

Kvantitativna analiza LIBS spektroskopijom bez kalibracije

Matea Radov

Fizički odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Bijenička 32, Zagreb

mentor: doc. dr. dc. Vedran Đerek

Laboratorij za optičku spektroskopiju

Fizički odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet,
Bijenička 32, Zagreb

(Dated: 21. siječnja 2025.)

U ovom radu opisana je LIBS metoda bez kalibracije za kvantitativnu analizu uzoraka, te su izložene teorijske pretpostavke koje je potrebno zadovoljiti za njezinu provedbu. LIBS postavom snimljen je spektar stakla, koji je kalibriran na 2 načina: najprije usporedbom spektra halogene lampe snimljene FTIR spektrometrom i LIBS postavom, a zatim i pomoću krivulje odziva silicijeve fotodiode u detektoru. Napravljeni su Boltzmannovi grafovi za linije neutralnog kalcija za obe metode kalibracije, te je ustanovljeno da je linearni trend reproduciran tek nakon odbacivanja određenih podataka. Diskutirani su mogući razlozi takvih odstupanja te je predložena metoda kalibracije pomoću živine lampe u svrhu poboljšanja rezultata i mogućnosti daljnje analize.

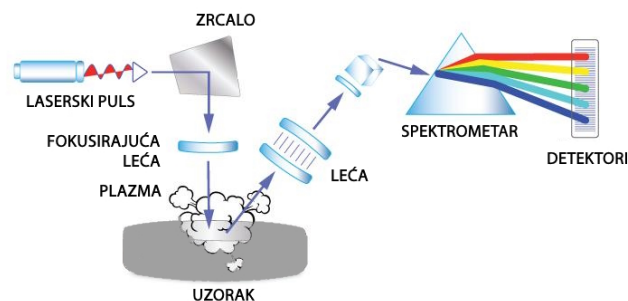
I. UVOD

A. Princip rada LIBS metode

LIBS (eng. *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*) suvremena je tehnika za kvalitativnu i kvantitativnu analizu uzorka. Tip je atomske emisijske spektroskopije (AES) koji kao izvor zračenja koristi laserski puls energije dovoljno velike da prevlada ionizacijski potencijal elektrona u atomima ili molekulama uzorka. Nakon apsorpcije te energije, ionizirani elektroni zajedno s preostalim kationima stvaraju plazmu iznad uzorka nad kojim je izvršena ablacija. Tijekom ekspanzije i hlađenja plazme, događa se emisija fotona uslijed procesa rekombinacije kationa s elektronima koja daje kontinuum zračenja, kao i procesa deekscitacije elektrona, koji zbog diskretnih energijskih levela unutar atoma emitira fotone specifičnih valnih duljina. Upravo one potpis su pojedinog elementa u uzorku te nam analizom spektra zračenja omogućuju njihovu identifikaciju [1]. LIBS metoda popularna je zbog svoje jednostavnosti, visoke osjetljivosti, te mogućnosti simultane detekcije više elemenata, uključujući i onih prisutnih u vrlo malim količinama. Pogodna je za *in situ* analizu, kao i za analizu na daljinu bez prethodne pripreme uzorka, što se uvelike koristi u geologiji, medicini i svemirskoj industriji [2].

B. CF-LIBS

Kvantitativna LIBS analiza podrazumijeva, osim identifikacije elemenata u uzorku, i određivanje njihovih koncentracija. Jedan od mogućih pristupa usporedba je izmjerenih spektara s prethodno dobivenim kalibracijskim krivuljama koje prikazuju ovisnost intenziteta linija nekog elementa o njegovoj koncentraciji. Izrada takvih krivulja treba uključivati mjerenja na velikom broju uzoraka sa širokim rasponom unaprijed poznatih koncentracija



Slika 1: Shema postava za LIBS metodu.

elementa u pitanju [2]. U slučaju nedostatka prikladnih uzoraka te u svrhu pojednostavljenja procesa mjerenja, pogodno je korištenje metode bez kalibracije, odnosno CF-LIBS (Calibration-Free Laser Induced Breakdown Spectroscopy). Koristeći taj pristup koncentracija se može dobiti iz intenziteta linija u spektru bez mjerenja na dodatnim uzorcima, pod uvjetom da su ispunjene sljedeće pretpostavke [3]:

