

Uporaba lasera u upravljanju otpadom

Švigir Stevanović, Stjepko

Master's thesis / Diplomski rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:020335>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-04**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

DIPLOMSKI RAD

Stjepko Švigir Stevanović

Zagreb, veljača 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA DIPLOMSKE ISPITE

Kandidat Stjepko Švigir Stevanović

Predao je izrađen diplomski rad dana: 22. veljače 2021.

Povjerenstvo u sastavu:

Izv. prof. sc. Vladimir Dananić, Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu
Prof. dr. sc. Zoran Mandić, Fakultet kemijskog inženjerstva i
tehnologije, Sveučilište u Zagrebu
Prof. dr. sc. Mirela Leskovic, Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu
Prof. dr. sc. Sanja Lučić Blagojević, Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu(zamjena)

povoljno je ocijenilo diplomski rad i odobrilo obranu diplomskog
rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Diplomski ispit održat će se dana: 25. veljače 2021.

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Uporaba lasera u upravljanju otpadom

DIPLOMSKI RAD

Stjepko Švigir Stevanović

Mentor: izv.prof.dr.sc. Vladimir Dananić

Zagreb, veljača 2021.

SAŽETAK

Zbrinjavanje, recikliranje i ponovna uporaba otpada i otpadnih materijala zadobilo je veliku pozornost u posljednjih tridesetak godina, područje je koje napreduje velikom brzinom, te se nove tehnologije za sve aspekte gospodarenja otpadom razvijaju svakodnevno. U ovom radu istražuje se metoda spektroskopije laserom pobuđene plazme. To je relativno nova metoda koja brzo i učinkovito može dati rezultate i identificirati kemijski sastav otpada, a za nju nisu potrebni posebni laboratorijski uvjeti. Ovakva metoda može pospješiti metode razvrstavanja otpada što smanjuje troškove reciklaže materijala. Opisani su procesi identifikacije najučestalijih vrsta plastike, te identifikacija mješavina polimernog elektroničkog otpada.

Ključne riječi: gospodarenje otpadom, identifikacija otpada, laser, spektroskopija laserom pobuđene plazme

ABSTRACT

Disposal, recycling and reuse of waste and waste materials has gained a lot of attention in the last thirty years, it is an area that is advancing rapidly, and new technologies for all aspects of waste management are being developed on a daily basis. This paper investigates the method of laser-induced breakdown spectroscopy, a relatively new method that can quickly and efficiently give results and identify the chemical composition of waste, and does not require special conditions. This method can improve waste sorting methods which reduces material recycling costs. The processes of identification of the most common types of plastics are described, as well as the identification of mixtures of polymer electronic waste.

Keywords: waste management, waste identification, laser, laser-induced breakdown spectroscopy

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. LASERI.....	4
2.1. Fizika lasera	4
2.1.1. Laser kao svjetlost.....	6
2.1.2. Pojačanje lasera	14
2.2 Vrste lasera	19
2.2.1 Amonijski maser	19
2.2.2 Rubinski laser.....	20
2.2.3 Helij-neonski laser.....	21
2.2.4. CO ₂ laser	22
2.2.5 Poluvodički p-n laser.....	24
2.2.6 Ekscimerski laseri	25
2.2.7 Laseri s bojom	26
2.2.8 Ugodljivi laseri čvrstog stanja.....	27
2.2.9 Laseri sa slobodnim elektronima.....	28
2.3 Spektrometrija laserom inducirane plazme (LIBS).....	29
2.3.1 Princip	29
2.3.2 Mjerenje	30
2.3.3 Shema	34
3. RASPRAVA.....	35
3.1. Identifikacija različitih vrsta plastike	35
3.1.1. Značajke aparature za identifikaciju.....	35
3.1.2 Rezultati	36
3.2. Identifikacija i određivanje koncentracije polikarbonata (PC) i akrilonitril-butil-stirena (ABS) u elektroničkom otpadu.....	41

3.2.1 Značajke aparature i metoda za identifikaciju.....	42
3.2.3 Rezultati	43
4. ZAKLJUČAK	51
LITERATURA.....	53
POPIS SIMBOLA.....	55
POPIS TABLICA.....	56
POPIS SLIKA	57

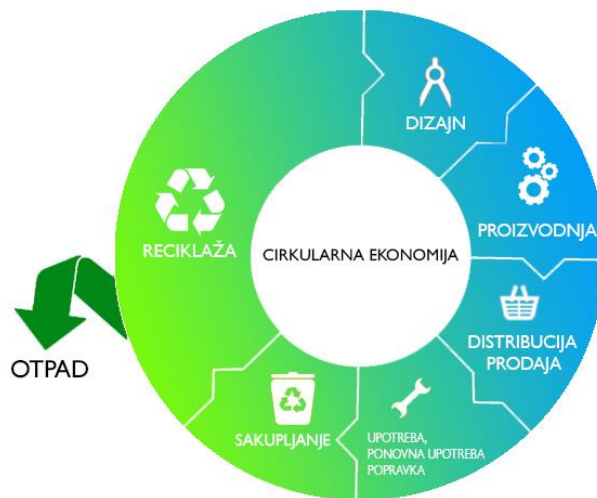
1. UVOD

U ovom radu je prikazan pregled razvitka laserske tehnologije u identifikaciji i razvrstavanju otpada. Zbrinjavanje, recikliranje i ponovna uporaba otpada i otpadnih materijala zadobilo je veliku pozornost u posljednjih tridesetak godina. To je područje koje napreduje velikom brzinom, te se nove tehnologije za sve aspekte gospodarenja otpadom razvijaju svakodnevno. Porast stanovništva i razvitak tehnologije glavni su uzročnici povećanja količine otpada. Slabo zbrinjavanje ili ignoriranje stvaranje otpada više jednostavno ne dolaze u obzir. Pritisak na prirodu već je sada vidljiv, a cijena odlaganja otpada raste s obzirom na to da mjesta za takvo što više nema.



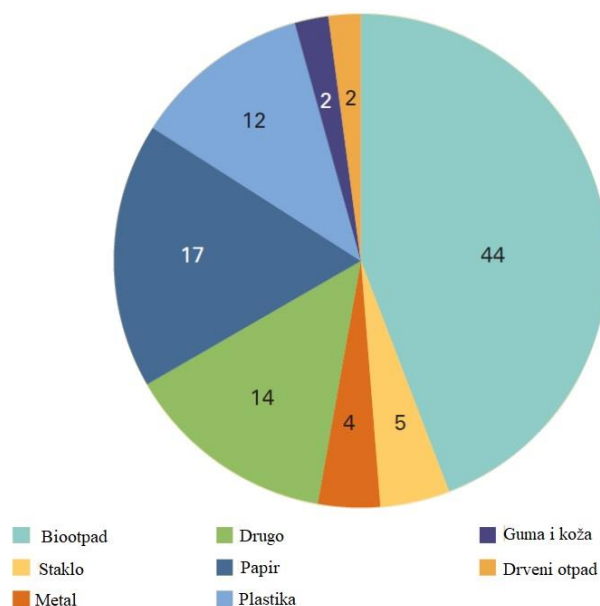
Slika 1. Stanje krutog otpada 2016. godine, te predviđanje količine krutog otpada u budućnosti^[1]

Gospodarenje otpadom počiva na principu održivog razvoja, odnosno cilj nam je ponovo uporabiti otpad, a ne odlagati ga. S ekološkog aspekta, odlagališta otpada onečišćuju tlo, zrak i vodu, te time smanjuju bioraznolikost u okolici i narušavaju kvalitetu života. S ekonomskog aspekta, proizvodnja novih materijala bitno je skuplja od recikliranja ili ponovne uporabe, pod uvjetom da su svi koraci prije te faze dobro organizirani i odrađeni.



Slika 2. Shema za gospodarenje otpadom u cirkularnoj ekonomiji, odnosno održivom razvoju.^[2]

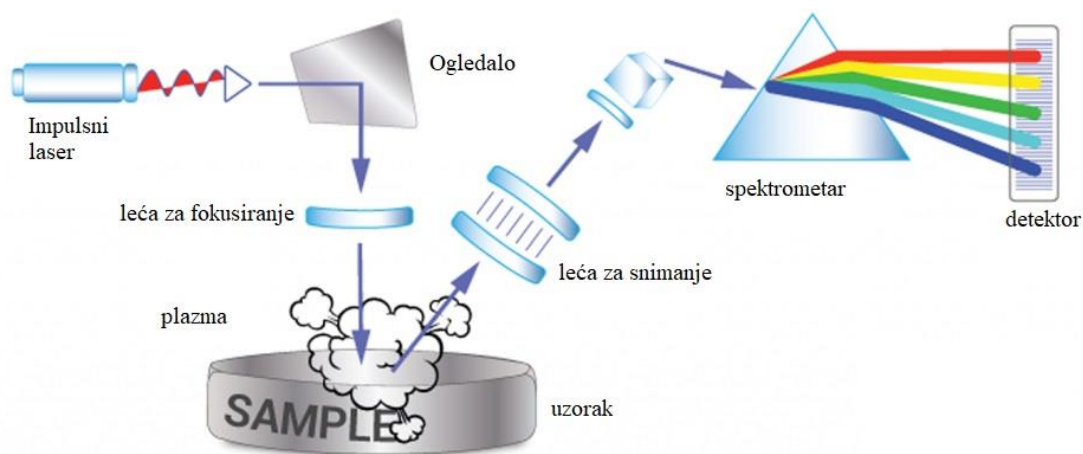
Prva od tih faza je sakupljanje, a dobar sustav skupljanja i transportiranja otpada može bitno smanjiti troškove recikliranja, te tako ići na ruku ponovnog korištenja umjesto proizvodnje novih materijala. Druga faza je razvrstavanje, a brzo razlikovanje materijala uvelike doprinosi njegovom recikliranju s obzirom na to da je u recikliranju vrlo bitno da ulazna sirovina bude čista. Tom fazom bavi se ovaj rad, odnosno napretku tehnologije i otvaranje mogućnosti da se faza razvrstavanja ubrza, obavlja temeljito i precizno.



Slika 3. Udio pojedinih materijala u globalnom otpadu^[1]

Razvojem novih tehnologija, razvijaju se i novi materijali, koji s vremenom također postaju otpadom te ih treba zbrinuti, nekad klasične metode razvrstavanja tu jednostavno ili ne mogu djelovati, ili su pak preskorpore da bi bile učinkovite. U ovom radu se konkretno govori o metodi laserom inducirane probojne spektroskopije.^[3]

Ova metoda zasniva se na brzim laserskim pulsevima te očitavanju emisija zračenja koja nastaju zbog laserskog djelovanja. Prednost ove metode je brzina, i mogućnost da se materijal analizira bez nekih posebnih laboratorijskih uvjeta. Primjena ove tehnologije još je u svojim početcima, a za pregled sam odabrao dva rada, jedan koji opisuje korištenje ove tehnologije za razvrstavanje plastike, koji je reprezentabilan za osnove ove metode i opisuje način na koji se identificiraju materijali ovom metodom^[4], te drugi koji se bavi bitno kompleksnijim razvrstavanjem elektroničkog otpada koji je jedan od brže rastućih grana otpada, konkretno polimerima koji se učestalo nalaze u izvedbama novijih tehnologija.^[5] Osim toga spektroskopija laserom pobuđene plazme se koristi i u analizi otpadnih voda^[6], identificiranju i razvrstavanju metalnog otpada^[7], te izdvajanju rijetkih metala iz elektroničke opreme.^[8]



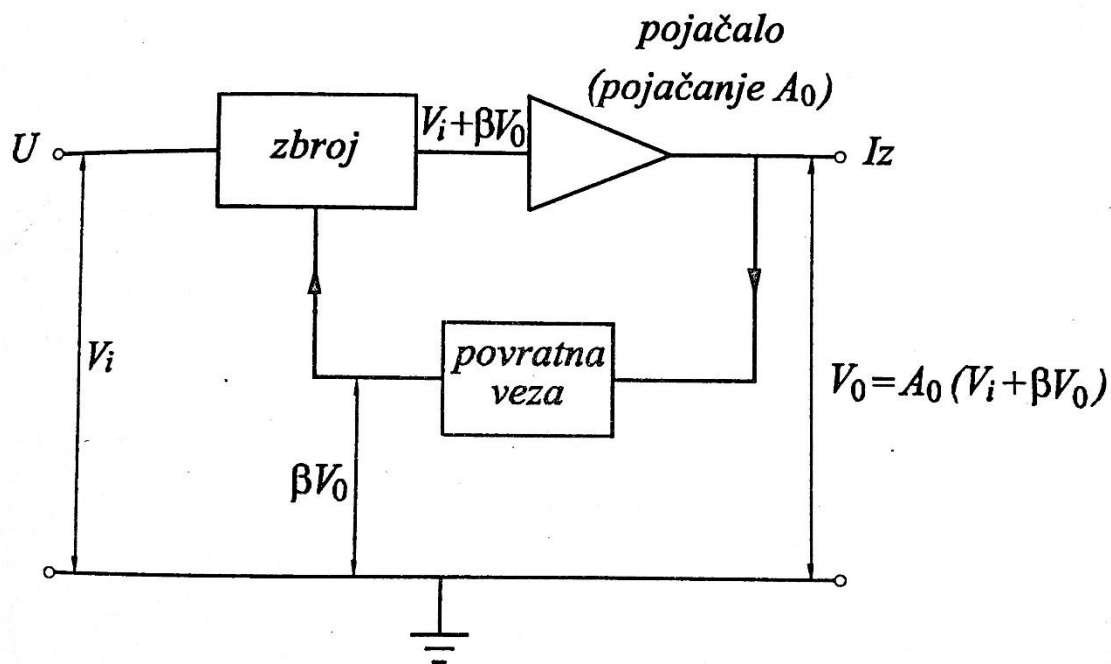
Slika 4. Pojednostavljeni prikaz LIBS analize^[9]

Glavna komponenta laserom inducirane spektroskopije je laser, odnosno lasersko zračenje, te je u teorijskom uvodu pojašnjen nastanak laserskog zračenja.

2. LASERI

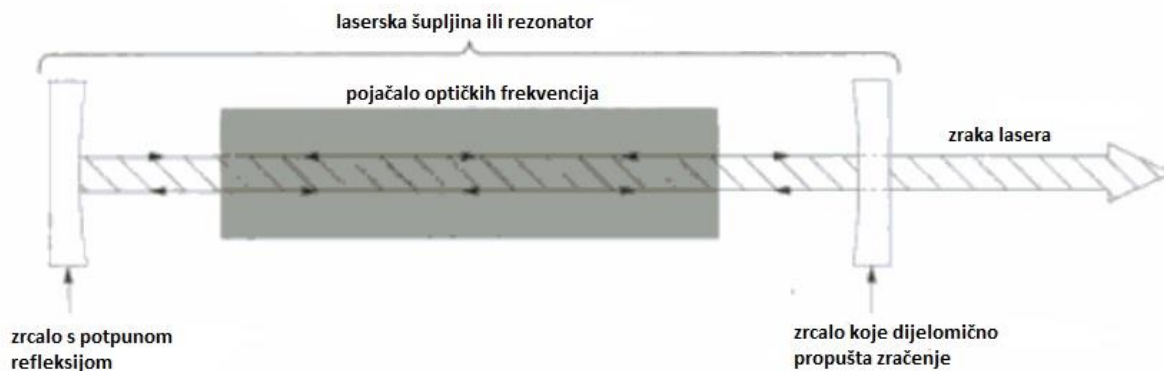
2.1. Fizika lasera

Lasери su oscilatori vrlo visokih optičkih frekvencija, nekoliko redova veličina višim nego kod uobičajenih uređaja s elektronskim cijevima ili elementima čvrstog stanja. Laseri se sastoje od pojačala i pozitivne povratne veze, a akronim LASER znači Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation.



Slika 5. Sklop jednostavnog pojačala i pozitivne povratne veze^[10]

Ulazni i izlazni naponi na shemi su označeni sa V_0 i V_i pa je pojačanje sustava $A = V_0/V_i$, gdje je $V_0 = A_0(V_i + \beta V_0)$, a A_0 je pojačanje pojačala. Laser je sustav sličan ovome, on je oscilator optičkog frekvencijskog područja sastavljen od optičkog frekvencijskog pojačala s pozitivnom povratnom vezom. Valovi svjetlosti prolaskom kroz pojačalo i osciliranjem pomoću reflektora dobivaju na jakosti. Pojačalo optičkih frekvencija naziva se laserska šupljina. Lasersko zračenje, u odnosu na zračenje običnih svjetlosnih žarulja, karakterizira koherentnost, usmjerenost i jednobojnost. Koherentno zračenje je ono zračenje kod kojega svi svjetlosni valovi od kojih je ono sastavljeno titraju uvijek tako da se njihova međusobna razlika u fazi ne mijenja. Laserska zraka je usmjerena, dakle zračenje se rasprostire samo u relativno uzak prostorni kut, pa su i udaljenosti rasprostiranja takvog zračenja velike. Nadalje, lasersko zračenje je monokromatsko, tj. sastoji se od relativno uskog frekventnog spektra ili možemo reći samo od jedne boje. Osnovni dijelovi jednog lasera čine rezonator (dva zrcala), aktivni laserski medij i optička pumpa.

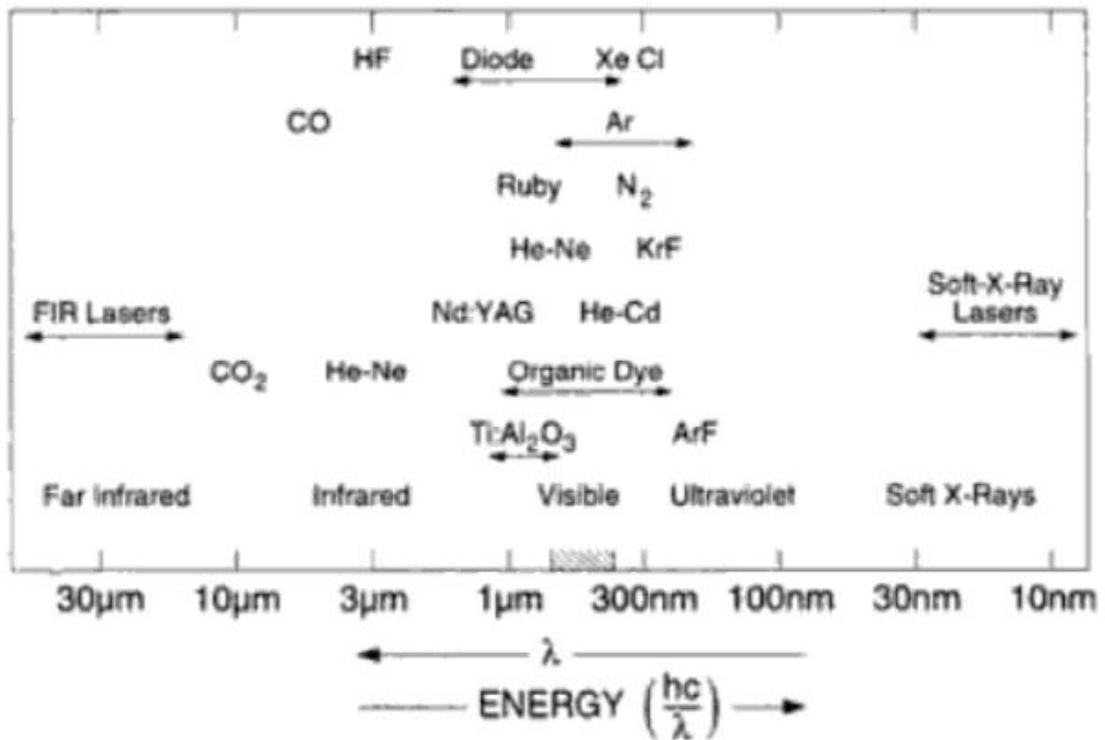


Slika 6. Jednostavni shematski prikaz lasera sa pojačalom i zrcalima za povratnu vezu

[11]

2.1.1. Laser kao svjetlost

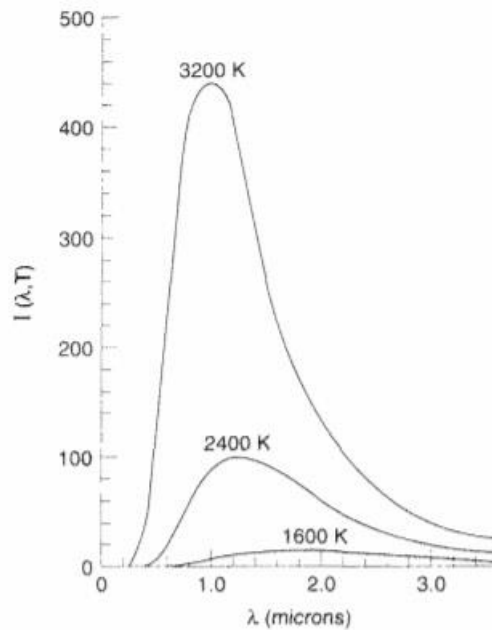
Laser je u principu specifičan izvor svjetlosti, kojeg se može usporediti recimo sa svijećom. Kada svijeća gori ona isijava svjetlost u svim smjerovima oko sebe, sve objekte oko sebe koji su jednako udaljeni osvjetljava jednako. Laser uzima svu svjetlost koja bi inače išla u svim smjerovima iz svijeće i usmjerava je u samo jednom smjeru dijametra oko 3 mm, te ako bi stajali na 1 metar od lasera ta ista svjetlost bi bila 1 000 000 puta intenzivnija nego ono što normalno vidimo da isijava iz svijeće^[11]. Svijeća nije medij koji se može pojačavati pa zato nije ni laserski medij, potrebni su jako specifični uvjeti da bi se pojačanje postiglo. Sposobnost je lasera da svjetlost koja bi inače isijavala u svim smjerovima koncentrira u jednu zraku koja ima jedan smjer te puno veći intenzitet nego obični izvori svjetlosti. Svjetlost se ponaša kao val, ili se pokazuje kao da je sastavljena od čestica, fotona. Fotoni su diskretni paketi energije vezani uz svjetlosni val. Njihova energija izražava se preko frekvencije ν i Planckove konstante h ($6,624 \times 10^{-34}$ Js) pa je tako energija jednog fotona umnožak $h\nu$. Laser nam daje mogućnost da tu energiju usmjerimo u neku točku s punom većim intenzitetom, pa se zbog toga laseri primjenjuju u mnogim djelatnostima i granama industrije. Do sada su razvijeni laseri koji pokrivaju svjetlost od dalekog infracrvenog zračenja ($\lambda=1000 \mu\text{m}$) do mekih x-zraka ($\lambda=3\text{nm}$)^[10]



Slika 7. Raspon valnih duljina koje pokrivaju laseri^[11]

Kao što možemo vidjeti iz raspona na Slici 7. valna duljina svjetlosti koju laser emitira uvelike ovisi o sredstvu koje služi kao pojačalo optičkih frekvencija i laserskoj šupljini.

