

Diskriminacija fragmenata stakla spektroskopijom laserski induciranog sloma

Tkalec, Ana

Master's thesis / Diplomski rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:768053>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-03**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

Ana Tkalec

**Diskriminacija fragmenata stakla
spektroskopijom laserski induciranog
sloma**

Diplomski rad

Zagreb, 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

INTEGRIRANI PREDDIPLOMSKI I DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ
FIZIKA; SMJER: NASTAVNIČKI

Ana Tkalec

Diplomski rad

**Diskriminacija fragmenata stakla
spektroskopijom laserski induciranog
sloma**

Voditelj diplomskog rada: Doc.dr.sc. Vedran Đerek

Ocjena diplomskog rada: _____

Povjerenstvo: 1. _____

2. _____

3. _____

Datum polaganja : _____

Zagreb, 2023.

Prvenstveno se želim zahvaliti mentoru doc. dr. sc. Vedranu Đereku na prilici da steknem znanje i iskustvo pri izradi ovog rada, koje nemamo uvijek priliku steći tijekom redovne nastave, a znam da će mi uvelike pomoći u mom odabranom profesorskom smjeru. Zahvaljujem se i firmi Applied Photonic Limited na dozvoli za korištenje njihovom programa LIBSoft u izradi ovog rada.

Veliko hvala i mojim roditeljima Anamariji i Tomislavu na cjeloživotnoj podršci u svim usponima i padovima. Hvala i mojoj baki Goroslavi, osobi koja je vodila najviše brige o mom obrazovanju. Posebno hvala zaslužuje i Benjamin koji je prošao cijeli proces izrade ovog rada uz mene, znam da mu nije bilo lako. Mojim prijateljima i kolegama hvala na svojoj pomoći i savjetima koje su mi dali tijekom mog studiranja.

Smatram da i oni koji su svaki dolazak kući nakon škole/ fakulteta/ posla učinili posebnim zaslužuju zahvalu. Bingo, Don i Henry, hvala vam.

Sažetak

Spektroskopija apsorbirane i emitirane svjetlosti je tehnika koja se koristi već dulji niz godina. Iz dobivenih spektara se, promatranjem diskretnih emisijskih ili apsorpcijskih linija, prikupljaju informacije o sastavu promatranog uzorka. Spektroskopija svjetlosti nastale prilikom laserski inducirane plazme (LIBS) je jednostavan i brz način za analizu željenih uzoraka. Iako se ovom tehnikom lako određuje sastav materijala, dobivanje koncentracije elemenata nije trivijalan problem. Međutim, pokušat ćemo pokazati može li se i bez informacija o koncentraciji elemenata izvršiti diskriminacija uzoraka. Obradom podataka dobivenih iz spektara radijacije laserski inducirane plazme i statističkom analizom tih podataka uspoređujemo različite fragmente stakla. Pomoću dobivenih podataka zaključujemo jesu li promatrani fragmenti uzeti iz istog uzorka. Statistička analiza korištena u ovom radu jest '*Student t-test*'.

Ključne riječi: spektroskopija laserski inducirane plazme, statistička analiza, diskriminacija, Student t-test

Discrimination of glass fragments by laser induced breakdown spectroscopy

Abstract

Spectroscopy of absorbed or emitted light is a technique that has been in use for a number of years. From given spectrums, by studying the discrete emission and absorption lines, information about composition of samples are acquired. Spectroscopy of light emitted by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) is a simple and quick way to analyze samples. Even though this technique is useful in determining the composition of a sample, finding concentrations of certain elements is not a trivial issue. However, we are going to find out if discrimination of multiple samples is possible without information on concentrations of elements. By processing the data gather from spectrums of radiation of laser induced plazma and statistical analysis of this data we are going to compare different fragments of glass. Using the gathered data we conclude wether observed fragments have been taken out of the same source. Statistical analysis used in this work is Student t-test.

Key words: laser induced breakdown spectroscopy, laser induced plasma, statistical analysis, discrimination of samples, Student t-test

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | Uvod | 1 |
| 1.1 | Linijski emisijski spektar | 2 |
| 1.2 | Analiza emisijskog spektra | 2 |
| 1.3 | Samoapsorpcija | 4 |
| 2 | Spektroskopija laserski induciranog sloma | 5 |
| 2.1 | Pulsni laseri | 5 |
| 2.2 | Interakcija lasera i materije | 7 |
| 2.2.1 | Nanosekundni pulsni laser | 7 |
| 2.2.2 | Pikosekundni i femtosekundni pulsni laser | 10 |
| 3 | Instrumenti u LIBS postavu | 11 |
| 3.1 | Izvori laserske radijacije | 11 |
| 3.2 | Fokusirajući elementi | 12 |
| 3.3 | Spektrometri | 13 |
| 3.4 | Detektori | 16 |
| 3.5 | Optička vlakna | 17 |
| 4 | Analiza podataka | 18 |
| 4.1 | Normalizacija spektra | 18 |
| 4.2 | Korekcija osnovnog signala | 21 |
| 4.3 | Odabir spektralnih linija | 22 |
| 4.4 | Statistička obrada podataka – 'Student t-test' | 24 |
| 5 | Provedba mjerenja | 26 |
| 5.1 | LIBS postav | 26 |
| 5.2 | Postupak mjerenja | 30 |
| 5.3 | Spektralni rezultati | 32 |
| 6 | Rezultati analize podataka | 33 |
| 6.1 | Usporedba intenziteta emisijskih linija uzoraka | 33 |
| 6.2 | Rezultati obrade podataka | 41 |
| 6.3 | Rezultati t-testa | 43 |
| 6.4 | Razlikovanje uzoraka | 44 |
| 7 | Zaključak | 46 |
| 8 | Literatura | 48 |

1 Uvod

Pulsni laseri pokazali su se kao važno otkriće za ljudski život počevši od uporabe u medicini, geologiji, arheologiji, astronomiji itd.. U ovom radu ćemo ih promatrati kao alat za razlikovanje fragmenata stakla. Točnije rečeno, pomoću pojave laserski induciranog sloma, vršit ćemo spektroskopiju uzoraka. Taj proces poznatiji je pod nazivom *Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS)*.

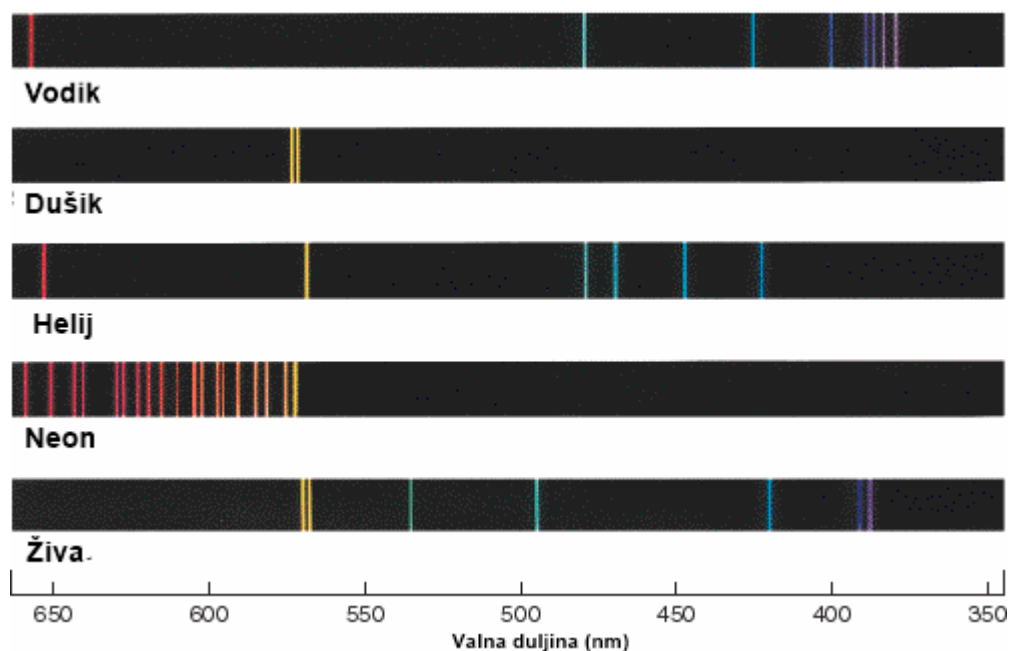
LIBS je tehnika čija je velika prednost njena jednostavnost i brzina obavljanja mjerenja. Tehnika se zasniva na principu velike snage samog lasera pomoću kojega dobivamo uvid u emisijski spektar našeg uzorka. Informacije koje dobijemo mogu biti o elementima u sastavu, apsolutnim i relativnim atomskim pa čak i molekularnim koncentracijama tvari, a mjerenja se mogu izvršiti za bilo koje agregatno stanje.

Princip rada ove tehnike jest taj da laser velike snage u interakciji s materijom uzrokuje nastanak plazme na površini uzorka. Uzbuđeni atomi novonastale plazme emitiraju svjetlost koju detektori prikupljaju i dolazi do nastanka spektra koji nam govori više o samom sastavu tvari koje promatramo. Već u tom kratkom opisu vidljivo je koji su sastavni dijelovi LIBS postava. Uz sam laser, potrebna nam je i optička postava za bolju koncentraciju snopa svjetlosti i naravno detektori koji će biti spojeni na računalni program pomoću kojega ćemo vidjeti dobivene spektre.

Kao što smo već spomenuli, ova tehnika nam u vrlo kratkom vremenu može dati informacije o sastavu tvari i to bez potrebe za ranijom pripremom uzoraka.

1.1 Linijski emisijski spektar

Općenito je poznato da zagrijani materijali emitiraju svjetlost. Kada pokušamo zagrijati plin bilo koje vrste i stavimo pukotinu na putanju svjetlosti koju taj plin emitira, dobiti ćemo linijski spektar zračenja. Takav spektar sastoji se od diskretnih spektralnih linija. Svaki plin ima će linije na drugim valnim duljinama i frekvencijama (Slika 1). Upravo to omogućuje definiranje sastava nekog uzorka. Promatrajući emisijski spektar danog uzorka i nakon određivanja valnih duljina spektralnih linija, moguće je saznati od kojih elemenata se uzorak sastoji.



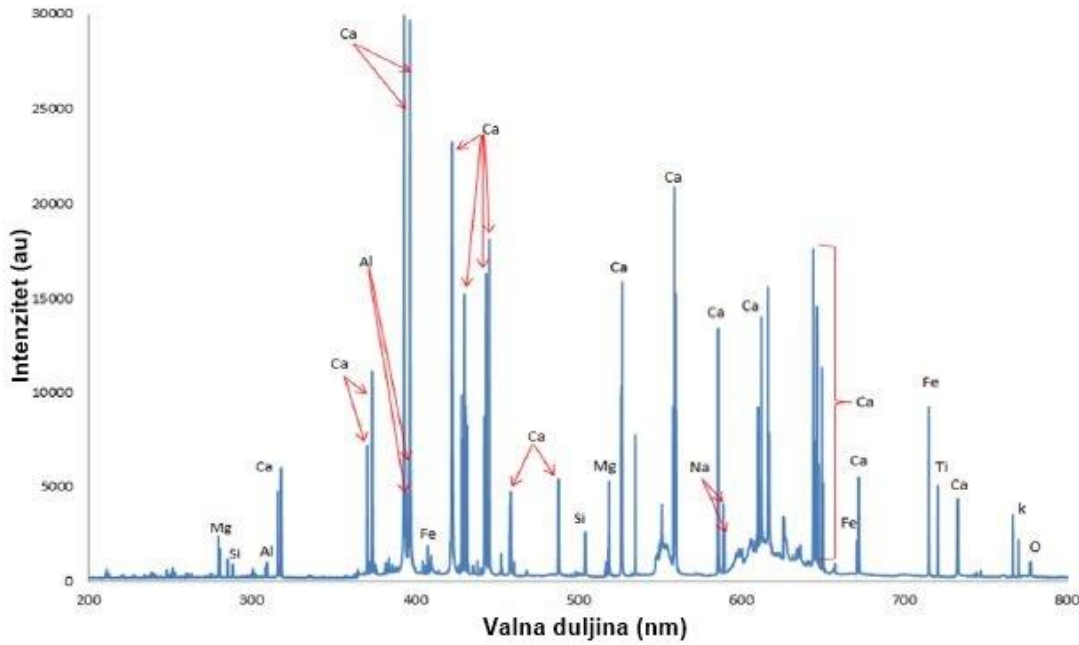
Slika 1 Primjer emisijskih spektara različitih elemenata. Preuzeto iz [1].

Bohr je objasnio pojavu linijskih spektara kao posljedicu emitiranja fotona određene frekvencije f iz atoma zbog postojanja određenih energetske vrijednosti koje atom može imati. Točnije, definirao je postojanje energetskih nivoa atoma. Prilikom prijelaza atoma između dva nivoa, dolazi do emitiranja fotona i frekvencija tih fotona nam pomaže pri identifikaciji vrste atoma. [2]

1.2 Analiza emisijskog spektra

Na slici (Slika 2) vidimo primjer emisijskog spektra. Na x-osi se nalazi raspon promatranih valnih duljina dok na y-osi imamo vrijednosti intenziteta emisijskih linija. Uspoređivanjem tih emisijskih linija može se izvršiti diskriminacija različitih uzoraka. Samo određivanje elemenata nazivamo

kvalitativnom analizom dok se dobivanje informacija o njihovim koncentracijama odnosi na kvantitativnu analizu. Kvalitativna analiza uključuje samo određivanje pripadnosti emisijskih linija elementima i to je poprilično jednostavno postići ako imamo pristup bazi podataka emisijskih linija. Kvantitativna analiza je nešto kompliciraniji proces.



Slika 2 Primjer emisijskog spektra s označenim linijama i elementima kojima one odgovaraju. Preuzeto iz [3].

Bilo bi lako uzeti razlike u intenzitetima zračenja linija određenih elemenata i smatrati ih proporcionalnim količini tog elementa u uzorku, no veza koncentracije elemenata i intenziteta zračenja nije tako jednostavna. Faktori koji imaju utjecaj na intenzitet zračenja tijela i ovisnost intenziteta o tim faktorima vidimo u tzv. LIBS jednadžbi [1].

$$I = \alpha \frac{8\pi hc}{\lambda^3} e^{-\frac{(E_k - E_i)}{kT}} \left(1 - \exp \left[-\frac{\sqrt{\ln 2}}{4\pi\sqrt{\pi}} \frac{\lambda^2}{\Delta v_D} \frac{g_k A_{ki} N}{U(T)} e^{-\frac{E_i}{kT}} K(a, x) \right] \right) l \quad [1]$$

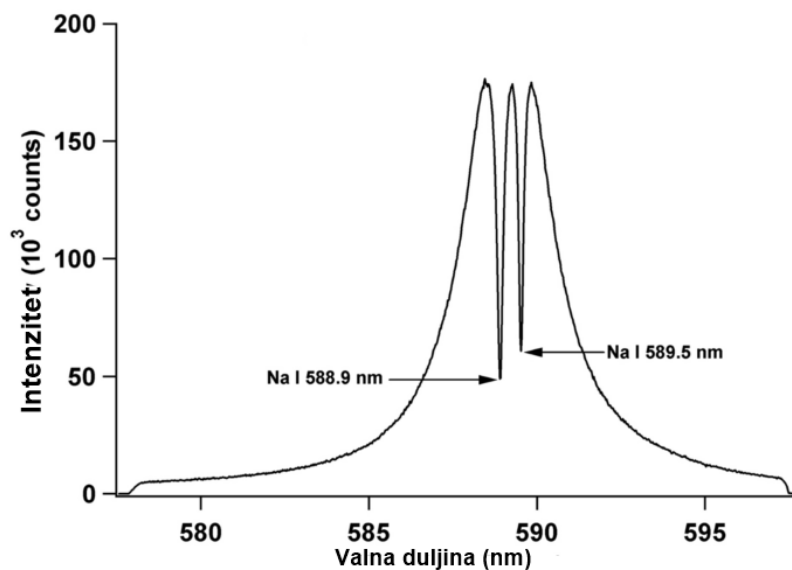
Iz navedene formule možemo primijetiti intenzitet I ovisi o mnoštvu faktora kao što su: skalirajući faktor (α), temperatura (T), particijska funkcija ($U(T)$), Einsteinov koeficijent (A_{ki}), nivou degeneracije (g_k), nivoima energije (E_k, E_i), Boltzmannovoj konstanti (k), Dopplerovoj širini (v_D), broju atoma elementa u plazmi (N), obliku linije (K) i duljini površine plazme (l). Pojednostavljanjem te jednadžbe i razvojem Taylorov reda, dobivamo pojednostavljenu jednadžbu [2].

$$I = C (XY)(g_k A_{ki}) \left(\frac{e^{-\frac{E_i}{kT}}}{U(T)} \right) K(a, x) \quad [2]$$

U našoj pojednostavljenoj jednadžbi C označuje koncentraciju tvari, vidimo da je ovisnost intenziteta linije nekog elementa i njegove koncentracije linearna ali i da ima veliku ovisnost o temperaturi plazme. Zbog toga nije moguće jednostavno odrediti koncentraciju nekog elementa pomoću spektralne analize. [4] Upravo zato ćemo se za svrhu diskriminacije uzoraka služiti kvalitativnom analizom naših spektara.

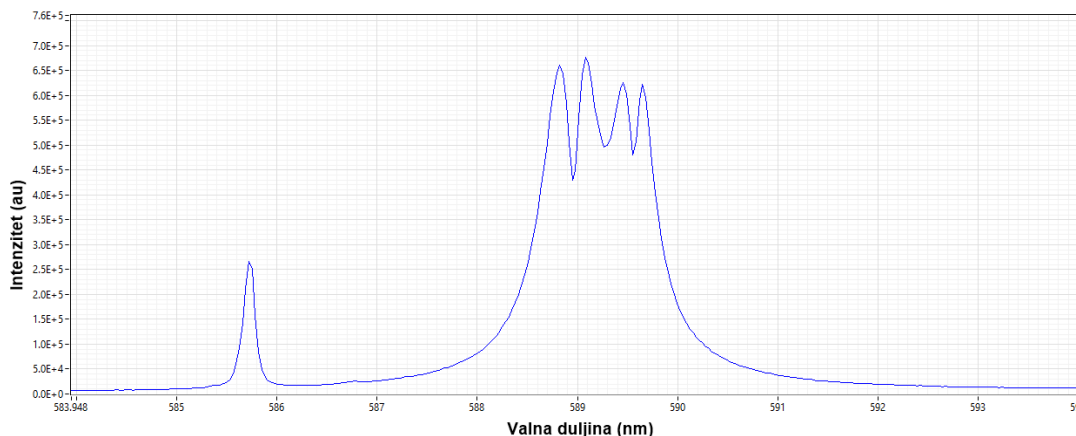
1.3 Samoapsorpcija

Samoapsorpcija je proces koji može prouzrokovati značajne smetnje u našim mjerenjima. To je pojava do koje dolazi kada jedan foton, kojeg je emitirao određeni atom pri prijelazu u stanje niže energije, apsorbira drugi atom unutar izvora svjetlosti prije nego što taj foton uspije izaći iz samog izvora. U slučaju laserski induciranog sloma, taj izvor svjetlosti je plazma. Posljedica ovoga može biti gubitak fotona u konačnoj spektralnoj liniji. Do gubitka fotona dolazi zbog radioaktivnog raspada atoma na neki niži nivo ili kroz sudare s drugim apsorbirajućim atomima. Zbog pojave samoapsorpcije može doći do širenja ili distorzije spektralnih linija. Pri očitavanju spektra zbog toga se može dogoditi određivanje pogrešne vrijednosti intenziteta neke linije. [5]



Slika 3 Primjer peak-a samoapsorpcije Na dobiven promatranjem uzorka NaCl. Preuzeto iz [6]

Određivanje samoapsorpcijskih linija nije jednostavan proces [7], i on je izvan dometa ovog rada. Moguće je jedino pretpostaviti da su određene linije posljedica samoapsorpcije pa ih iz tog razloga zanemariti. Primjer jedne takve linije dan je na slici (Slika 4), radi se o liniji natrija na valnoj duljini od 589 nm.