- (1) u trenutku mjerenja spektra plazma je u stanju lokalne termodinamičke ravnoteže, tj. LTE (eng. *local thermodynamic equilibrium*)
- (2) ablacija je stohiometrijska, odnosno koncentracije elemenata u plazmi jednake su onima unutar uzorka
- (3) plazma je optički tanka, pa fotoni koji su emitirani unutar nje nisu reapsorbirani prije izlaska

Zahtjev (2) zadovoljen je za laserske pulseve čiji intenzitet prelazi prag potreban za stvaranje plazme. Točnije, poznato je da intenzitet zračenja mora biti veći od 10^9 W/cm^2 [4], što je zadovoljeno za uobičajene vrijednosti lasera korištenih u LIBS-u. LTE ravnoteža uspostavljena je kada je karakteristično vrijeme procesa

koji održavaju plazmu (ionizacija/rekombinacija i ekscitacija/deekscitacija) kraće od karakterističnog vremena ekspanzije plazme, što vrijedi za nanosekundne pulseve kakvi će ovdje biti korišteni. Ukoliko su svi navedeni procesi u lokalnoj ravnoteži, svaka vrsta čestica može se opisati Boltzmannovom raspodjelom [5]. Dakle, promatramo li deekscitaciju elektrona u plazmi s gornjeg levela na donji pri čemu se emitira foton, broj čestica u višem energetsom stanju N_u dan je izrazom:

$$N_u = N_0 \frac{g_u}{Z(T)} \exp\left(-\frac{E_u}{kT_{ex}}\right) \quad (1)$$

gdje je N_0 ukupna koncentracija atoma ili molekule (neovisno o energetsom stanju u kojem se nalaze), g_u degeneracija gornjeg levela energije E_u , $Z(T)$ particijska funkcija, k Boltzmannova konstanta i T_{ex} temperatura pobude plazme. Intenzitet te emisije može se opisati formulom:

$$I = \frac{1}{4\pi} A_{ul} h\nu_{ul} N_u G \quad (2)$$

gdje je A_{ul} Einsteinov koeficijent spontane emisije, h Planckova konstanta, ν_{ul} frekvencija prijelaza između gornjeg i donjeg nivoa, a G konstanta koja ovisi o učinkovitosti uređaja korištenih u eksperimentu. Uvrštavanjem jednadžbe (1) u (2) i logaritmiranjem izraza dobivamo:

$$\ln\left(\frac{I \cdot 4\pi}{A_{ul} h\nu_{ul} g_u}\right) = -\frac{E_u}{kT_{ex}} + \ln\left(\frac{GN_0}{Z(T)}\right) \quad (3)$$

Prikažemo li grafički ovisnost logaritma na lijevoj strani koji uključuje intenzitete raznih spektralnih linija o energijama gornjih nivoa odgovarajućih prijelaza, izraz (3) govori da bi točke trebale pratiti pravac nagiba $-1/kT_{ex}$ [2]. Takav graf naziva se Boltzmannovim grafom i omogućuje nam određivanje temperature pobude plazme iz nagiba, te koncentraciju atoma ili molekule N_0 iz odsjeka na y-osi. Točnije, taj je odsječak oblika $y = \ln(GN_0/Z(T))$, no kako je poznato da suma koncentracija svih elemenata u uzorku mora biti 1, iz te normalizacije dobivamo:

$$\sum_n N_0 = 1 = \frac{1}{G} \cdot \sum_n Z(T) e^y \quad (4)$$

Konstanta G određuje se iz ove normalizacije, nakon čega koncentraciju N_s pojedinog elementa s računamo iz izraza [6]:

$$N_s = \frac{Z_s(T) e^{y_s}}{G} \quad (5)$$

Dakle, da bismo odredili koncentraciju pojedinog elementa u uzorku, potrebno je napraviti Boltzmannove grafove za svaki od njih, te iz odsjeka na y-osi koristeći normalizaciju dobiti konstantu G , kako bi konačno imali eksplicitan izraz za traženu koncentraciju. Linearnost Boltzmannovog grafa koristi se i kao potvrda valjanosti početne pretpostavke o LTE jer dokazuje da sustav prati Boltzmannovu raspodjelu na kojoj se i temelji cijeli postupak [2].

II. EKSPERIMENTALNE METODE I MJERENJA

A. LIBS postav

Za provedbu LIBS metode korišten je *Q-switched* Nd:YAG nanosekundni pulsni laser izlazne energije 450 mJ i frekvencije 10 Hz. Valna duljina mu je 1064 nm, no na laserskoj glavi nalaze se dva harmonička modula koji koristeći nelinearne kristale generiraju više harmonike laserskih zraka. Prvi od njih energije je 220 mJ i valne duljine 532 nm, dok drugi ima energiju 60 mJ i valnu duljinu 266 nm (Sl. 2).



