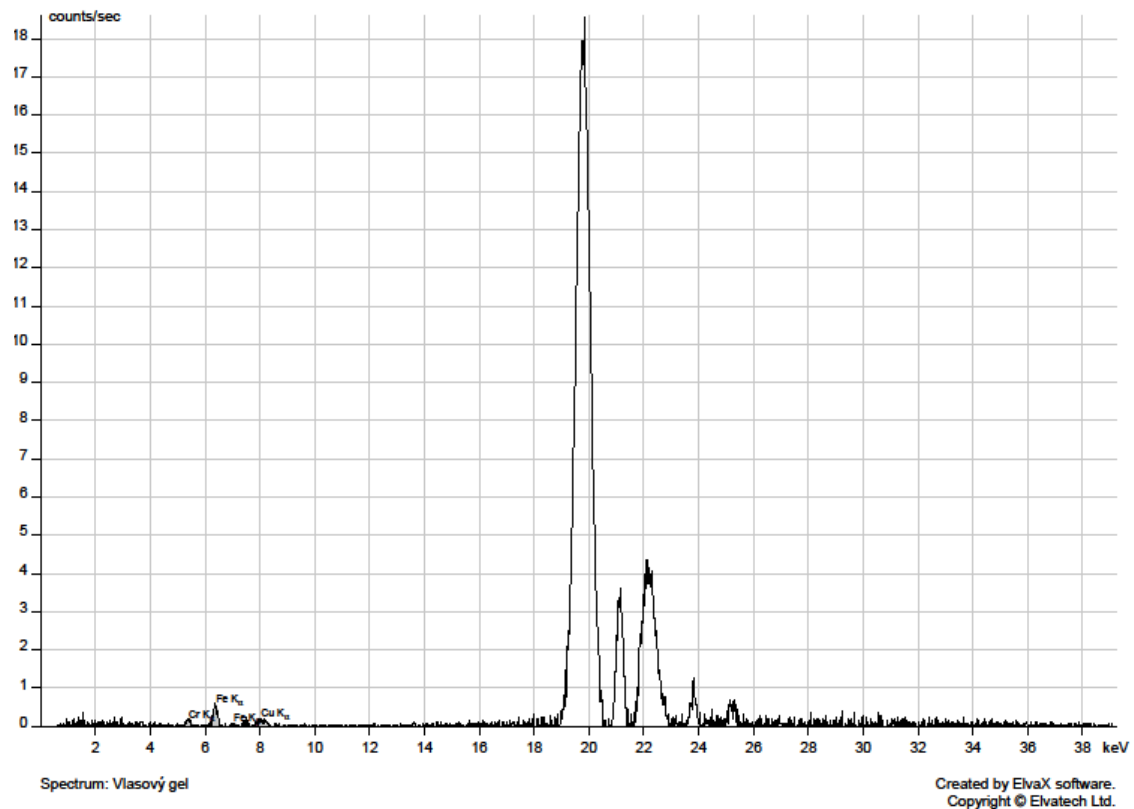
Speciální šampon proti lupům



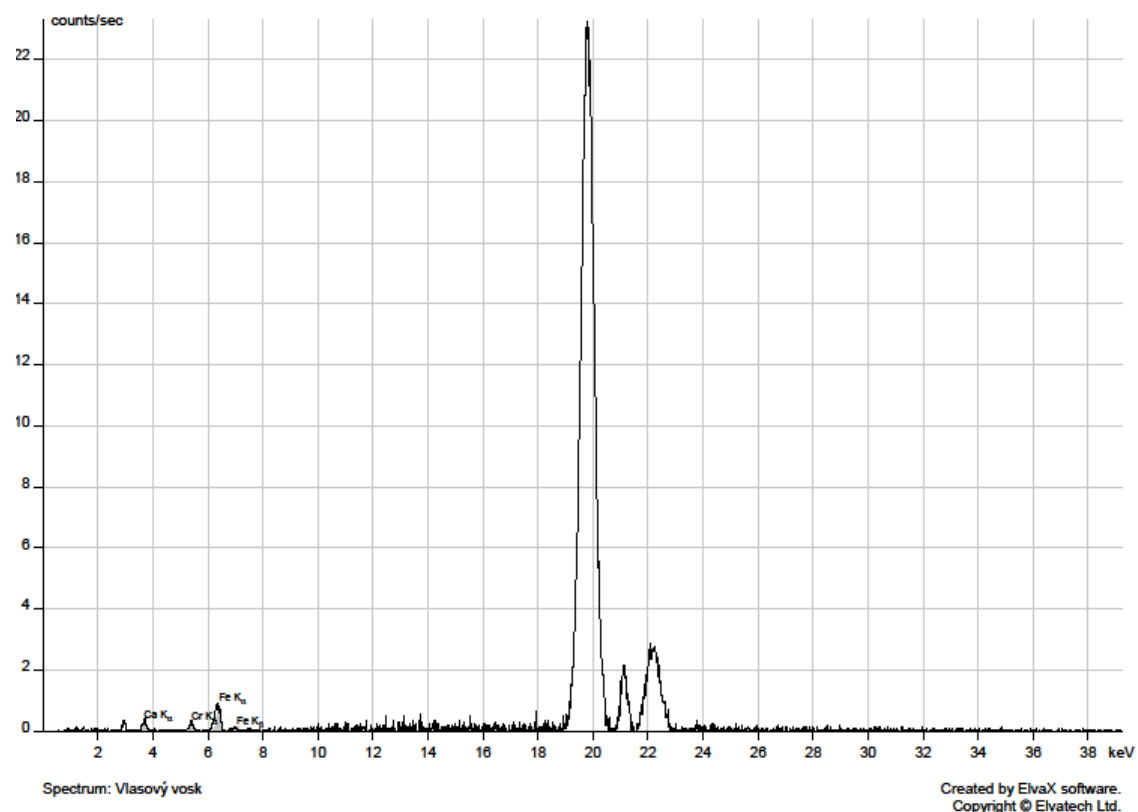
Pěnové tužidlo



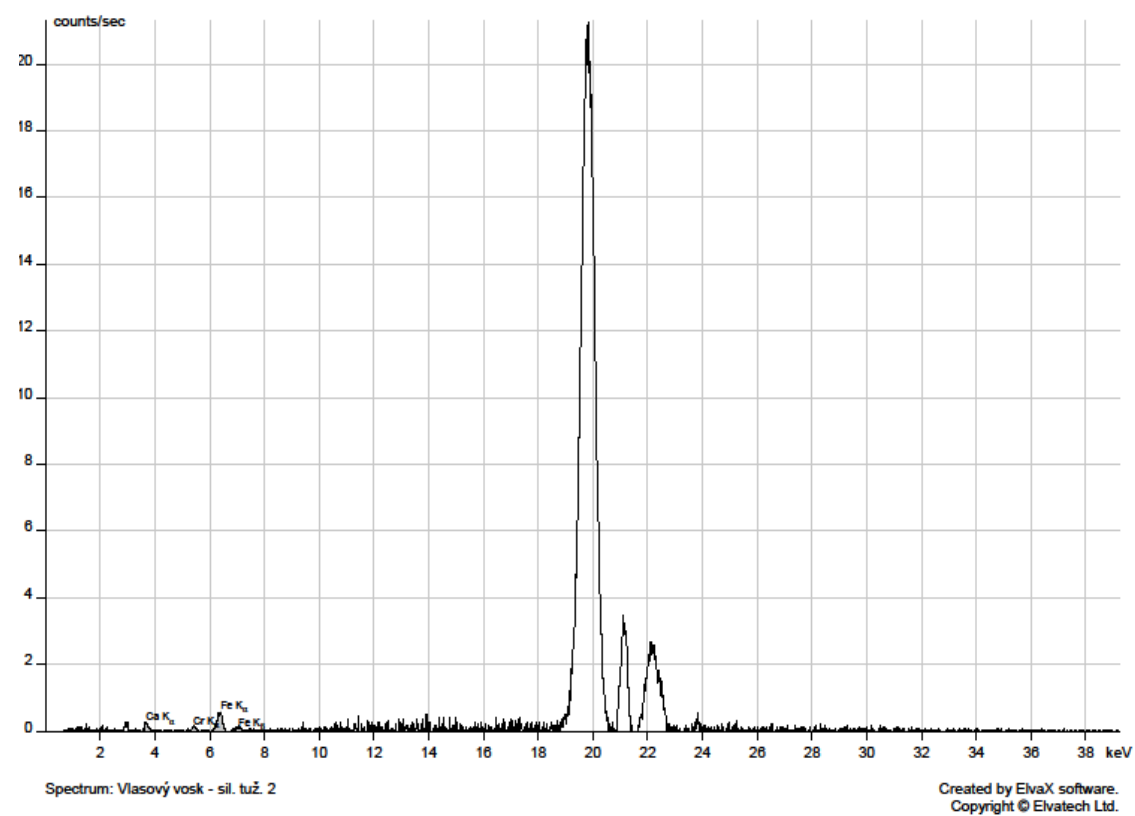