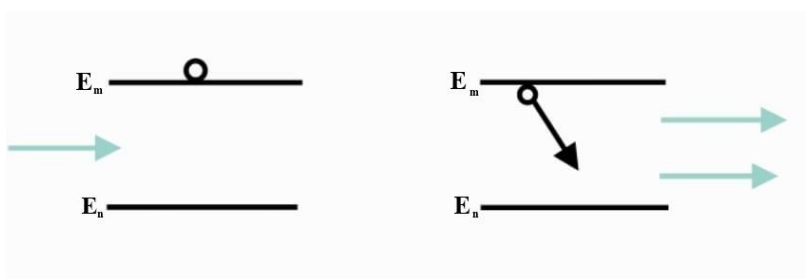


Slika 4 Potencijalna linija samoapsorpcije uzorka stakla

2 Spektroskopija laserski induciranog sloma

2.1 Pulsni laseri

Stimulirana emisija je pojava do koje dolazi kada na neki pobuđeni atom upadne foton energije E_γ i on se apsorbira u atom. Nakon kratkog vremena, pri vraćanju atoma u njegovo osnovno stanje, dogodit će se emisija dva fotona. Pojava koju smo opisali zove se pojačanje svjetlosti (eng. *Light amplification*). Ovim načinom dobili smo koherentnu radijaciju svjetlosti.

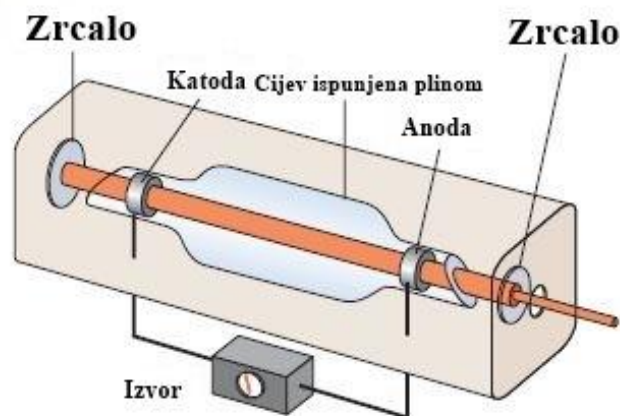


Slika 5 Stimulirana emisija

Upravo na principu stimulirane emisije se zasniva rad lasera. Sama riječ laser dolazi od engleskog akronima *LASER-light amplification by stimulated emission of radiation*.

Još jedna vrlo bitna fizikalna pojava potrebna za rad lasera je inverzija populacije. Naime ona je vrlo bitna kako bi u nekom sredstvu mogli dobiti veći broj pobuđenih atoma od onih u osnovnom stanju. Postizanjem inverzije populacije dobivamo veću količinu emitirane energije nego apsorbirane.

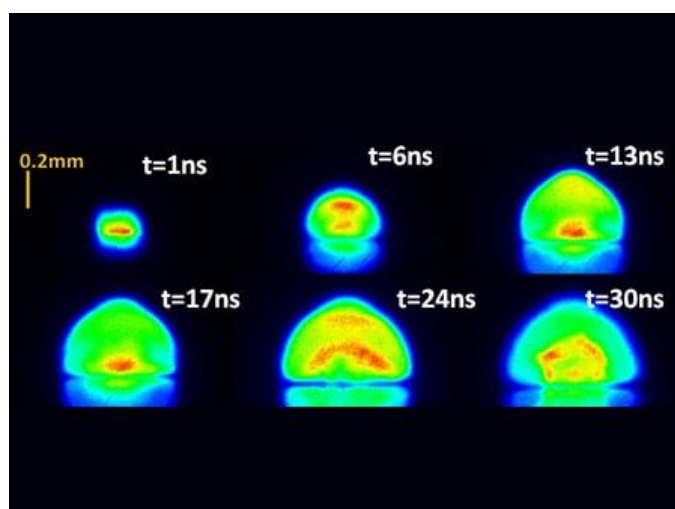
Do inverzije populacije dolazi pomoću stvaranja tzv. metastabilnog stanja čija je karakteristika dugo vrijeme života, što znači da će atomi više vremena provesti u tom stanju od ostalih. Promatrajući atom s tri pobuđena stanja E_1, E_2, E_3 i osnovnim stanjem E_0 nekog plina. Pobuđenje atoma tog plina možemo postići postavljanjem elektroda u spremnik plina i dovođenjem dovoljno visokog napona da sudari ioniziranih atoma i elektrona pobude atome na više energetske nivoe. Vraćajući se na naš model atoma s tri energetska nivoa, ako za metastabilno stanje uzmemo nivo E_2 , atomi koji se nalaze na energetskim nivoima E_1 i E_3 doživljavaju spontanu emisiju fotona i ta stanja ostanu prazna dok još uvijek imamo atome pobuđene u stanju E_2 . Iako je broj atoma u stanju E_2 još uvijek manji od onoga u osnovnom stanju, svejedno imamo inverziju populacije u odnosu na stanje E_1 . Nakon što atomi prijeđu sa stanja E_2 na E_1 , emitiraju se fotoni energije jednake onoj tog prijelaza ($hf = E_2 - E_1$) te se oni šalju kroz plin pomoću ogledala kako bi stimulirali emisiju atoma na E_2 . Rezultat toga je snop intenzivne monokromatske svjetlosti frekvencije f tj. laser. Ovakva vrsta lasera koja emitira koherentnu svjetlost svaki puta kada se atomi pobude pomoću elektroda nazivamo pulsni laser. [2]



Slika 6 Pulsni laser. Preuzeto iz [2].

2.2 Interakcija lasera i materije

U LIBS aparatima koristi se upravo pulsni laser velike snage koji se fokusira na površinu uzorka. Unutar pikosekunda od početka interakcije, slabo vezani elektroni u uzorku interagiraju s pulsom lasera i dodatni elektroni iz uzorka se emitiraju kroz energetske sudare. Ponavljanje ovog postupka u kojem elektroni apsorbiraju energiju lasera, uzrokuju još više sudara i izbacivanje dodatnih elektrona dovodi do formiranja plazme na površini uzorka.



Slika 7 Vremensko širenje plazme na površini uzorka. Preuzeto iz [8]

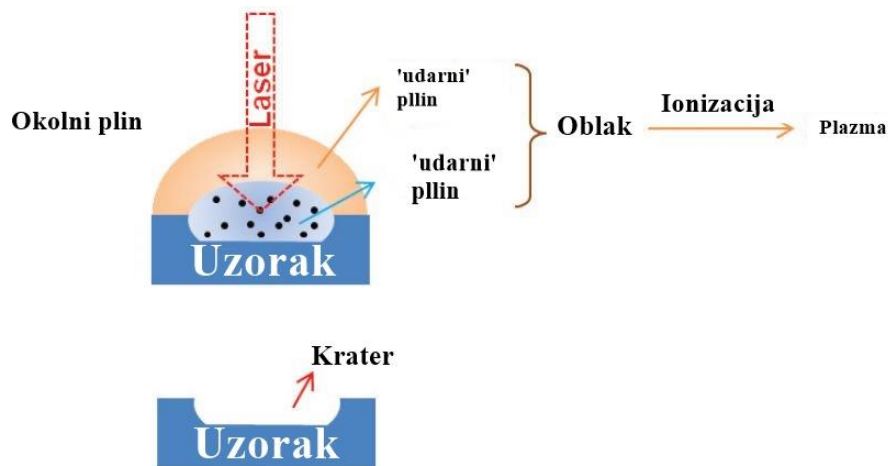
Zbog ionske rekombinacije dolazi do hlađenja plazme dok molekule i atomi relaksiraju iz pobuđenog stanja u osnovno. Taj proces relaksacije obuhvaća i nastanak atomskih, ionskih i molekularnih emisijskih linija. Te emisijske linije nam, pomoću detektora i spektrometara, zauzvrat daju informacije o kemijskom sastavu uzorka. [9]

Tijek i način interakcije lasera i materije ovisi o trajanju pulsa lasera koji se koristi u LIBS postavu. Osnovne principe ćemo objasniti na primjeru nanopulsnog lasera, a zatim ćemo vidjeti kako se oni razlikuju kada gledamo izvore kraćih pulseva tj. pikosekundne i femtosekundne lasere.

2.2.1 Nanosekundni pulsni laser

Prilikom interakcije lasera s materijalom, slobodni elektroni apsorbiraju energiju i akceleriraju dok se vezani elektroni pobuđuju u viša energetska stanja ako energija lasera odgovara razlici između energetskih nivoa atoma [10].

Akceleracija slobodnih elektrona se događa unutar nekoliko pikosekunda nakon udara lasera na površinu uzorka. Ta energija se kroz kruto tijelo širi sprežanjem elektronske rešetke koje u takvom materijalu ima vremensku konstantu reda veličine pikosekunda. Kada promatramo puls lasera čije je trajanje u rasponu nanosekunda, možemo zaključiti da nam ono, uz širenje energije materijalom, služi i kao izvor topline u ablacijskom procesu. Zbog tog širenja topline kroz tijelo dolazi do topljenja i evaporizacije te se iznad površine stvara para. Para koja nastaje predstavlja plinovitu fazu materijala našeg uzorka i sadrži elektrone, ione, atome i djeliće materijala kao što su kapljice i kruti fragmenti. Kada je ta para izbačena s površine uzorka brzinom većom od brzine zvuka u okolnom plinu, nastaju valni udari. Okolni plin koji ostaje nakon valnog udara i novonastala para čine oblak visoke temperature u odnosu na prijašnju okolinu i kombinacija tih plinova pokazuje emisijska svojstva. Kada je taj oblak dovoljno ioniziran, tu kombinaciju plinova nazivamo plazma. [11]

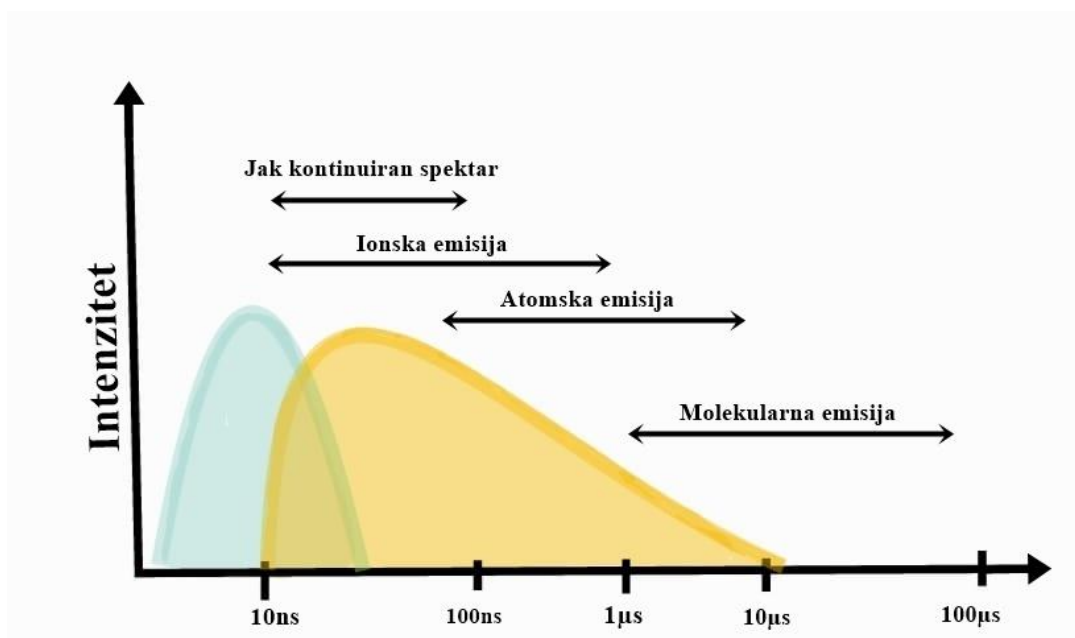


Slika 8 Nastanak plazme. Preuzeto iz [12].

Emisija fotona ovisi o atomu koji foton prima/otpušta ovisno o svojim energetskim stanjima. Tako za svaki atom imamo emitirane fotone različitih valnih duljina. Slobodni elektroni nastaju kada se na atom djeluje energijom dovoljnom da se iz njega 'izbaci' elektron. Taj proces naziva se ionizacija i rezultira slobodnim elektronom iza kojeg ostaje pozitivan ion (kation). Ionizacija je proces koji je karakterističan za elektrone najudaljenije od jezgre atoma no uz dovoljno energije moguće je savladati više ionizacijske potencijale.

Plazmu karakterizira veliki broj ioniziranih atoma koji se tijekom vremena smanjuje zbog rekombinacije elektrona i iona te nastaju neutralni atomi i molekule. Ovi procesi događaju se tijekom hlađenja plazme i uzrokuju pojavu atomske emisije. Plazma tada emitira svjetlost koja se sastoji od diskretnih linija i kontinuuma koji preklapa cijeli spektar. Diskretne linije imaju svoju određenu valnu duljinu, intenzitet i ti parametri ovise o strukturi atoma koji je zaslužan za njihovu emisiju i okolini. Dakle, svaki atom je zaslužan za liniju odgovarajuće valne duljine u emisijskom spektru naše plazme. Intenzitet i oblik te linije značajno ovise o okolini emitirajućeg atoma. [13]

Kontinuum koji smo spomenuli nastaje zbog pojave zakočnog zračenja tj. emisije fotona uslijed sudara elektrona i rekombinacije koja nastaje kada se slobodni elektron veže na mjesto određene ionske ili atomske energije te višak kinetičke energije preda u obliku fotona [11]. On ovisi o temperaturi i gustoći plazme, a ti parametri su visoki u ranim fazama plazme pa je potrebno imati kašnjenje snimanja signala kako bi izbjegli signale dobivene iz kontinuuma. No za lasere čiji su pulsevi reda veličine nanosekunda, u ranim fazama imamo bolje uvjete za emisiju ionskih linija pa su one bolje njihovo dobivanje unatoč emisiji kontinuuma.



Slika 9 Vremenska evolucija emisije plazme

Na slici (Slika 9), vidimo kako u kontekstu vremena izgleda interakcija lasera i materije kod nanosekundnih lasera. Sama plazma nastaje unutar prvih nekoliko

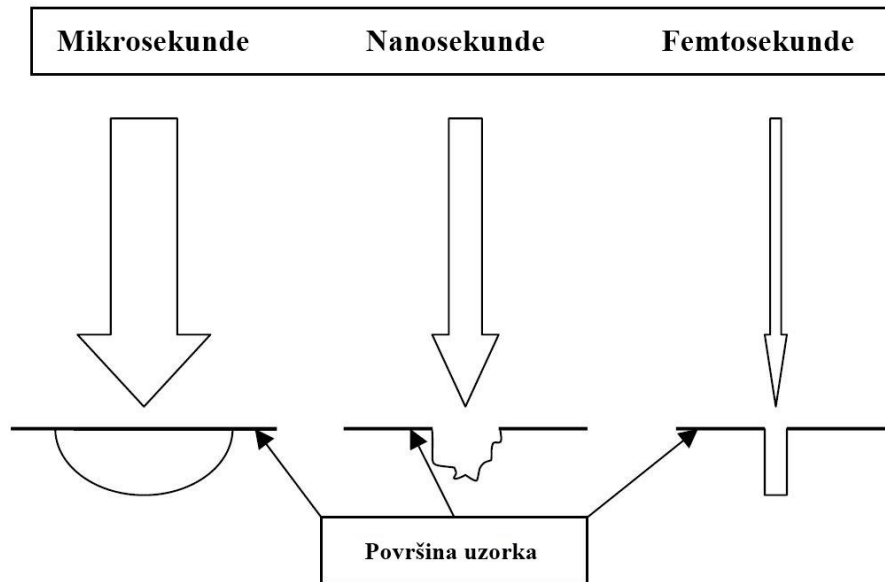
femtosekundi nakon radijacije lasera. Sljedećih nekoliko nanosekundi traje ekspanzija plazme i emisija ionskih linija koje su jake i kontinuirane. Nakon par stotina nanosekundi do nekoliko mikrosekundi, plazma se počinje hladiti i emitirati atomske i molekulske spektralne linije dok se za nekoliko milisekundi plazma počinje kondenzirati. [14]

2.2.2 Pikosekundni i femtosekundni pulsni laser

Značajna razlika kod interakcije materije s laserima kraćeg trajanja pulsa jest da ne postoji '*shielding*' efekt. Do njega dolazi kada termalni efekti dominiraju u ionizacijskim procesima te energija lasera rastopi i vaporizira uzorak a temperaturni porast ionizira atome. Ako je u tom slučaju energija radijacije dovoljno velika u zadnjim trenucima međudjelovanja laser će djelovati na samu plazmu, bez daljnje ablacije uzorka.

Pikosekundne pulseve karakterizira viša doza radijacije i kraće vrijeme interakcije te radijacije s promatranim uzorkom. Zbog tog kraćeg trajanja manje energije predane materijalu je izgubljeno na termalnu difuziju nego kod nanosekundne ablacije. Budući da nam je samo djelić energije zaslužan za zagrijavanje materijala, znači da nemamo '*shielding*' efekt i imamo veća ablacijska područja što nam daje veća oštećenja uzorka. [13]

Kod femtosekundnih lasera, glavni uzrok formacije plazme su multifotonske ionizacije. No, budući da imamo veliku energiju koja na uzorak upada u kratkom vremenskom intervalu, dobivamo velike doze radijacije i niže granične energije ablacije. To znači da je ablacija u ovim slučajevima preciznija (Slika 10), imamo manje štete na okolnoj površini uzorka i temperatura plazme je manja. [15]



Slika 10 Prikaz vrste ablacije koja nastaje pri korištenju lasera različitih trajanja pulseva. Kod kraćih pulseva (femtosekundnih) dolazi do preciznog prodiranja lasera u materijal zbog nedostatka termalnih efekata. Preuzeto iz [11].

3 Instrumenti u LIBS postavu

Za uspješno dobivanje emisijskih spektara i za analizu elemenata našeg uzorka potrebni su neki osnovni dijelovi koji zajedno čine naš LIBS postav. Glavni dijelovi potrebni su izvor koji generira svjetlosne pulseve, optički sustav koji tu svjetlost fokusira na naš uzorak, sustav za sakupljanje svjetlosti, spektralna jedinica koja analizira emitiranu svjetlost, detektor i računalo na kojemu kontroliramo opremu.

3.1 Izvori laserske radijacije

Budući da interakcija lasera i materije značajno ovisi o fizikalnim parametrima nadolazećih pulseva kao što su njihova valna duljina, trajanje, energija itd., bitno je razumjeti kako ti parametri pridonose našim mjerenjima.

Općenito, glavne karakteristike lasera su monokromnost, usmjerenost, koherencija i intenzitet. U slučaju laserski inducirane spektroskopije, monokromnost i koherencija nisu najbitniji faktori. Koherencija ne igra značajnu ulogu dok god se ne mijenja količina primljene akceleracije. Isto tako, formacija plazme većinski ovisi o intenzitetu lasera tako da raspon frekvencija svjetlosti, koja dolazi na uzorak nema preveliki utjecaj pa nam nije od velike važnosti da izvor bude monokromatski.