Slika 2: Nd:YAG laser korišten kao izvor svjetlosti, zajedno s dva harmonička modula koji generiraju više harmonike.



Slika 3: Optički sustav od 8 detektora korišten za prikupljanje emitirane svjetlosti u LIBS postavu.

Nakon što zraka svjetlosti izađe iz lasera, upada na sustav kvarcnih leća koje ju fokusiraju na uzorak. Na mjesto nastanka plazme fokusiran je drugi optički sustav sastavljen od 8 detektora (Sl. 3). Svaki od njih pokriva određen dio spektra, tako da zajedno mogu detektirati valne duljine u rasponu od 179 do 1026 nm. U njima se nalazi leća napravljena od materijala prikladnog za

određeni dio spektra koja služi za fokusiranje zrake, a sam detektor linearna je CMOS matrica. Na svaki od njih spojen je optički kabel putem kojeg se prikupljena emitirana svjetlost vodi do spektrometra gdje se signal obrađuje.

B. Postupak mjerenja

Mjerenja su vršena na uzorku stakla koji je prethodno očišćen kako bi eliminirali dodatne linije u spektru koje bi dolazile od elemenata u nečistoćama, te tako izolirali one koje dolaze od samog uzorka. Prilikom mjerenja, uzorak se nalazi na pomičnom postolju na kojem je pričvršćen pomoću gline. Laser je kontroliran pomoću programa na način da je najprije napravljeno 50 pulseva koji služe za dodatno čišćenje materijala, te zatim još 100 pulseva za snimanje spektra.

C. Obrada podataka i kalibracija intenziteta

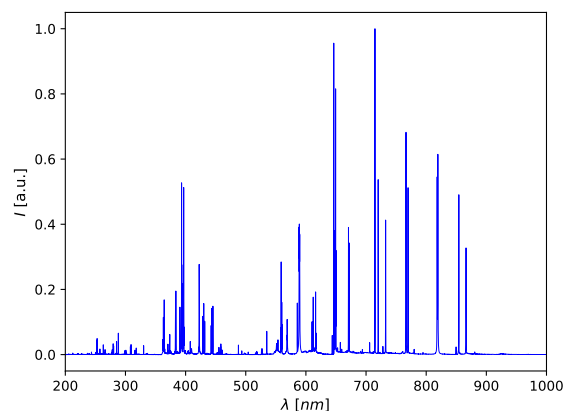
Svi spektri obrađeni su koristeći programski jezik *Python* u *Jupyter Notebook*-u, a pri identifikaciji spektralnih linija korištena je NIST baza podataka (eng. *National Institute of Standards and Technology*) [7]. Ona je ujedno služila i kao izvor za ostale veličine vezane uz pojedine linije, kao što su energije i degeneracije gornjeg i donjeg nivoa, Einsteinovi koeficijenti i sl.

Kako bi dobili što točniji omjer intenziteta linija, odnosno kako bi uklonili utjecaj nesavršenosti korištenih LIBS detektora, napravljen je pokušaj kalibracije istih pomoću G4 halogene lampe. Njezin je spektar najprije snimljen FTIR uređajem (eng. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) koristeći DTGS (deuterirani triglicin sulfat) detektor. FTIR radi na principu Michelsonovog interferometra, što znači da zraka svjetlosti prolazi kroz *beam splitter* nakon čega se jedan njezin dio reflektira o fiksno, a drugi o pomično zrcalo čiju brzinu v možemo kontrolirati na računalu. Kako bi iz podataka uklonili ovisnost o brzini tog zrcala, spektar je snimljen za 7 različitih dostupnih vrijednosti brzine, te su korištenjem postupka iz literature [8] dobiveni korigirani podaci. Za najsporije brzine odrađena su 64 skena, a broj je povećavan za veće vrijednosti brzine kako bi postigli što je moguće bolji omjer signala i šuma (SNR, eng. *signal-to-noise ratio*). Spektar iste lampe zatim je snimljen prethodno opisanim detektorima iz LIBS postava, te je podjelom ta dva rezultata konačno dobivena korekcija za već snimljen spektar stakla.