Zračenje crnog tijela



Slika 8. Spektralna raspodjela $I(\lambda, T)$ zračenja emitiranog s užarenog tijela. Kako temperatura raste, ukupni tok raste, a vrh(maksimum) spektralne raspodjele pomiče se prema kraćim valnim duljinama.^[11]

Tvari se žare kada ih zagrijemo na visoku temperaturu. Kako temperatura nekog tijela (npr. ugljena ili metala) raste boja tijela se mijenja. Analiza svjetlosti koju isijavaju tijela pokazuje kako tijela emitiraju sve valne duljine tj raspodjela svjetla je kontinuirana, a da s temperaturom raste ukupna izračena snaga, te se maksimum pomiče prema kraćim valnim duljinama. Ta izračena snaga određuje Stefan-Boltzmannovim izrazom:

$$I = \varepsilon_R \sigma T^4$$

Gdje je Stefan-Boltzmannova konstanta $\sigma = 5,67 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2\text{K}^4$, a ε_R označava emisivnost, pri čemu se za crno tijelo smatra tijelo koje potpuno apsorbira svjetlost svih valnih duljina odnosno ima $\varepsilon_R = 1$. Wien je pronašao relaciju između valne duljine maksimalne emisije i temperature :

$$\lambda_m T = 2,898 \cdot 10^{-3}$$

koja nam govori da su temperatura i maksimalna valna duljina obrnuto proporcionalni, što vidimo u Slici 4 jer se vrhovi raspodjele povećanjem temperature približavaju manjim valnim duljinama.

Gustoća modova

Kako bismo mogli objasniti krivulju crnog tijela potrebno je izračunati modove elektromagnetskog zračenja po jedinici frekvencije koji zadovoljavaju uvjet da se mogu uspostaviti u šupljini.

Pretpostavljamo da su elektromagnetski valovi emitirani iz izvora u ravnoteži s izvorom, tako osiguravamo vezu između svojstva tvari (temperatura) i karakteristike emitiranog svjetla (njegove spektralne raspodjele). Tako je jedan uvjet kod kojeg je pretpostavka ravnoteže ispunjena, ako je izvor smješten unutar pravokutne šupljine sa zidovima potpune refleksije. Emitirano svjetlo će biti uhvaćeno unutar šupljine pa će poslije dugog vremena biti uspostavljena ravnoteža.

Ako zamislimo takvu šupljinu, unutar nje mogu postojati samo neke valne duljine. Iz elektromagnetske teorije, rubni uvjeti zahtijevaju da vektor električnog polja iznosi $\vec{E} = 0$ na zidovima šupljine da bi se uspostavili stojni valovi (modovi šupljine). Uvjet za stojni val je $p\lambda = 2A$ pri čemu je p cijeli broj, a A duljina u tom smjeru. To se može i pokazati komponentom k_x (komponentom valnog vektora \vec{k} duž osi X).

$$k_x = \frac{p\pi}{A}$$

Analogno tome definiramo i pravokutnu šupljinu u kojoj se nalaze još dvije osi y i z sa duljinom stranica B i C

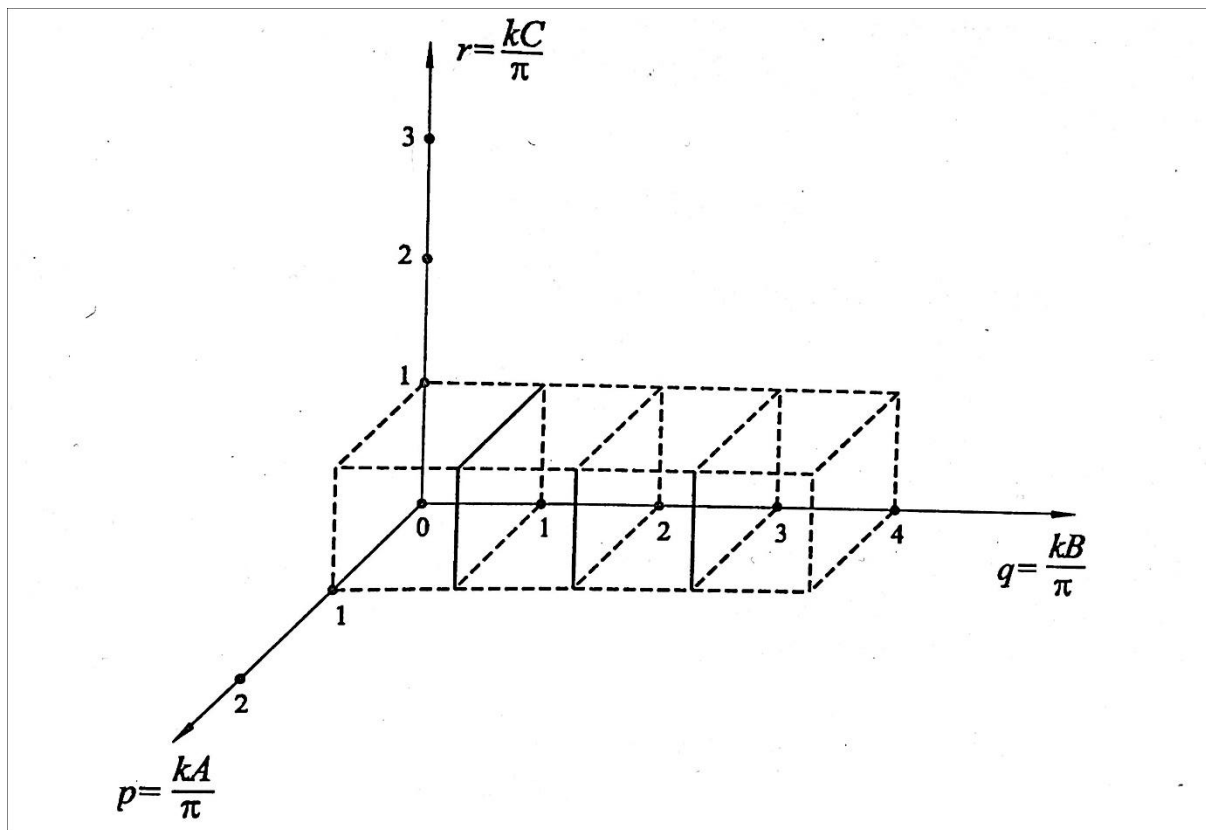
$$k_y = \frac{q\pi}{B}$$

$$k_z = \frac{r\pi}{C}$$

Kada to objedinimo veličina vektora \vec{k} iznosi:

$$k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = \pi^2 \left(\frac{p^2}{A^2} + \frac{q^2}{B^2} + \frac{r^2}{C^2} \right)$$

Gdje svaka grupa cijelih brojeva (p, q, r) odgovara modu šupljine.



Slika 9. Svaki mod okarakteriziran grupom cijelih brojeva(p,q,r) koji predstavljaju vrhove kocke.^[10]

Postavlja se pitanje koliko modova ima u intervalu od k do $k+dk$, ili u frekvencijskom intervalu od v do $v+dv$. Za računanje ukupnog volumena od 0 do k koristimo jednadžbu:

$$\frac{1}{8} \cdot \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{kA}{\pi} \cdot \frac{kB}{\pi} \cdot \frac{kC}{\pi}$$

Ta jednadžba opisuje volumen elipsoida s poluosima kA/π , kB/π , kC/π . Svaki mod koji pripada nekoj grupi cijelih brojeva (p,q,r) pripada vrhu kocke u k-prostoru. Broj modova N od 0 do k je jednostavno jednak broju kocaka zatvorenih elipsoidom u tom volumenu. (Potreban je samo oktant jer negativni brojevi ne donose dodatne modove). Rezultat se množi s 2 jer svaki mod može imati dvije polarizacije. Tako dobivamo:

$$N = 2 \cdot \frac{1}{8} \cdot \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{kA}{\pi} \cdot \frac{kB}{\pi} \cdot \frac{kC}{\pi} = \frac{k^3}{3\pi^2} ABC = \frac{k^3}{3\pi^2} V$$

Gdje je V volumen šupljine. Broj modova u jedinici volumena je onda:

$$n_k = \frac{k^3}{3\pi^2}$$

Diferenciranjem se dobiva broj modova (g_ν) po jedinici frekvencijskog intervala na jedinicu volumena tako da je

$$g_\nu = \frac{dk_\nu}{dk} \frac{dk}{d\nu}$$

Pomoću relacije $k = 2\pi \frac{\nu}{c}$, dobivamo

$$\frac{dk}{d\nu} = \frac{2\pi}{c}$$

Konačno:

$$g_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}$$

Rayleigh i Jeans pripisali su svakom modu dva stupnja slobode karakterističnih za oscilator pa je gustoća energije (energija na jedinicu volumena) za elektromagnetske modove bila

$$u_\nu = g_\nu kT = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT$$

a tok ili energija koja prolazi kroz jediničnu površinu u jedinici vremena, tj iznos Poyntingovog vektora

$$S_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^2} kT$$

Ovaj se račun nije slagao s krivuljom zračenja crnog tijela. Stoga je Max Planck 1900. godine pretpostavio da je tvar sastavljena od harmonijskih oscilatora koji mogu preuzeti ili oslobađati energiju samo u diskretnim jedinicama $h\nu$. Uzimajući to u obzir Planck nalazi da je srednja energija po modu za frekvenciju ν određena sa:

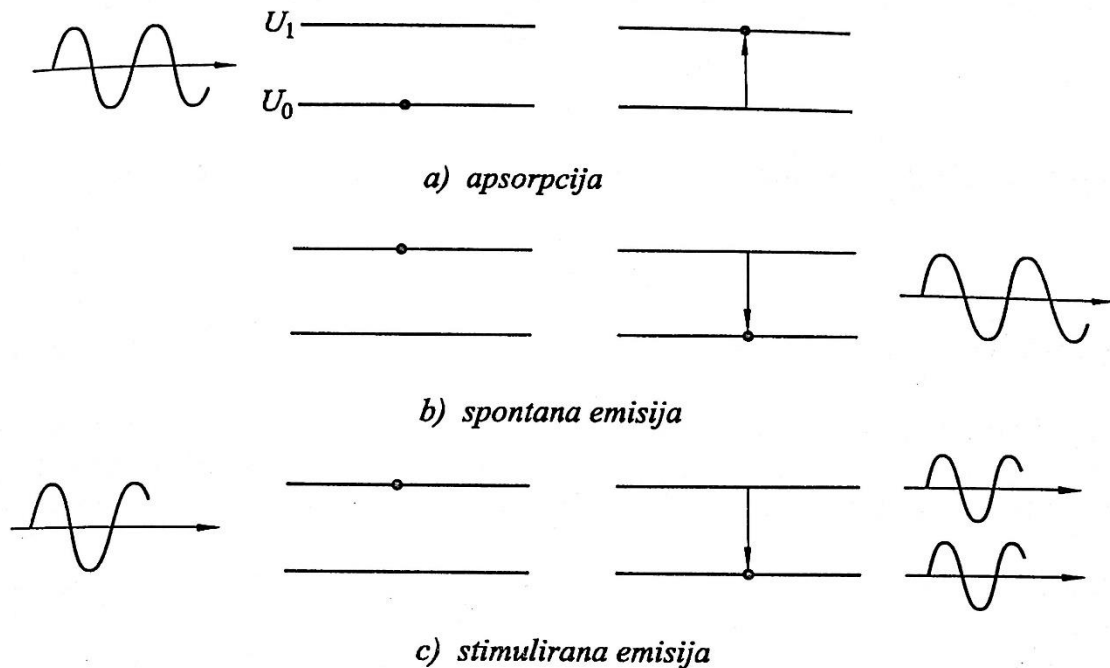
$$u_\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

Einsteinovi koeficijenti

Einstein je promatrao skup identičnih atoma svaki s dvije energijske razine. Primijetio je da je moguć proces apsorpcije kada atom u osnovnom stanju apsorbira foton i prelazi u pobuđeno stanje. Pretpostavlja se da je vjerojatnost za taj događaj jednaka $Bu_\nu(\nu)$ gdje je B koeficijent tog procesa, a $u_\nu(\nu)$ je gustoća energije po frekvencijskom intervalu elektromagnetskih valova pri

frekvenciji prelaza. Frekvencija je određena razlikom U_1-U_0 energija između pobuđenog osnovnog stanja tako da je

$$U_1 - U_0 = h\nu$$



Slika 10. Prikazi mogućih procesa u interakciji atom-foton po Einsteinu ^[10]

Drugi proces je spontana emisija fotona iz pobuđenog atoma kada se on vraća u osnovno stanje. Vjerojatnost tog procesa opisana je koeficijentom A jednakog τ^{-1} , što je recipročna vrijednost prirodnog vremena života pobuđenog stanja. Kao novost, Einstein je postulirao treći proces, stimuliranu emisiju, koja se događa kada atom u pobuđenom stanju, a dovodi se u osnovno stanje elektromagnetskim valom frekvencije koja odgovara frekvenciji prijelaza. Koeficijent za taj prijelaz je C a vjerojatnost događaja je $Cu_\nu(\nu)$. Kod skupa atoma, broj prijelaza u pobuđeno više stanje je $N_0Bu_\nu(\nu)$; broj prijelaza na donje stanje $N_1(A+C(u_\nu(\nu)))$, gdje N_1 broj atoma u jedinici volumena koji se nalaze u pobuđenom stanju. U ravnotežnom stanju broj prijelaza prema gore jednak je broju prelaza prema dolje tako da je

$$N_0Bu_\nu(\nu) = N_1(A + Cu_\nu(\nu))$$

Omjer N_1 prema N_0 je određen Boltzmannovom raspodjelom kao

$$\frac{N_1}{N_0} = e^{-\frac{U_1-U_0}{kT}} = e^{-\frac{h\nu}{kT}}$$

što daje

$$u_\nu(\nu) = \frac{A}{B e^{-\frac{h\nu}{kT}} - C}$$

Uspoređujući ovaj izraz sa Planckovim izrazom za zračenje crnog tijela, jer je ravnoteža postignuta u oba slučaja. Stoga u nazivniku vrijedi jednakost $B=C$ odnosno stimulirana apsorpcija i stimulirana energija imaju jednaki koeficijent. Supstitucijom B za C konačno dobivamo gustoću energije:

$$u_\nu(\nu) = \frac{A}{B(e^{-\frac{h\nu}{kT}} - 1)}$$

Ako usporedimo s Planckovom raspodjelom ovaj izraz, možemo dobiti omjer koeficijenata spontane i stimulirane emisije:

$$\frac{A}{B} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}$$

Iz ovih usporedbi jasno je zašto je potrebno postulirati stimuliranu emisiju. Kod spontane emisije svaki atom iz grupe atoma djeluje neovisno i sa slučajnom fazom, dok je kod stimulirane emisije novi val emitiran s istom fazom i u istom smjeru kao putujući val. Stimulirana emisija je koherentni proces dok je spontana emisija nekoherentni proces.

Boltzmannova raspodjela je izraz koji u uvjetima ravnoteže određuje omjer između broja atoma u osnovnom stanju. On upućuje da je za neku temperaturu N_1 manji od N_0 . Dakle promjena gustoće energije određena je izrazom:

$$\frac{du_\nu(\nu)}{dt} = h\nu (N_1 - N_0)Bu_\nu(\nu)$$

Kada izrazimo ovu jednadžbu u prostoru pri čemu umjesto u_ν koristimo tok $S_\nu(\nu)$ a umjesto dt $c \frac{d}{dx}$ i riješimo diferencijalnu jednadžbu dobijemo izraz:

$$S_\nu(\nu) = S_0 e^{-\alpha x}$$

gdje je α koeficijent apsorpcije

$$\alpha = \frac{h\nu}{c} (N_0 - N_1)B$$

U svjetlosnom elektromagnetskom području $N_0 \gg N_1$ i α je pozitivan, te stoga $S_\nu(\nu)$ opada s udaljenošću.

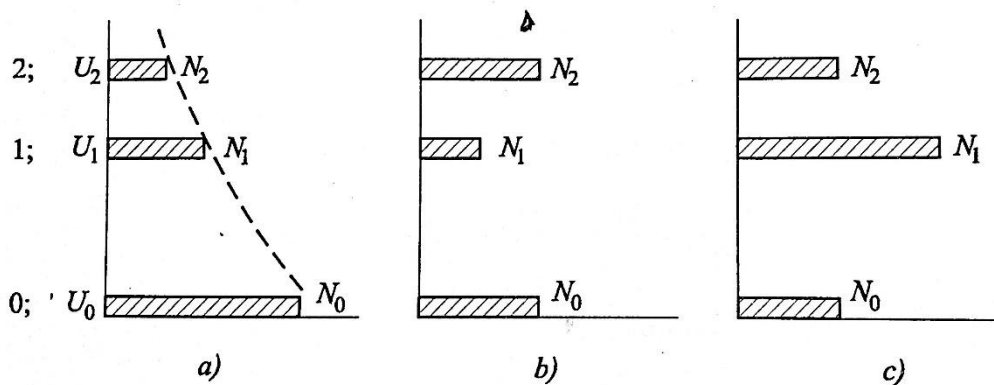
2.1.2. Pojačanje lasera

Inverzija naseljenosti

Prije nego počnemo pričati o raznim vrstama lasera i njihovim svojstvima potrebno je objasniti princip pojačanja svjetlosti u laseru. Osnovni princip pojačanja u laseru naziva se INVERZIJA NASELJENOSTI, a ona se odnosi na elektrone u atomima koji se nalaze u laserskoj šupljini. Elektroni u elektronskom omotaču nalaze se u orbitalama koje svaka može primiti po 2 elektrona. Da bi elektron prešao u višu orbitalu mora apsorbirati odnosno primiti jedan kvant (paket) energije (foton). Shodno tome da bi elektron prešao u nižu orbitalu on se mora relaksirati odnosno otpustiti jedan kvant (paket) energije.