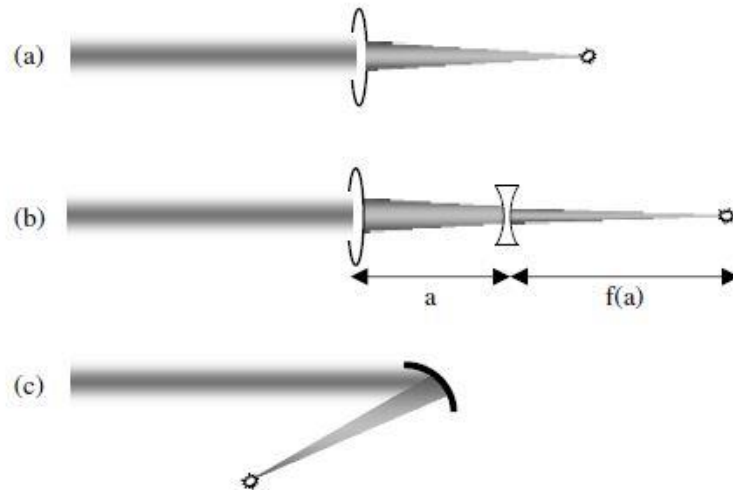
Intenzitet lasera određujemo kao snagu *peak-a* lasera dijeljenu s površinom presjeka zrake. Bitno je odrediti intenzitet koji zapravo djeluje na metu a on ovisi i o optičkom sustavu koji služi za usmjeravanje zrake. Budući da laserske zrake imaju svojstvo jako uskog divergencijskog kuta (nekoliko miliradijana), laserska radijacija se može fokusirati na jako malu točku što znači da dolazi do djelovanja velikog intenziteta radijacije na metru.

Valna duljina lasera, uz trajanje pulsa, ima najveći utjecaj na formaciju plazme. To ima smisla kada uzmemo u obzir da dva glavna procesa generacije i rasta elektrona (ionizacija i multi-fotonska apsorpcija) ovise o njoj. Ionizacija do koje dolazi pri sudaru slobodnih elektrona koji akceleriraju u električnom polju laserske radijacije i dobivaju energiju međudjelovanjem s neutralnim atomima, dovodi do eksponencijalnog rasta gustoće elektrona i ona je dominantni mehanizam pri većim valnim duljinama. Dok pri kraćim valnim duljinama dolazi do istovremene apsorpcije velikog broja fotona što doprinosi rastu ionizacije atoma i molekula. Međutim, u ovom procesu dolazi tek do linearnog povećanja gustoće što se događa pri korištenju lasera UV spektra.

3.2 Fokusirajući elementi

Kao što smo već spomenuli, fokusirajući dio je jako pitan u svakom LIBS postavu. Na taj način povećavamo radijaciju na mjestu interakcije lasera s uzorkom tako što ju fokusiramo na jako malu točku. Najčešće se za to koriste sferne ili cilindrične leće i pojednostavljaju postizanje granične energije potrebne za formaciju plazme koja iznosi oko $10^7 W/m^2$. [15]

Ovisno o općenitom postavu, može koristiti različiti raspored leća i ogledala. Najčešće se koristi jedna leća koja fokusira zraku lasera na uzorak (Slika 11a), no u nekim sustavima potrebno je imati više leća (Slika 11b) kako bi se fokus mogao prilagoditi promjeni udaljenosti leća i uzorka. Na slici (Slika 11c) vidimo da je moguće koristiti i zrcalo za fokusiranje pulseva.



Slika 11 Različiti sustavi fokusirajućih leća i ogledala. Preuzeto iz [11]

Osim uporabe leća za fokusiranje laserske svjetlosti na uzorak, one su nam potrebne i za sakupljanje svjetlosti dobivene plazme i fokusiranje te iste svjetlosti na spektrometar ili vlakna optičkog kabela.

Bitna svojstva leća su materijal, anti-reflektivni slojevi i vrsta leće. Želimo da materijal leće ima maksimalno propuštanje svjetlosti na valnoj duljini našeg lasera i leće koje se koriste za prikupljanje svjetlosti plazme moraju efektivno prenositi promatranje valne duljine. Anti-reflektivni slojevi pomažu u maksimizaciji energije koja dolazi do uzorka sprječavanjem refleksije svjetlosti prema laseru. [11] Materijal od kojeg je leća napravljena je također veoma bitan. Iako svjetlost koja upada na leće nije fokusirana kao ona koja dolazi do uzorka, jačina te svjetlosti je svedjedno velika i kada bi koristili obične staklene leće brzo bi došlo do njihovog oštećenja. Zato se u ovakvim slučajevima kriste leće od kvarca. Dakle, bitno je izbjeći apsorpciju svjetlosti i kako ne bismo imali gubitak snage pri dolasku svjetlosti do uzorka i kako ne bi došlo do oštećenja leće.

3.3 Spektrometri

Za dobivanje informacija o spektralnoj kompoziciji radijacije emitirane iz novonastale plazme na našem uzorku potreban nam je nekakav sustav za spektralnu detekciju. Najčešće se u LIBS eksperimentima koristi selektor valnih duljina (spektrometar) i optički detektor. Budući da spektar zračenja plazme pokriva

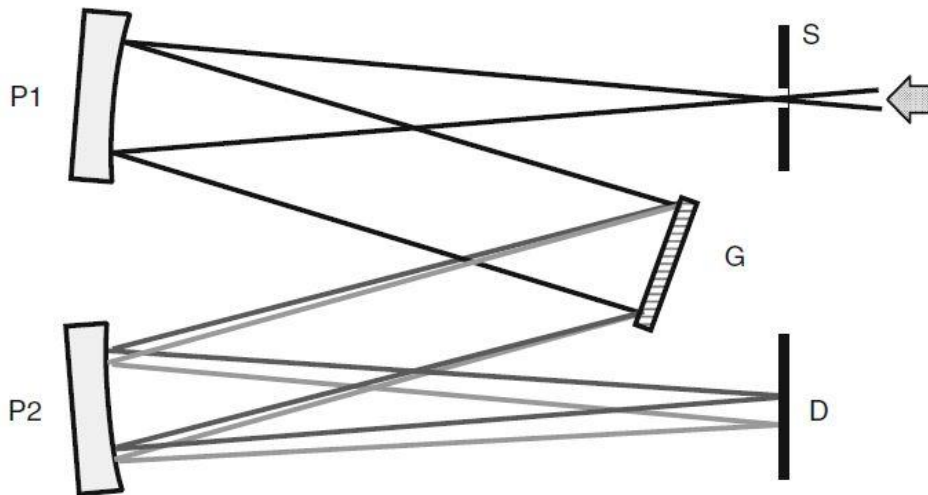
široki raspon valnih duljina, isto je bitno i za naš spektrometar koji uz to treba imati visoku spektralnu rezoluciju. Detektor koji se koristi bi trebao imati veliki dinamički domet i visoku kvantnu efikasnost na cijelom spektru. Za cijeli sustav je poželjno kratko vrijeme prihvaćanja podataka.

Spektrometri su uređaji koji sadrže nekakav disperzni element koji je najčešće optička rešetka. Optička rešetka je element koji se sastoji od mnoštva jednako razmaknutih paralelnih udubina premazanih reflektivnim slojem. Ponašanje rešetke opisano je jednadžbom [3] gdje m predstavlja red ogiba, λ valnu duljinu zrake ogiba, d udaljenost između dvije pukotine dok su i i r kutevi upada i ogiba.

$$m\lambda = d(\sin i + \sin r) \quad [3]$$

Vidimo iz jednadžbi da će različite valne duljine imati različite kuteve i redove ogiba što predstavlja razlaganje valnih duljina. Želimo da rezolucija našeg spektrometra bude što bolja tj. da razlaganje valnih duljina bude efektivno.

Czerny-Turner i Paschen-Runge su vrste spektrometara koji su karakterizirani jednim disperznim elementom, optičkom rešetkom. Czerny-Turner (Slika 12) spektrometar koristi dva ogledala u kombinaciji s rešetkom za razlaganje upadne svjetlosti na različite valne duljine. Prvo zrcalo (P1) služi za usmjeravanje upadnog zračenja na ravnu rešetku (G) koja razlaže svjetlost i reflektira ju na drugo zrcalo (P2) gdje se spektralne komponente fokusiraju na različite položaje na detektoru (D). [15]

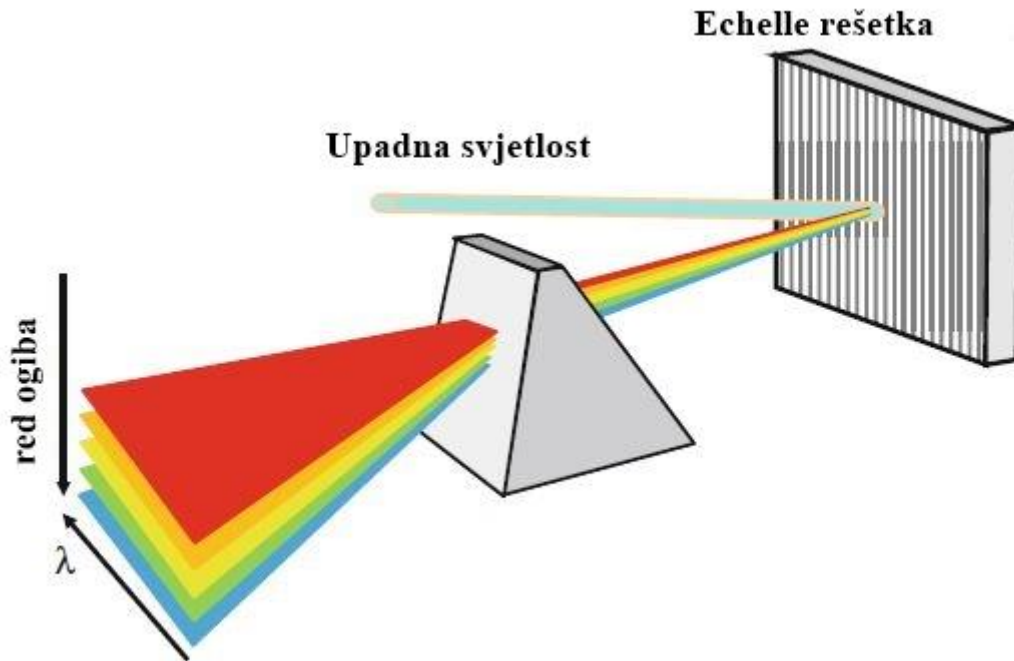


Slika 12 Shema Czerny-Turner spektrometra. Preuzeto iz [15]

Paschen-Runge spektrometri se razlikuju zbog korištenja konkavne rešetke koja je zajedno s detektorima i ulaznom pukotinom postavljena u kružnu strukturu. Znači da se ulazna svjetlost, nakon razlaganja na različite valne duljine na rešetci, fokusira na različite detektore koji su postavljeni tako da odgovaraju djelu spektra te određene svjetlosti.

Zbog svog dizajna, obje navedene vrste spektrometara su limitirani u svojoj rezoluciji i rasponu spektra koje pokrivaju. Ako želimo pokriti široki dio spektra, žrtvovat ćemo rezoluciju i obratno. To može biti problem kada se radi analiza više elemenata budući da to znači veći spektar zračenja plazme.

Sve je češća uporaba Echelle spektrometara koji koriste optičku rešetku koja postiže veliku disperziju valnih duljina malog raspona u svakom redu. Budući da u visokim redovima ogiba dolazi do preklapanja većih i kraćih valnih, dolazi do preklapanja tih redova. Zbog toga se uvodi drugi disperzijski element, rešetka ili prizma, koji se postavlja na 90° s obzirom na prvi rešetku. Tako dobivamo ortogonalni pomak redova difrakcije u odnosu na smjer disperzija i rezultat je veća rezolucija spektralnih linija. [15]



Slika 13 Shematski prikaz Echelle spektrometra. Preuzeto iz [15]

3.4 Detektori

Postoji mnogo vrsta detektora koji se koriste u sklopu LIBS-a i odabir ovisi i o spektrometrima koje se koriste. Najčešći detektori su fotomultiplikatorske cijevi (PMT), fotodiode i fotodiodni niz, naponom vezani uređaji (CCD) i intenzivirani naponom vezani uređaji i 'streak' kamere.

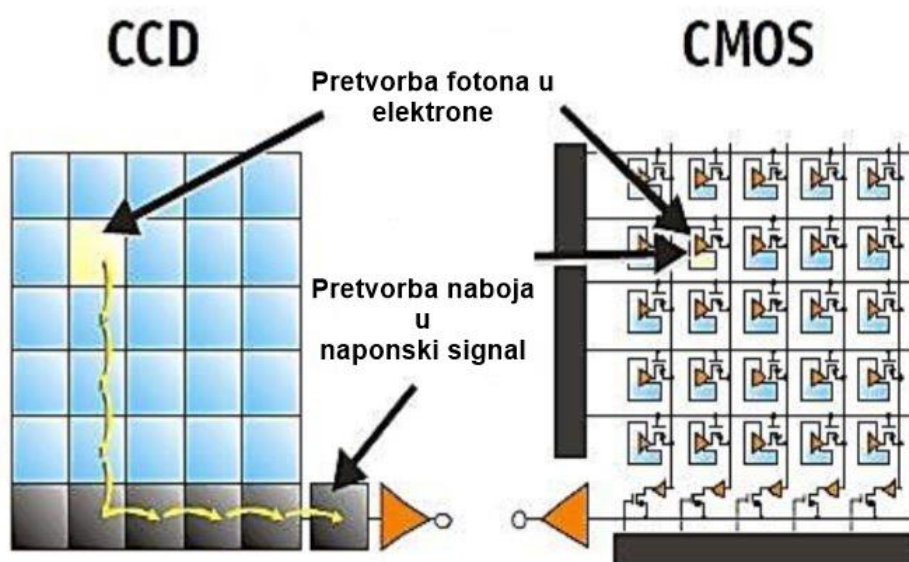
PMT se sastoji od vakuumske cijevi unutar koje su katoda i nekoliko anoda. Upadom na katodu, pod učinkom fotoelektričnog efekta, elektroni se generiraju i kreću prema katodama zbog prisustva pozitivnog potencijala. Nakon sudara s katodom dolazi do dodatne generacije elektrona što uzrokuje kaskadnim pojačanjem upadnih elektrona.

Fotodiode su zapravo p-n spojevi, kao i obične poluvodičke diode. Princip rada fotodiode je takav da proizvodi struju koja je proporcionalna broju fotona koji se sanjom sudare. Najčešće se koriste jednodimenzionalni nizovi fotodiode za mogućnost istovremenog prikupljanja većeg raspona valnih duljina. [15]

CCD uređaji su integrirani strujni krugovi na silikonskoj površini. Oni stvaraju svjetlosno osjetljive elemente, piksele, koji omogućuju digitalno spremanje slike uzorka upadnog svjetla. [13] Elektroni koje generira svaki piksel zbog upadnog

fotona se šalju kroz vertikalne i horizontalne 'ploče' piksela i na izlazu se konvertiraju u naponski signal. CCD i intenzivirana verzija ICCD koriste se kada je potrebno obraditi dvodimenzionalne prostorne informacije pa se zato koriste u sklopovima sa Echelle spektrometrima. [15]

Postoji još jedna vrsta detektora, koja se koristi u našem eksperimentu, a to je CMOS (eng. *'Complementary Metal Oxide Semiconductor'*) senzor. Kao i CCD, CMOS detektori pretvaraju svjetlosni impuls u naboj i nakupljaju taj naboj na pikselima no kod CMOS-a se konverzija naboja u napon događa unutar samog piksela. Moderni CMOS detektori unutar samog piksela imaju i pojačalo iz kojega izlazi pojačani signal i nakon izlaska iz piksela taj signal se pohranjuje u čipu.



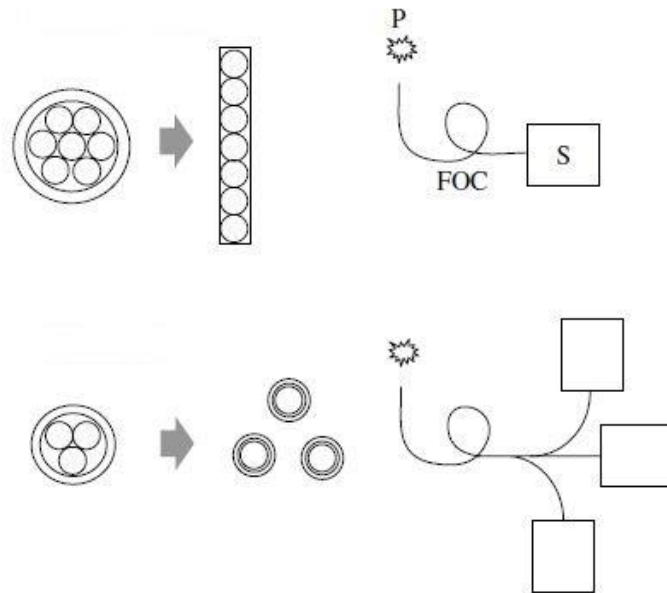
Slika 14 Razlike u radu CCD i CMOS detektora. Preuzeto iz [16]

3.5 Optička vlakna

Kabeli sastavljeni od optičkih vlakna (eng. *fiber optic cables*), se često koriste za jednostavniju kolekciju svjetlosti koja dolazi s plazme. Pogotovo u slučajevima kada se detektor ne može dovesti blizu uzorka kojeg istražujemo, npr. u slučajevima mjerenja ispod zemlje.

Svjetlost kroz vlakna prolazi zbog totalne unutarnje refleksije zraka koje uđu u vlakno unutar dozvoljenog kuta koji za silicijev dioksid (kvarc) iznosi $\sim 26^\circ$. Optički kabeli mogu se koristiti tako da se svjetlost s plazme fokusira na kraj vlakna

kako bi se povećala količina prikupljene svjetlosti, ili se vlakno može samo uperiti prema plazmi. Najčešće pri mjerenju imamo više kabela od kojih je svaki zaslužan za 'pokrivanje' jednog dijela spektra. Takvi sustavi kabela se mogu složiti tako da svjetlost iz svih kabela ide u jedan spektrometar ili da svaki kabel dovodi svoj signal na drugi spektrometar.



Slika 15 Vrste sustava optičkih kablova. Preuzeto iz [17].

4 Analiza podataka

Analiza podataka izvršena je u programu *Jupyter Notebook*, koristeći programski jezik *Python*. Ona uključuje obradu samih podataka i njihovu statističku analizu. Postupci obrade koji uključuju normalizaciju spektra i analizu podataka Student t-testom opisani su u ovom poglavlju. Za prikaz spektara i određivanje elemenata u uzorku koristio se program *LIBSoft* firme Applied Photonics Limited.

4.1 Normalizacija spektra

Iako su jednostavna i brza provedba LIBS eksperimenata njegova velika prednost, upravo to su potencijalni uzroci nastanka fluktuacije signala. Naime,

potrebno je, što je više moguće, kontrolirati uvjete izvedbe eksperimenta. Na svojstva plazme, pa tako i na fluktuaciju signala, značajan utjecaj imaju energija samog lasera, udaljenost leće i uzorka, kalibracija spektrometra i fizikalna svojstva uzoraka. Zbog toga se pri provedbi mjerenja trudimo uvjete održati što sličnijima kako bismo smanjili mogućnost nastanka pogrešaka i razlika u dobivenim mjerenjima zbog vanjskih čimbenika.