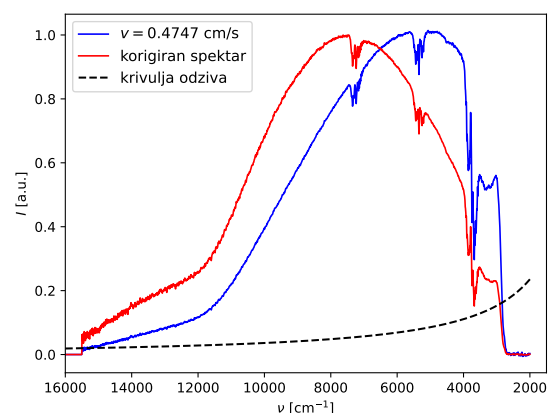
III. REZULTATI I DISKUSIJA

Spektar uzorka stakla snimljen opisanim LIBS postavom prikazan je na Sl. 4. Graf je normiran na vrijednost intenziteta najvišeg *peak*-a. Lokalni maksimumi

pronađeni su pomoću funkcija unutar SciPy paketa, te je pomoću programa *LIBSoft 2020* identificirano da većina linija koja ne pokazuje probleme samoapsorpcije ili nije dio multipleta dolazi od kalcija. Zbog toga su *peak*-ovi u ovom spektru uspoređeni s valnim duljinama prijelaza neutralnog kalcija (Ca I) iz NIST-ove baze podataka. Međutim, kada su vrijednosti veličina povezanih uz te linije iskorištene za prikaz Boltzmannovog grafa, točke ni približno nisu ležale na pravcu, te se pojavila potreba za kalibracijom dobivenog intenziteta. Nužnost dodatne kalibracije objašnjena je i činjenicom da korišteni postav ima 8 različitih detektora od kojih svaki pokriva određeni raspon valnih duljina, no nije moguće a priori pretpostaviti da su svi kalibrirani na istu vrijednost. Štoviše, za očekivati je da će se problemi s diskontinuitetom odziva pojaviti upravo na prijelazima između tih intervala.



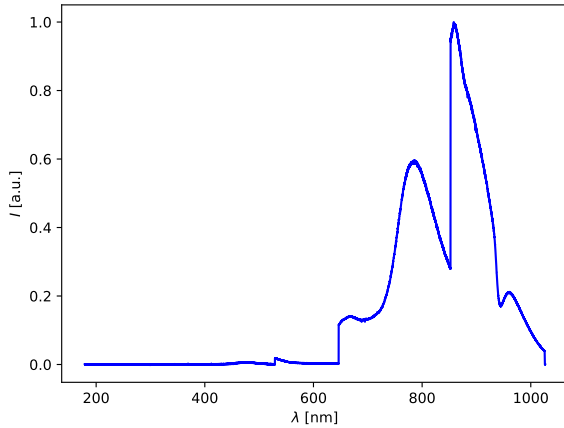
Slika 4: Spektar stakla snimljen LIBS postavom.



Slika 5: Spektar halogene lampe snimljen FTIR spektrometrom za brzinu pomičnog zrcala $v = 0.4747$ cm/s, krivulja odziva DTGS detektora i konačan korigiran spektar dobiven dijeljenjem tih dvaju vrijednosti intenziteta za svaki valni broj. Oba spektra normirana su na maksimalnu vrijednost.

A. Kalibracija pomoću FTIR spektrometra

Prvi pokušaj kalibracije uključuje G4 halogenu lampu čiji je spektar snimljen najprije pomoću FTIR spektrometra za 7 različitih brzina pomičnog zrcala, a zatim i detektorima iz LIBS postava. Koristeći postupak iz literature [8], izračunate su Fourierove frekvencije $f_F = 2\nu v$ (gdje je ν valni broj upadne svjetlosti, a v brzina pomičnog zrcala) za točke na valnim brojevima od 6000 cm^{-1} i 9000 cm^{-1} za svaku od 7 brzina. Dakle, ukupno 14 točaka stavljeno je na graf ovisnosti intenziteta o Fourierovoj frekvenciji na koje je zatim pomoću SciPy paketa prilagođena krivulja oblika $I = 1/(af_F^2 + bf_F + c)$ koja predstavlja odziv DTGS detektora. Podjelom vrijednosti intenziteta snimljenog za brzinu $v = 0.4747 \text{ cm/s}$ s dobivenom krivuljom za cijeli raspon valnih brojeva ν dobivamo korigirani spektar halogene lampe snimljen FTIR spektrometrom, neovisan o brzini pomičnog zrcala unutar uređaja (Sl. 5). Odstupanja od kontinuiranog spektra crnog tijela, koje halogena lampa predstavlja u prvoj aproksimaciji, mogu se vidjeti u obliku udubljenja na grafu. Ona su prisutna zbog apsorpcije unutar uređaja, no ne pojavljuju se u dijelovima spektra koji će biti relevantni za daljnju diskusiju, te stoga ne utječu na krajnje rezultate.