U - energetska razina

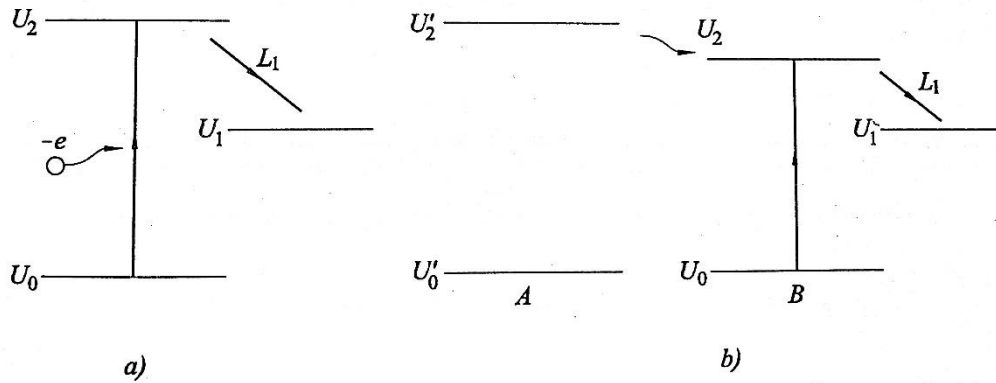
N – gustoća naseljenosti energetskih stanja



Slika 11. Osnovni princip inverzije naseljenosti^[10]

Na slici se u primjeru a) nalazi atomski sustav s tri razine u uvjetima ravnoteže. Ozračivanje sustava s tokom fotona energije $U_2 - U_0$, izjednačuju se naseljenosti N_0 i N_2 te nastaje inverzija naseljenosti između N_1 i N_2 b) ili između N_1 i N_0 c). Ako je trajanje energetskog stanja 2 kraće od trajanja energetskog stanja 1 dobit ćemo inverziju naseljenosti c) odnosno između 0 i 1 a ako je trajanje energetskog stanja 1 kraće od trajanja energetskog stanja 1. Kako je izraz za koeficijent apsorpcije svjetlosti $\alpha = \frac{h\nu}{c} (N_0 - N_1)B$ kod inverzije naseljenosti taj koeficijent

je negativan pa tok svjetlosti $S(\nu)$ raste prolaskom kroz medij, te se tako na izlasku dobiva više svjetla. Metoda u kojoj se inverzija naseljenosti postiže jakim tokom fotona odgovarajuće energije naziva se OPTIČKO PUMPANJE. Osim toga inverzija naseljenosti može se postići na još dva načina:

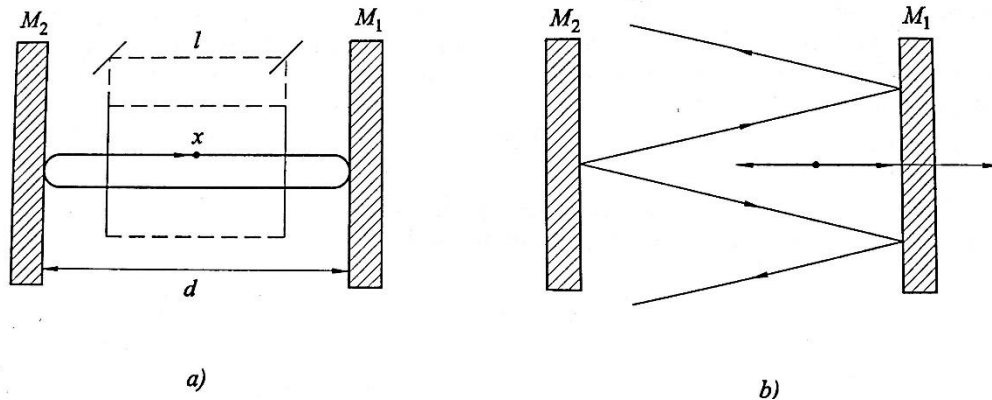


Slika 12. Inverzija naseljenosti a)elektronskom pobudom i b) srazom drugog reda^[10]

- a) Putem pobude elektronima energije U_2-U_0 uz lasersko zračenje energije U_2-U_1 kako se ostvaruje na primjer u ionskom argonskom laseru.
- b) Putem sraza drugog reda u plinskim smjesama s dvije komponente. Metastabilno stanje (koje traje 10^{-5} s) energije U'_2 komponente A, prazni se na razinu energije U_2 komponente B. Tako se u komponenti B postiže inverzija naseljenosti energijske razine U_2 prema razini energije U_1 . Ovo se postiže u He-Ne laseru.

Ako je postignuta inverzija naseljenosti postoji negativan koeficijent α i svjetlosni tok bi se trebao pojačati. Kako se rezonatorska šupljina ne sastoji samo od medija koji pojačava svjetlost već i od zrcala, dolazi do određenih gubitaka zbog apsorpcije, nepoželjne refleksije, ogiba, a najviše zbog djelomične propusnosti izlaznog zrcala.

Rezonatorska šupljina



Slika 13. a) Model laserske šupljine. Svjetlosni val je emitiran s mjesta x i nakon refleksije na zrcalima M_1 i M_2 udaljenih d vraća se na mjesto x pojačan duž staze i sredstvom u laserskoj cijevi

b) Otvoreni rezonator u kojem zrake većeg upadnog kuta napuštaju šupljinu^[10]

Postizanjem inverzije naseljenosti koeficijent α je negativan i svjetlosni tok se pojačava, a u rezonatorskoj šupljini dolazi do gubitaka konačni tok u šupljini duljine d , s aktivnim sredstvom duljine l , uz $l \leq d$ te uz početni svjetlosni tok S_0 konačni tok je:

$$S = S_0 e^{-2\alpha l - \gamma}$$

gdje je γ koeficijent gubitka.

Kako je α negativno S će ostati nepromijenjeno ako je pojačanje jednako gubitku tj. ako je

$$2\alpha = \frac{\gamma}{l}$$

što je uvjet za lasersku akciju.

Broj modova u jedinici volumena u intervalu frekvencija dv izražava se kao:

$$g_v dv = \frac{8\pi v^2}{c^3} dv$$

Kako je valna duljina optičkog područja mala prema dimenziji šupljine, to je u intervalu dv gustoća modova vrlo velika.

Da bi se postigla energija zračenja s malim brojem modova, rezonator mora imati jaku povratnu vezu samo za taj mali broj modova, a veliki gubitak za sve ostale modove. Treba dozvoliti

intenzivno zračenje modova s malim gubitkom, a spriječiti da modovi s velikim gubitkom postignu prag oscilacije.

Pri stacionarnim uvjetima energija moda će rasti do stacionarne vrijednosti gdje se gubici (G_k) izjednačuju s upadnom energijom. Gubitak energije po sekundi tog moda je $\frac{dW_k}{dt} = -G_k W_k$

Kada se upadna energija prekine ($t=0$) W_k će opadati eksponencijalno prema izrazu:

$$W_k(t) = W_k(0) \cdot e^{-G_k t}$$

Prema definiciji faktor dobrote Q_k je:

$$Q_k = \frac{-2\pi\nu W_k}{\frac{dW_k}{dt}}$$

Pri čemu je ν frekvencija ophodnje tj. $1/T$ gdje je T vrijeme koliko traje jedna ophodnja.

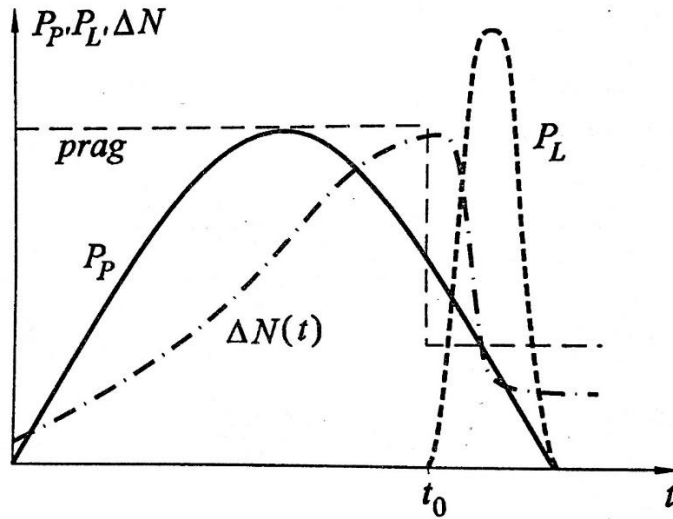
Veza između faktora dobrote i faktora gubitka zato se može izraziti kao:

$$Q_k = -\frac{2\pi\nu}{G_k}$$

Ako šupljina ima veliki faktor gubitka za veliki broj modova, a mali za odabrani k -ti mod, broj fotona tog moda bit će veći nego drugih modova iako su u $t=0$ energije zračenja svih modova bile jednake.

Tehnika Q-prekidanja

Q- prekidanje je široko upotrebljiva laserska tehnika. Pomoću njega postizemo veću gustoću inverzije naseljenosti u laserskoj šupljini blokiranjem ili izmicanjem zrcala na jednom kraju šupljine. Kada se postigne velika inverzija naseljenosti uspostavi se povratna veza u šupljini upotrebom neke brze modulacijske metode. Tako se u jednom kratkom laserskom impulsu (nekoliko nanosekundi) oslobađa sva uvećana inverzija naseljenosti. Tehniku Q-prekidanja koristimo kada želimo postići kratki i intenzivni laserski impuls koji je puno djelotvorniji nego jednaki iznos laserske energije raspoređene kroz dugo vrijeme.



Slika 14. Snaga pumpanja P_p , oscilatorski prag naseljenosti $\Delta N(t)$, izlazna snaga lasera $P_L(t)$ za Q-prekidni laser^[10]

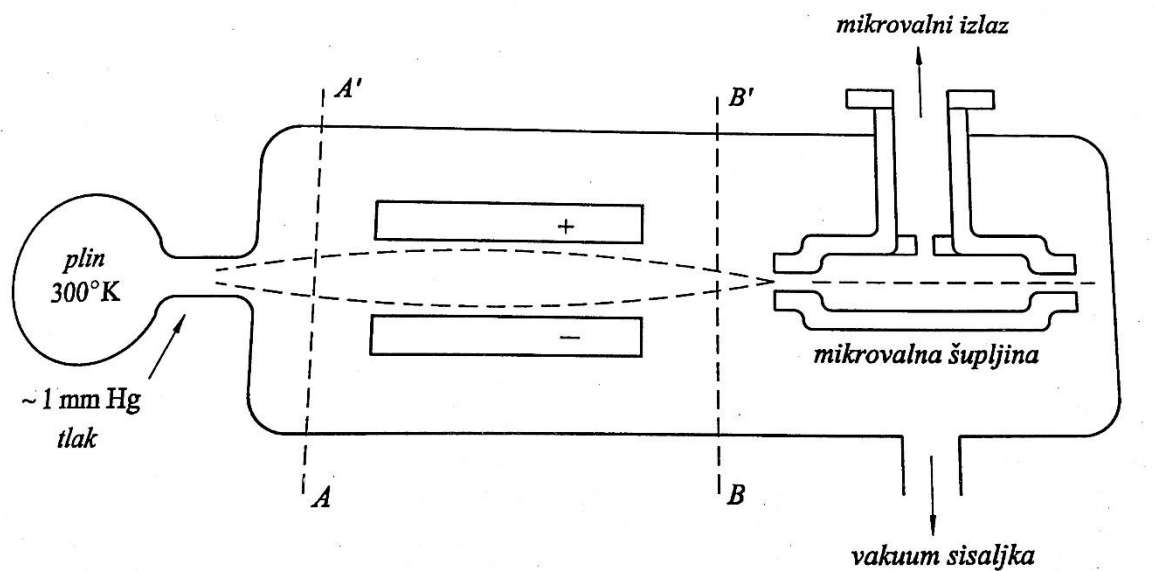
2.2 Vrste lasera

Sada kada znamo kako se postiže lasersko djelovanje, možemo razmotriti koje sve vrste lasera postoje. Različite aktivne tvari, postižu svjetlosti različitih valnih duljina, što dovodi do toga da laseri mogu imati široku primjenu u znanosti. Osim valne duljine svjetlosti, laseri se obzirom na aktivnu tvar razlikuju i po izlaznoj snazi odnosno energiji zračenja, te djelotvornosti odnosno omjeru izlazne i ulazne snage. Mehanizam kojim se postiže lasersko djelovanje je inverzija naseljenosti, pa laser uvelike ovisi o energetske stanjima aktivne tvari.

2.2.1 Amonijski maser

Amonijski maser je prvi uređaj koji koristi stimuliranu emisiju. ^[13] Akronim MASER znači Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation. U uređaju se kao aktivna tvar koristi snop amonijskih molekula.

Energetske razine koje se koriste za postizanje inverzije naseljenosti u maseru su vibracijska stanja molekula amonijaka. U molekuli su moguća mnoga energetska stanja, ali dva koja su zanimljiva za rad masera su ta čija energetska razlika odgovara mikrovalnoj frekvenciji od 23,87 GHz. Srećom to je i najjači vibracijski prijelaz i ima za posljedicu rezonantnu liniju vrlo male širine.



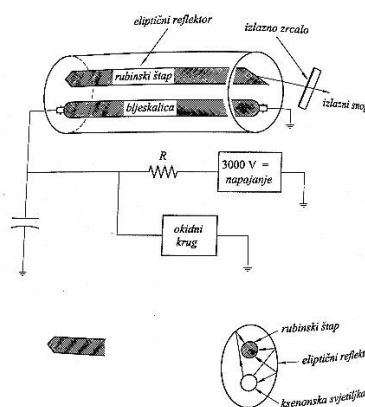
Slika 15. Shematski prikaz amonijskog masera^[10]

Odvajanje energetske stanja izvodi nehomogeno električno polje, jer su električni kvadrupolni momenti molekula u gornjem i donjem energetskom stanju različiti. U gradijentu polja otklon molekula dva energetska stanja je različit pa se dobivaju dva odvojena snopa. Maser je uređen

tako da molekule gornjeg stanja nastave gibati duž osi sustava dok su molekule nižeg energijskog stanja izbačene u stranu. Dobrom konstrukcijom djelatelja moguće je molekule gornjeg stanja fokusirati u snop. Tako se postiže inverzija naseljenosti izravnim fizičkim dijeljenjem. U ravnini BB' snop se sastoji samo od molekula gornjeg energetskog stanja. Snop ulazi u rezonatorsku mikrovalnu šupljinu čija je rezonantna frekvencija namještena na vibracijski prijelaz amonijaka od 23,87 GHz, Šupljina ima vrlo visok faktor dobrote Q . Emisija prijelaza s gornjeg na donje energetsko stanje izlazi iz šupljine. Izlazna snaga amonijskog masera iznosi oko 10^{-9} W

2.2.2 Rubinski laser

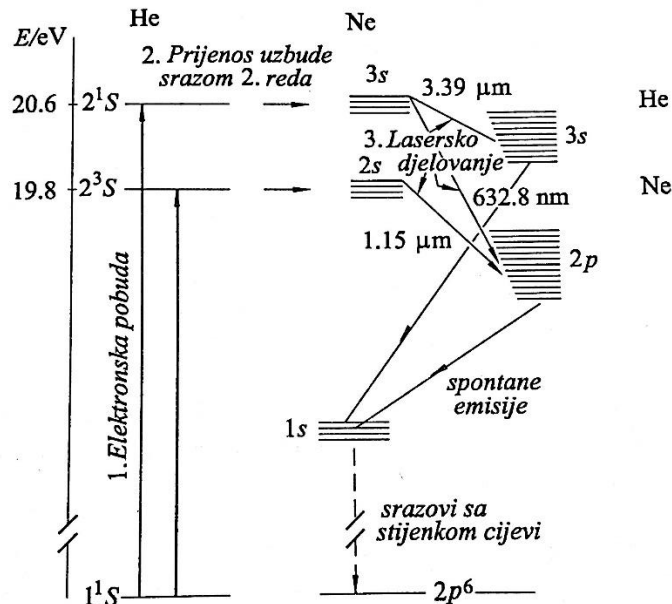
Prvi izgrađeni laser, laser čvrstog stanja je rubinski laser.^[13] On za pobudu odnosno postizanje inverzije naseljenosti koristi metodu optičkog pumpanja, koje je sa stajališta energije vrlo nedjelotvorna metoda. Rubin je kristalna rešetka safira (Al_2O_3) sa malom količinom Cr_2O_3 kao nečistoćom. Crvena boja dolazi od Cr^{3+} iona. U rešetki Al_2O_3 Cr^{3+} ioni zamjenjuju Al^{3+} i daju kristale dvije adsorpcijske vrpce, jednu zelenu i drugu modru. Optimalna koncentracija je 0,05% kroma. Kada se bijelim svjetlom obasja rubinski kristal, modra i zelena svjetlost se apsorbiraju dok se crvena reflektira. Optičko pumpanje rubinskog lasera izvodi se bljeskalicama ispunjenim ksenonom. Kroz bljeskalicu se šalje jaki strujni impuls. Time se zagrije plin na nekoliko tisuća K (više od 3000K) pa zračenje fotona ima valnih duljina potrebnih za pobudu apsorpcijskih ionskih vrpce. Pobuda je kratkotrajna i ioni brzo prelaze na višu energetsku razinu, tj bez zračenja. Gornje razine su metastabilne s vremenom života 10^{-3} s. Kako se pumpanje nastavlja ioni se akumuliraju pa se dobiva velika inverzija naseljenosti iza čega slijedi lasersko djelovanje. Izlaz iz rubinskog lasera je impulsni uz trajanje impulsa od 10^{-6} s i energije po impulsu 10^{-2} J. Srednja snaga po impulsu je 10 kW. Metodom Q-prekidanja trajanje impulsa se smanji na 10^{-8} s i energiju po impulsu od 0.1J uz srednju snagu 10 MW.



Slika 16. Shematski prikaz rubinskog lasera^[10]

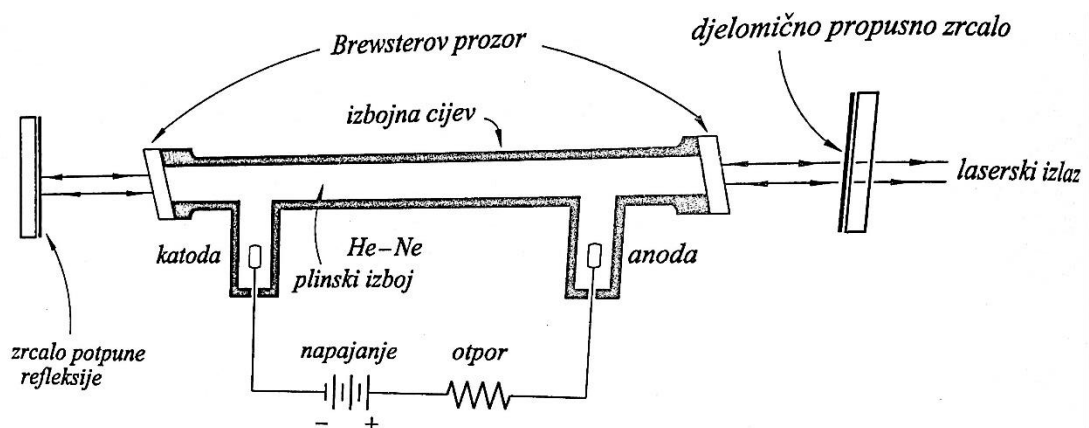
2.2.3 Helij-neonski laser

Helij-neonski laser na 1150 nm bio je drugi razvijeni laserski sustav kratko nakon rubinskog lasera.^[14] He-Ne laser razvijen je zbog male energetske razlike razina u heliju i neonu.



Slika 17. Energijske razine He i Ne ^[10]

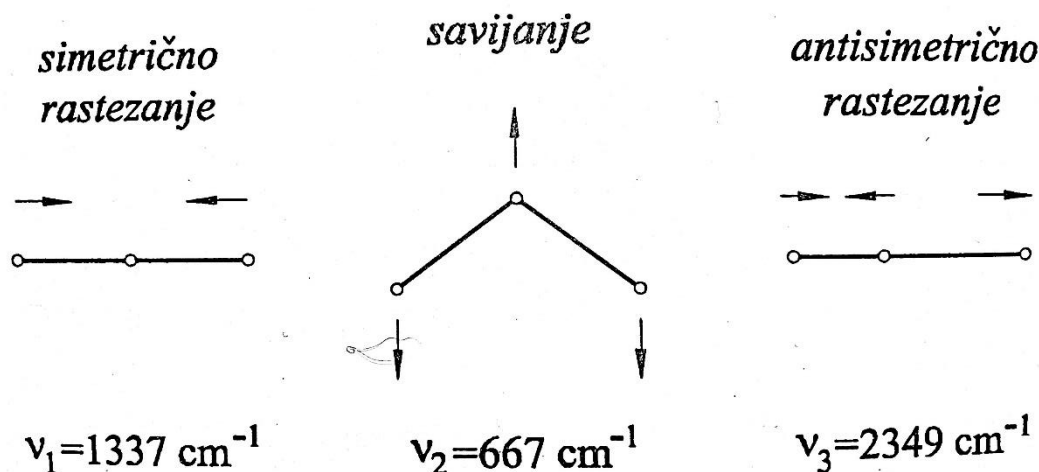
Razine 2^3S i 2^1S u He su metastabilne, što znači dugo vrijeme života jer prijelazi sa tih stanja u osnovno stanje su zabranjeni kvantno mehaničkim izbornim pravilima. Kada struja teče kroz helij atomi prelaze u pobuđena stanja u srazu sa slobodnim elektronima, da bi poslije prelazili u niža stanja. Oni koji stignu u 2^3S i 2^1S razine ostaju tamo dugo vrijeme. Postepeno se akumuliraju i postiže se visoka naseljenost. U srazu s nepobuđenim atomom neona pobuda se prenosi na neon. U neonu dolazi do inverzije naseljenosti.