Unatoč našim pokušajima kontrole uvjeta, dodatno možemo smanjiti utjecaj fluktuacije signala provodeći normalizaciju dobivenih spektara. Ovo je pogotovo nužno u slučajevima kada se mjerenje provodi na terenu i kada su u pitanju kompaktni LIBS sustavi. Kada postoji mogućnost praćenja podataka van samog spektra bilo to tijekom ili nakon provedbe mjerenja, tada se dobiveni signal dijeli za faktor tog vanjskog parametra. Međutim, kada to nije moguće, normalizacija se svodi na matematičku transformaciju podataka. [18]

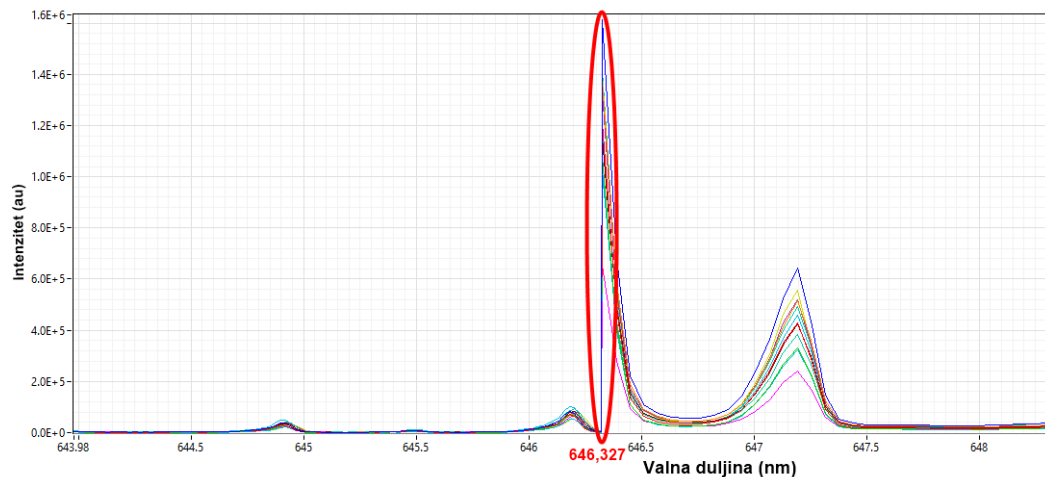
Program koji smo koristili za prikupljanje i vizualizaciju podataka '*LIBSoft 2020*', prilikom prikupljanja podataka od dobivenog spektra oduzima pozadinsko zračenje tj. '*background*' no svejedno je normalizacija spektra preporučena za poboljšanje dobivenih signala.

Tablica 1 Rasponi valnih duljina spektrometra

| Raspon valnih duljina spektrometra (nm) |
|--|
| 178.96 - 253.00 |
| 252.01 - 312.00 |
| 312.01 - 360.10 |
| 361.11 - 453.00 |
| 453.01 - 529.00 |
| 529.01 - 646.32 |
| 646.33 - 852.20 |
| 852.21 - 1026.48 |

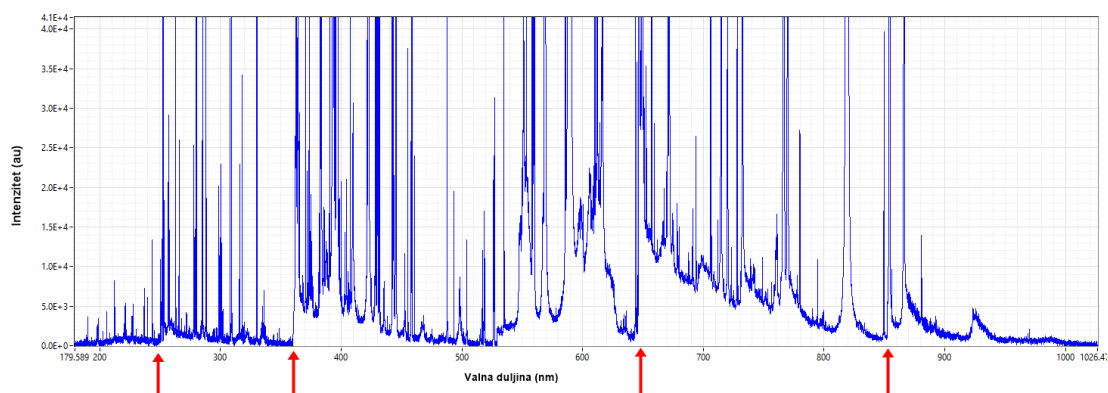
Najučestaliji primjer normalizacije jest normalizacija na totalno područje (eng. '*total area normalization*'), gdje se uzima maksimalni intenzitet dobiven na

nekom spektru te se sve vrijednosti dijele s njim. Međutim, naš postav uključuje optičke spektrometre koji mjere u 8 različitih dometa valnih duljina (Tablica 1), na tim prijelazima može doći do distorzije i 'pomicanja' spektra što možemo vidjeti na slici (Slika 16).



Slika 16 Prikaz prijelaza između dva spektrometra na valnoj duljini od 646,327 nm

Osim toga, još jedna pojava koja nam može uzrokovati probleme pri obradi dobivenih podatak je promjena 'baseline-a' tj. osnovnog signala koji dolazi do naših detektora, a čije promjene vidimo duž cijelog spektra. Na slici (Slika 17) vidimo fluktuaciju tog osnovnog signala. On se mijenja značajno unutar raspona jednog detektora ali i vidimo da se razlikuje i za različite detektore.

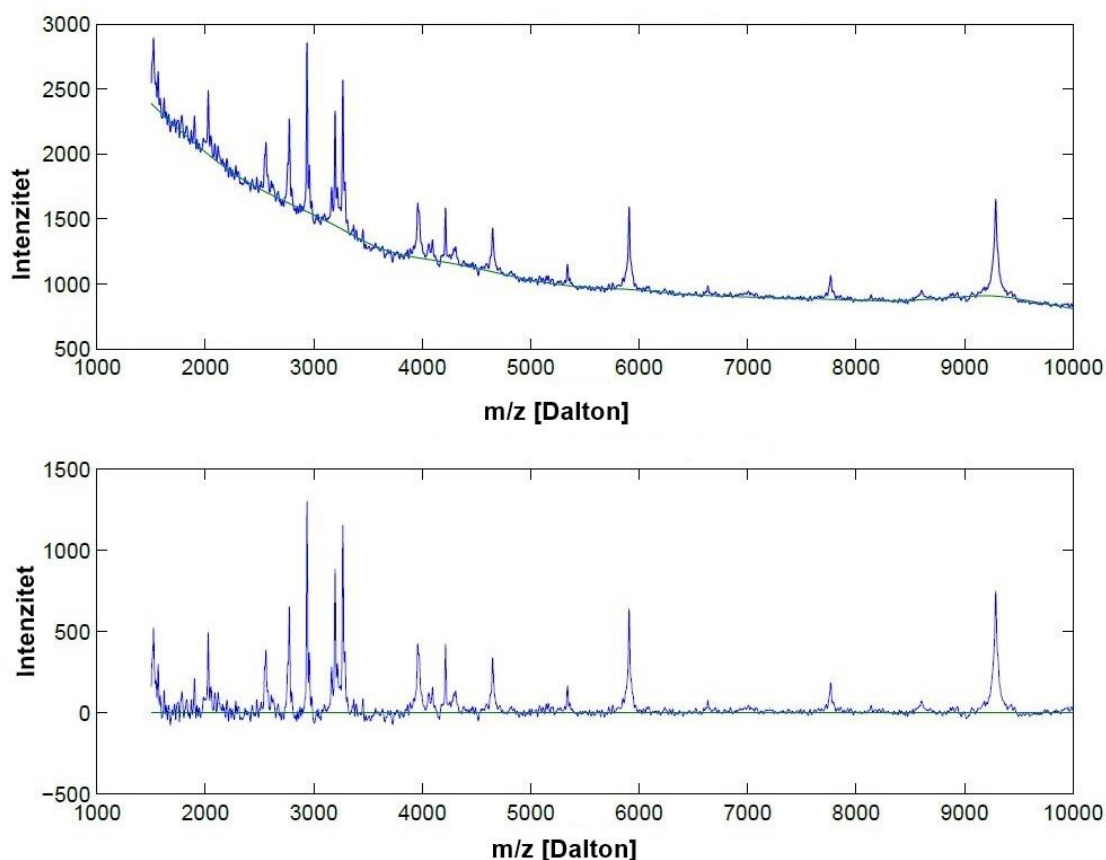


Slika 17 Prikaz fluktuacije osnovnog signala. Crvenim strelicama su označene točke (neke, ne sve) prijelaza između dometa optičkih detektora.

Upravo zbog tih dvaju pojava nismo mogli koristiti klasični pristup normalizaciji i samo normirati cijeli spektar na najintenzivniju liniju već je potrebno gledati raspon svakog detektora zasebno. No, prije same normalizacije potrebno je umanjiti utjecaj fluktuacije osnovnog signala.

4.2 Korekcija osnovnog signala

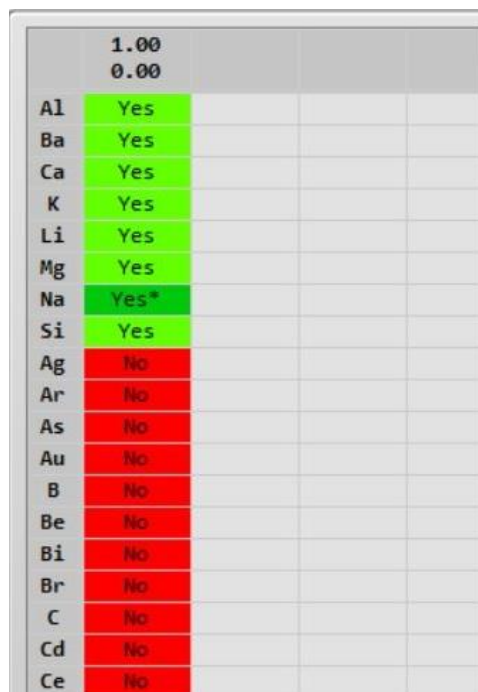
Kao što smo već rekli, osim samih *peak-ova*, dobiveni spektri zračenja sadrže i osnovni signal koji se mijenja unutar cijelog spektra. Ono što želimo postići jest zaglađeni osnovni signal koji na sebi nosi *peak-ove*. To smo dobili koristeći algoritam (*Asymmetric least squares – AsLS*) [19] koji u prvom koraku zaglađuje cijeli signal i nakon toga asimetrički vrednuje devijacije od zaglađenog trenda kako bi pretpostavio izgled osnovnog signala. Osnovni princip rada vidljiv je na slici (slika 18).



slika 18 Prikaz primjera signala prije (gore) i poslije (dolje) korekcije osnovnog signala. Preuzeto iz [19]. Na grafovima je prikazan signal masenog spektrometra.

4.3 Odabir spektralnih linija

Budući da se naši dobiveni spektri sastoje od mnoštva linija, radi lakše obrade, odabrat ćemo one koje odgovaraju elementima koje se najčešće nalaze u staklu. Odabir naših elemenata rađen je pomoću softvera 'LIBSoft' u kojemu je moguća obrada spektara koja određuje elemente unutar jednog uzorka (Slika 19). Nakon obrade svih uzoraka, izabrali smo zajedničke najučestalije elemente u svima te pomoću NIST-ove baze podataka odabrali valne duljine koje ćemo promatrati.



| | 1.00 | | | |
|----|------|--|--|--|
| | 0.00 | | | |
| Al | Yes | | | |
| Ba | Yes | | | |
| Ca | Yes | | | |
| K | Yes | | | |
| Li | Yes | | | |
| Mg | Yes | | | |
| Na | Yes* | | | |
| Si | Yes | | | |
| Ag | No | | | |
| Ar | No | | | |
| As | No | | | |
| Au | No | | | |
| B | No | | | |
| Be | No | | | |
| Bi | No | | | |
| Br | No | | | |
| C | No | | | |
| Cd | No | | | |
| Ce | No | | | |

Slika 19 Primjer rezultata LIBSoft programa za analizu spektra jednog uzorka

Za svaki element je bilo potrebno naći emisijske linije te odrediti koja od njih najviše odgovara našem spektru. Bilo je bitno promatrati svaki dio spektra koji odgovara pojedinom detektoru zasebno. Tako da se unutar svakog raspona danog u tablici (Tablica 1) tražio najbolji element na koji bi mogli normalizirati taj dio spektra. Posebno su se morale zanemariti linije koje pokazuje naznake samoapsorpcije ili kod kojih se vidi potencijalno preklapanje dva *peak-a*. Elementi koje smo tražili u našim uzorcima su Al, Ba, Ca, Cr, K, Li, Mg, Na, Rb, Si, Sr i Fe. A odabrane valne duljine vidljive su u tablici (Tablica 2).

Tablica 2 Emisijske linije pojedinih elemenata koje tražimo u uzorcima stakla.

| Al | Ba | Ca | Cr | K | Li |
|---------------|---------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---------------|
| 394.401 nm | 455.403 nm | 393.366 nm | 427.481 nm | 766.49 nm | 670.791 nm |
| 396.152 nm | 493.408 nm | 396.847 nm | 425.435 nm | 769.896 nm | |
| | | 647.166 nm | | | |
| | | 649.378 nm | | | |
| Mg | Na | Rb | Si | Sr | Fe |
| 279.553 nm | 818.326 nm | 780.027 nm | 243.515 nm | 407.711 nm | 239.924 nm |
| 280.27 nm | 819.482 nm | | 263.128 nm | 460.733 nm | 406.359 nm |
| 277.983 nm | | | 250.69 Nm | | 438.354 nm |
| | | | 288.158 nm | | |
| | | | 390.552 nm | | |

Gore navedena tablica ne uključuje linije koje smo koristili za normalizaciju određenog dijela spektra. Te linije nismo koristili u statističkoj analizi podataka i možemo ih vidjeti u tablici (Tablica 3). Iako znamo da naš spektar nastaje prikupljanjem podataka na osam različitih detektora i time dobivamo osam dijelova/raspona unutar jednog spektra, Tablica 3 nam pokazuje samo pet normalizacijskih linija. Razlog tome je taj što linije za naše tražene elemente ili ne postoje unutar zadanih granica spektra ili smo ih morali izostaviti zbog potencijalne pojave samoapsorpcije. Tako da na kraju promatramo pet dijelova dobivenog spektra.

Tablica 3 Linije/Elementi odabrani za normalizaciju spektra

| | | | |
|--------------------|----------|------------|-----------|
| Raspon | I | II | IV |
| Element | Si | Si | Si |
| Linija (nm) | 243.515 | 288.158 | 390.552 |
| Raspon | V | VII | |
| Element | Sr | Ca | |
| Linija (nm) | 460.733 | 647.166 | |

4.4 Statistička obrada podataka – 'Student t-test'

Student t-test je način statističke obrade podataka koji uzima srednje vrijednosti mjerenja dvije grupe i govori nam kolika je vjerojatnost da ćemo dobiti te vrijednosti ako su grupe rezultati mjerenja na istom uzorku. Znači, t-test nam ne govori o tome jesu li dvije grupe mjerenja iste ili ne, već nam daje vjerojatnost da su mjerenja uzeta s istog uzorka. [17]

Postupak t-testa je takav da se najprije postavi nul-hipoteza H_0 , kojom pretpostavljamo da su nam srednje vrijednosti grupa koje promatramo jednake.[4]

$$H_0: \mu_1 = \mu_2 \quad [4]$$

Nakon toga računamo t vrijednost za naša mjerenja [5]. Za to su nam potrebne srednje vrijednosti mjerenja (\bar{x}_1, \bar{x}_2), standardne devijacije (σ_1, σ_2) i broj mjerenja, (n_1, n_2). Uz t vrijednost, potrebno nam je znati i p vrijednosti naših mjerenja. [17] Njih dobivamo koristeći t vrijednost i odlučujući o tome koliko preciznost mjerenja želimo koristeći se tablicom poput one na slici (Slika 20).

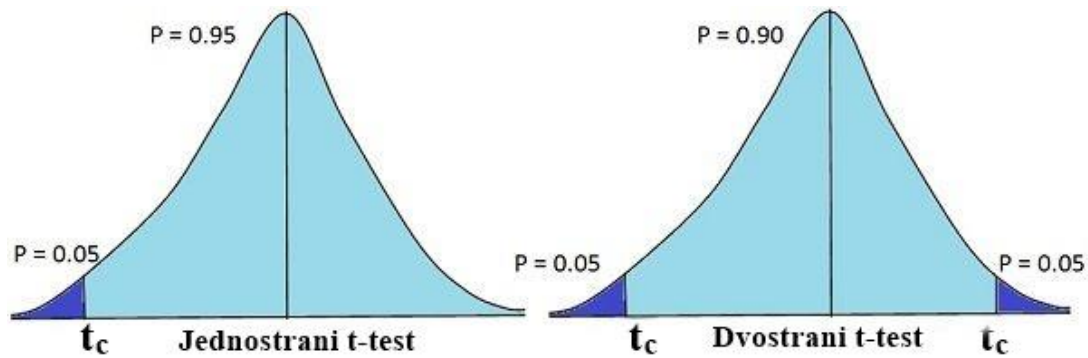
$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{\frac{\sigma_1^2}{n_1} + \frac{\sigma_2^2}{n_2}}} \quad [5]$$

| SS | p | Jednostrano | | Dvostrano | | .80 | | .50 | | .20 | | .10 | | .05 | | .02 | | .01 | | .001 | |
|-----|---|-------------|-------|-----------|-------|--------|--------|--------|---------|-----|--|-----|--|-----|--|-----|--|-----|--|------|--|
| | | .60 | .75 | .90 | .95 | .975 | .99 | .995 | .9995 | | | | | | | | | | | | |
| 1 | | .325 | 1.000 | 3.078 | 6.314 | 12.706 | 31.821 | 63.657 | 636.619 | | | | | | | | | | | | |
| 2 | | .289 | .816 | 1.886 | 2.920 | 4.303 | 6.965 | 9.925 | 31.598 | | | | | | | | | | | | |
| 3 | | .277 | .765 | 1.638 | 2.353 | 3.182 | 4.541 | 5.841 | 12.924 | | | | | | | | | | | | |
| 4 | | .271 | .741 | 1.533 | 2.132 | 2.776 | 3.747 | 4.604 | 8.610 | | | | | | | | | | | | |
| 5 | | .267 | .727 | 1.476 | 2.015 | 2.571 | 3.365 | 4.032 | 6.869 | | | | | | | | | | | | |
| 6 | | .265 | .718 | 1.440 | 1.943 | 2.447 | 3.143 | 3.707 | 5.959 | | | | | | | | | | | | |
| 7 | | .263 | .711 | 1.415 | 1.895 | 2.365 | 2.998 | 3.499 | 5.408 | | | | | | | | | | | | |
| 8 | | .262 | .706 | 1.397 | 1.860 | 2.306 | 2.896 | 3.355 | 5.041 | | | | | | | | | | | | |
| 9 | | .261 | .703 | 1.383 | 1.833 | 2.262 | 2.821 | 3.250 | 4.781 | | | | | | | | | | | | |
| 10 | | .260 | .700 | 1.372 | 1.812 | 2.228 | 2.764 | 3.169 | 4.587 | | | | | | | | | | | | |
| 11 | | .260 | .697 | 1.363 | 1.796 | 2.201 | 2.718 | 3.106 | 4.437 | | | | | | | | | | | | |
| 12 | | .259 | .695 | 1.356 | 1.782 | 2.179 | 2.681 | 3.055 | 4.318 | | | | | | | | | | | | |
| 13 | | .259 | .694 | 1.350 | 1.771 | 2.160 | 2.650 | 3.012 | 4.221 | | | | | | | | | | | | |
| 14 | | .258 | .692 | 1.345 | 1.761 | 2.145 | 2.624 | 2.977 | 4.140 | | | | | | | | | | | | |
| 15 | | .258 | .691 | 1.341 | 1.753 | 2.131 | 2.602 | 2.947 | 4.073 | | | | | | | | | | | | |
| 16 | | .258 | .690 | 1.337 | 1.746 | 2.120 | 2.583 | 2.921 | 4.015 | | | | | | | | | | | | |
| 17 | | .257 | .689 | 1.333 | 1.740 | 2.110 | 2.567 | 2.898 | 3.965 | | | | | | | | | | | | |
| 18 | | .257 | .688 | 1.330 | 1.734 | 2.101 | 2.552 | 2.878 | 3.922 | | | | | | | | | | | | |
| 19 | | .257 | .688 | 1.328 | 1.729 | 2.093 | 2.539 | 2.861 | 3.883 | | | | | | | | | | | | |
| 20 | | .257 | .687 | 1.325 | 1.725 | 2.086 | 2.528 | 2.845 | 3.850 | | | | | | | | | | | | |
| 21 | | .257 | .686 | 1.323 | 1.721 | 2.080 | 2.518 | 2.831 | 3.819 | | | | | | | | | | | | |
| 22 | | .256 | .686 | 1.321 | 1.717 | 2.074 | 2.508 | 2.819 | 3.792 | | | | | | | | | | | | |
| 23 | | .256 | .685 | 1.319 | 1.714 | 2.069 | 2.500 | 2.807 | 3.767 | | | | | | | | | | | | |
| 24 | | .256 | .685 | 1.318 | 1.711 | 2.064 | 2.492 | 2.797 | 3.745 | | | | | | | | | | | | |
| 25 | | .256 | .684 | 1.316 | 1.708 | 2.060 | 2.485 | 2.787 | 3.725 | | | | | | | | | | | | |
| 26 | | .256 | .684 | 1.315 | 1.706 | 2.056 | 2.479 | 2.779 | 3.707 | | | | | | | | | | | | |
| 27 | | .256 | .684 | 1.314 | 1.703 | 2.052 | 2.473 | 2.771 | 3.690 | | | | | | | | | | | | |
| 28 | | .256 | .683 | 1.313 | 1.701 | 2.048 | 2.467 | 2.763 | 3.674 | | | | | | | | | | | | |
| 29 | | .256 | .683 | 1.311 | 1.699 | 2.045 | 2.462 | 2.756 | 3.659 | | | | | | | | | | | | |
| 30 | | .256 | .683 | 1.310 | 1.697 | 2.042 | 2.457 | 2.750 | 3.646 | | | | | | | | | | | | |
| 40 | | .255 | .681 | 1.303 | 1.684 | 2.021 | 2.423 | 2.704 | 3.551 | | | | | | | | | | | | |
| 60 | | .254 | .679 | 1.296 | 1.671 | 2.000 | 2.390 | 2.660 | 3.460 | | | | | | | | | | | | |
| 120 | | .254 | .677 | 1.289 | 1.658 | 1.980 | 2.358 | 2.617 | 3.373 | | | | | | | | | | | | |
| ∞ | | .253 | .674 | 1.282 | 1.645 | 1.960 | 2.326 | 2.576 | 3.291 | | | | | | | | | | | | |

Slika 20 Tablica p-vrijednosti. Preuzeto iz [17].