Slika 6: Spektar halogene lampe snimljen detektorima u LIBS postavu.

Spektar G4 halogene lampe snimljen LIBS detektorima prikazan je na Sl. 6. Budući da su korišteni detektori podešeni i fokusirani za prikupljanje svjetla s točkastog izvora, ova mjerenja podložna su značajnijim pogreškama. Lampa je namještena na način da su minimizirani diskontinuiteti između dijelova spektra za koje su odgovorni različiti detektori. Ipak, prilikom tog procesa uočeno je da svaki detektor daje maksimum signala u sredini svog raspona valnih duljina, dok intenzitet opada prema krajevima tih intervala.

Nakon snimanja i obrade oba spektra, intenzitet u ko-

rigiranom spektru stakla izračunat je kao:

$$I_{corr} = I_0 \cdot \frac{I_{FTIR}}{I_{LIBS}} \quad (6)$$

gdje je I_0 intenzitet u početnom, nekorigiranom spektru stakla, a I_{FTIR} i I_{LIBS} intenziteti su u spektrima halogene lampe snimljene FTIR spektrometrom i LIBS detektorima. Pritom je krivulja dobivena FTIR-om eksponencijalno ekstrapolirana do vrijednosti valne duljine od 200 nm. Ipak, kako su vrijednosti obe krivulje u razlomku izrazito male za taj dio spektra, pri odabiru linija za prikaz na Boltzmannovom grafu korištene su isključivo valne duljine veće od 450 nm, obzirom da se već postojeće greške u mjerenju povećavaju prilikom dijeljenja brojeva blizu nule.

B. Kalibracija pomoću odziva silicijeve fotodiode

Drugi pokušaj kalibracije intenziteta u spektru stakla napravljen je pomoću krivulje odziva silicijeve fotodiode koje su sastavni dijelovi CMOS matrica unutar detektora u LIBS postavi. Krivulja njihovog odziva poznata je u literaturi [9], a u području od 400 do 800 nm može se aproksimirati rastućim pravcem, što je upravo raspon valnih duljina koji je od interesa u ovom razmatranju. Dakle, u ovom slučaju intenzitet korigiranog spektra stakla dobivamo kao:

$$I_{corr} = I_0 \cdot \frac{1}{R_{Si}} \quad (7)$$

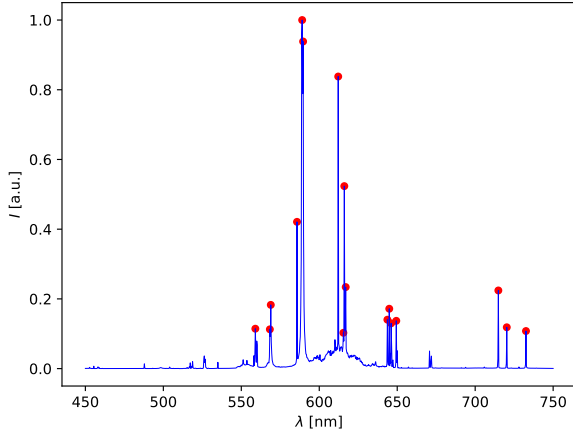
gdje je R_{Si} odziv silicijeve fotodiode u ovisnosti o valnoj duljini, u ovom slučaju pravac s nagibom preuzetim iz literature [9].

C. Kalibrirani spektri i izrada Boltzmannovih grafova

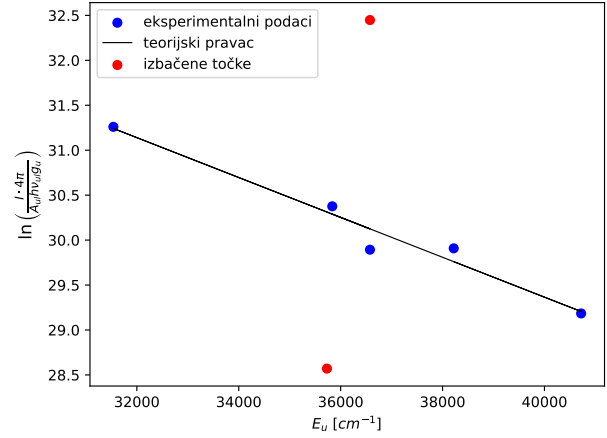
Spektri stakla nakon korekcije na oba opisana načina prikazana su na Sl. (7), zajedno s pripadnim Boltzmannovim grafovima za linije neutralnog kalcija (Ca I). Valne duljine i ostale relevantne veličine vezane uz spektralne linije kalcija preuzete su iz NIST-ove baze podataka [7], te su uspoređene s *peak*-ovima u spektru dobivenim pomoću SciPy paketa, s dopuštenim odstupanjem od 0.1 nm. Točke su zatim ucrtane na graf koji prikazuje ovisnost logaritma na lijevoj strani jednadžbe (3) o energiji gornjeg nivoa prijelaza odgovornog za pojavu određene linije u spektru. Konačno, pomoću Python-a napravljen je linearni fit na eksperimentalno dobivene točke po izrazu dobivenom iz (3):