Slika 18. Shematski prikaz He-Ne lasera ^[10]

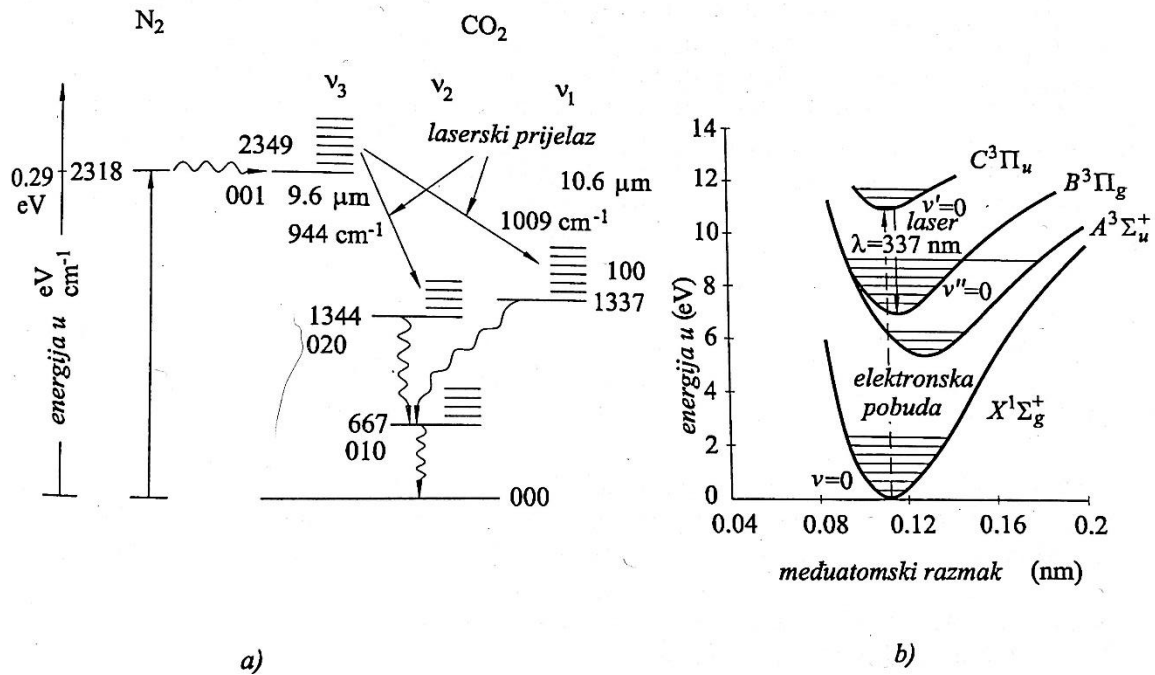
2.2.4. CO₂ laser

Energijske razine kod ugljičnog dioksida odgovaraju vibracijama i rotacijama atoma. Kako je masa jezgre puno veća nego masa elektrona, vibracijske i rotacijske energijske razine su mnogo manje nego elektronske energijske razine. Laserski prijelaz CO₂ lasera je u infracrvenom, obično na 10.6 μm, ali se s pomoću disperznih elemenata (prizma ili optička rešetka) mogu mijenjati valne duljine od 9.2 do 10,8 μm.



Slika 19. Tri vibracijska moda CO₂ molekule^[10]

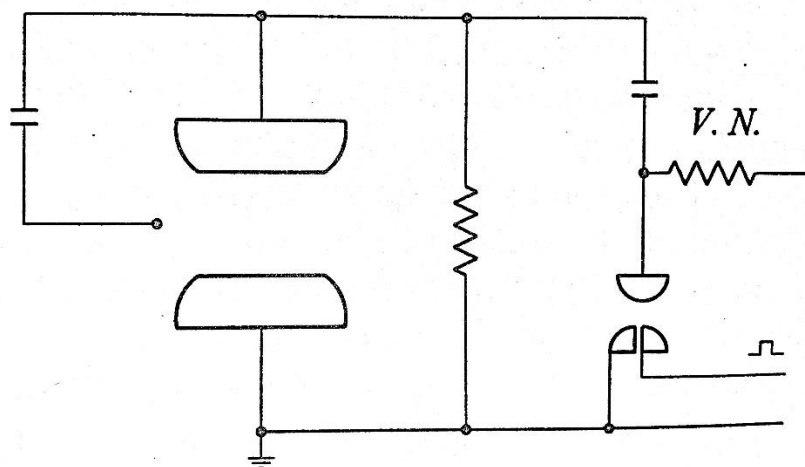
Molekula CO₂ pobuđuje se pomoću N₂. Pobuđeno stanje N₂ molekule metastabilno je na energiji od 2318 cm⁻¹ i vrlo blizu energiji stanja (001) molekule CO₂, a pobuđeno stanje N₂ molekule se naseljuje putem elektronskog sraza. Kada se takva pobuđena molekula srazi s CO₂ molekulom, dolazi do sraza drugog reda i pobude CO₂ molekule koja je do tada bila u osnovnom stanju (000). Neke molekule CO₂ se pobuđuju i direktno u srazu s elektronima. Svi ti procesi vode do inverzije naseljenosti stanja (001) prema stanjima (100) i (020). Laserski prijelazi događaju se između stanja (001) i (100) za valne duljine od 10.6 μm, a između (001) i (020) od 9.6 μm. U srazu s molekulama osnovnog stanja razine (100) i (020) se deeksitiraju u stanje (010) s kojeg je zabranjen prijelaz u osnovno stanje pa može doći do gušenja rada lasera. Za spriječavanje toga koristimo neke treće molekule, naprimjer helija. Lasersko djelovanje može se postići pobuđivanjem smjese pomoću elektrodi ili elektronskih snopova.



Slika 20. a) Energijske razine N₂ i CO₂. Svaka vibracijska razina ima rotacijske podrazine

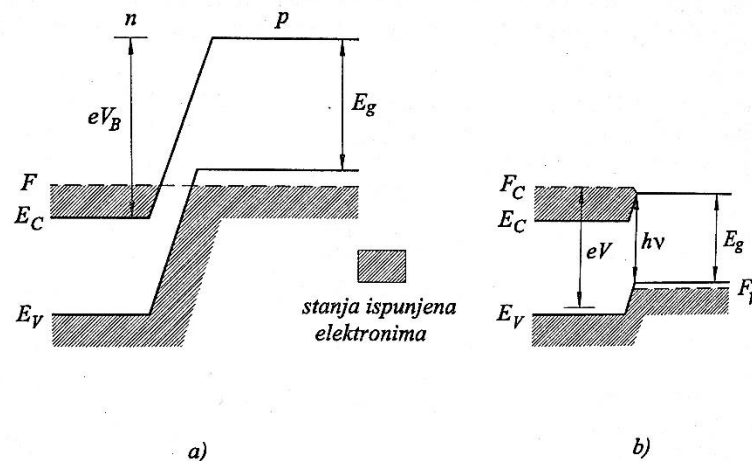
b) Dijagram energijskih razina N₂ molekule.^[10]

Laser s izbojnom cijevi od 1 m duljine proizvodi oko 80W kontinuirane snage dok se u impulsnom radu postižu megavatne snage. CO₂ laser spada u najdjelotvornije laserske sustave sa stupnjem korisnog djelovanja (snaga laserskog zračenja/snaga pobudne električne struje) većim od 20%.



Slika 21. Shematski prikaz impulsnog CO₂ lasera s transverzalnom pobudom.^[10]

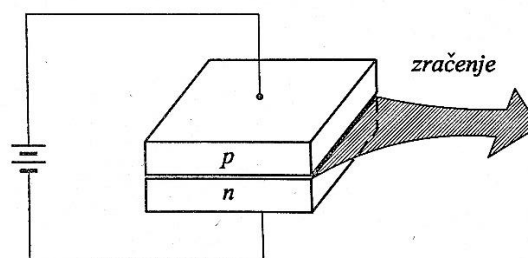
2.2.5 Poluvodički p-n laser



Slika 22. Energijski dijagram laserskog p-n spoja. F_C i F_V su kvazi Fermijeve razine zona^[10]

Na slici 22. oznaka E_C je energija ruba vodljive zone, a E_V ruba valentne zone. Poluvodič s lijeve strane dopiran je donorskim primjesama koje ga čine poluvodičem n-tipa odnosno cijelo vodljivo područje u tom poluvodiču je popunjeno sve do Fermijeve razine F . Poluvodič s desne strane dopiran je akceptorskim primjesama odnosno ispražnjeno je valentno područje od elektrona. Kada nema napona elektroni teku s n na p stranu dok se ne izgradi potencijalna barijera V_B koja sprječava daljnji tok elektrona (Slika 22. a)). Ako se priključi napon na spoj tako da se smanji potencijalna barijera elektroni mogu teći preko vrha barijere na p-stranu odakle prelaze na prazna stanja u valentnoj zoni uz emisiju fotona s energijom približno jednako E_g . Može doći i do protoka šupljina na n-stranu gdje se rekombiniraju s elektronima.

Kada je na p-n spoj priključen dovoljno visok napon može postojati područje u blizini p-n spoja gdje postoji inverzija naseljenosti. Kako je to područje vrlo usko, maksimalno pojačanje zračenja bit će u ravnini p-n spoja.

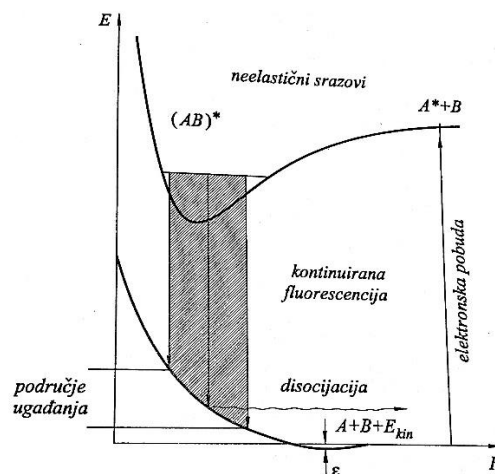


Slika 23. Crtež p-n diodnog lasera, p-n spoj nacrtan je uvećano.^[10]

Poluvodiči imaju veliki indeks loma pa je dovoljno da se strane poluvodiča poliraju pa se dobije laserski rezonator iz kojeg se dobije laserska emisija na obje strane. Rezonator se obično formira na način da se na jednu stranu nanese 100% reflektivni sloj tako da se emisija dobiva samo s jedne strane. Bočne se strane grubo obrade da bi se spriječilo osciliranje okomito na os rezonatora. Obje površine moraju biti ravne i strogo paralelne

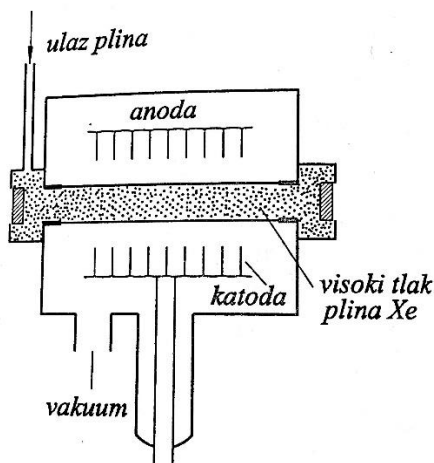
2.2.6 Ekscimerski laseri

Ekscimerske molekule (Excited dimer) postoje samo u pobuđenom stanju, a nestabilne su u svojim osnovnim stanjima. Primjeri su dvoatomske molekule sastavljene od atoma zatvorenih ljuski. To su plemeniti plinovi koji grade stabilne pobuđene dvoatomske molekule kao He_2^* ili Ar_2^* . Postoje i miješani ekscimeri koji su građeni od atoma zatvorene i otvorene ljuske.



Slika 24. Potencijalne energije ekscimerske molekule u ovisnosti o udaljenosti atoma^[10]

Na slici 24. se vidi shematski dijagram potencijalnih energija ekscimerske molekule. Takve molekule su vrlo dobri kandidati za aktivno sredstvo lasera valnih duljina koje se mogu ugađati, a inverzija naseljenosti je postignuta automatski. Laseri rade u kratko valnom, ultraljubičastom području i potrebna je velika pobudna snaga. Za pobudu se koriste visokonaponski jako-strujni elektronski snop ili brzi transversalni izboj. Potrebna je predionizacija brzim elektronima ili ultraljubičasto zračenje da bi se postigla dovoljno velika i homogena gustoća ekscimera. Komercijalno se proizvode laseri s molekulama plemeniti plin – halogeni plin (KrF , ArF ili XeCl) i rade u ultraljubičastom području.



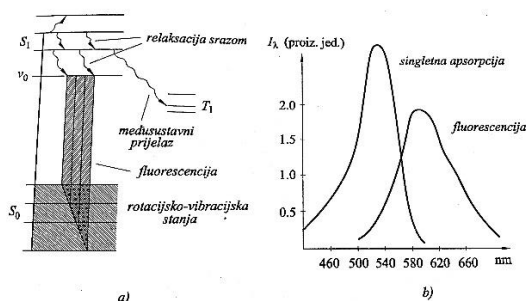
Slika 25. Shematski prikaz ekscimerskog lasera s plinom Xe^[10]

Tablica 1. Podaci o valnoj duljini, energiji i frekvenciji pulsa za neke ekscimere^[16]

Ekscimer	F2	ArF	KrCl	KrF	XeCl	XeF
Valna duljina [nm]	157	193	222	248	308	357
Energija pulsa [mJ]	15	≤500	≤60	≤1000	≤600	500
Frekvencija pulsa [Hz]	10	20	20	≤300	≤300	≤300

2.2.7 Laseri s bojom

Aktivna sredstva lasera s bojom su organske molekule boja otopljene u kapljevinama, a imaju jaki fluorescentni spektar kada su pobuđene svjetlom ili ultraljubičastim zračenjem. Različitim bojama preko spektralnog područja laseri imaju izlaz s valnim duljinama 300 nm do 1.2 μm. Mogu raditi impulsno ili kontinuirano.



Slika 26. a)Energijske razine i pobude molekula s bojom.

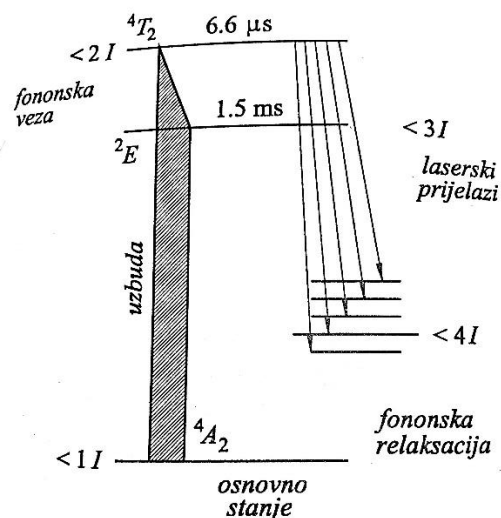
b)apsorpcijski i fluorescentni spektar rhodamina 6G otopljenog u etanolu ^[10]

Kada su molekule u boji otopljene toplinski će biti naseljena osnovna rotacijsko-vibracijska stanja S_0 . Ozračimo li te molekule sa svjetlošću ili UV zračenjem naselit će se prva pobudna singletna stanja S_1 . Zbog srazova s molekulama otapala molekule bez zračenja prelaze u najniže vibracijsko stanje v_0 u S_1 kako je označeno na slici u vremenu od $10^{-11} - 10^{-12}$ s. Ovo stanje se može raseliti ili spontanom emisijom u jedno od stanja S_0 ili bez zračenja u tripletno stanje T_1 .

Pri dovoljno intenzivnoj pobudi može se postići inverzija naseljenosti između razina v_0 u S_1 i viših stanja v_k u S_0 koja su zanemarivo naseljena na sobnoj temperaturi zbog Boltzmannovog faktora $e^{\frac{-E(v_k)}{kT}}$. Laserska oscilacija počinje ako su gubici manji od pojačanja u prijelazu $v_0(S_1) \rightarrow v_k(S_0)$. Time se stimuliranom emisijom naseljavaju razine osnovnih stanja koja se brzo raseljavaju u srazovima s molekulama otapala.

2.2.8 Ugodljivi laseri čvrstog stanja

Aktivno sredstvo ugodljivih lasera čvrstog stanja su kristalinična i amorfna sredstva dopirana atomskim ili molekulnim ionima. Jako međudjelovanje iona s kristalnom rešetkom osnovnog sredstva uzrokuje pomak i širenje ionskih energijskih razina. Ovi laseri se često nazivaju vibronski laseri. Tvari koje se koriste za tu vrstu lasera su naprimjer aleksandrit (BeAl_2O_4 s Cr^{3+} ionima) titan-safir ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^+$), fluoridni kristali dopirani s metalnim ionima ($\text{MgF}_2:\text{Co}^{++}$ ili $\text{CsCaF}_3:\text{V}^{2+}$

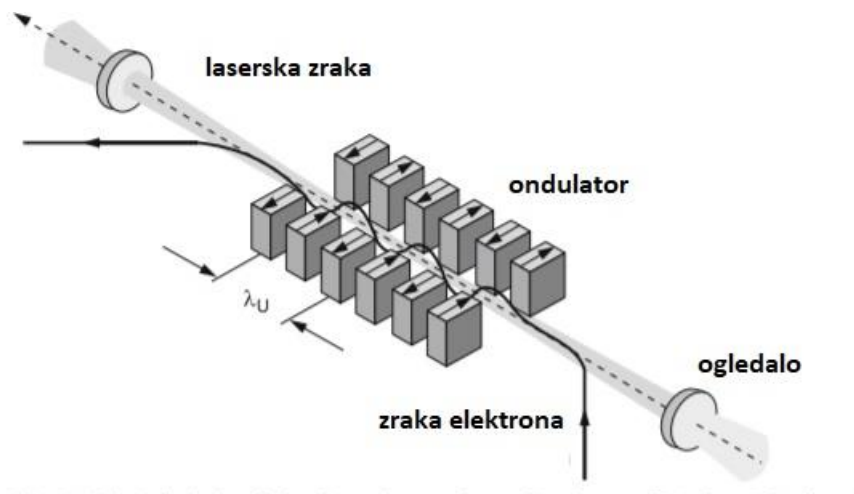


Slika 27. Shema razina ugodljivog vibronic lasera s četiri razine čvrstog sredstva^[10]

Mnogi takvi laseri se pobuđuju diodnim laserima, a njihov prvenstveni cilj je da zamjene lasere s bojom. Tako titanij-safir laser ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}^+$) u području iznad 700 nm je bolji od lasera s bojom jer ima veću izlaznu snagu, bolju frekvencijsku stabilnost i manju širinu linije. ^[10]

2.2.9 Laseri sa slobodnim elektronima

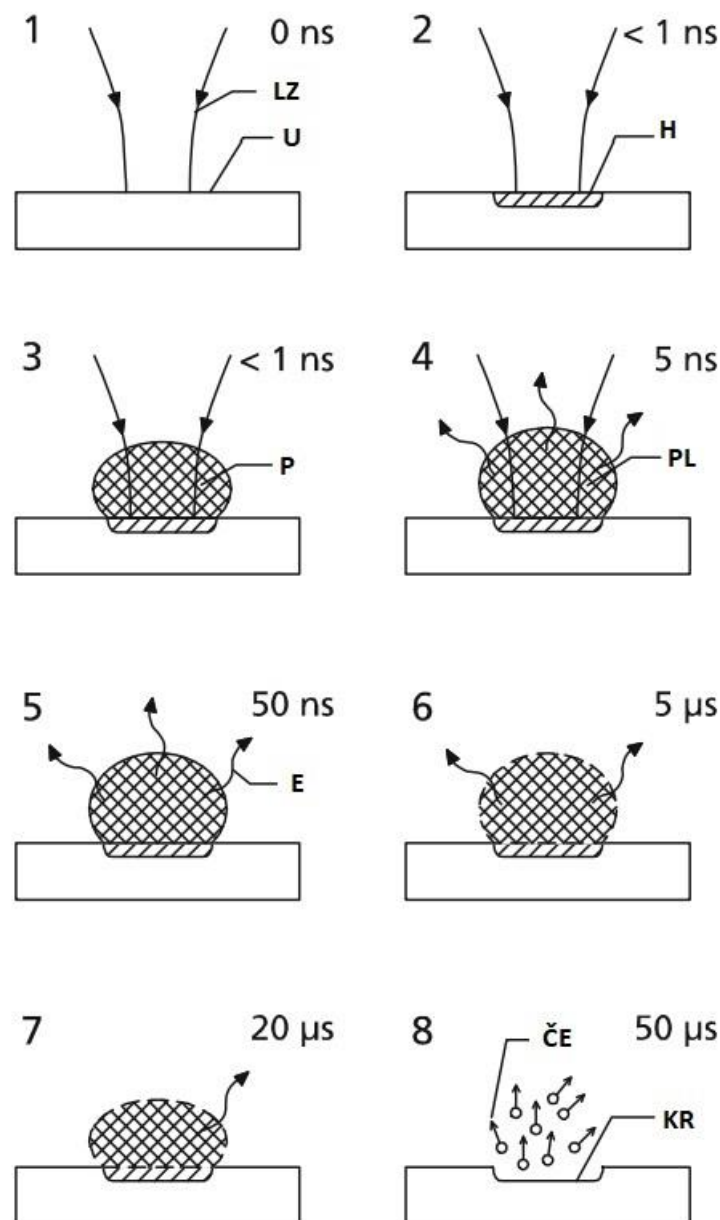
Lasери sa slobodnim elektronima su laseri koji ne koriste aktivno sredstvo i inverziju naseljenosti unutar tog sredstva već koriste fenomen gdje se ubrzani elektron usporava te tako emitira energiju. Spontana emisija pri usporavanju elektrona naziva se zakočno zračenje. Slobodni elektroni unutar lasera gibaju se unutar posebno oblikovanog magnetskog polja koje interferencijom pojačava samo valne duljine emitirane elektronom koje pogoduju lasersku akciju.