Kao što vidimo, p vrijednosti možemo odrediti za dvostrani (eng. *two tailed*) i jednostrani (eng. *one tailed*) testove. Razlika jest ta da li gledamo oba kraja raspodjele odjednom ili svaki zasebno. P-vrijednost koju promatramo ovisi i o našoj postavljenoj granici prihvaćanja područja testa, koju određujemo postavljajući nivo

značaja α , te o stupnjevima slobode našeg eksperimenta. Ako uzmemo da nam je $\alpha=0.05$, to znači da 5 posto slučajeva dobivamo rezultat koji nam kaže da naše mjerenje potvrđuje nul-hipotezu, tj. da ju odbacuje u 95% slučajeva. Stupnjeve slobode određujemo kao (br. mjerenja -1). Nivo značaja u našoj tablici je označen u prva dva retka ovisno radi li se o dvostranom ili jednostranom testu.



Slika 21 Razlika jednostranog i dvostranog t-testa za $\alpha=0.05$. Preuzeto sa [20].

Nakon izračuna t i p vrijednosti možemo odrediti valjanost naše hipoteze uspoređujući p -vrijednost sa α . Ako je naša p -vrijednost veća od α , znači da je naša hipoteza podržana i obrnuto, ako je ona manja od α , naša hipoteza je opovrgnuta što znači da možemo pretpostaviti da naša mjerenja nisu potekla od istih uzoraka. Točnost ovih podataka jednaka je nivou značaja α . [17]

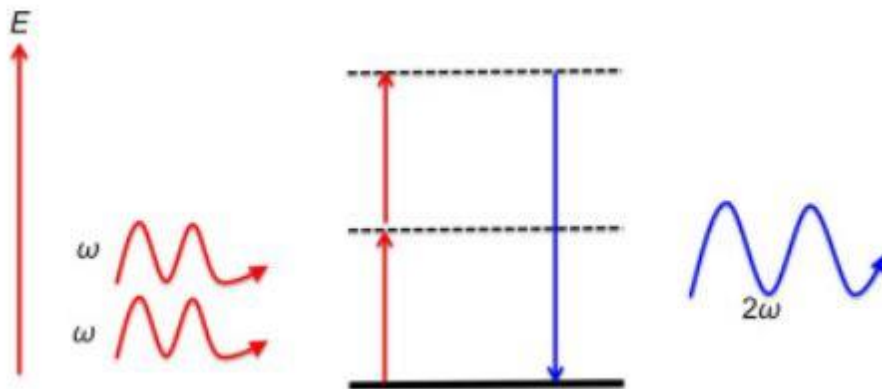
5 Provedba mjerenja

Objasnili smo fizikalne principe spektroskopije laserski induciranoj sloma a u ovom dijelu rada ćemo definirati eksperimentalni LIBS postav koji je korišten za dobivanje rezultata.

5.1 LIBS postav

LIBS sustav korišten u provedbi spektroskopije nad uzorcima stakla sastoji se od lasera snage 450 mJ koji emitira zrake valne duljine 1064 nm i frekvencije 10 Hz. Na samoj glavi lasera nalaze se dva harmonička modula koji koriste za generaciju zraka većih frekvencija od one koje izlazi iz samog lasera [21], tj. za generaciju viših harmonika. Na primjeru generiranje drugog harmonika možemo

objasniti proces koji se događa unutar tih modula (Slika 22). Dva fotona frekvencije ω se emitiraju iz lasera i oba koherentno interagiraju s jednim elektronom u kristalnoj strukturi unutar modula. Zbog toga dolazi do pobuđenja najnižeg stanja na nivo energije $2\hbar\omega$. Nakon vremenskog intervala reda femtosekunda, pobuđeni elektron se relaksira u svoje originalno stanje emisijom jednog fotona energije $2\hbar\omega$. Zbog očuvanja energije, iz dva fotona frekvencije ω dobivamo jedan foton frekvencije 2ω . [21]



Slika 22 Ilustracija generacije drugog harmonika. Preuzeto iz [21].

U postavu se nalaze dva modula, jedan snage 220 mJ i valne duljine 532 nm, dok je snaga drugoga 60 mJ, a valna duljina 266 nm. (Slika 23)



Slika 23 Glava Litron TRLi G 450-10 1064nm Q-switched Nd:YAG lasera s dva HG modula.

Nakon što izađe iz lasera, svjetlost upada na sustav leća koji ga fokusira na naš objekt. Kao što je već spomenuto, leće u našem postavu nisu su napravljene od kvarca kako bi se izbjeglo oštećenje pri upadu svjetlosti velike snage.

Sam objekt nalazi se na postolju i na njega je postavljen pomoću komadića gline. Glava postolja se može micati i tako se dobiva veći broj mjerenja na istom uzorku.



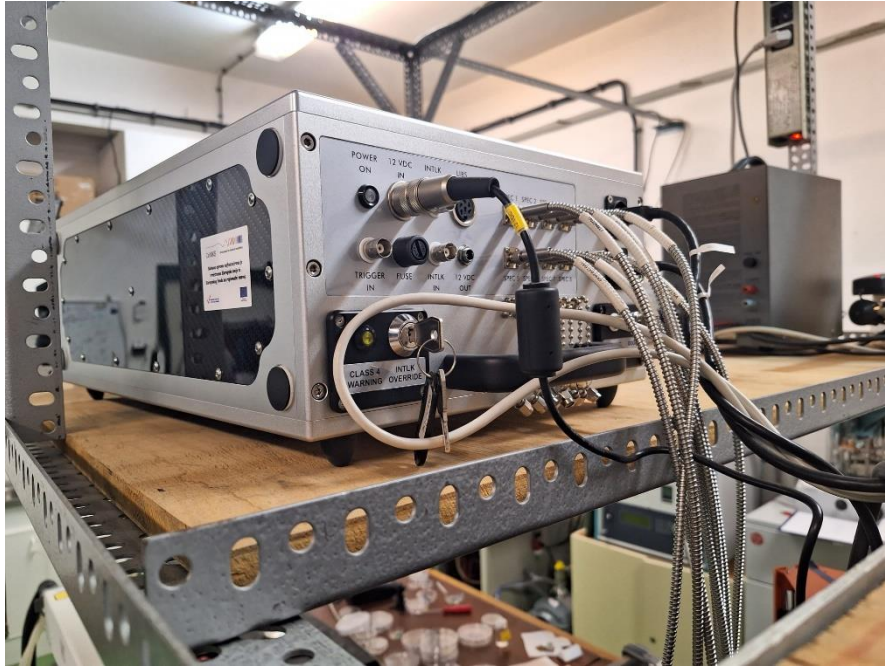
Slika 24 Postolje na koje se stavlja uzorak. Uzorak stakla se prilijepe na komadić gline.

Na uzorak su fokusirani detektori, njih 8, čiji optički kablovi vode do spektroskopa u kojemu se obrađuje svjetlost prikupljena od novonastale plazme na uzorku.



Slika 25 Korišteni detektori i optički kabeli.

Glave detektora na slici (Slika 25) rade se ovisno o tome za koji dio spektra služe. Npr. ponovo moramo koristiti kvarcnu leću kod UV detektora kako ne bi došlo do oštećenja detektora. Detektore čine linearne CMOS matrice. Od svakog detektora, jedan optički kabel ide do spektrometra gdje se signal obrađuje. Svaki kanal spektrometra ima određenu razlučivost, tako da i ona varira ovisno u kojem dijelu spektra se nalazimo no oni su u rasponu od 0,04 nm – 0,07 nm.



Slika 26 Spektrometar. S desne strane vidimo optičke kabele koji dolaze iz detektora.

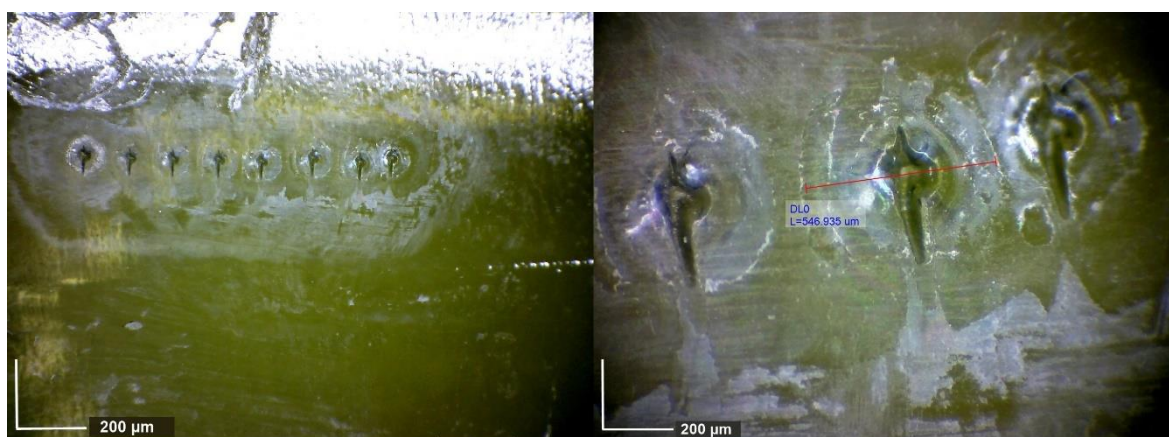
5.2 Postupak mjerenja

Mjerenja su izvršena na 6 različitih vrsta stakla. Od svakog stakla uzeta su po dva fragmenta, što znači da imamo ukupno 12 mjerenja. Fragmenti su označeni slovima *a-f* uz broj jedan ili dva koji označuje različite uzorke iste vrste stakla. Prije mjerenja, svaki uzorak je detaljno očišćen kako bi se smanjila mogućnost pogreške prilikom mjerenja. U slučaju da uzorak nije dobro očišćen i ako se njime nije pravilno rukovalo, emisijski spektar bi mogao pokazivati elemente koji nisu u staklu već dolaze od nečistoća na samom uzorku. Uzorci su prikazani na slici (Slika 27) gdje su dodane i oznake svakog fragmenta. Mikroskopski prikaz izgleda uzoraka nakon vršenja mjerenja dan je na slici (Slika 28).

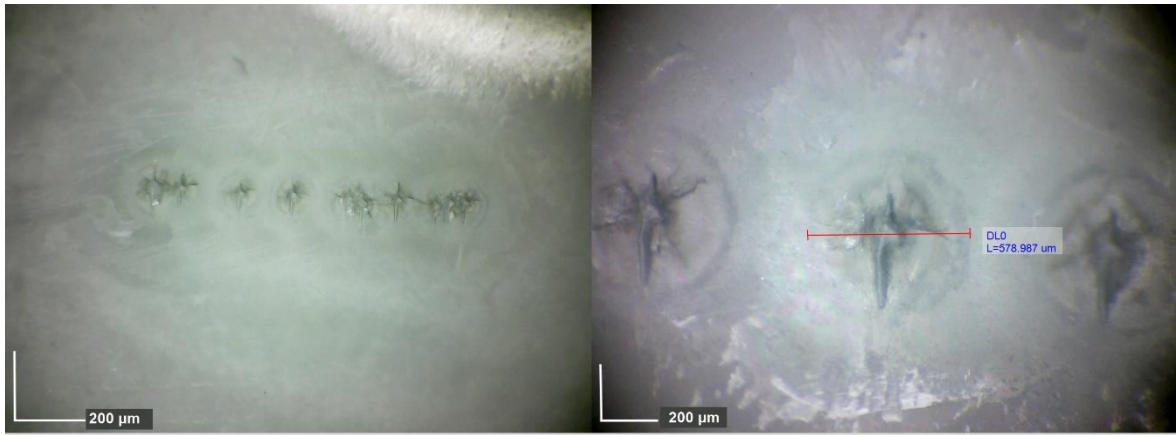


Slika 27 Uzorci stakla korišteni u eksperimentu.

Program koji kontrolira pulseve lasera složen je tako da vrši 100 pulseva na jednom djeliću uzorka, nakon toga pomičemo uzorak i ponovno obavljamo mjerenje i tako 8 puta za svaki uzorak. Pomicanje uzorka se postiže pomicanjem kućišta na kojemu se uzorak nalazi, bez diranja samog uzorka. Time osiguravamo da je fokus zrake konstantan i vršenja se mjere na jednoj liniji uzorka. Prije svakog mjerenja vrši se 50 pulseva koji služe za 'čišćenje' uzorka i nakon toga kreće mjerenje. Na kraju mjerenja za svaki uzorak imamo 8 spektara.



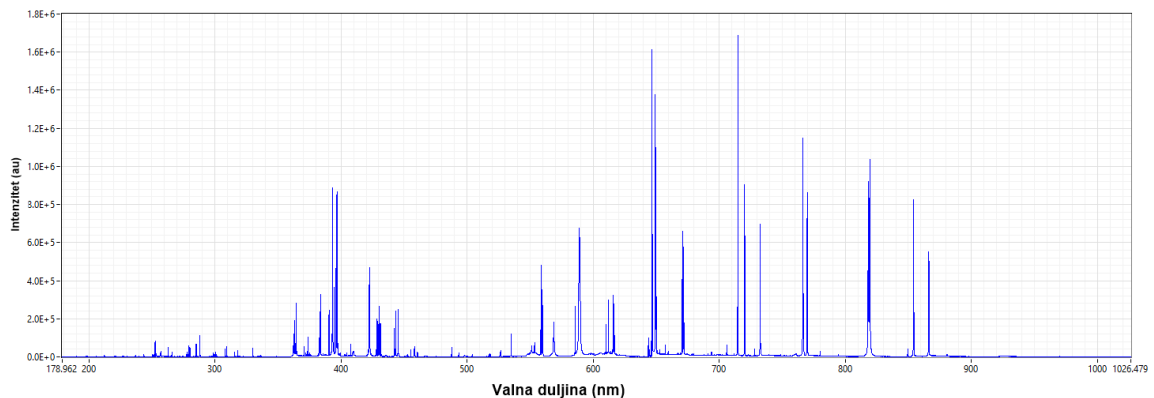
Slika 28 Mikroskopski prikaz uzorka tamnog stakla (b1) nakon mjerenja. S lijeve strane vidljiva su mjesta na kojima su odrađena mjerenja. S desne strane bliži prikaz nastale ablacije i naznačen njen promjer.



Slika 29 Mikroskopski prikaz urozka prozirnog stakla (e1) nakon mjerenja. . S lijeve strane vidljiva su mjesta na kojima su odrađena mjerenja. S desne strane bliži prikaz nastale ablacije i naznačen njen promjer.

5.3 Spektralni rezultati

Dobivene spektre otvaramo u *LIBSoft 2020* programu. Program u sebi sadrži podatke iz NIST-ove baze podataka emisijskih linija svih elemenata. Moguće je odabrati element i program sam izbacuje linije koje pronalazi za taj element. Uz pomoć toga su odabrani elementi koji će se koristiti za daljnju analizu.



Slika 30 Primjer dobivenog emisijskog spektra.

Unutar navedenog programa moguće je i usporediti više spektara odjednom i vršiti pretragu elemenata na svima. Tako možemo vidjeti da li nam svi spektri uzorka odgovaraju, u slučaju da je došlo do pogreške prilikom mjerenja ili nastanka bilo kakve nečistoće na staklu, vidjeli bi postojanje različitih elemenata što bi nam ukazalo na našu pogrešku. Nakon traženja elemenata u spektrima svih uzoraka,

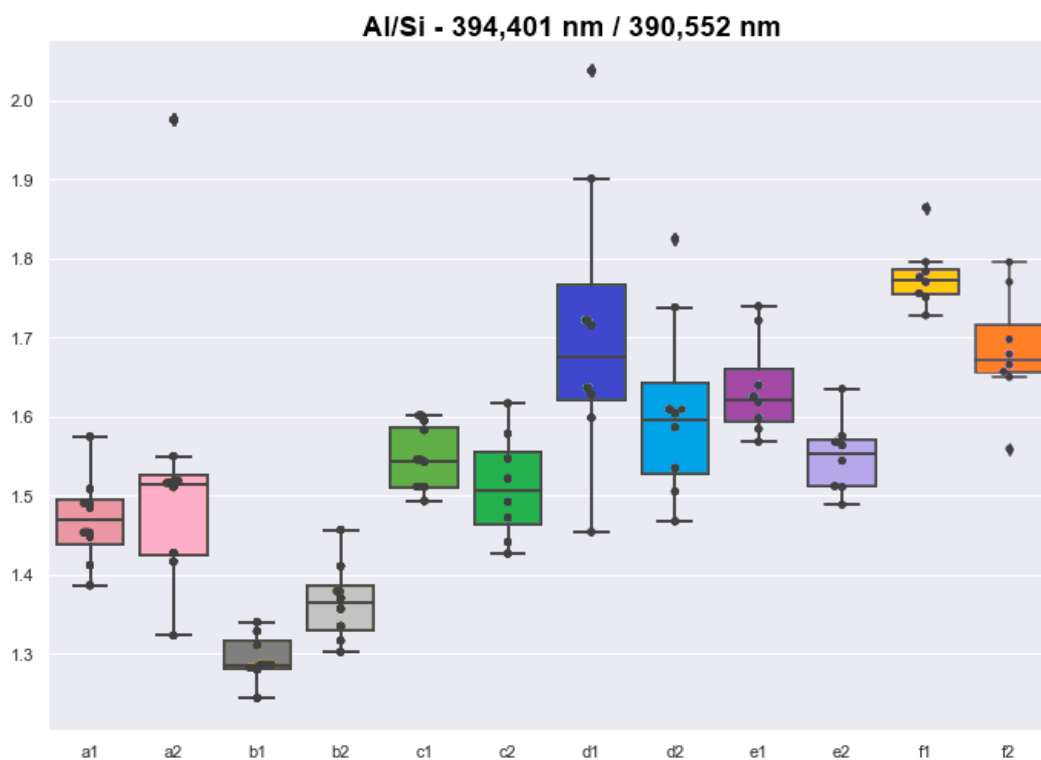
odabrani su elementi i linije koji se pojavljuju unutar svih uzoraka. Te podatke smo već spomenuli u tablicama (Tablica 2 i Tablica 3).