$$\ln \left(\frac{I \cdot 4\pi}{A_{ul} h \nu_{ul} g_u} \right) = -a \cdot E_u + b \quad (8)$$

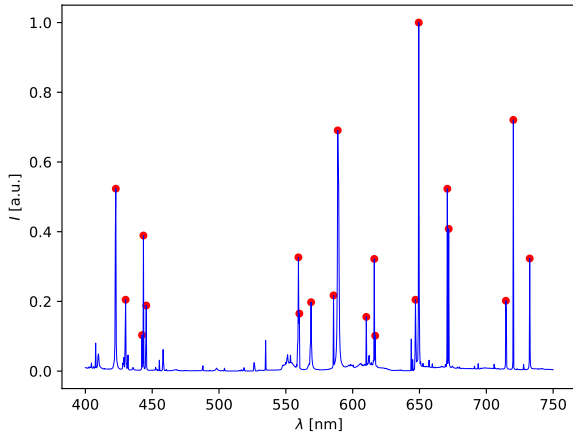
gdje su koeficijenti a i b jednaki $a = 1/kT_{ex}$ i $b = \ln(GN_0/Z(T))$, s oznakama kao i ranije.



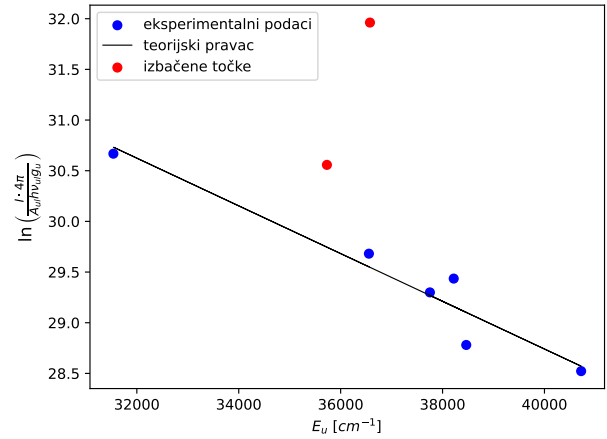
(a) Spektar stakla nakon korekcije pomoću halogene lampe i FTIR spektrometra. Crvene točke označavaju *peak*-ove nađene pomoću SciPy paketa.



(b) Boltzmannov graf za linije neutralnog kalcija (Ca I) s intenzitetima korigiranim pomoću halogene lampe i FTIR spektrometra.



(c) Spektar stakla nakon korekcije pomoću krivulje odziva silicijeve fotodiode. Crvene točke označavaju *peak*-ove nađene pomoću SciPy paketa.



(d) Boltzmannov graf za linije neutralnog kalcija (Ca I) s intenzitetima korigiranim pomoću krivulje odziva silicijeve fotodiode.

Slika 7: Spektari stakla korigirani na 2 različita načina i pripadni Boltzmannovi grafovi za spektralne linije neutralnog kalcija.

Crvene su točke zbog vidljivog odstupanja od pravca odbačene prije linearne prilagodbe, no mogući su razni razlozi njihovog neslaganja. Naime, izbačene točke za oba načina kalibracije odgovaraju spektralnim linijama približno iste valne duljine: $\lambda_1 = 616.066$ nm i $\lambda_2 = 649.399$ nm za prvi slučaj i $\lambda_1 = 616.166$ nm i $\lambda_2 = 649.449$ nm za drugi.