Slika 28. Shematski prikaz rada lasera sa slobodnim elektronima^[10]

2.3 Spektrometrija laserom inducirane plazme (LIBS)

2.3.1 Princip

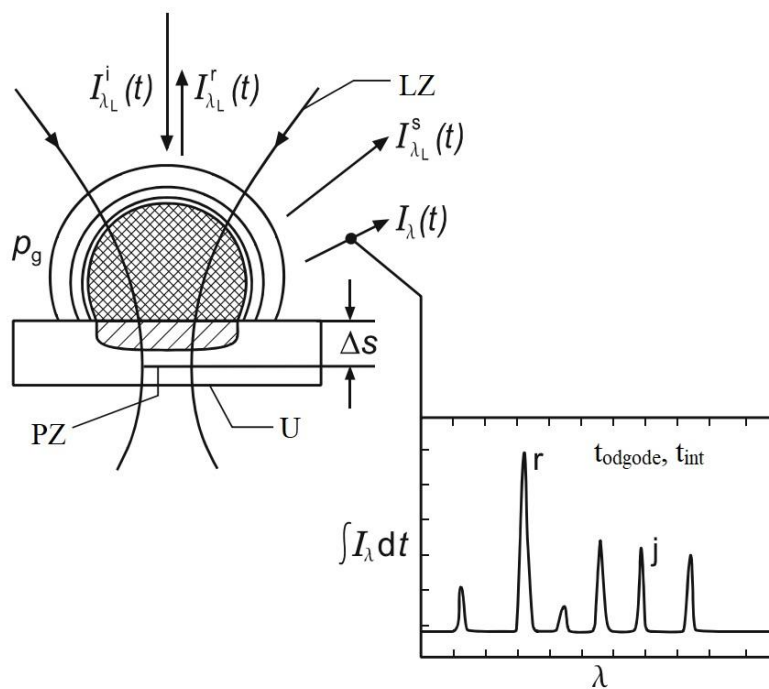


Slika 29. Osnovni princip spektroskopija laserom pobuđene plazme prikazan u fazama 1-8. LZ - dolazna laserska zraka, U – uzorak, H – područje gdje je depozicija energije iz lasera, P – para materijala, PL – plazma, ČE – čestice uzorka, KR – krater ^[17]

Spektroskopija laserom pobuđene plazme je relativno nova spektroskopska metoda, a njen princip prikazan je na slici 29.. Impulsna laserska zraka fokusira se na površinu uzorka (1). Energija zračenja uparuje uzorak (2) i (3). Unutar pare uzorka i atmosfere koja ga okružuje nastaje plazma (4) što dovodi do pobude u uzorku, a potom i spontane emisije zračenja. Plazma

se raspada i emitira zračenje specifične za sastav uzorka (5)-(7). Ova se emisija mjeri spektralno i analizira spektrometrom. Kod analize čvrstih tvari nastaje i krater (8). Ispareni uzorak djelomično se uklanja iz zone interakcije, potaknut širenjem plazme i tlakom vanjskog plinskog toka. Postupak u fazi (3) pojednostavljeno je opisan kao "isparavanje", a odnosi se na anorganske čvrste tvari. Općenito ne postoji čista sublimacija iz krute u plinovitu fazu. Ovisno o parametrima lasera i svojstvima uzorka može postojati i prolazna tekuća faza. Osim disocijacije i isparavanja, događa se i proces ablacije čestica zbog tlaka širenja plazme i udarnih valova na površini rastaljenog mjesta. Za organske tvari, analizirani uzorak je disintegriran, fragmentiran ili disociran. Životni vijek plazme ovisan je o parametrima laserske zrake, uvjetima atmosfere oko uzorka, i sastava samog uzorka koji se analizira, Životni vijek plazme je obično u rasponu 0,5 – 10 μ s. Proces prikazan na slici 29. može se ponavljati u frekvencijama 1Hz – 1 kHz.

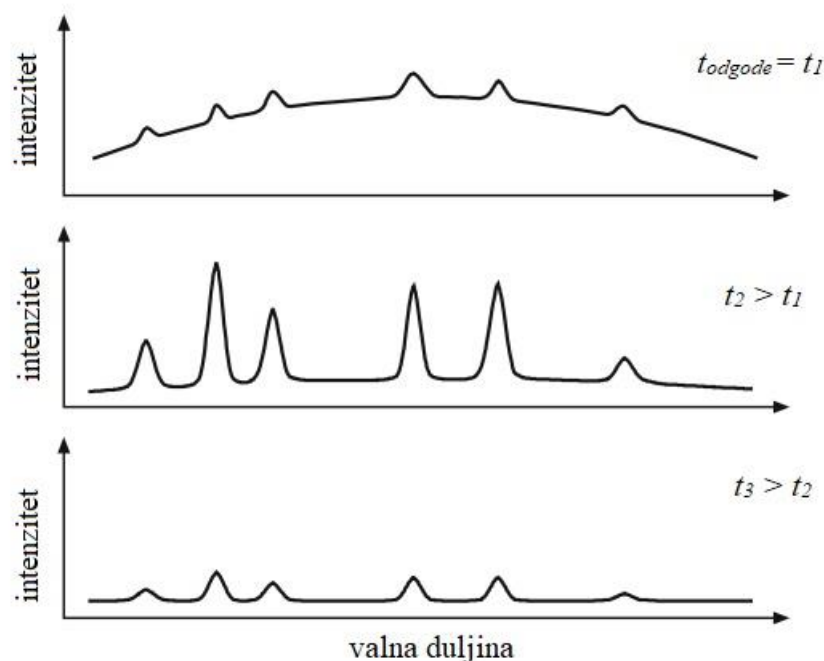
2.3.2 Mjerenje



Slika 30. Shematski prikaz nekih parametara koji se mjere pri LIBS-u. LZ-laserska zraka, U – uzorak, PZ – pojas dolazne zrake, $I_{\lambda_L}^i$ – zračenje dolazne laserske zrake, $I_{\lambda_L}^r$ – reflektirano zračenje, $I_{\lambda_L}^s$ – rasprsnuto zračenje, p_g – tlak zraka, Δs – pozicija pojasa zrake, j – linija emisije analita, r – referentna linija emisije, t_{odgode} – vrijeme između laserskog impulsa i početka mjerenja, t_{int} – vrijeme integracije^[13]

Slika 30. predstavlja shemu parametara koji se mjere i spektra koji plazma emitira. Zračenje dolazne laserske zrake $I_{\lambda L}$ valne duljine λ je ovisno o vremenu. Trenutno stanje laserskog impulsa je presudno za stanje plazme, odnosno emitirani spektar. Δs označava poziciju pojasa laserske zrake u odnosu na površinu analiziranog uzorka. Dio zračenja laserske zrake reflektira uzorak a dio zračenja se rasprši. Intenziteti tih zračenja označavaju se s $I_{\lambda L}$ i $I_{\lambda L}^s$. Osim zračenja lasera $I_{\lambda L}$ tlaka zraka p_g i sastav zraka u atmosferi uzorka utječu na dinamiku nastale plazme.

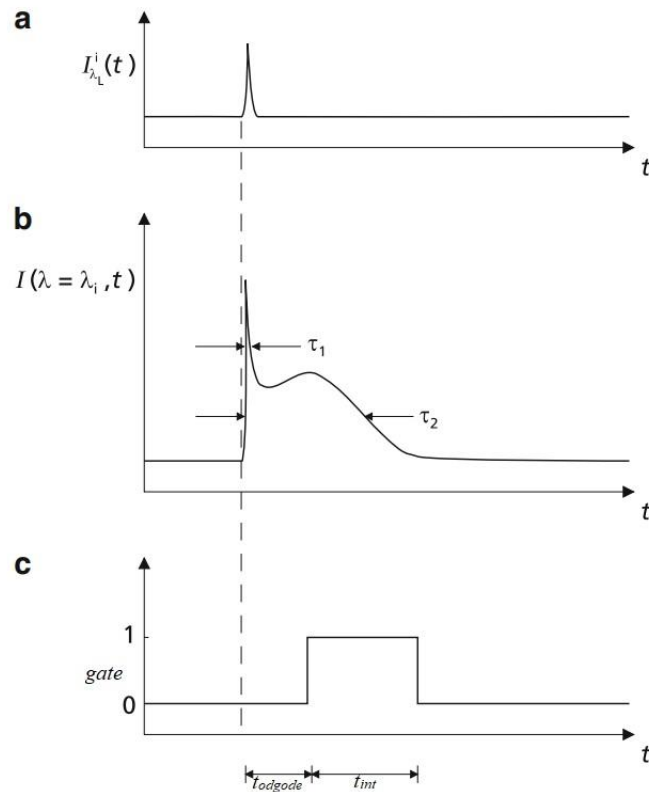
Spektar emisije plazme je također ovisan o vremenu $I_{\lambda}(t)$ u donjem desnom kutu slike 24. možemo vidjeti primjer detektiranog spektra u vremenu t_{odgode} koje se odnosi na vrijeme zračenja laserskog pulsa i integrirano za vrijeme t_{int} . Spektar emisije plazme mijenja se tijekom životnog vijeka plazme.



Slika 31. Shematski prikaz emisijskih spektra plazme u odnosu na vrijeme od impulsnog zračenja lasera^[17]

Slika 31. opisuje emisijski spektar laserom-inducirane plazme za 3 različita vremena nakon impulsnog zračenja lasera. U vremenu t_1 plazma emitira kontinuirani spektar najviše, zbog slobodnih tranzicija elektrona. Ovdje se daju očitati samo mali vrhovi intenziteta atoma i iona, a omjer intenziteta susjednih vrhova je jako mali. U vremenu t_2 plazma se ohladila, a intenzitet

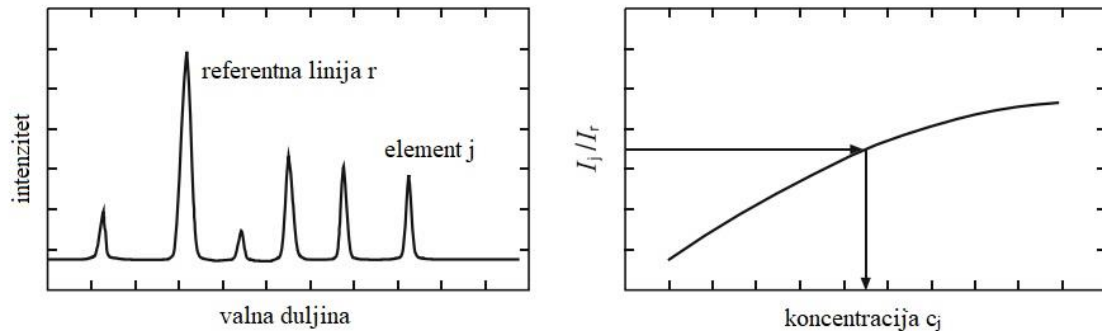
emisijske linije se pojačao, kao i omjer intenziteta vrhova prema pozadinskom šumu se pojačao. U vremenu t_3 plazma se još malo ohladila i intenzitet emisije opada.



Slika 32. Shematski prikaz vremenske ovisnosti: a) laserskog impulsa, b) emisije plazme na valnoj duljini λ_i $I(\lambda = \lambda_i, t)$ intenzitet emisije za valnu duljinu i ; τ_1, τ_2 vremena polovice maksimuma. c) gate signal koji određuje poziciju i duljinu vremena integracije. [17]

Slika 32. opisuje lasersko i emisijsko zračenje plazme na specifičnoj valnoj duljini u ovisnosti u vremenu. Eksperimentalni podaci ukazuju na to da je vrijeme odgode od trenutka laserskog zračenja do početka emisijskog zračenja plazme reda <1 ns. Zbog toga za daljni pregled ove metode možemo uzeti da se signali a) i b) događaju u isto vrijeme (isprekidana crta). Promjena emisije prikazana na slici 32. b) pokazuje dva različita signala, jedan maksimum je širine linije na pola maksimuma u rasponu od 40-500 ns. Taj vrh se pripisuje kontinuiranom spektru emisije plazme u ranoj fazi spektroskopije laserom inducirane plazme. Nakon tog prvog maksimuma, gleda se promjena u ovisnosti o vremenu, u puno širem rasponu. Za emisijske linije viših stanja energije (3eV), možemo očitati drugi maksimum čija je širina linije na pola maksimuma između 2-10 s. Taj drugi maksimum se analizira kada radimo spektroskopiju laserom pobuđene plazme.

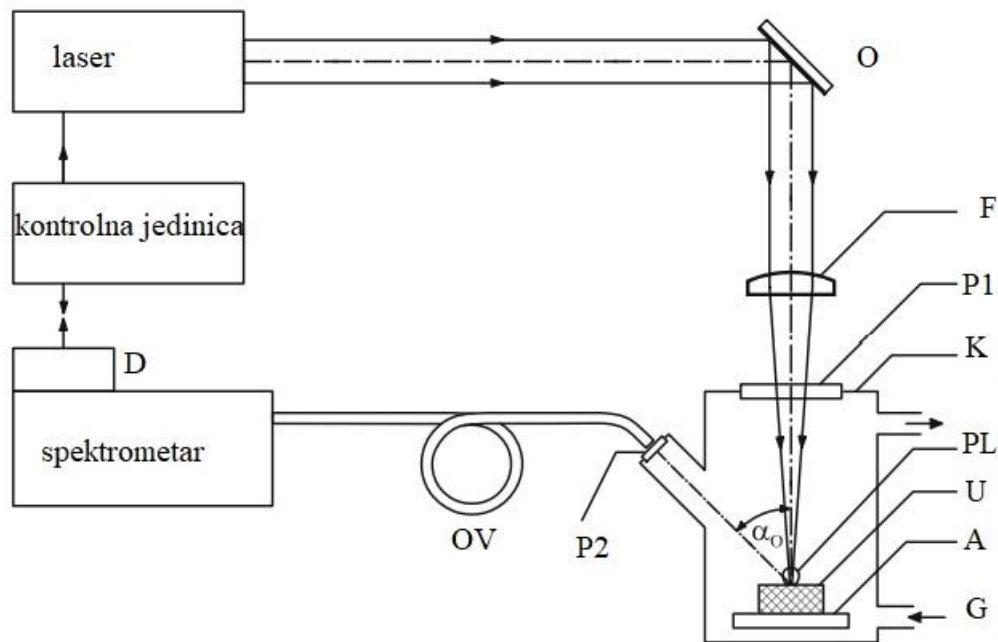
Mjerenjem a) i b) možemo kvantitativno odrediti kemijski sastava tvori. Sastav je opisan koncentracijama pojedinih elemenata izraženih u masi naspram ukupne mase (g/g ili $\mu\text{g/g}$ za elemente u tragovima). Za više koncentracije koristi se maseni udio (%). Za kvantitativnu analizu, metoda mora biti baždarena uz pomoć referentnih uzoraka.



Slika 33. Lijevo: emisijski spektar plazme pobuđene laserom s analitom i referentnom linijom, desno: krivulja za baždarenje^[17]

Na slici 33. možemo vidjeti proceduru za kvantitativnu analizu, lijevi dijagram prikazuje spektar $S(\lambda)$ sa nekoliko linija emisije ovisnih o samom analitu.. Spektralna pozicija linija mora biti pridružena pojedinim elementima, što se najčešće radi pregledavanjem literature. Visina linije mjerilo je koncentracije pojedinog elementa u uzorku. Linija osim o koncentraciji ovisi i o energiji laserskog impulsa, temperaturi plazme, veličini plazme, površini uzorka i detektoru. Utjecaj tih faktora može se smanjiti tako da se omjer intenziteta nekog analita (linija j) s nekim referentnim elementom koji je dominantan u uzorku (linija r). Ova linija koristi se kao unutarnji standard. Da bi se dobili kvantitativni rezultati spektralni signali moraju biti baždareni s pomoću uzoraka poznatog kemijskog sastava (referentni uzorak). Na desnoj strani slike 33. vidimo baždarnu krivulju, na y-osi nalazi se omjer intenziteta elementa j (I_j) prema intenzitetu referentnog elementa (I_r) dok se na x-osi nalazi koncentracija analita j (c_j). Ove krivulje su najčešće nelinearne. Za nepoznati uzorak mjeri se I_j/I_r te ucrtava na krivulju, preko čega onda određujemo koncentraciju c_j , na slici 33 ovaj postupak prikazan je strelicama.

2.3.3 Shema



Slika 34. Aparatura za spektroskopiju laserom inducirane plazme. O – ogledalo, F-leća za fokusiranje, P1- prozor za zraku lasera, K – komora za mjerenje, PL – laserom pobuđena plazma, U – uzorak, A – pokretna traka, G – otvor za plin, α_0 – kut gledanja, P2 – prozor za mjerenje plazme, OV – optička vlakna, D – detektori^[13]

Slika 34. je prikaz aparature za LIBS. Ogledalo usmjerava impulsno lasersko zračenje u leću za fokusiranje.. Uzorak se stavlja u komoru za mjerenje, laser se postavlja okomito na površinu uzorka, gdje se stvara plazma, koja se promatra pod kutom α_0 . Preko optičkih vlakana izmjereno zračenje se šalje u spektrometar, gdje se zračenje pretvara u električne signale. Komora je ispunjena plinom, čiji tlak i sastav se mogu regulirati. Lasersko zračenje i emisija plazme prenose se preko prozora unutar aparature. Pokretna traka pomiče uzorak odnosno površinu izloženu laserskom zračenju. Za brzu analizu uzoraka, spektroskopija laserom pobuđene plazme se može obavljati bez komore za mjerenje, pri čemu se mjerenje obavlja pri atmosferskim uvjetima. Kada radimo brzu analizu ne mogu se detektirati valne duljine emitiranog zračenja manje od 190 nm, jer ih zrak apsorbira. Za visoku preciznost i kvantifikaciju materijala moramo koristiti komoru za mjerenje da bi mogli regulirati tlak i sastav plinova u atmosferi uzorka.

Kontrolna jedinica služi za pokretanje lasera i čitanje signala od detektora. Za smanjenje pozadinske buke, emisija zračenja plazme snima se samo tijekom životnog vijeka plazme.

Raspršeno zračenje snima se integrirano preko vremena. Kontrolna jedinica određuje položaj i trajanje vremenske integracije.