6 Rezultati analize podataka

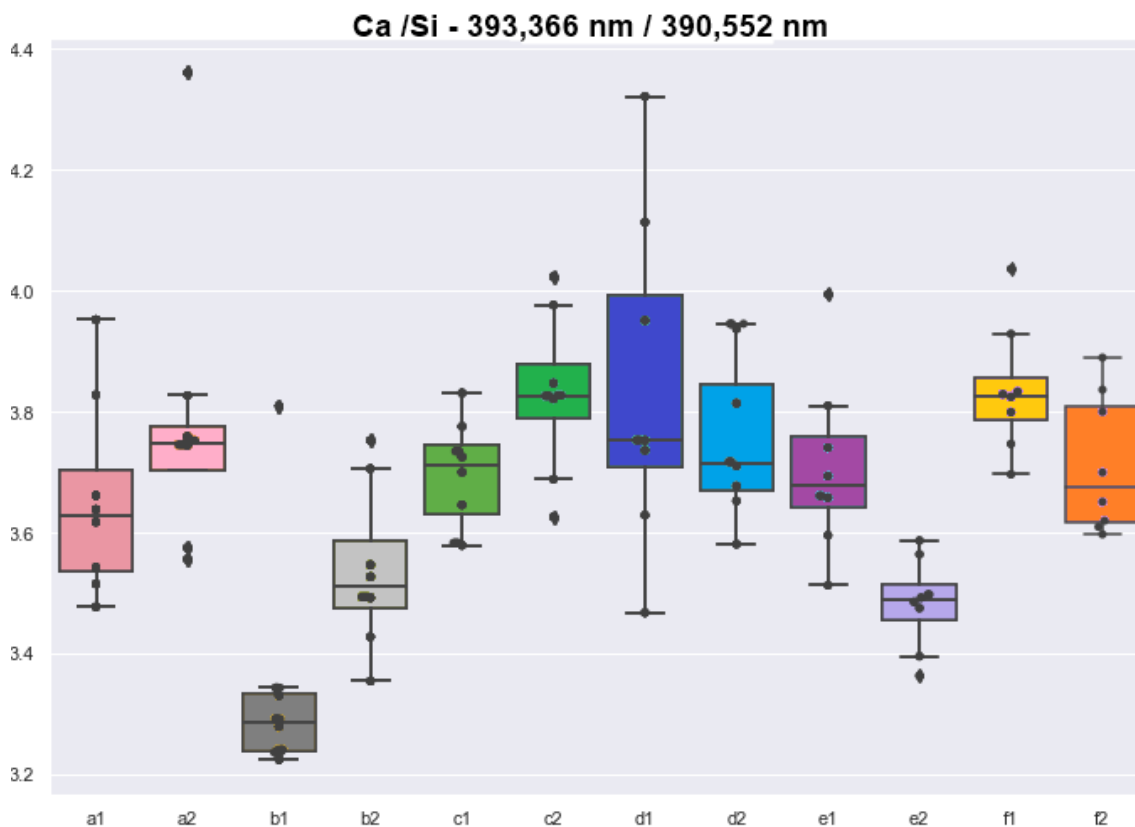
Kao što je već spomenuto, analiza podatak vršila se koristeći programski jezik *Python* u programu *Jupyter Notebook*. Rezultati analize bit će pokazani grafički i tablično za lakšu vizualizaciju.

6.1 Usporedba intenziteta emisijskih linija uzoraka

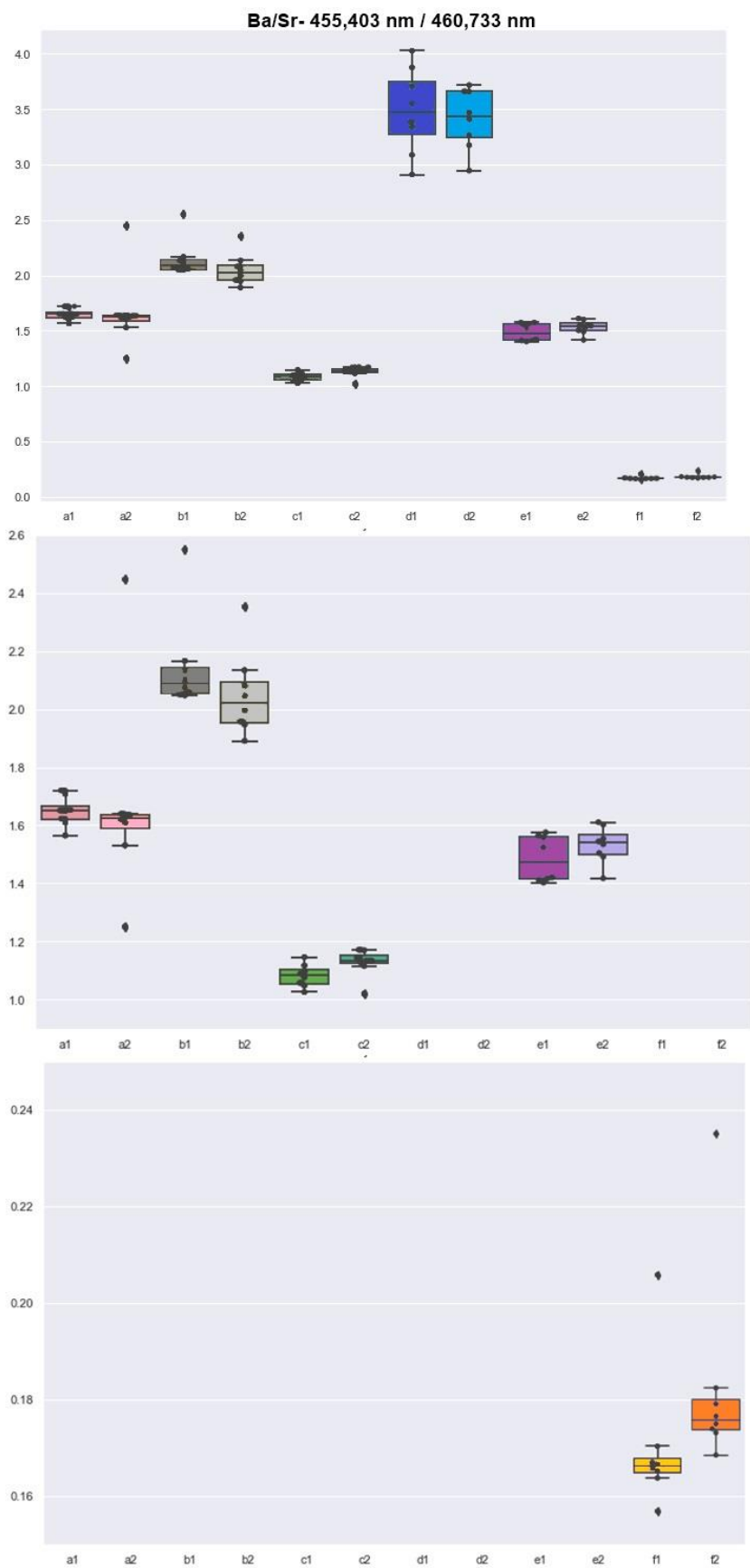
Naveli smo elemente i linije koje tražimo u emisijskim spektrima dobivenih iz naših uzoraka. Sada ćemo ilustrirati vrijednosti intenziteta na tim valnim duljinama za sve uzorke. Grafički prikaz se sastoji od kutijastih dijagrama (eng. *box plot*) koji nam pokazuje rasprostranjenost naših mjerenja. Unutar obojenog dijela smještena je većina naših mjerenja, zadebljana linija koja siječe dijagram označava medijan. Linije koje izlaze iz svakog dijagrama, tzv. 'brkovi' su nam bitne jer za svaku vrijednost koja nije unutar njihovog dometa kažemo da je izuzetak (eng. *outlier*) mjerenja. Donja crna linija na krajevima 'brkova' označuje minimalnu vrijednost, sljedeća horizontalna linija prema gore označava prvi kvartil, a kao što smo već rekli, srednja linija predstavlja medijan a gornja linija obojenog dijela dijagrama treći kvartil. Crna linija na kraju gornjeg dijela 'brkova' nam označuje maksimalnu vrijednost. Na slikama (Slika 31 -Slika 41) prikazani su dijagrami za jednu promatranu emisijsku liniju od svakog elementa. Treba uzeti u obzir da na y osi nisu stvarni intenziteti već intenziteti normirani na zadanu liniju u tom dijelu spektra kao što smo objasnili u prijašnjem poglavlju. Svaki dijagram odgovara jednom uzorku, ime uzorka može se vidjeti na x osi grafa.



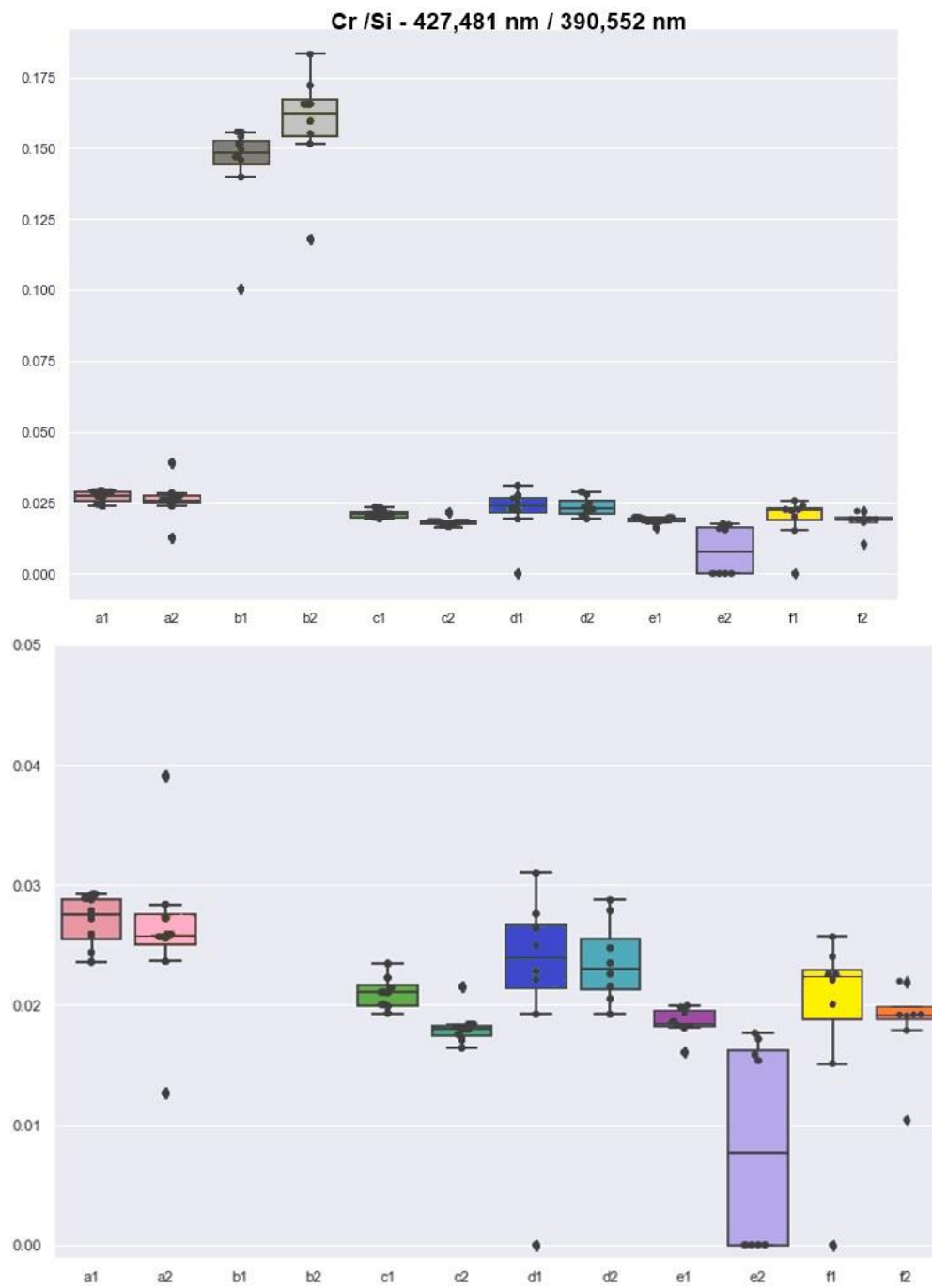
Slika 31 Grafički prikaz dobivenih rezultata za liniju Aluminija na 394.401 nm.



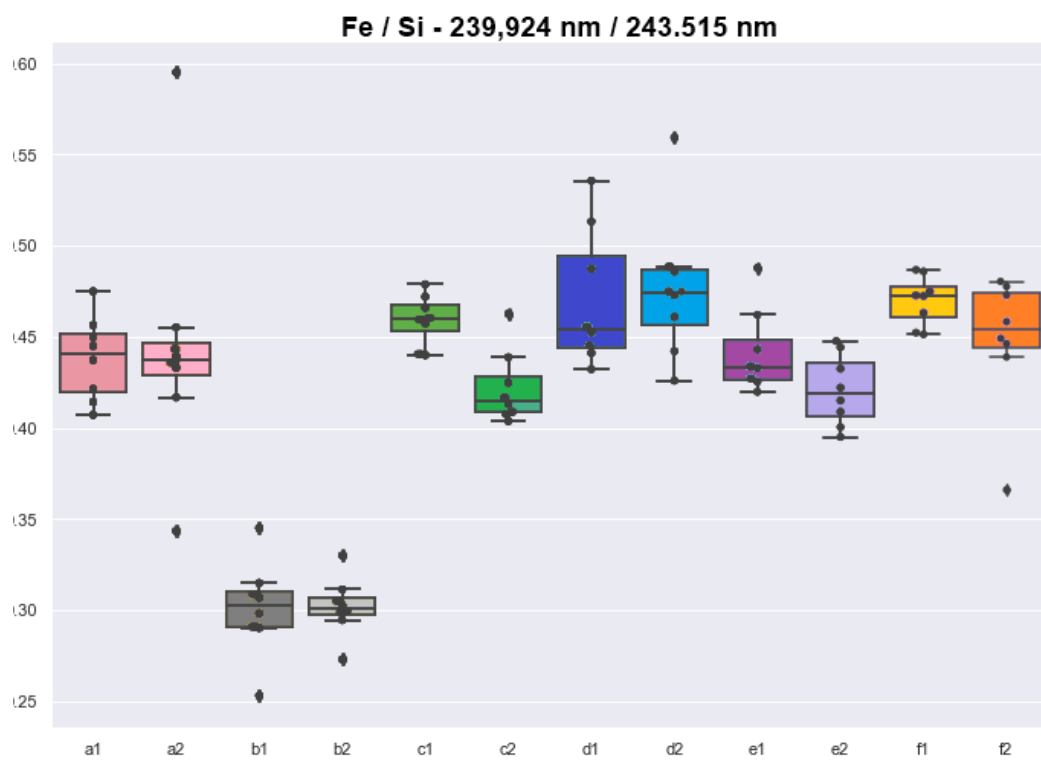
Slika 32 Grafički prikaz dobivenih rezultata za liniju Kalcija na 393.366 nm.



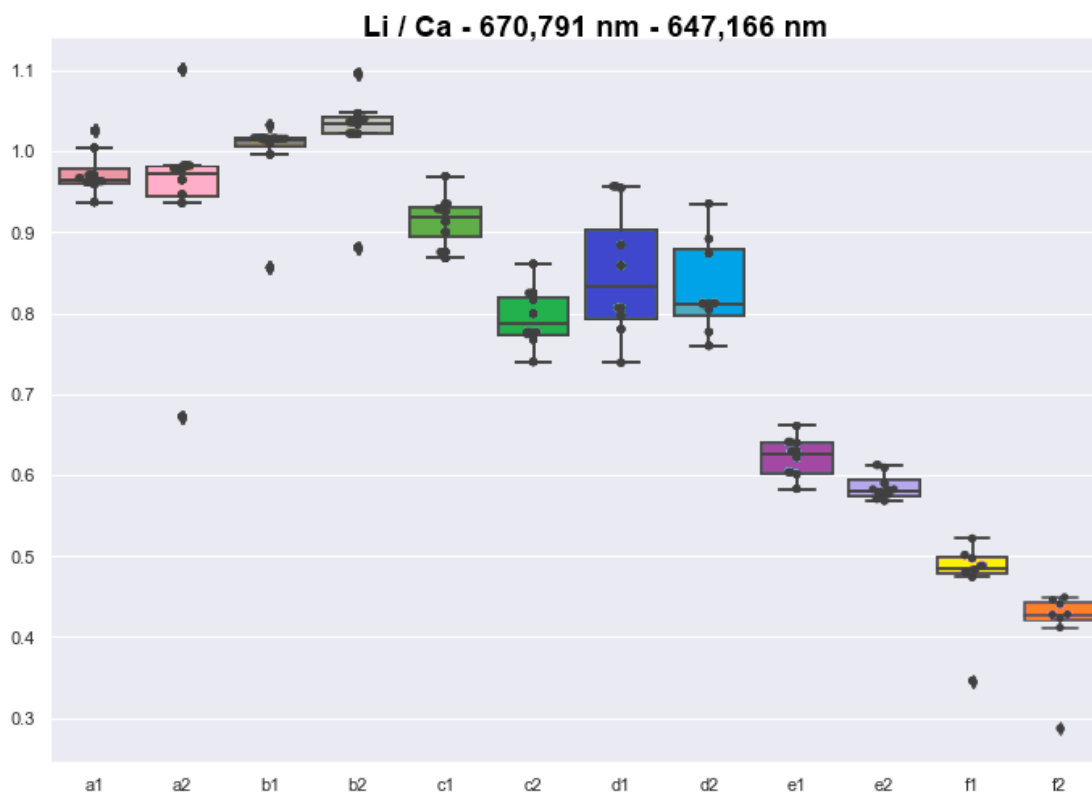
Slika 33 Grafički prikaz dobivenih rezultata za liniju Barija na 455,403 nm. Dodane su slike na manjim rasponima intenziteta kako bi se jasno vidjeli rasponi svih uzoraka



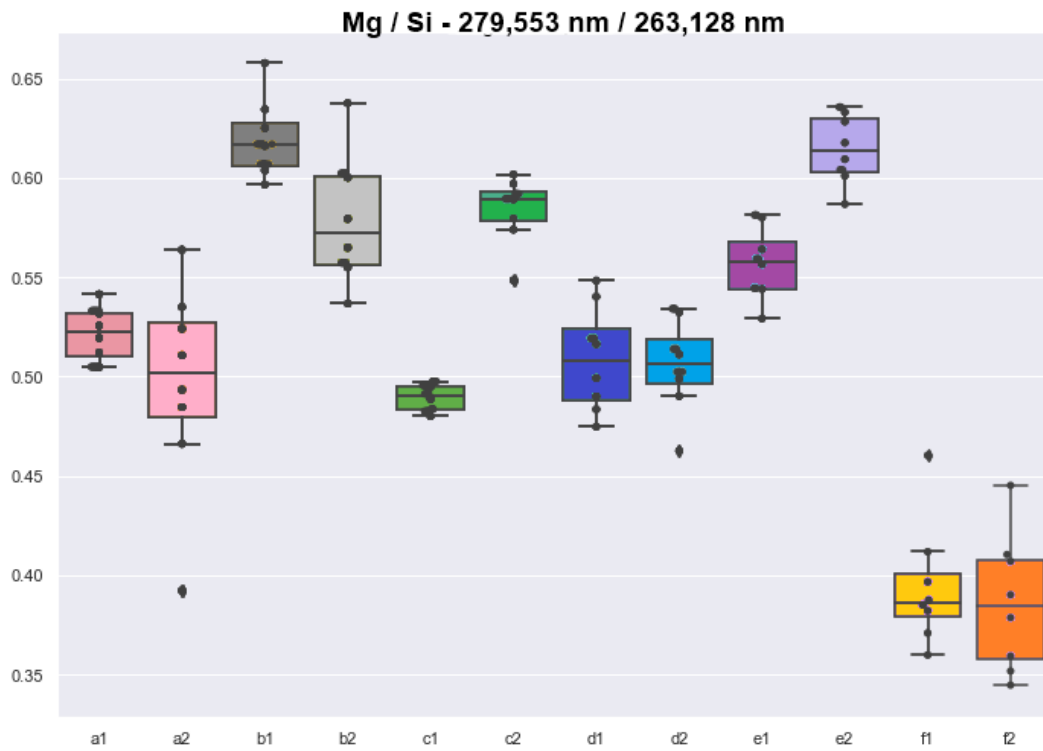
Slika 34 Grafički prikaz dobivenih rezultata za liniju Kroma na 427.481 nm.