Vlasový gel



Vlasový vosk

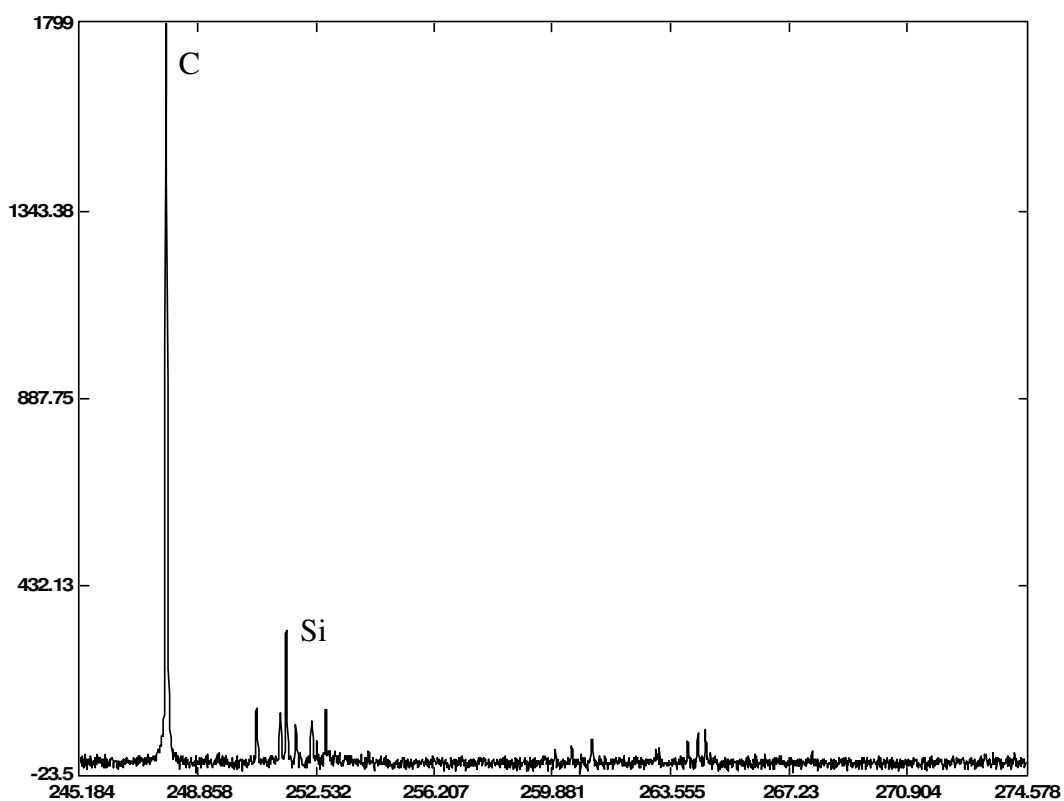


Vlasový vosk silně tužící

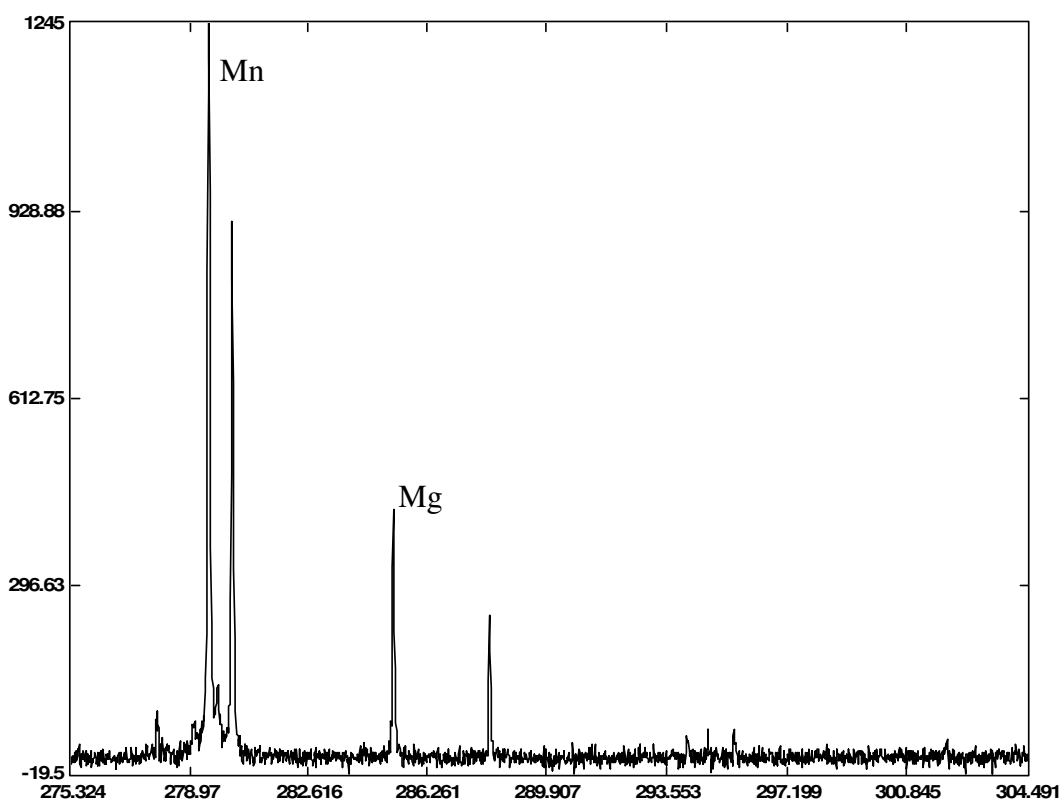


Příloha 5 - Ukázky vybraných spekter z LIBS analýzy

Spektrální oblast 245 – 275 nm



Spektrální oblast 275 – 305 nm



Spektrální oblast 365 – 395 nm