3. RASPRAVA

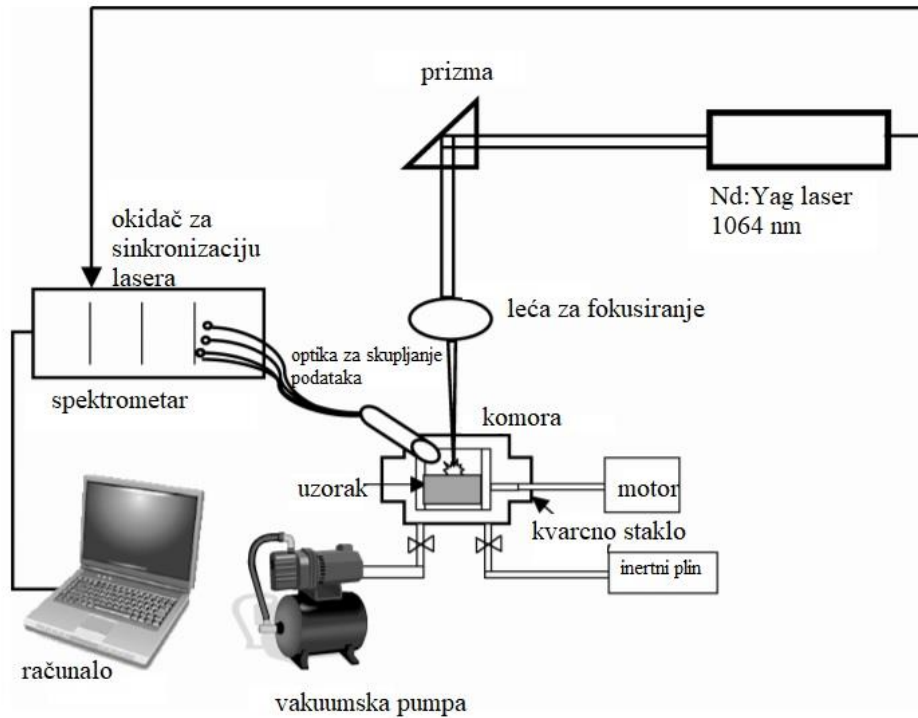
U ovom poglavlju će biti napravljen pregled identifikacije otpada metodom laserski inducirane probojne spektroskopije.

3.1. Identifikacija različitih vrsta plastike

Autori u Saudijskoj Arabiji istražili su učinkovitost da se metodom laserom inducirane probojne spektroskopije identificiraju 6 različitih vrsta plastike : polietilen niske gustoće (LDPE), polietilen visoke gustoće (HDPE), polipropilen (PP) polietilen tereftalat (PET) i poli-vinil klorid (PVC). Uzorci su bili usitnjeni a zatim isprešani u cilindričan oblik promjera 20 mm i debljine 2mm.

3.1.1. Značajke aparature za identifikaciju

Za zračenje uzorka, korišten je ekscimerski Nd:YAG laser valne duljine 1064 nm energije 20 mJ, s Q-prekidačem frekvencije 10Hz sa impulsom u trajanju od 8ns. Za fokusiranje lasera korištena je leća duljine žarišta 30mm. Emisija zračenja plazme snimljena je UV- tiskanom kolimatorskom lećom od kvarcnog stakla spojenu na optički spektrometar. Detektor ima CCD kameru s 14,336 piksela, Sistem ima 4 spektrometerskih modula za veću rezoluciju. Emisija zračenja plazme promatrana je pod kutom od 45° u odnosu na ulaznu lasersku zraku. Software unutar spektrometra očitava rezultate i rekonstruira spektar. Uzorci plastike postavljeni su na rotirajuću podlogu tako da se označi više lokacija na uzorku. Podloga se rotira 12 puta u minuti. Uzorci su pozicionirani tako da je žarišni volumen zrake u centru plastičnih uzoraka. Jedno mjerenje je napravljeno svakih 20 pulseva, a rezultat je prosjek tih pulseva da bi se popravila varijacija od pulsa do pulsa.



Slika 35. Shematski dijagram korištene aparature u eksperimentu^[4]

3.1.2 Rezultati

Identifikacija u laserski-induciranoj spektroskopiji zasnovana je na razlici u intenzitetu signala zračenja koje emitira pobuđena plazma. Ukupni intenzitet I iz pobuđenog atoma ili iona u homogenoj i optički tankoj plazmi koja zrači prijelaz iz stanja $j \rightarrow i$ iznosi:

$$I = h\nu_{ji}A_{ji}N_j$$

ν_{ji} označava frekvenciju tranzicije iz stanja j u stanje i , A_{ji} Einsteinov koeficijent spontane emisije, N_j naseljenost stanja j , h Planckovu konstantu. Kada su energetske razine u ovim stanjima termodinamičkoj ravnoteži, naseljenost gornjeg stanja je određena Boltzmanovom jednačinom preko naseljenosti u osnovnom stanju.

$$N_j = N g_j Q^{-1} e^{-\frac{E_j}{kT}}$$

U ovoj jednačini g_j i E_j označavaju statističku težinu i energiju gornjeg stanja, Q je faktor dobreće a k Boltzmannova konstanta dok je T temperatura plazme.

Spajanjem tih dvaju izraza dobivamo:

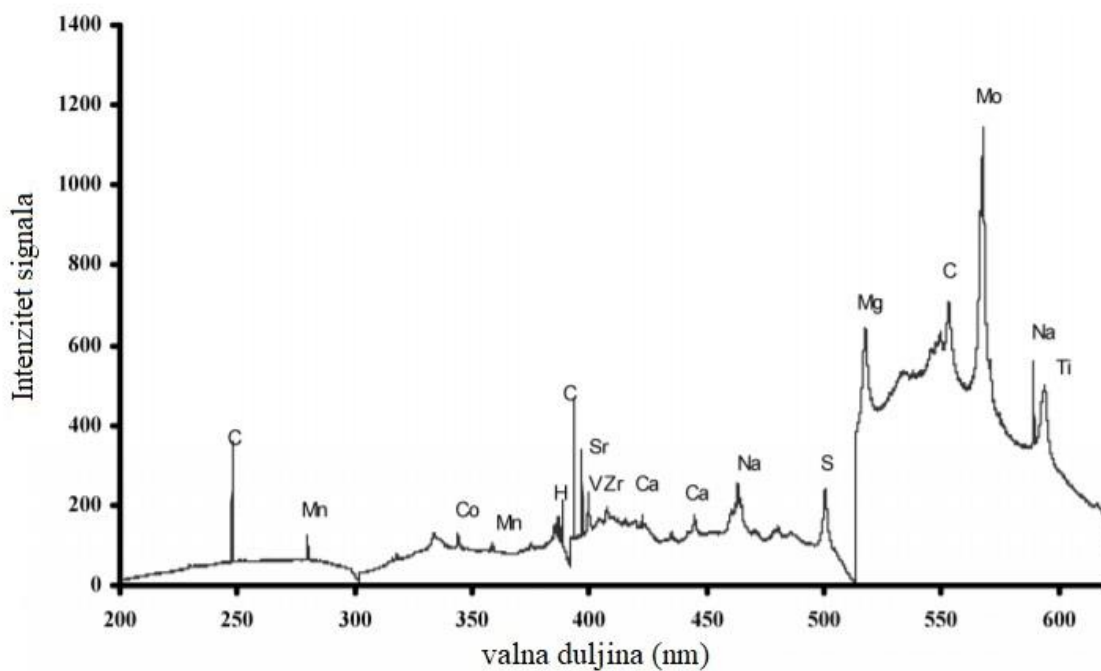
$$I = h\nu_{ji}A_{ji} N g_j Q^{-1} e^{-\frac{E_j}{kT}}$$

Preko tog izraza može se odrediti gustoća naseljenosti promatrane vrste atoma ili iona za element u plazmi ako izmjerimo apsolutni intenzitet odgovarajućeg prijelaza i poznajemo temperaturu pobude i konstante atoma.

S obzirom da se u ovom radu bavimo plastikom, ključnu ulogu ima identifikacija signala za atome ugljika i vodika, i njihov omjer s obzirom da njihov kemijski sastav uvelike ovisi o odnosu ta dva atoma.

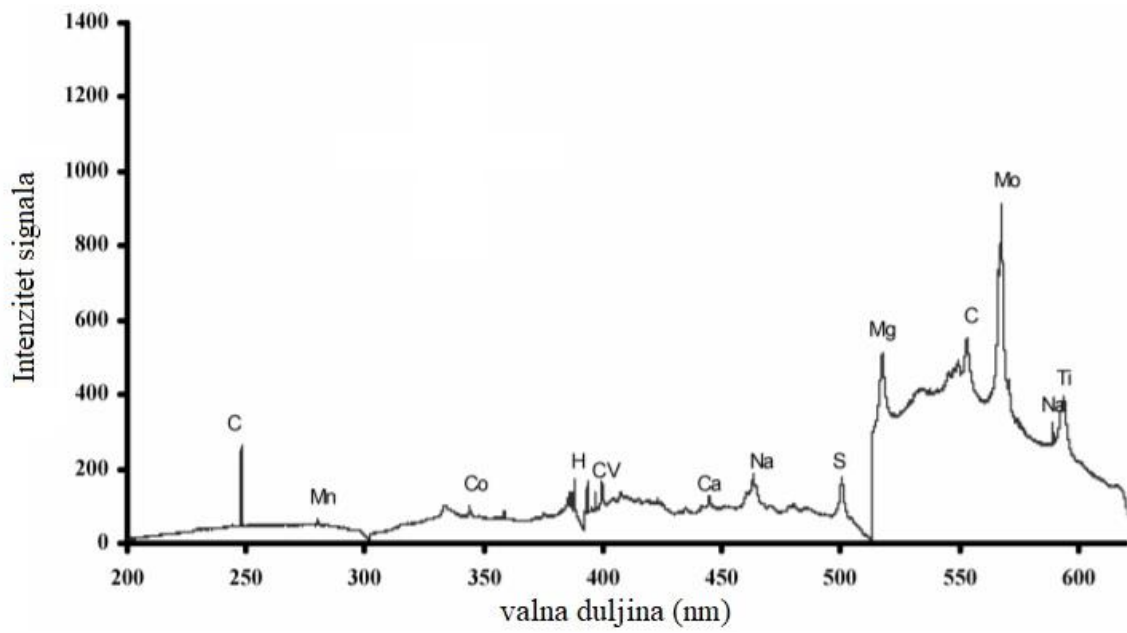
Vremenska razlika između okidača lasera i snimača zračenja je $4\mu\text{s}$, energija pulsa 50 mJ. Udaljenost optičkih vlakna i plazme 10 mm. Prosječni spektar 20 laserskih pulseva je snimljen za svaku točku, kako bi se uklonio pozadinski šum i dobila bolja rezolucija. Osim sastava polimera pronađeni su i tragovi mangana (Mn), vanadija (V), molibdena (Mo), stroncija (Sr), kalcija (Ca), natrija (Na), sumpora (S), magnezija (Mg) i titana (Ti).

HDPE



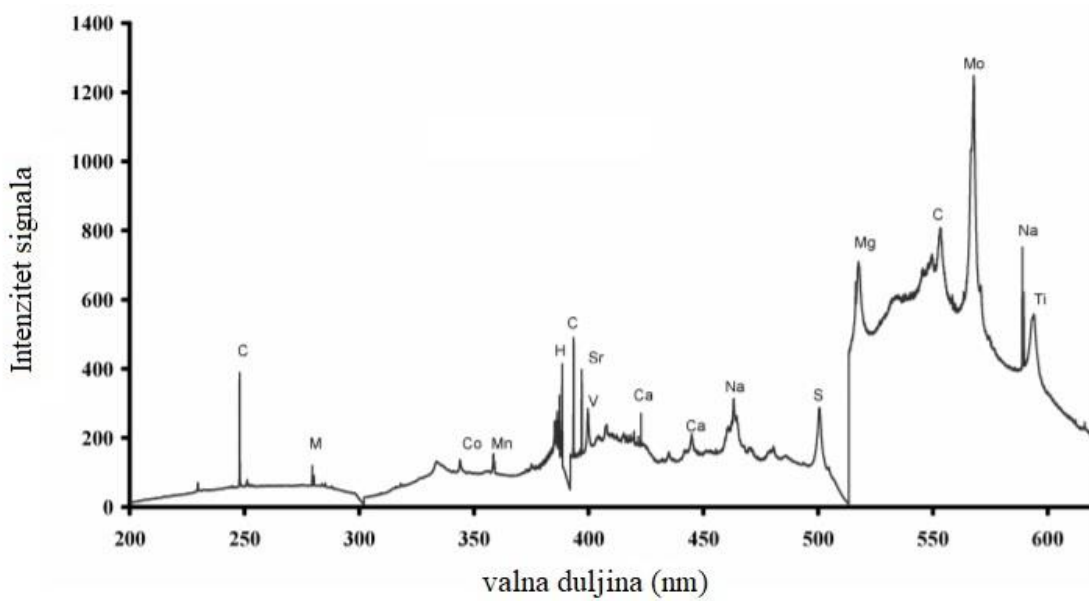
Slika 36. Spektar laserom inducirane probojne spektroskopije HDPE-a^[4]

LDPE



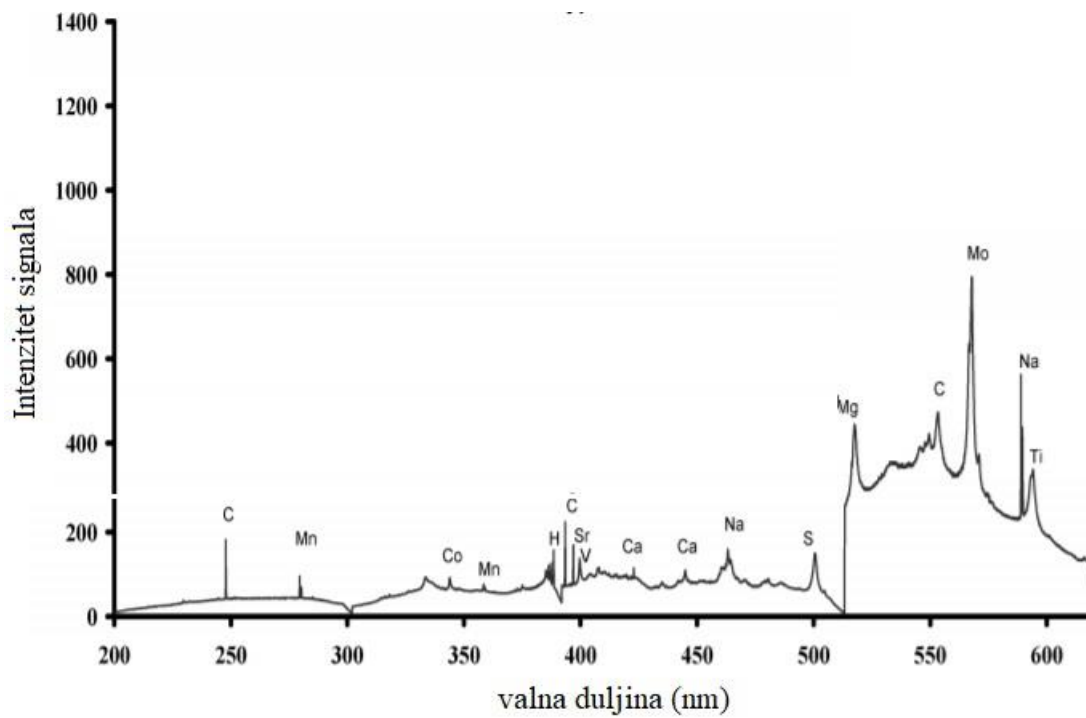
Slika 37. Spektar laserom inducirane probojne spektroskopije LDPE-a

PET



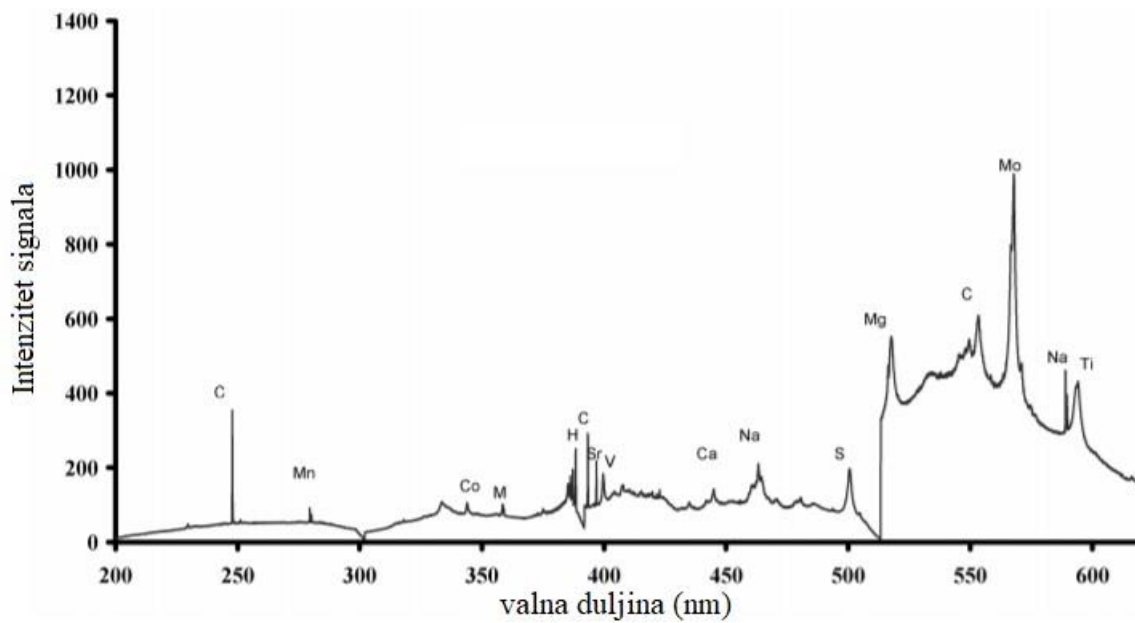
Slika 38. Spektar laserom inducirane probojne spektroskopije PET-a^[4]

PP



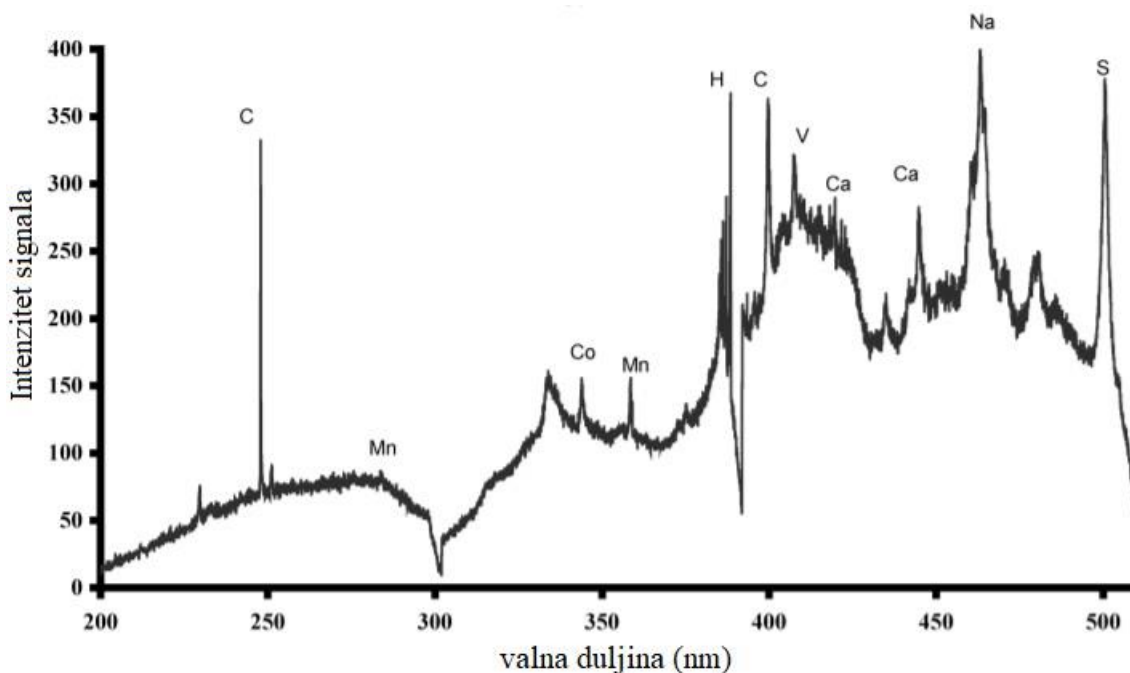
Slika 39. Spektar laserom inducirane probojne spektroskopije PP-a^[4]

PS



Slika 40. Spektar laserom inducirane probojne spektroskopije PS-a^[4]

PVC



Slika 41. Spektar laserom inducirane probojne spektroskopije PVC-a^[4]

Interpretacija

U prvom spektru za kvantitativnu analizu zbog velike razlučivosti odabrane su linije na 247.8 nm (C), 388.4 nm (H), 518.3 nm (Mg), 446.6 nm (Ca) 280.2 nm (Mn), 398.7 nm (Sr), 500.9 nm (S), i 588.9 nm (Na). Sve su one identificirane pregledom literature i čitanjem iz baze atomskih spektra. Najbitnije linije za dobivanje "otiska prsta" plastike su snažna linija ugljika na 247.86 nm i vodika na 388.47 nm, a njihov omjer je podatak iz kojeg određujemo o kojoj se plastici radi u ovoj konkretnoj studiji. Najveći omjer imaju polietileni, HDPE i LDPE zbog velikog broja CH – grupa. HDPE je slabije razgranat, pa sadrži više CH₂ skupina što bi odgovaralo većem omjeru intenziteta, a LDPE koji je više razgranat trebao bi imati manji omjer intenziteta te dvije linije. Ovaj odnos je jako bitan da bismo mogli razlikovati spektar HDPE-a i LDPE-a. To se pokazalo istinito te je omjer intenziteta kod HDPE-a 1,68 dok je kod LDPE-a određen omjer 1,51. Polistiren se sastoji od skupina CH₂ i supstituiranog prstena benzena, što daje C/H omjer intenziteta 1,42, po čemu ga je relativno lako razlikovati od polietilena i drugih plastika. Polipropilen daje omjer C/H 1.16, jer ima CH₂ skupina i supstituirana metilna skupina. Kemijska struktura polivinil-klorida i polietilen tereftalata je značajno drukčija od ostatka plastike u ovoj studiji pa zbog toga očekujemo potpuno različiti C/H omjer. PET ima estersku

skupinu s dva atoma kisika supstituirana u aromatskom prstenu na pozicijama 1 i 4 i dvije CH₂ skupine, dok PVC sadrži atom klora koji supstituira jednu skupinu CH₂, te su zbog toga njihove kemijske strukture i kompozicije bitno drukčije od drugih plastika u studiji. C/H omjer PET-a stoga je 1.01 dok je PVC-a 0,91.