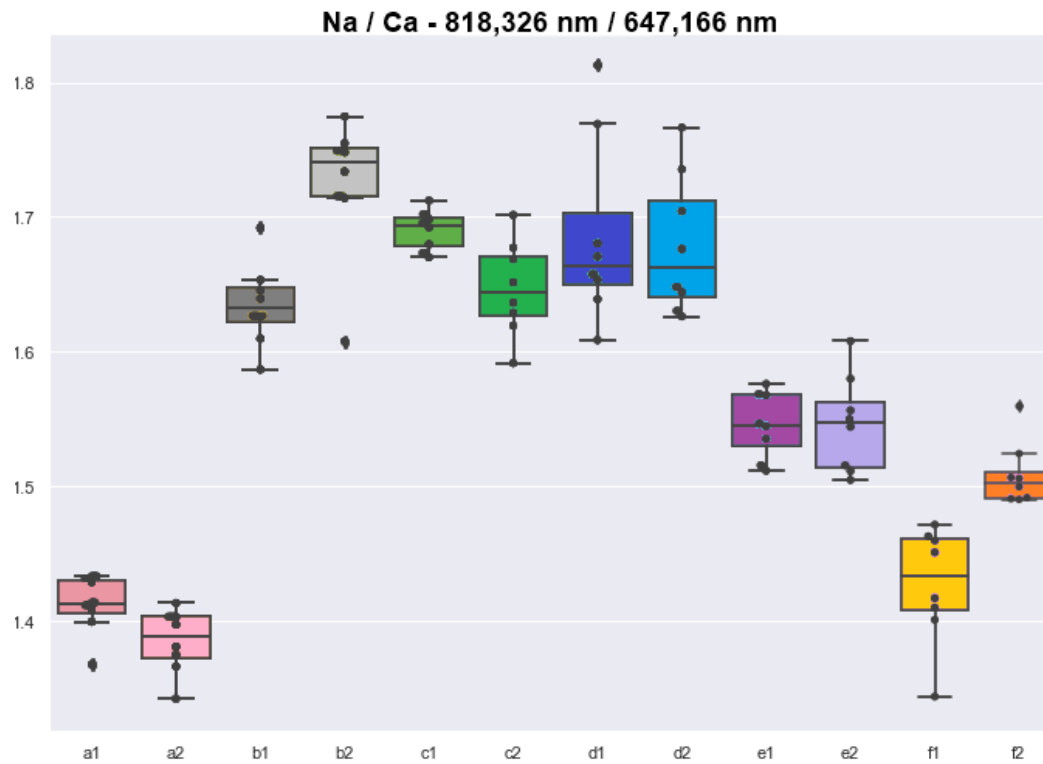
Slika 35 Grafički prikaz dobivenih rezultata za liniju Željeza na 239.924 nm.



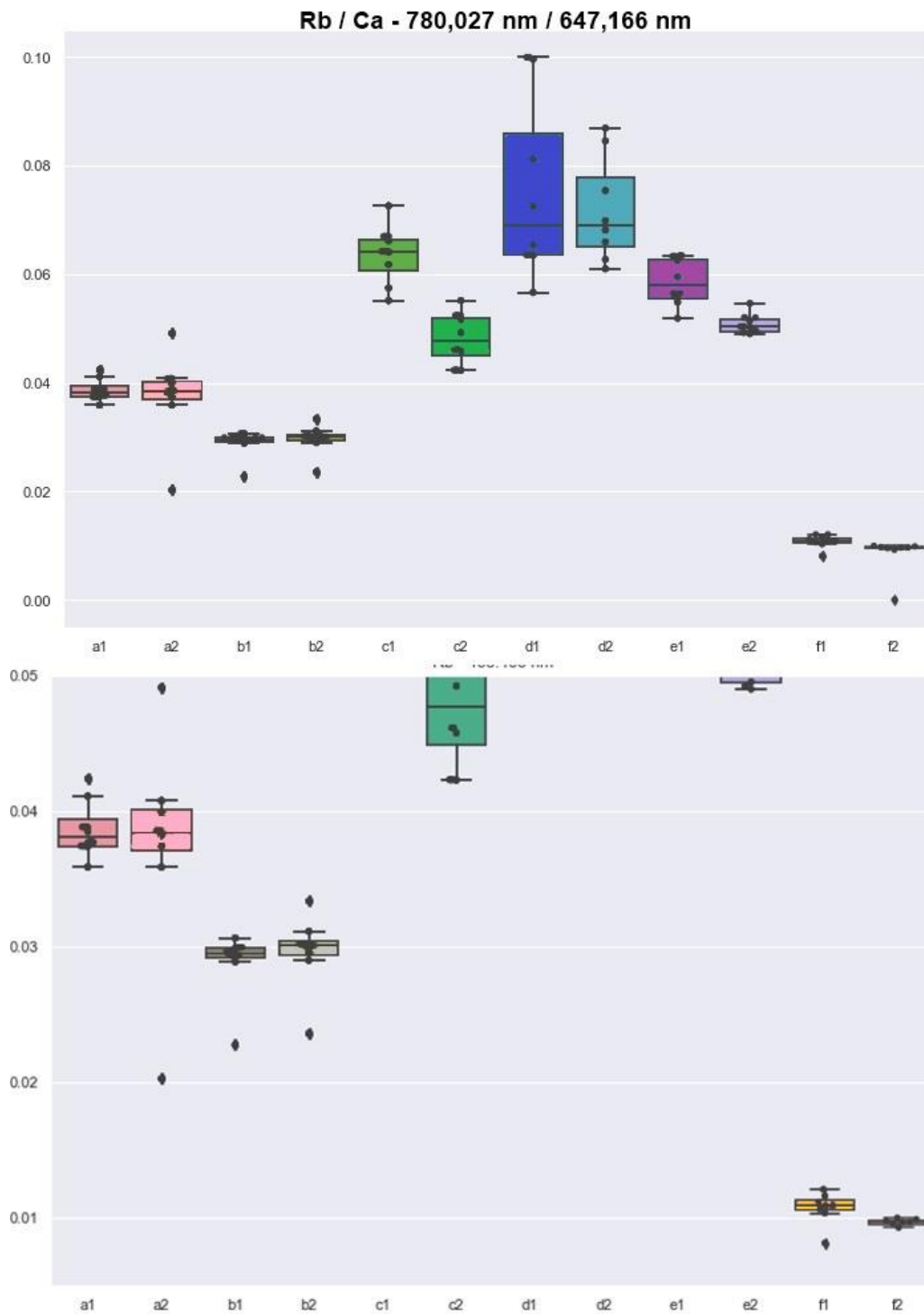
Slika 36 Grafički prikaz dobivenih rezultata za liniju Litija na 670.791 nm.



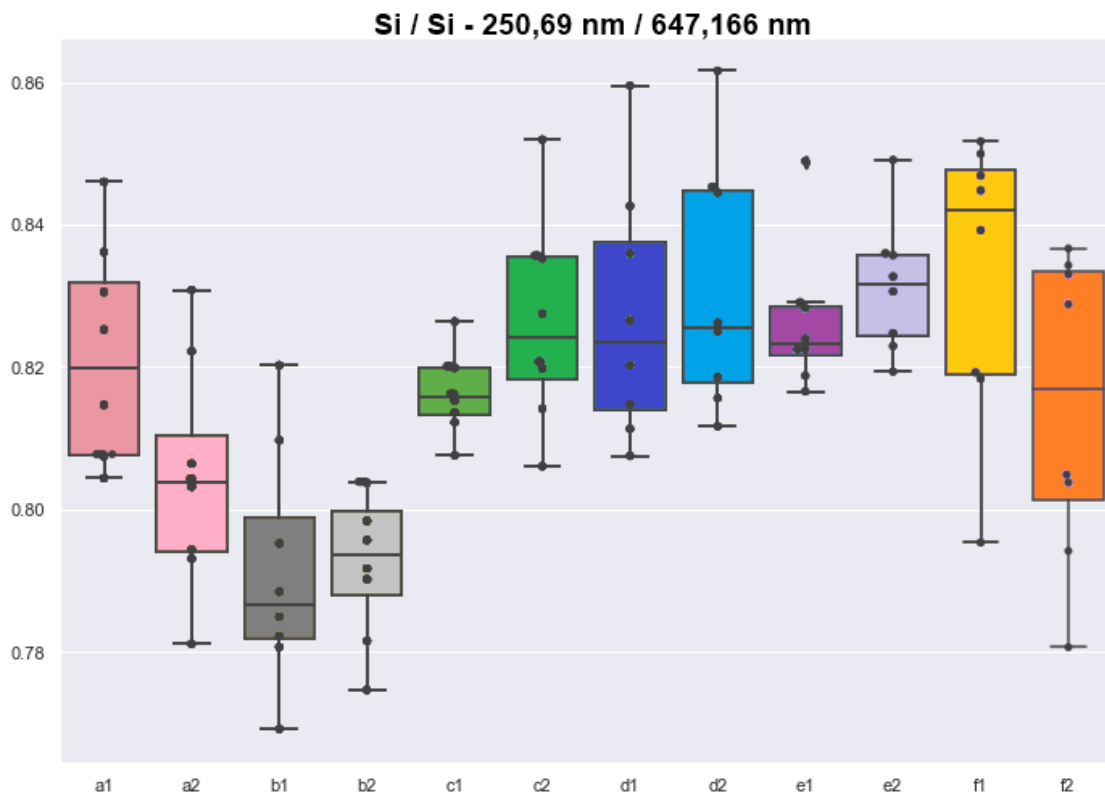
Slika 37 Grafički prikaz dobivenih rezultata za liniju Magnezija na 279.553 nm.



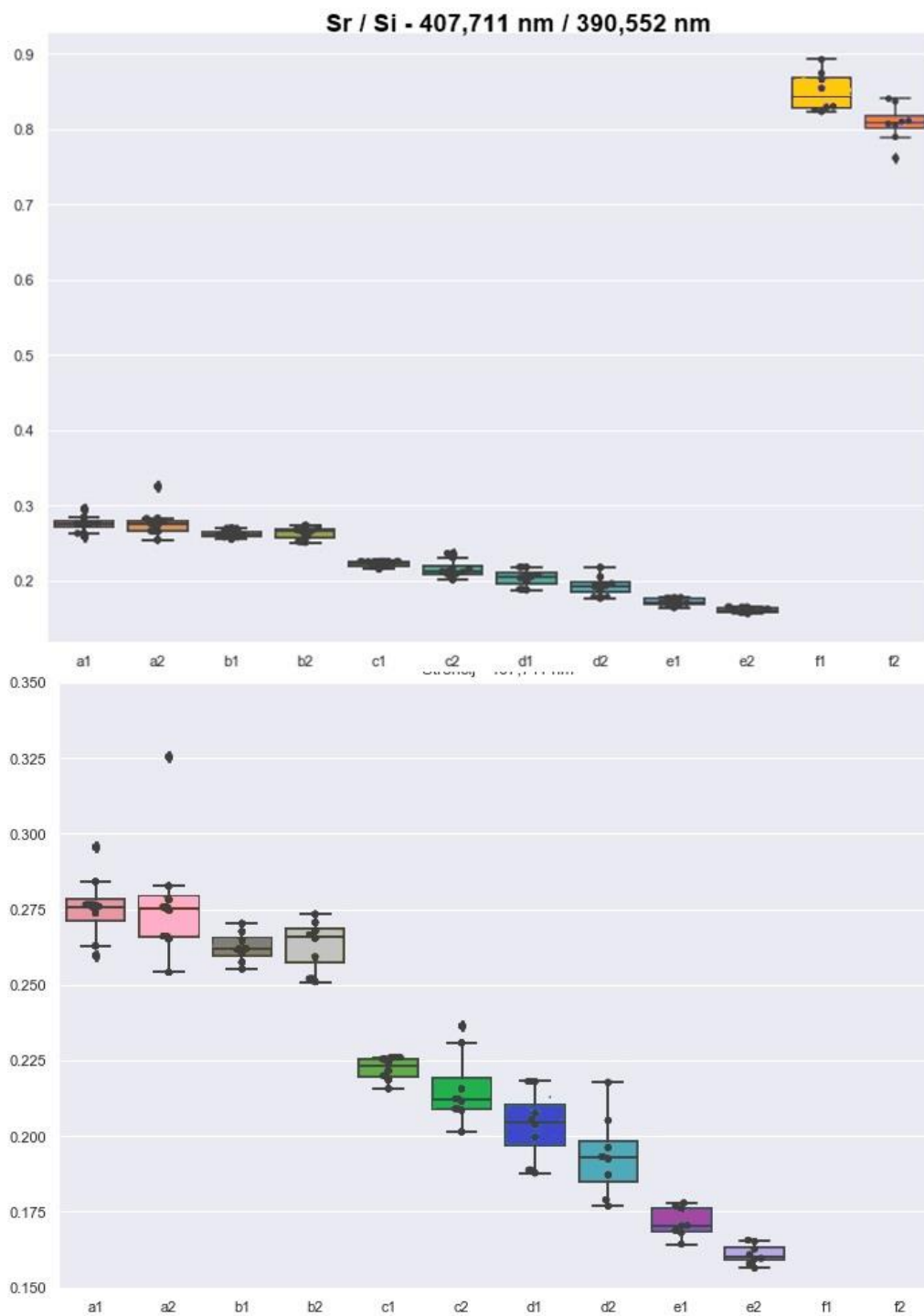
Slika 38 Grafički prikaz dobivenih rezultata za liniju Natrija na 818,326 nm.



Slika 39 Grafički prikaz dobivenih rezultata za liniju Rubidija na 780.027 nm.



Slika 40 Grafički prikaz dobivenih rezultata za liniju Silicija na 250.69 nm.



Slika 41 Grafički prikaz dobivenih rezultata za liniju Stroncija na 407.711 nm.

6.2 Rezultati obrade podataka

Na tablicama (Tablica 4 i Tablica 5) i prikazane su dobivene srednje vrijednosti svih fragmenata na svim promatranima valnim duljinama. Budući da su se za mjerenje koristila samo dva fragmenta istog uzorka pogrešku mjerenja smo odlučili

procijeniti. Iako smo za svaki fragment imali po osam mjerenja, nismo ih mogli koristiti kao zasebna mjerenja budući da su dobivena na istom fragmentu. S obzirom na to da t-test radi usporedbu dva uzorka, za procjenu pogreške mjerenja promatrali smo razliku srednjih vrijednosti dva fragmenta istog uzorka na svakoj valnoj duljini tj. emisijskoj liniji. Tu razliku možemo nazvati odstupanje srednje vrijednosti. Usporedbom fragmenata istog uzorka smo za svaki uzorak definirali odstupanje srednje vrijednosti (Tablica 6 i Tablica 7), a kao pogreška mjerenja uzeta je vrijednost koja je 10% veća od srednje vrijednosti odstupanja svih uzoraka (S.V.O. u tablicama).

Tablica 4 Usporedba srednjih vrijednosti 1.dio

| | 394.401nm/ 390.552nm | 396.152nm/ 390.552nm | 455.403nm/ 460.733nm | 493.408nm/ 460.733nm | 393.366nm/ 390.552nm | 396.847nm/ 390.552nm | 649.378nm/ 647.166nm | 279.553nm/ 288.158nm | 280.270nm/ 288.158nm | 277.983nm/ 288.158nm | 766.490nm/ 647.166nm | 769.896nm/ 647.166nm |
|----|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | Al/Si | Al/Si | Ba/Sr | Ba/Sr | Ca/Si | Ca/Si | Ca/Ca | Mg/Si | Mg/Si | Mg/Si | K/Sr | K/Sr |
| a1 | 1.469622 | 1.869055 | 1.647644 | 0.853518 | 3.653992 | 3.573832 | 2.151211 | 0.521625 | 0.419514 | 0.218207 | 1.684324 | 1.252998 |
| a2 | 1.529645 | 1.943898 | 1.669993 | 0.879285 | 3.789992 | 3.686483 | 2.158361 | 0.496239 | 0.394638 | 0.220424 | 1.650342 | 1.220876 |
| b1 | 1.294415 | 1.668812 | 2.148256 | 1.075559 | 3.344495 | 3.243296 | 2.420483 | 0.619719 | 0.508803 | 0.243610 | 1.723378 | 1.246557 |
| b2 | 1.365730 | 1.763307 | 2.051053 | 1.040691 | 3.537505 | 3.465359 | 2.447023 | 0.579155 | 0.473933 | 0.231009 | 1.832826 | 1.323262 |
| c1 | 1.547636 | 1.999262 | 1.081829 | 0.535201 | 3.696754 | 3.619561 | 2.228848 | 0.489288 | 0.399129 | 0.249634 | 2.385093 | 1.839898 |
| c2 | 1.511758 | 1.959568 | 1.126460 | 0.547497 | 3.829494 | 3.745664 | 2.262354 | 0.583931 | 0.478680 | 0.259354 | 2.110693 | 1.597466 |
| d1 | 1.711328 | 2.123404 | 3.486732 | 1.933212 | 3.840466 | 3.730017 | 2.264392 | 0.508946 | 0.418411 | 0.259902 | 2.694536 | 2.145602 |
| d2 | 1.608606 | 2.065134 | 3.413202 | 1.864389 | 3.754326 | 3.663823 | 2.261444 | 0.505680 | 0.417963 | 0.258158 | 2.565276 | 2.049058 |
| e1 | 1.636699 | 2.008969 | 1.484031 | 0.726727 | 3.708229 | 3.588713 | 2.207902 | 0.557349 | 0.468431 | 0.273745 | 2.073896 | 1.640220 |
| e2 | 1.549525 | 1.935085 | 1.532345 | 0.822032 | 3.482515 | 3.397277 | 2.224342 | 0.614497 | 0.537199 | 0.297834 | 2.030769 | 1.574620 |
| f1 | 1.777952 | 2.219443 | 0.170097 | 0.086236 | 3.836742 | 3.757754 | 2.117436 | 0.394293 | 0.309970 | 0.187209 | 0.789183 | 0.516957 |
| f2 | 1.684051 | 2.119079 | 0.182911 | 0.090092 | 3.712822 | 3.637199 | 2.174977 | 0.385911 | 0.300567 | 0.163894 | 0.713915 | 0.457597 |