Točni položaji vrhova nisu u potpunost isti zbog grešaka koje se javljaju u numeričkoj interpolaciji prilikom skaliranja intenziteta pomoću drugih krivulja. Unatoč tome, pri njihovom spajanju s već poznatim valnim duljinama kalcijevih linija dopušteno je odstupanje od 0.1 nm, pa će i uz greške u konačnici biti identificirane kao iste spektralne linije. Točka valne duljine λ_2 može se,

osim s kalcijevom linijom na $\lambda = 649.378$ nm, povezati i s linijom neutralnog željeza na $\lambda = 649.449$ nm. Željezo nije sastavni dio silikatnog stakla kakvo je ovdje služilo kao uzorak, no može se u njemu naći kao nečistoća u tijeku proizvodnje, a identificiran je i u ostalim LIBS eksperimentima na staklu u literaturi [10], [11]. Iako je u staklu samo kao element u tragovima, s vrlo malenom koncentracijom, zbog velikog relativnog intenziteta spomenute linije željeza [7], može se pojaviti kao *peak* u spektru s vrlo velikom vjerojatnošću. Osim toga, ova valna duljina blizu je granice među rasponima valnih duljina za koje je odgovoran pojedini detektor, a koja se nalazi na $\lambda = 646.297$ nm. Stoga je također moguće da relativni intenzitet nije pouzdan zbog diskontinuiteta

koji se u tim područjima mogu javiti. S druge strane, točka valne duljine λ_1 s velikom vjerojatnošću porijeklom je od kalcijeve linije $\lambda = 616.129$ nm, te nema sličnog eksperimentalnog razloga za njezino odbacivanje, no činjenica da odstupa od linearnog trenda za oba slučaja kalibracije ukazuju na potencijalan problem s detektorima ili načinom skaliranja u tom dijelu spektra. U ovom razmatranju odbačena je radi bolje usporedbe pravaca dobivenih pomoću dvaju načina kalibracije, no svakako bi u daljnjim eksperimentima trebala biti proučena.

Prilagodbom na pravac pomoću Python-a dobiveni su sljedeći koeficijenti smjera za grafove (7b) i (7d):

$$a_1 = (2.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-4} \text{ a.u.} \quad (9)$$

$$a_2 = (2.4 \pm 0.3) \cdot 10^{-4} \text{ a.u.} \quad (10)$$

Koeficijenti se slažu do na grešku, što sugerira da bismo dvama metodama kalibracije, unatoč različitim Boltzmannovim grafovima, dobili približno istu vrijednost temperature pobude T_{ex} , koja je jedini parametar unutar koeficijenata smjera.

Kao što je prethodno objašnjeno, da bi se odredila koncentracija kalcija u uzorku u obliku postotka, postupak normalizacije zahtjeva Boltzmannove grafove za svaki element, što bi bio idući korak u ovoj analizi. Pokušano je unutar pronađenih vrhova spektra identificirati linije koje pripadaju drugim elementima u staklu kao što su natrij, magnezij ili silicij, koji su u njemu nađeni pomoću *LIBSoft 2020* programa. Međutim, ova analiza bila je limitirana na dio spektra od 400 do 800 nm zbog ograničenja u metodama kalibracije. Naime, krivulja odziva silicijeve fotodiode može se aproksimirati pravcem samo u tom rasponu valnih duljina, a elektromagnetsko zračenje koje halogena lampa emitira naglo opada za vrijednosti ispod toga. Kada bi se povećao dio spektra koji možemo promatrati, mogli bismo identificirati dodatne linije kalcija, kao i linije ostalih navedenih elemenata koje su većinski zastupljene u UV području. To se može učiniti primjerice izborom drugog izvora svjetlosti čiji ćemo spektar snimiti pomoću FTIR-a. Dobar kandidat bila bi živina lampa, obzirom da ima veći intenzitet u UV području, te je više nalik točkastom izvoru svjetlosti. Ona je dostupna u laboratoriju u kojem je eksperiment rađen, međutim u trenutku izrade ovog rada za nju nije postojao adekvatan izvor napajanja, te bi nakon nabave istog snimanje njezinog spektra kao nova metoda kalibracije bio prvi sljedeći korak u ovoj analizi.

Na kraju ovog razmatranja nije moguće odrediti koja

metoda kalibracije daje bolje rezultate, obzirom da se u obje pojavio problem s dvije točke prije nego se odredio linearni trend, od kojih jedna nije imala fizikalno prihvatljivo objašnjenje. Također, obje imaju problem s limitiranjem raspona valnih duljina koje je moguće promatrati pri identifikaciji linija bez pojavljivanja većih pogrešaka. Nakon rješavanja tih poteškoća i izračuna konačnih koncentracija elemenata bilo bi korisno usporediti vrijednosti s nekom drugom metodom koja daje bolju pouzdanost, primjerice XPS (eng. *X-ray Photoelectron Spectroscopy*), te odrediti metodu kalibracije koja s njom daje najbolje slaganje.