Tablica 2. Intenziteti linija za C i H atome te omjer tih intenziteta za ispitanu plastiku^[4]

Vrsta plastike	C-atom na 247.86 nm	H-atom na 388.47 nm	C/H omjer
HDPE	362	215	1,68
LDPE	263	174	1,51
PET	388	386	1,01
PP	182	157	1,16
PS	353	249	1,42
PVC	333	366	0,91

Iz ove studije da se zaključiti kako je metoda laserom inducirane probojne spektroskopije pogodna za identifikaciju različitih vrsta plastike, a za kvalitativnu analizu koriste se omjeri linija C i H atoma.

3.2. Identifikacija i određivanje koncentracije polikarbonata (PC) i akrilonitril-butil-stirena (ABS) u elektroničkom otpadu

Autori u Brazilu pokušali su metodom laserom inducirane probojne spektroskopije odrediti sastav mješavina polikarbonata i akrilonitril-butil-stirena u elektroničkom otpadu.

U elektroničkom otpadu koristi se više od 15 različitih vrsta polimera, što se tiče tehničke plastike. Polikarbonat(PC) i akrilonitril-butil-stiren (ABS) te njihove mješavine su među najbitnijim u elektroničkoj industriji zbog njihovih karakteristika koje se miješanjem poboljšavaju. Čvrstoća i temperatura otklona topline materijala pojačava se od polikarbonata, dok ABS poboljšava preradljivost i smanjuje trošak proizvodnje. Zbog toga se koriste u industriji automobilske i elektroničke industriji. Odlaganje ovog otpada sve je manje poželjno te se sve više ide u smjeru recikliranja ovakvog materijala, što zahtjeva proboj u tehnologiji identifikacije i kvantitativne analize ovakvih mješavina. Precizno određivanje koncentracija PC-a i ABS-a u mješavini ključno je za recikliranje, u identifikaciji otpada i proizvoda koji je

dobiven reciklažom. Zbog toga što je mješavina, postoji nekoliko strategija da bi se odredila kompozicija mješavine, kao što su diferencijalna kalorimetrija skeniranja (DSC) i dinamička mehanička analiza (DMA). Kao statistički model za analizu koristi se parcijalna metoda najmanjih kvadrata. (PLS).

3.2.1 Značajke aparature i metoda za identifikaciju

Spektroskopija laserom pobuđene plazme

Za eksperiment je korišten Nd: YAG laser valne duljine 1064 nm i spektrometar sa 6 spektrometarskih modula koji snimaju emisiju zračenja valnih duljina od 186 do 1042 nm. Ostale parametre kontrolirao je software Axiom 2.5. Ovi parametri bili su impulsna energija lasera (od 0 do 100 mJ), razlika u vremenu od početka laserskog impulsa do početka snimanja emisije (0-2 ms) i veličinu točke koju laser pobuđuje (promjera 50 do 250 mm). Ovaj software također kontrolira i kretanje uzorka, uz pomoć pokretne trake koja se kreće u tri osi (XYZ) i kamerom od metalnih oksida koji su poluvodiči (CMOS) koja snima $1280 \cdot 1024$ piksela. Software je odredio razliku u vremenu od početka impulsa do početka snimanja 1.05 ms.

Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC)

Diferencijalna kalorimetrija skeniranja je izvedena na instrumentu Netzsch F3 200 MAIA DSC koji je pročišćen dušikom. Skeniranje je provedeno na temperaturama 20-200 °C sa stopama hlađenja i grijanja od 20°C u minuti. Staklište je određeno tokom drugog zagrijavanja koristeći metodu infleksije.

Priprema uzorka

Za izrađivanje multivarijabilnog baždarnog modela korišteno je 11 mješavina PC/ABS u sljedećim omjerima: 100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80, 10/90, 0/100 (w/w %). Ove mješavine pripremljene su sljedećim postupkom:

- 1) Razlaganjem PC-a i granula ABS-a u diklormetanu dok se ne dobije 10% volumni udio mješavine u otopini.
- 2) Isparavanjem diklormetana te izdvajanjem polimernih komadića sušenjem i raspršenjem otopine na staklenoj ploči pri sobnoj temperaturi(25°C) na zraku.
- 3) Dobivanje praha mljevenjem u analitičkom mlinu na 28000 okretaja u minuti i filtriranjem kroz sito (0.5 mm)
- 4) Sve mješavine pripremljene su s 0.5 g dobivenog materijala te u aluminijskom kalupu grijane na 200°C 10 minuta pod tlakom od 0.4 t/m²

Za izradu ovih mješavina korišteni su otpadnih elektronički uređaji od ABS-a koji su bili dozirani PC-om.

Osim kalibracijskih mješavina, u eksperimentu se analiziralo još 33 uzorka nepoznatih koncentracija koji su samo podvrgnuti laserom induciranoj probornoj spektroskopiji, bez prethodnih priprema. Također, tri uzorka sadržavala su samo polistiren (PS), polietilen (PE) i polipropilen (PP) kako bi se odredila specifičnost i robusnost metode da odredi ABS i PC.

Obrada podataka i analiza

Uvjeti za LIBS analizu u ovom eksperimentu su sljedeći:

Prije skupljanja podataka analizirana površina očišćena je laserskim pulsevima energije 10 mJ i veličine vrha lasera od 200mm. U svakom uzorku skupljanje podataka napravljeno je sljedećim postavkama: stopa ponavljanja 10 Hz, 75 mJ energija pulsa, 0.5 ms vrijeme odgode, 1.05 ms razlike u vremenu od početka pulsa do početka snimanja, i veličine vrha lasera od 75 mm. Za svaki uzorak snimljeno je oko 600 spektra (s obje strane uzorka) na različitim točkama na uzorku. Spektri su snimljeni u 6 linija te je u svakoj otprilike 100 laserskih pulseva. Za lasere je još određena duljina snimanja 18 mm brzinom 1 mm/s

Dobiveni spektri prvo su analizirani softwareom Aurora a zatim statistički i matematički obrađeni u microsoft excel-u i matlabu. U postupku obrade podataka uklonjeni su spektri koji su bili nepodobni za analizu, odnosno oni u kojima je došlo do greške pri snimanju.

Statističke metode koje se koriste u ovoj metodi opisane su u prethodnim radovima autora.^[18,19]

3.2.3 Rezultati

S obzirom na kompleksnost laserom inducirane proborne spektroskopije, i raznih uvjeta rezultati su jako ovisni o nekim parametrima, da bi izbjegli dvosmislene rezultate s podacima je napravljeno 12 različitih normalizacija, a zatim računanjem standardne greške određena najbolja normalizacija za baždarenje, ona koja je imala najmanju standardnu grešku.

Baždarenje

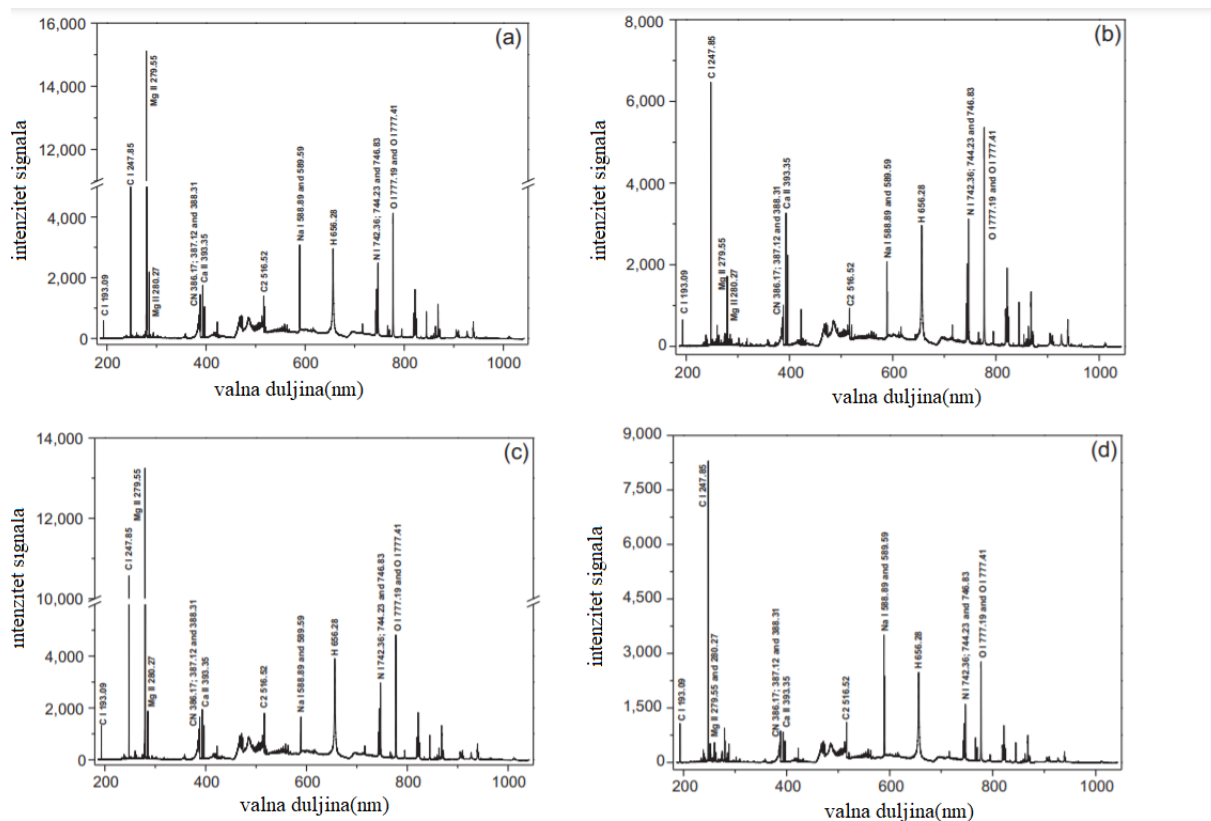
U tablici 1 nalaze se najbitnije emisijske linije za interpretaciju spektra, a najbolju linearnu regresiju pokazale su emisijske linije za ugljik, linija za C₂ odnosno veze između dva atoma ugljika (aromatski prsten) koja je bitna za razliku između PC-a i ABS-a jer PC ima puno intenzivniji signal, emisijske linije za CN, N i O, emisijska linija za kalcij koji se dodaje polimerima u obliku kalcijevog karbonata (CaCO₃), a kalcijevi spojevi se koriste kao fileri,

stabilizatori, pigmenti, stabilizatori ili retardanti, emisijske linije za natrij, koje dolaze od procesa polimerizacije gdje se koristi natrijev persulfat kao inicijator za termoplaste, te jer se u sintezi polikarbonata natrijev hidroksid koristi kao baza za tretiranje bisfenola, te na kraju emisijska linija za H.

Osim ovih linija promatrane su i linije za antimon koji se u obliku antimonovog trioksida koristi kao retardant u elektroničkoj plastici, te titana koji se koristi kao bijeli pigment u obliku titanovog dioksida. Rimski broj I predstavlja atom, dok II predstavlja ion. Svaki uzorak snimljen je 600 puta, spektri koje promatramo normalizirani su uzimajući u obzir sve faktore koji mogu doprinijeti različitim povratnim signalima.

Tablica 3. Najbitnije emisijske linije u spektrima mješavina PC-a i ABS-a^[5]

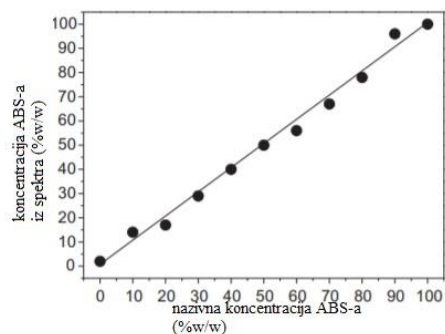
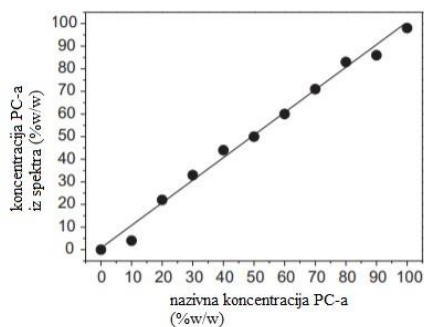
<i>Kemijski element</i>	<i>Valna duljina λ (nm)</i>
<i>C₂</i>	469,74; 471,50; 473,70; 516,52; 558,54 i 563,55
<i>Cl</i>	193,07 i 247,85
<i>Sb II</i>	259,08
<i>Sb I</i>	252,85
<i>Ca I</i>	422,67
<i>Ca II</i>	393,35 i 396,82
<i>Ti I</i>	498,17; 499,10; 499,95; 500,72; 501,41; 517,37; 519,29 i 521,03
<i>CN</i>	386,17; 387,12 i 388,31
<i>Na I</i>	588,99 i 589,59
<i>H</i>	656,28
<i>N I</i>	742,36; 744,22 i 746,83
<i>K I</i>	766,48; 769,89
<i>O I</i>	777,19; 777,41 i 777,53



Slika 42. Emisijski spektar za a) uzorak 100% PC, b) uzorak 100% ABS, c) uzorak 50/50 % PC/ABS te d) Uzorak koji nije bio pripremljen niti miješan^[5]

Razumije se da predočene spektre, njihovu kvantitativnu i kvalitativnu pouzdanost ne možemo ocjenjivati samo na temelju našeg vizualnog dojma, nužno je upotrijebiti matematičko statističke metode koje produciraju određeni uzorak temeljen na intenzitetu signala pojedinog elementa te sličnostima između spektra. Pri tome treba reći da oblik linije određenog intenziteta ne ovisi o samom intenzitetu. Pri tome ne mislimo reći da omjer signala i šuma nije važan, ali ako je taj omjer statistički značajan u smislu da možemo kvantitativno razlikovati signal od šuma, onda pri baždarenju sama veličina signala nije presudna

Iz slike 35. možemo vidjeti koliko je teško analizirati uzorke na osnovi samo jedne ili malog broja linija, te razaznati radi li se o PC-u, ABS-u ili mješavini. Zbog toga su autori u ovom eksperimentu razvili matricu koja uspoređuje spektre i rezultate te na osnovu toga određuje koncentraciju komponenti u uzorku, sa uračunatom greškom. Svaki spektar snimljen je 600 puta te su iz konačnog zbira svih tih spektra normalizirani rezultati ti koji su relevantni za određivanje koncentracija. Iz prvih 11 uzoraka (mješavine ABS-a i PC-a u prethodno namještenim omjerima) tako su izračunate koncentracije.



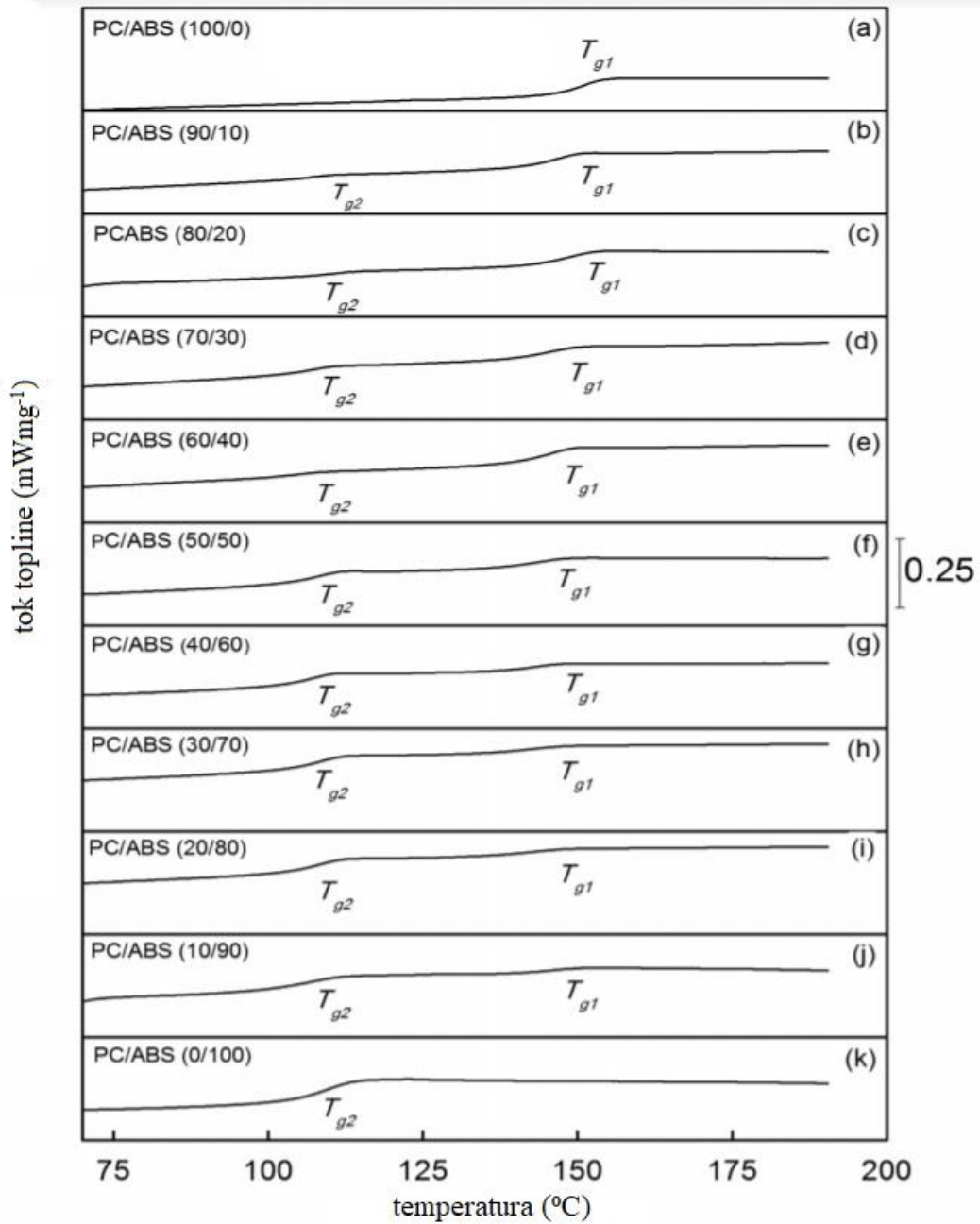
Slika 43. Usporedba dobivenih koncentracija s nazivnim koncentracijama PC-a i ABS-a u prethodno pripremljenim uzorcima njihovih mješavina^[5]

Na slici 43. možemo vidjeti da su koncentracije izračunate matricom približno jednake nazivnim koncentracijama R^2 oba ova dijagrama iznosi 0,996, a standardna devijacija 3,4. U tablici 4 nalaze se rezultati tih mjerenja.