Tablica 5 Usporedba srednjih vrijednosti 2.dio

| | 670.791nm/ 647.166nm | 818.326nm/ 647.166nm | 819.482nm/ 647.166nm | 427.481nm/ 390.552nm | 425.435nm/ 390.552nm | 780.027nm/ 647.166nm | 250.69nm/ 243.515nm | 263.128nm/ 288.158nm | 407.711nm/ 390.552nm | 239.924nm/ 243.515nm | 406.359nm/ 390.552nm | 438.354nm/ 390.552nm |
|----|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | Li/Sr | Na/Sr | Na/Sr | Cr/Si | Cr/Si | Rb/Ca | Si/Si | Si/Si | Sr/Si | Fe/Si | Fe/Si | Fe/Si |
| a1 | 0.973403 | 1.411944 | 1.597719 | 0.026974 | 0.031875 | 0.038649 | 0.821525 | 0.432704 | 0.275545 | 0.438141 | 0.031035 | 0.015435 |
| a2 | 0.944995 | 1.385291 | 1.588231 | 0.026009 | 0.031038 | 0.037509 | 0.804428 | 0.435269 | 0.277765 | 0.445138 | 0.030803 | 0.015291 |
| b1 | 0.994505 | 1.634931 | 1.989669 | 0.142993 | 0.180680 | 0.028776 | 0.791328 | 0.512658 | 0.262445 | 0.300903 | 0.068870 | 0.040159 |
| b2 | 1.022085 | 1.724738 | 2.089440 | 0.158753 | 0.200836 | 0.029610 | 0.792476 | 0.446487 | 0.263264 | 0.301795 | 0.071175 | 0.042443 |
| c1 | 0.914335 | 1.690484 | 1.934315 | 0.021055 | 0.022046 | 0.063538 | 0.816415 | 0.381209 | 0.222239 | 0.459178 | 0.035160 | 0.018133 |
| c2 | 0.794876 | 1.646886 | 1.885030 | 0.018140 | 0.018372 | 0.048117 | 0.826387 | 0.403586 | 0.215718 | 0.421923 | 0.031202 | 0.016937 |
| d1 | 0.847052 | 1.686457 | 1.929920 | 0.021756 | 0.029034 | 0.075273 | 0.827309 | 0.389012 | 0.203669 | 0.470228 | 0.033492 | 0.005291 |
| d2 | 0.833163 | 1.678925 | 1.909745 | 0.023587 | 0.026573 | 0.071801 | 0.831065 | 0.381943 | 0.193459 | 0.476215 | 0.030335 | 0.001879 |
| e1 | 0.622596 | 1.545784 | 1.777632 | 0.018550 | 0.020979 | 0.058472 | 0.826327 | 0.436802 | 0.171549 | 0.441396 | 0.024994 | 0.000000 |
| e2 | 0.586029 | 1.546289 | 1.791508 | 0.008251 | 0.018429 | 0.050816 | 0.831389 | 0.505309 | 0.160906 | 0.420631 | 0.023587 | 0.000000 |
| f1 | 0.473871 | 1.427179 | 1.561845 | 0.019004 | 0.013250 | 0.010689 | 0.833177 | 0.496071 | 0.849066 | 0.469810 | 0.034295 | 0.014110 |
| f2 | 0.414160 | 1.508632 | 1.699211 | 0.018601 | 0.005073 | 0.008449 | 0.814528 | 0.411275 | 0.807669 | 0.448567 | 0.029211 | 0.014568 |

Tablica 6 Usporedba razlika srednjih vrijednosti istih fragmenata stakla i izračun srednje vrijednosti odstupanja. 1. dio

| | 394.401nm/ 390.552nm | 396.152nm/ 390.552nm | 455.403nm/ 460.733nm | 493.408nm/ 460.733nm | 393.366nm/ 390.552nm | 396.847nm/ 390.552nm | 649.378nm/ 647.166nm | 279.553nm/ 288.158nm | 280.270nm/ 288.158nm | 277.983nm/ 288.158nm | 766.490nm/ 647.166nm | 769.896nm/ 647.166nm |
|---------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | Al/Si | Al/Si | Ba/Sr | Ba/Sr | Ca/Si | Ca/Si | Ca/Ca | Mg/Si | Mg/Si | Mg/Si | K/Sr | K/Sr |
| a1-a2 | 0.030012 | 0.037422 | 0.011175 | 0.012884 | 0.068000 | 0.056326 | 0.003575 | 0.012693 | 0.012438 | 0.001109 | 0.016991 | 0.016061 |
| b1-b2 | 0.035658 | 0.047248 | 0.048602 | 0.017434 | 0.096505 | 0.111031 | 0.013270 | 0.020282 | 0.017435 | 0.006301 | 0.054724 | 0.038353 |
| c1-c2 | 0.017939 | 0.019847 | 0.022316 | 0.006148 | 0.066370 | 0.063052 | 0.016753 | 0.047322 | 0.039775 | 0.004860 | 0.137200 | 0.121216 |
| d1-d2 | 0.051361 | 0.030135 | 0.036765 | 0.034411 | 0.043070 | 0.033097 | 0.001474 | 0.001633 | 0.000224 | 0.000872 | 0.064630 | 0.048272 |
| e1-e2 | 0.043587 | 0.036942 | 0.024157 | 0.047653 | 0.112857 | 0.095718 | 0.008220 | 0.028574 | 0.034384 | 0.012044 | 0.021564 | 0.032800 |
| f1-f2 | 0.046951 | 0.050182 | 0.006407 | 0.001928 | 0.061960 | 0.060278 | 0.028770 | 0.004191 | 0.004702 | 0.011658 | 0.037634 | 0.029680 |
| S.V.O. | 0.041343 | 0.040659 | 0.027394 | 0.022084 | 0.082273 | 0.076908 | 0.013211 | 0.021027 | 0.019976 | 0.006755 | 0.061003 | 0.052503 |

Tablica 7 Usporedba razlika srednjih vrijednosti istih fragmenata stakla i izračun srednje vrijednosti odstupanja. 2. dio

| | 670.791nm/ 647.166nm | 818.326nm/ 647.166nm | 819.482nm/ 647.166nm | 427.481nm/ 390.552nm | 425.435nm/ 390.552nm | 780.027nm/ 647.166nm | 250.69nm/ 243.515nm | 263.128nm/ 288.158nm | 407.711nm/ 390.552nm | 239.924nm/ 243.515nm | 406.359nm/ 390.552nm | 438.354nm/ 390.552nm |
|---------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | Li/Sr | Na/Sr | Na/Sr | Cr/Si | Cr/Si | Rb/Ca | Si/Si | Si/Si | Sr/Si | Fe/Si | Fe/Si | Fe/Si |
| a1-a2 | 0.014204 | 0.013326 | 0.004744 | 0.000483 | 0.000418 | 0.000570 | 0.008548 | 0.001283 | 0.001110 | 0.003498 | 0.000116 | 0.000072 |
| b1-b2 | 0.013790 | 0.044904 | 0.049885 | 0.007880 | 0.010078 | 0.000417 | 0.000574 | 0.033086 | 0.000409 | 0.000446 | 0.001153 | 0.001142 |
| c1-c2 | 0.059729 | 0.021799 | 0.024643 | 0.001457 | 0.001837 | 0.007710 | 0.004986 | 0.011189 | 0.003261 | 0.018628 | 0.001979 | 0.000598 |
| d1-d2 | 0.006945 | 0.003766 | 0.010087 | 0.000915 | 0.001230 | 0.001736 | 0.001878 | 0.003535 | 0.005105 | 0.002993 | 0.001579 | 0.001706 |
| e1-e2 | 0.018283 | 0.000253 | 0.006938 | 0.005150 | 0.001275 | 0.003828 | 0.002531 | 0.034253 | 0.005321 | 0.010382 | 0.000704 | 0.000000 |
| f1-f2 | 0.029855 | 0.040727 | 0.068683 | 0.000201 | 0.004088 | 0.001120 | 0.009324 | 0.042398 | 0.020699 | 0.010621 | 0.002542 | 0.000229 |
| S.V.O. | 0.026181 | 0.022875 | 0.030246 | 0.002949 | 0.003470 | 0.002820 | 0.005104 | 0.023053 | 0.006583 | 0.008538 | 0.001480 | 0.000687 |

6.3 Rezultati t-testa

Koristeći se prethodno objašnjenom statističkom metodom, na svakoj valnoj duljini iz tablice (Tablica 2) provedena je usporedba svih uzoraka međusobno. Dakle, svaki uzorak je uspoređen sa samim sobom i sa svim ostalima. Time smo za svaki par dobili 24 *p*-vrijednosti, za svaku valnu duljinu po jednu. Za *p*-vrijednosti veće od 0.05 kažemo da se radi o 'istom' uzorku a za one manje od 0.05 da se radi o 'različitom' uzorku. Već smo objasnili da nam t-test ne daje podatke o tome jesu li uzorci isti ili ne već o vjerojatnosti da će se ponavljanjem mjerenja na istom uzorku dobiti jednako mjerenje. Što znači da ona mjerenja koja stavljamo u pod grupu 'istih' imaju veliku vjerojatnost (95%) da će se pojaviti ponovno kada ponovimo mjerenje.

Na kraju usporedbe uzoraka imamo određeni broj *p*-vrijednosti koji nam govori da su uzorci 'isti' i uzimamo taj broj i dijeljenjem s ukupnim brojem valnih duljina na kojima vršimo usporedbe dobivamo *postotak podudaranja*.

$$\text{postotak podudaranja} = \frac{\text{broj } p - \text{vrijednosti većih od 0.05}}{24 (\text{broj linija na kojima uspoređujemo uzorke})}$$

Taj postotak nam samo koristi da vidimo na koliko valnih duljina nam se uzorci zapravo poklapaju. Očekujemo da će nam za iste uzorke taj postotak biti 100. Za različite uzorke bi bilo naivno pretpostaviti da će postotak biti nula budući da se ipak radi isključivo o uzorcima stakla koji su međusobno vrlo sličnog sastava. Na slici vidimo tablični prikaz naših rezultata. S tablice (Tablica 8) možemo iščitati postotak sličnosti bilo koja dva uzorka.

Tablica 8 Tablični prikaz rezultata t-testa.

| | a1 | a2 | b1 | b2 | c1 | c2 | d1 | d2 | e1 | e2 | f1 | f2 |
|----|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| a1 | 100.000 | 100.000 | 58.333 | 58.333 | 66.667 | 62.500 | 58.333 | 58.333 | 70.833 | 75.000 | 62.500 | 58.333 |
| a2 | 100.000 | 100.000 | 54.167 | 58.333 | 66.667 | 66.667 | 58.333 | 58.333 | 58.333 | 66.667 | 66.667 | 62.500 |
| b1 | 58.333 | 54.167 | 100.000 | 100.000 | 50.000 | 33.333 | 33.333 | 37.500 | 33.333 | 37.500 | 8.333 | 20.833 |
| b2 | 58.333 | 58.333 | 100.000 | 100.000 | 54.167 | 45.833 | 33.333 | 37.500 | 33.333 | 37.500 | 12.500 | 16.667 |
| c1 | 66.667 | 66.667 | 50.000 | 54.167 | 100.000 | 100.000 | 87.500 | 87.500 | 70.833 | 66.667 | 54.167 | 58.333 |
| c2 | 62.500 | 66.667 | 33.333 | 45.833 | 100.000 | 100.000 | 75.000 | 70.833 | 79.167 | 79.167 | 37.500 | 54.167 |
| d1 | 58.333 | 58.333 | 33.333 | 33.333 | 87.500 | 75.000 | 100.000 | 100.000 | 75.000 | 62.500 | 50.000 | 45.833 |
| d2 | 58.333 | 58.333 | 37.500 | 37.500 | 87.500 | 70.833 | 100.000 | 100.000 | 79.167 | 70.833 | 50.000 | 50.000 |
| e1 | 70.833 | 58.333 | 33.333 | 33.333 | 70.833 | 79.167 | 75.000 | 79.167 | 100.000 | 100.000 | 50.000 | 54.167 |
| e2 | 75.000 | 66.667 | 37.500 | 37.500 | 66.667 | 79.167 | 62.500 | 70.833 | 100.000 | 100.000 | 41.667 | 54.167 |
| f1 | 62.500 | 66.667 | 8.333 | 12.500 | 54.167 | 37.500 | 50.000 | 50.000 | 50.000 | 41.667 | 100.000 | 100.000 |
| f2 | 58.333 | 62.500 | 20.833 | 16.667 | 58.333 | 54.167 | 45.833 | 50.000 | 54.167 | 54.167 | 100.000 | 100.000 |

6.4 Diskriminacija uzoraka

Diskriminaciju uzoraka vršimo pomoću tablice (Tablica 8) no i pomoću grafova na slikama (Slika 31-Slika 41) možemo vidjeti očite razlike između uzoraka različitih stakla i sličnosti uzoraka istog porijekla. S tablice je vidljivo da za parove uzoraka iste vrste stakla (a1-a1, a1-a2, itd..) dobivamo postotak sličnosti od 100% što znači da se oni poklapaju na svim valnim duljinama. Usporedbe različitih uzoraka variraju, ali nikada ne iznose 0% niti 100%, ovo nije čudno s obzirom na to da se ipak radi o uzorcima istih materijala.

Zanimljivo je pogledati stupce/retke koji odgovaraju uzorcima b1 i b2. Za njih vidimo primjetno manje sličnosti s ostalim uzorcima. Ostali uzorci u postotku sličnosti variraju 45%-88% dok sličnosti s fragmentima b iznose od 8%-59%. Ovo je razumljivo kada znamo da su ti fragmenti uzeti iz obojenog, tamnog, stakla i ima smisla da mu je sastav drugačiji od ostalih uzoraka prozirnog stakla.

7 Zaključak

LIBS tehnologija kao takva pokazuje širok raspon područja njene uporabe od kojega smo mi ovim radom pokazali tek mali dio.

Nakon upoznavanja s fizikalnim principima kao što su emisijski linijski spektri i rad pulsnih lasera, upoznali smo se s osnovama spektroskopije laserski induciranog sloma. Bilo je bitno upoznati se s načinom interakcije između lasera i materije kako bismo razumjeli proces laserskog sloma i nastanka spektralnih linija naših uzoraka. Uz to, upoznali smo se s posljedicama koje dolaze s odabirom različitih laserskih izvora.

Sve te informacije bile su bitne prilikom provedbe obrade i analize podataka u cilju razlikovanja naših uzoraka. Kvalitativna analiza provedena je uz pomoć *LIBSoft* programa i bila je prvi korak prije same obrade podataka. Obrada podataka uključuje normalizaciju spektra i poravnanje osnovnog signala. Oba postupka bila su nužna zbog načina nastanka naših spektara koji su dobiveni prikupljanjem signala s 8 različitih detektora od kojih, iako iste vrste, svi imaju različita svojstva koja dovode do promjene u osnovnom signalu i distorzija na prijelaznim područjima. Na kraju obrade podataka grafički smo pokazali naše rezultate. Iako se na njima već mogu uočiti značajne razlike među uzorcima bila je potrebna statistička obrada podataka kako bi mogli definirati te razlike. Statistička obrada provedena je u obliku t-testa. Rezultati tog t-testa su pojednostavljeni i prikazani u obliku 'postotka podudaranja' koji je zapravo samo način za lakšu vizualizaciju rezultata.

LIBS tehnika se pokazala kao relativno jednostavan način za prikupljanje podataka o sastavu uzoraka stakla. Iako se radi o jako sličnim materijalima uspješno smo pokazali razlike između promatranih uzoraka. Najbitnijim se pokazao proces obrade podataka u kojemu se morala obraćati pažnja na svojstva dobivenih spektara. Iako je u ovom radu korišten samo jedan način obrade podataka, t-test, on nam je bio dovoljan za efikasnu diskriminaciju uzoraka. Otvorene su mogućnosti daljnjeg istraživanja u slučaju da želimo detaljnije informacije o našim uzorcima no za potrebe ostvarivanja cilja diskriminacije fragmenata stakla može se reći da je ona uspješno provedena.

Ovaj rad je otvorio vrata za mnoga potencijalna istraživanja na ovu temu. Diskriminacija fragmenata stakla je bitan postupak u kriminalističkim istraživanjima, a ovim radom smo pokazali da postoji vrlo brz i efikasan način za njenu provedbu. Iako nismo odradili prihvatljivo forenzičko istraživanje, vidljiv je potencijal koji ovakva metoda istraživanja predstavlja. Za potrebe forenzičkog istraživanja bilo bi potrebno prilagoditi neke faktore. Prvenstveno je potrebno vršiti mjerenje na većem broju uzoraka i samu obradu podataka odraditi koristeći više detaljnijih statističkih metoda. Još nešto što nije u sklopu ovog rada, a bilo bi od velike koristi u diskriminaciji uzoraka jest kvantitativna analiza. Zanimljivo bi bilo usporediti podatke dobivene kvalitativnom analizom kao što je ona obavljena u ovom radu i one dobivene kvantitativnom analizom na istim uzorcima. Tada bismo mogli točno odrediti kolika je efikasnost naše metode u razlikovanju uzoraka stakla.

8 Literatura

- [1] »Socratic Q.&A,« [Mrežno]. Available: /web/20230913084522/https://socratic.org/questions/how-do-colored-spectral-emission-lines-relate-to-frequency.
- [2] R. A. F. Hugh D. Young, University Physics (13th Edition), Pearson, 2011..
- [3] W. T. F. B. A.-M. Z. A. A. W Aslam Farooq, »Qualitative Analysis and Plasma Characteristics of Soil from,« *Journal of the Optical Society of Korea*, svez. 17, pp. 548-558., 2013..
- [4] »LIBS info,« [Mrežno]. Available: /web/20230913084936/http://libs-info.com/tutorial/1/.
- [5] V. M. S. D. Evgueni Gudimenko, »Influence od self-absorption on plsma diagnostics by emission spectral lines,« Optics Express, Beograd, Srbija, 2012,.
- [6] M. P. I. T. R. H. A. M. M. Z. S. L. E. J. D. K. M. M. S. M. R. K. L. T. J. L. H. S. K. H. K. & K. K. Indra Karnadi, »Suppression of self-absorption in laser-induced breakdown spectroscopy using a double pulse orthogonal configuration to create vacuum-like conditions in atmospheric air pressure,« *Scientific Reports*, svez. 10, br. 1, 2020.
- [7] H. D. R. H. M. S. M. V. M. V. P. Fausto Bredice, »A New Method for Determination of Self-Absorption Coefficients of Emission Lines in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Experiments,« *Applied Spectroscopy*, 2010..
- [8] »Applied spectra,« [Mrežno]. Available: /web/20230913084250/https://appliedspectra.com/technology/libs.html.
- [9] B. N. E. C. T. Jose Almirall, »Elemental Analysis of Glass by SEM-EDS, μ XRF,« 2012..
- [10] T. Mieno, *Plasma Science and Technology - Progress in Physical States and Chemical Reactions*, 2016..
- [11] L. J. R. David A. Cremers, *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, Chichester, West Sussex: John Wiley & Sons Ltd, 2006.
- [12] B. Xueshi, »Laser-induced plasma as a function of the laser parameters and the ambient gas,« 2014.

- [13] J. L.-H. Adolfo Cobo, »Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals, Applications, and,« *ISRN Spectroscopy*, 2012..
- [14] H.-W. C. J. K. Sangwoo Yoon, »Analysis of Changes in Spectral Signal According to Gas Flow Rate in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy,« *Applied Sciences*, 2021..
- [15] U. P. Sergio Musazzi, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, Springer Berlin, Heidelberg, 2014.
- [16] M. Ariannejad, »Advanced Cmos Based Image Sensors,« *AUSTRALIAN JOURNAL OF BASIC AND APPLIED SCIENCES*, 2012.
- [17] D. J. Sheskin, *Handbook of parametric and non parametric statistical procedures*, Chapman & Hall/CRC, 2000..
- [18] A. G.-B. B. J. Guezenoc, »Critical review and advices on spectral-based normalization methods for LIBS quantitative analysis,« Universite de Bordeaux.
- [19] H. F. B. Paul H.C. Eilers, »Baseline Correction with Asymmetric Least Squares,« 2005..
- [20] S. S., »Key Differences,« [Mrežno]. Available: <https://keydifferences.com/difference-between-one-tailed-and-two-tailed-test.html>. [Pokušaj pristupa 7. 8. 2023.].
- [21] J. M. C. Christopher M. Ashcroft, »Second harmonic generation (SHG),« u *Handbook of Organic Materials for Electronic and Photonic Devices (Second Edition)*, 2019..

Ovaj rad je sufinancirala Hrvatska zaklada za znanost projektom „Mikro i nanostrukture za 3D optobioelektroniku“ (UIP-2019-04-1753).



Zahvaljujemo na podršci projekta CeNIKS, kojega su sufinancirale Hrvatska vlada i Europska unija putem Europskog fonda za regionalni razvoj, operativni program Konkurentnost i kohezija (projekt broj KK.01.1.1.02.0013), te Centru izvrsnosti QuantiXLie, projektu kojega su sufinancirale Hrvatska vlada i Europska unija putem Europskog fonda za regionalni razvoj, operativni program Konkurentnost i kohezija (projekt KK.01.1.1.01.0004).