IV. ZAKLJUČAK

U ovom radu objašnjen je princip rada LIBS metode kao tehnike za analizu sastava uzorka korištenjem nanosekundnog pulsnog lasera kao izvora pobude. Konkretno, od interesa je bila kvantitativna LIBS analiza metodom bez kalibracije, kojom je moguće dobiti informaciju ne samo o tome koji se elementi nalaze u uzorku, već i koja je njihova koncentracija. Pomoću LIBS postava u Laboratoriju za optičku spektroskopiju snimljen je spektar stakla, no zbog korištenja 8 različitih detektora od kojih svaki prikuplja zračenje samo određenog dijela spektra, pojavila se potreba za kalibracijom vrijednosti intenziteta kako bi uspoređivanje istih imalo smisla. U tu svrhu napravljena je kalibracija na 2 načina: najprije snimanjem spektra halogene lampe FTIR spektrometrom i LIBS postavom čijom je usporedbom dobivena korekcija, a zatim i pomoću krivulje odziva silicijeve fotodiode unutar detektora koja je sama služila kao inverz korekcijskog faktora. Nakon skaliranja, prikazani su konačni spektri i izrađeni Boltzmannovi grafovi za linije neutralnog kalcija (Ca I), koji prikazuju logaritam intenziteta linije u ovisnosti o energiji gornjeg nivoa pripadajućeg prijelaza. Očekivana je linearna ovisnost, koja je dobivena u oba slučaja, no tek nakon ručnog odbacivanja dvaju točaka. Zaključeno je da jedna od njih vrlo vjerojatno pripada željezu ili je uzrok očekivanih diskontinuiteta u odzivu pri tim valnim duljinama, no za drugu nije bilo moguće ustvrditi fizikalno objašnjenje odstupanja, osim potencijalnih nesavršenosti uređaja u detektiranju tog dijela spektra. Idući korak u ovoj analizi bio bi kalibracija pomoću živine lampe kako bi proširili dio spektra u kojem je moguće identificirati linije. Tada bi mogli napraviti Boltzmannove grafove i za ostale elemente prisutne u staklu, te tako konačno izračunati njihove koncentracije. Uz takve potpune rezultate bit će moguće provjeriti dobivene vrijednosti nekom drugom metodom mjerenja koncentracije, te ovisno o slaganju odrediti koji način kalibracije daje najbolje rezultate.

- [2] R. G. O. D. P. G. S. S. L. M. Dell’Aglio, A. De Giacomo, Laser induced breakdown spectroscopy applications to meteorites: Chemical analysis and composition profiles, *Geochimica et Cosmochimica Acta* (2010).
- [3] J. R. V. P. D. O. Michaela Hornácková, Jozef Plavčan and P. Veis, Calibration-free laser induced breakdown spectroscopy as an alternative method for found meteorite fragments analysis, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* (2014).
- [4] R. E. R. W. T. Chan, Study of laser material interactions using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* 46 (1991).
- [5] A. D. Giacomo, Experimental characterization of metallic titanium-laser induced plasma by time and space resolved optical emission spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B* (2002).
- [6] M. W. Z. L. C. L. Y. Q. J. L.-H. Y. N. Z. Ning Zhang, Tianxue Ou and Q. Zhang, A brief review of calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy, *Frontiers in Physics* (2022).
- [7] NIST Atomic Spectra Database, <https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database>, accessed: 2025-01-18.
- [8] Y.-n. Z. Y. G. X. C. Y.-j. M. X. L. H.-m. G. J.-x. F. Yonggang Zhang, Xiu-mei Shao, Correction of FTIR acquired photodetector response spectra from mid-infrared to visible bands using onsite measured instrument function, *Infrared Physics Technology* (2018).
- [9] J. M. Antoni Rogalski, Zbigniew Bielecki and J. Wojtas, Ultraviolet photodetectors: From photocathodes to low-dimensional solids, *Sensors* (2023).
- [10] S. E. S. F. J. R. C. L. Moteaa M. El-Deftar, Naomi Speers, Assessment and forensic application of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for the discrimination of Australian window glass, *Forensic Science International* (2014).
- [11] J. H. Christoph Gerhard, LIBS analysis of optical surfaces and thin films, in *Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): Concepts, Instrumentation, Data Analysis and Application* (Wiley, 2023) pp. 387–414.