Tablica 4. Nazivna i izračunata koncentracija PC-a i ABS-a^[5]

Nazivna koncentracija (%w/w)	PC/ABS	Izračunata koncentracija (%w/w)	Izračunata koncentracija PC-a (%w/w)	Izračunata koncentracija ABS-a
100/0		97	3	
90/10		86	14	
80/20		83	17	
70/30		71	29	
60/40		60	40	
50/50		50	50	
40/60		44	56	
30/70		33	67	
20/80		21	79	
10/90		5	95	
0/100		0	100	

Za validaciju, korištena je DSC metoda, koja preko broja staklišta određuje radi li se o individualnoj komponenti ili mješavini.



Slika 44. Grafovi dobiveni diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom, slova od (a) do (k) označavaju uzorke od 1-11^[5]

Kao što vidimo na slici 44. , mješani uzorak dati će dvije temperature staklišta, dok će uzorak u kojem se nalazi čisti polimer dati samo jednu.

Uzorci nepoznatog sastava

Tablica 5. Analiza uzoraka nepoznatog sastava DSC-om i LIBS-om^[5]

Uzorak	DSC analiza	Izračunata koncentracija (%)	PC	Izračunata koncentracija (%)	ABS
PC/ABS bijela tipkovnica 1	PC/ABS	47 ± 2,1		53 ± 2,1	
PC/ABS crno kućište laptopa 1	ABS	1,0 ± 12		99 ± 12	
PC/ABS crno kućište laptopa 2	ABS	5,0 ± 3,0		95 ± 3,0	
PC/ABS crno kućište laptopa 3	PC/ABS	63 ± 2,0		37 ± 2,0	
PC/ABS crno kućište laptopa 4	ABS	4,0 ± 1,8		96 ± 1,8	
PC/ABS crno kućište laptopa 5	ABS	6,0 ± 2,1		94 ± 2,1	
PC/ABS crni ekran za računalo 1	PC/ABS	25 ± 5,2		76 ± 5,2	
PC/ABS sivi mobitel	ABS	0,0 ± 0,8		100 ± 0,8	
PC/ABS sivo kućište kalkulatora 1	PC/ABS	73 ± 5,8		27 ± 5,8	
PC/ABS bijeli mobitel	PC	99 ± 1,9		1 ± 1,9	
PC/ABS crni ekran za računalo 2	PC/ABS	47 ± 1,5		52 ± 1,5	
PC/ABS siva tipkovnica	PC/ABS	46 ± 1,5		54 ± 1,5	
PC/ABS crno kućište za računalo	ABS	0,0 ± 5,0		100 ± 0,0	
PC/ABS crni TV ekran 1	PC/ABS	73 ± 5,8		27 ± 5,8	
PC/ABS crno kućište kalkulatora 1	PC/ABS	36 ± 3,0		64 ± 3,0	
PC/ABS bijela tipkovnica 2	PC/ABS	77 ± 4,3		23 ± 4,3	
PC/ABS bijela tipkovnica 3	PC/ABS	31 ± 4,7		69 ± 4,7	
PC/ABS crna tipkovnica 1	PC/ABS	47 ± 1,5		53 ± 1,5	
PC/ABS crni TV ekran 2	PC/ABS	71 ± 2,4		29 ± 2,4	
PC/ABS crni ekran za računalo 2	PC/ABS	76 ± 1,4		24 ± 1,4	
PC/ABS bijela tipkovnica 4	PC/ABS	39 ± 2,8		61 ± 2,8	

PC/ABS crno kućište kalkulatora 1	PC/ABS	49 ± 4,3	51 ± 4,3
PC/ABS sivo kućište kalkulatora 2	PC/ABS	18 ± 1,9	82 ± 1,9
PC/ABS plavi mobitel	PC	100 ± 1,4	0,0 ± 1,4
PC/ABS crno kućište kalkulatora 3	PC/ABS	41 ± 1,5	59 ± 1,5
PC/ABS crni TV ekran 3	PC/ABS	70 ± 2,4	30 ± 2,4
PC/ABS bijela tipkovnica 5	PC/ABS	45 ± 6,5	55 ± 6,5
PC/ABS crno kućište laptopa 5	PC/ABS	12 ± 1,9	88 ± 1,9
PC/ABS sivo kućište laptopa	PC/ABS	42 ± 5,0	58 ± 5,0
PC/ABS crni ekran za računalo 3	PC/ABS	30 ± 5,2	70 ± 5,2
Polipropilen	PP	-65	165
Polietilen	PE	-71	171
Polistiren	PS	-19	119

Iz dobivenih rezultata da se zaključiti da se LIBS analizom može ustanoviti je li materijal napravljen od polikarbonata, akrilonitril-butil-stirena ili mješavine tih dvaju materijala. Osim identifikacije, LIBS analiza nam može dati i uvid u kemijsku kompoziciju materijala sa relativno malim odstupanjima što pomaže i kod daljnje reciklaže elektroničkog otpada.

4. ZAKLJUČAK

Razvrstavanje i gospodarenje otpadom u današnjem svijetu zadobilo je veliku pozornost zbog problematike utjecaja otpada na okoliš i filozofije održivog razvoja. Za uspješno recikliranje otpada potrebno je brzo i precizno razvrstati otpad s obzirom da ulazna sirovina u proces reciklaže mora biti čista kako bismo dobili što bolje iskorištenje procesa. U svrhu razvrstavanja otpada razvijaju se mnoge nove tehnologije, a jedna od njih je i spektroskopija laserom pobuđene plazme koja koristi laser kao sredstvo za pobuđivanje plazme, čija se emisija zatim snima spektrometrom te se tako dobivaju informacije o sastavu otpada. Prednosti ove metode su brzina, kvazi-nedestruktivnost, te činjenica da ju je moguće provesti pri atmosferskim uvjetima. U spektroskopiji laserom pobuđene plazme, nalazimo alternativu klasičnim metodama identifikacije i razvrstavanja otpada, koja uz dovoljno razrađenu izvedbu može identificirati i kompleksnije polimere te njihove mješavine. U ovom radu se nalazi pregled dvaju istraživanja čiji autori koriste spektroskopiju laserom pobuđene plazme kao metodu za identifikaciju plastike, te polimernih mješavina koje se učestalo koriste u izvedbi elektroničkih uređaja.

Autori iz Saudijske Arabije pokušali su identificirati "otiske prstiju" najkorištenijih plastičnih polimera : polietilena visoke i niske gustoće, polipropilena, polistirena, polietilen-tereftalata i polivinil-klorida. Identifikacija u tom eksperimentu osnovana je na povratnom signalu koje emitira plazma stvorena laserskim djelovanjem, a mjerilo za određivanje je omjer intenziteta signala za atome ugljika i vodika. Najveći omjer ima polietilen visoke gustoće (1,68), što je i logično s obzirom da ima atome ugljika unutar lanca ugljikovodika koji su nesupstituirani i nerazgranati, polietilen niske gustoće ima drugi najveći omjer (1,51), zbog toga što su atomi ugljika vezani u lanac bez supstituenta, no ipak pokazuje manji omjer signala jer su bitno razgranatiji od polietilena visoke gustoće. Polistiren(1,42) je idući po omjeru C:H zbog toga što je kod njega jedan atom vodika supstituiran aromatskim prstenom, zatim polipropilen(1,16) koji ima supstituiranu metilnu skupinu, a od drugih plastika bitno se razlikuje PET i PVC, PET ima dvije esterske veze, gdje se kisik veže na aromatski prsten na pozicijama 1 i 4, što daje C:H omjer u spektru od 1,01, a PVC za supstituent ima atom klora, što bitno smanjuje C:H omjer intenziteta koji kod njega iznosi 0,91. Uspješno je razvijen sustav identifikacije najčešće korištenih plastika metodom laserske probojne spektroskopije.

Autori iz Brazila proveli su istraživanje gdje su laserom induciranom probojnom spektroskopijom pokušali identificirati polikarbonate (PC) i akrilonitril-butil-stirene (ABS), koji se često miješaju zbog povoljnih karakteristika. Ovi polimeri često se koriste u izvedbi

elektroničkih uređaja, čvrstoća i temperatura otklona topline materijala pojačava se od polikarbonata, dok ABS poboljšava preradljivost i smanjuje trošak proizvodnje. Razvrstavanje ovakvog otpada, odnosno identifikacija o kojem se točno materijalu radi da bi se mogao naknadno reciklirati predstavlja izazov u gospodarenju otpadom. U radu autori su pomoću laserom inducirane probojne spektroskopije i matematičko statističkih metoda uspješno deducirali radi li se o čistom polimeru ili mješavini, a uspjeli su i kvalitativno odrediti masene omjere u mješavinama uz relativno male greške. Kao kontrolu koristili su metodu diferencijalne skenirajuće kalorimetrije, koja preko temperatura staklišta određuje radi li se o čistom polimeru ili mješavini. Rezultati su pokazali da je spektroskopija laserom pobuđene plazme uspješno identificirala radi li se o čistom PC-u, ABS-u ili pak mješavini, a sudeći po rezultatima baždarenja za kvalitativnu analizu, poprilično uspješno mogli su i kvalitativno odrediti omjer masa u mješavinama.

Promatrajući ove dvije studije^[4,5], te još nekolicinu drugih [□], možemo reći da bi laseri mogli biti budućnost u gospodarenju otpadom. Laka izvedba mjerenja te brza i precizna analiza od velike su pomoći kada je u pitanju razvrstavanje kemijski bliskih materijala kao što su polimeri, što bitno smanjuje trošak recikliranja i time ide na ruku održivog razvoja.

LITERATURA

1. https://datatopics.worldbank.org/what-a-waste/trends_in_solid_waste_management.html, preuzeto 12.02.2021
2. <http://gal-con.hr/cms/?p=665> , preuzeto 12.02.2021
3. Noll, R . (2012), *Laser induced breakdown spectroscopy : Fundamentals and applications*
4. Mohammed A. Gondal & Mohammad N. Siddiqui (2007) *Identification of different kinds of plastics using laser-induced breakdown spectroscopy for waste management*, Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/ Hazardous Substances and Environmental Engineering, 42:13, 1989-1997
5. Costa V.C., Aquino F.W.B, Paranhos C.M., Pereira-Filho E.R (2017) *Use of laser-induced breakdown spectroscopy for the determination of polycarbonate (PC) and acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) concentrations in PC/ABS plastics from e-waste*, Waste Management 70, 212-221
6. Gondal M.A. & Hussain T. (2007) *Determination of poisonous metals in wastewater collected from paint manufacturing plant using laser-induced breakdown spectroscopy*, Talanta 71, 73-80
7. Díaz-Pace D.M, Miguel R.E., Di Rocco H.O., Anabitarte García F., Pardini L., Legnaioli S., Lorenzetti G., V. Palleschi V. (2017), *Quantitative analysis of metals in waste foundry sands by calibration free-laser induced breakdown spectroscopy*, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 131, 58-65
8. Aquino F.W.B., Santos J.M. , Carvalho R.R.V., Coelho J.A.O., Pereira-Filho E.R. (2015) *Obtaining information about valuable metals in computer and mobile phone scraps using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)*, RSC Adv., 5, 67001-67010
9. <https://quantum-rx.com/en/libb-principle/>, preuzeto 12.02.2021.
10. V. Henč-Bartolić, L. Bistričić (2001.), *Predavanja i auditorne vježbe iz fizike lasera*
11. W.T Silfvast (2004.), *Laser fundamentals*
12. A. L. Schawlow and C. H. Townes (1958.), *Infrared and Optical Masers*, Phys. Rev. 112, 1940
13. Maiman, T.H. (1960), *Stimulated Optical Radiation in Ruby*, Nature, 187 4736, pp. 493-494.
14. Willet, C.S. (1974), *An Introduction to Gas Lasers*, Pergamon Press. 407–411

15. Patel, C. K. N. (1964). *Continuous-Wave Laser Action on Vibrational-Rotational Transitions of CO₂*, Phys. Rev. 146, A1187-A1193
16. W.Demtroeder (2008.), *Laser Spectroscopy: Basic Principles*
17. N. Reinhard (2012)., *Laser-induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals and Applications*
18. F. W. B. Aquino, C. M. Paranhos, E. R. Pereira-Filho (2016). *Method for the production of acrylonitrile–butadiene–styrene (ABS) and polycarbonate (PC)/ABS standards for direct Sb determination in plastics from e-waste using laser-induced breakdown spectroscopy*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 31, 1228-1333
19. F.W.B. Aquino, E.R. Pereira-Filho, (2015.). *Analysis of the polymeric fractions of scrap from mobile phones using laser-induced breakdown spectroscopy: Chemometric applications for better data interpretation*. Talanta 134, 65–73

POPIS SIMBOLA

V – napon

h – Planckova konstanta

ν – frekvencija titranja elektromagnetskog vala

λ – valna duljina elektromagnetskog vala

I – intenzitet signala emisije zračenja

ϵ_R – emisivnost tijela

σ – Stefan-Boltzmannova konstanta

T – temperatura

\vec{E} – vektor elektronskog polja

k – komponenta elektromagnetskog vala

N – broj modova; gustoća naseljenosti

n – broj modova po jedinici volumena

g – broj modova po jedinici frekvencijskog intervala po jedinici volumena

c – brzina svjetlosti

S – svjetlosni tok

W – energija vala

G – faktor gubitka energije vala

Q – faktor dobrote

POPIS TABLICA

Tablica 1. Podaci o valnoj duljini, energiji i frekvenciji pulsa za neke ekscimere ^[16]	26
Tablica 2. Intenziteti linija za C i H atome te omjer tih intenziteta za ispitanu plastiku ^[4]	41
Tablica 3. Najbitnije emisijske linije u spektrima mješavina PC-a i ABS-a ^[5]	44
Tablica 4. Nazivna i izračunata koncentracija PC-a i ABS-a ^[5]	46
Tablica 5. Analiza uzoraka nepoznatog sastava DSC-om i LIBS-o ^[5]	49

POPIS SLIKA

Slika 1. Stanje krutog otpada 2016. godine, te predviđanje količine krutog otpada u budućnosti ^[1]	1
Slika 2. Shema za gospodarenje otpadom u cirkularnoj ekonomiji, odnosno održivom razvoju. ^[2]	2
Slika 3. Udio pojedinih materijala u globalnom otpadu ^[1]	3
Slika 4. Pojednostavljeni prikaz LIBS analize ^[9]	4
Slika 5. Sklop jednostavnog pojačala i pozitivne povratne veze ^[10]	5
Slika 6. Jednostavni shematski prikaz lasera sa pojačalom i zrcalima za povratnu vezu ^[11]	6
Slika 7. Raspon valnih duljina koje pokrivaju laseri ^[11]	7
Slika 8. Spektralna raspodjela $I(\lambda, T)$ zračenja emitiranog s užarenog tijela. Kako temperatura raste, ukupni tok raste, a vrh(maksimum) spektralne raspodjele pomiče se prema kraćim valnim duljinama. ^[11]	8
Slika 9. Svaki mod okarakteriziran grupom cijelih brojeva(p,q,r) koji predstavljaju vrhove kocke. ^[10]	10
Slika 10. Prikazi mogućih procesa u interakciji atom-foton po Einsteinu ^[10]	12
Slika 11. Osnovni princip inverzije naseljenosti ^[10]	14
Slika 12. Inverzija naseljenosti a)elektronskom pobudom i b) srazom drugog reda ^[10]	15
Slika 13. a) Model laserske šupljine. Svjetlosni val je emitiran s mjesta x i nakon refleksije na zrcalima M_1 i M_2 udaljenih d vraća se na mjesto x pojačan duž staze i sredstvom u laserskoj cijevi	16
b)Otvoreni rezonator u kojem zrake većeg upadnog kuta napuštaju šupljinu ^[10]	16
Slika 14. Snaga pumpanja P_p , oscilatorski prag naseljenosti $\Delta N(t)$, izlazna snaga lasera $P_L(t)$ za Q-prekidni laser ^[10]	18
Slika 15. Shematski prikaz amonijskog masera ^[10]	19
Slika 16. Shematski prikaz rubinskog lasera ^[10]	20
Slika 17. Energijske razine He i Ne ^[10]	21
Slika 18. Shematski prikaz He-Ne lasera ^[10]	21
Slika 19. Tri vibracijska moda CO ₂ molekule ^[10]	22
Slika 20. a) Energijske razine N ₂ i CO ₂ . Svaka vibracijska razina ima rotacijske podrazine ..	23
b) Dijagram energijskih razina N ₂ molekule. ^[10]	23
Slika 21. Shematski prikaz impulsnog CO ₂ lasera s transverzalnom pobudom. ^[10]	23

Slika 22. Energijski dijagram laserskog p-n spoja. F_C i F_V su kvazi Fermijeve razine zona ^[10]	24
.....	24
Slika 23. Crtež p-n diodnog lasera, p-n spoj nacrtan je uvećano. ^[10]	24
Slika 24. Potencijalne energije ekscimerske molekule u ovisnosti o udaljenosti atoma ^[10]	25
Slika 25. Shematski prikaz ekscimerskog lasera s plinom Xe ^[10]	26
Slika 26. a)Energijske razine i pobude molekula s bojom.	26
b)apsorpcijski i fluorescentni spektar rhodamina 6G otopljenog u etanolu ^[10]	26
Slika 27. Shema razina ugodljivog vibronic lasera s četiri razine čvrstog sredstva ^[10]	27
Slika 28. Shematski prikaz rada lasera sa slobodnim elektronima ^[10]	28
Slika 29. Osnovni princip spektroskopija laserom pobuđene plazme prikazan u fazama 1-8. LZ - dolazna laserska zraka, U – uzorak, H – područje gdje je depozicija energije iz lasera, P – para materijala, PL – plazma, ČE – čestice uzorka, KR – krater ^[17]	29
Slika 30. Shematski prikaz nekih parametara koji se mjere pri LIBS-u. LZ-laserska zraka, U – uzorak, PZ – pojas dolazne zrake, $I_{\lambda L}$ – zračenje dolazne laserske zrake, $I_{\lambda L}^r$ – reflektirano zračenje, $I_{\lambda L}^s$ – rasprsnuto zračenje, p_g – tlak zraka, Δs – pozicija pojasa zrake, j – linija emisije analita, r – referentna linija emisije, t_{odgode} – vrijeme između laserskog impulsa i početka mjerenja, t_{int} – vrijeme integracije ^[13]	30
Slika 31. Shematski prikaz emisijskih spektra plazme u odnosu na vrijeme od impulsnog zračenja lasera ^[17]	31
Slika 32. Shematski prikaz vremenske ovisnosti: a)laserskog impulsa, b) emisije plazme na valnoj duljini λ_i $I(\lambda=\lambda_i, t)$ intenzitet emisije za valnu duljinu i ; τ_1, τ_2 vremena polovice maksimuma. c) gate signal koji određuje poziciju i duljinu vremena integracije. ^[17]	32
Slika 33. Lijevo: emisijski spektar plazme pobuđene laserom s analitom i referentnom linijom, desno: krivulja za baždarenje ^[17]	33
Slika 34. Aparatura za spektroskopiju laserom inducirane plazme. O – ogledalo, F-leća za fokusiranje, P1- prozor za zraku lasera, K – komora za mjerenje, PL – laserom pobuđena plazma, U – uzorak, A – pokretna traka, G – otvor za plin, α_0 – kut gledanja, P2 – prozor za mjerenje plazme, OV – optička vlakna, D – detektori ^[13]	34
Slika 35. Shematski dijagram korištene aparature u eksperimentu ^[4]	36
Slika 36. Spektar laserom inducirane probojne spektroskopije HDPE-a ^[4]	37
Slika 37. Spektar laserom inducirane probojne spektroskopije LDPE-a	38
Slika 38. Spektar laserom inducirane probojne spektroskopije PET-a ^[4]	38
Slika 39. Spektar laserom inducirane probojne spektroskopije PP-a ^[4]	39
Slika 40. Spektar laserom inducirane probojne spektroskopije PS-a ^[4]	39

Slika 41. Spektar laserom inducirane probojne spektroskopije PVC-a ^[4]	40
Slika 42. Emisijski spektar za a) uzorak 100% PC, b) uzorak 100% ABS, c) uzorak 50/50 % PC/ABS te d) Uzorak koji nije bio pripremljen niti miješan ^[5]	45
Slika 43. Usporedba dobivenih koncentracija s nazivnim koncentracijama PC-a i ABS-a u prethodno pripremljenim uzorcima njihovih mješavina ^[5]	46
Slika 44. Grafovi dobiveni diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom, slova od (a) do (k) označavaju uzorke od 1-11 ^[5]	48