

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ

ХЕМИЈСКИ ФАКУЛТЕТ

Сања М. Живковић

**ПРИМЕНА СПЕКТРОСКОПИЈЕ ПЛАЗМЕ
ИНДУКОВАНЕ ИМПУЛСНИМ
УГЉЕНДИОКСИДНИМ ЛАСЕРСКИМ
ЗРАЧЕЊЕМ ЗА КВАЛИТАТИВНУ И
КВАНТИТАТИВНУ АНАЛИЗУ
ЧВРСТИХ УЗОРАКА**

докторска дисертација

Београд, 2018.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF CHEMISTRY

Sanja M. Živković

**SPECTROSCOPY OF PLASMA INDUCED
BY PULSED CARBON DIOXIDE LASER
RADIATION: APPLICATION FOR
QUALITATIVE AND QUANTITATIVE
ANALYSIS OF SOLID SAMPLES**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2018.

Ментори:

1. Др Милош Момчиловић, научни сарадник,
Универзитет у Београду, Институт за нуклеарне науке „Винча“

2. Др Јелена Мутић, ванредни професор,
Универзитет у Београду, Хемијски факултет

Чланови комисије:

3. Др Драган Манојловић, редовни професор,
Универзитет у Београду, Хемијски факултет

4. Др Јелена Савовић, виши научни сарадник,
Универзитет у Београду, Институт за нуклеарне науке „Винча“

Датум одбране: 20.02.2019.

Захвалница

Израда ове докторске дисертације је реализована у Лабораторији за физичку хемију Института за нуклеарне науке „Винча“ у оквиру пројекта основних истраживања 172019, финансираног од стране Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије.

На самом почетку, желим да изразим изузетну захвалност мојим менторима.

Др Милошу Момчиловићу неизмерно се захваљујем на свестраној помоћи, усмеравању и времену које ми је посветио при изради ове дисертације.

Др Јелени Мутић се захваљујем на указаном поверењу, сугестијама и саветима који су унапредили ову докторску дисертацију.

Такође, захваљујем се и осталим члановима комисије.

Др Јелени Савовић се захваљујем на свесрдној помоћи и пренешеном знању који су допринели бољем разумевању постигнутих резултата у оквиру ове дисертације.

Велику захвалност дугујем др Драгану Манојловићу за подршку и охрабривање током свих година студија, првенствено на подстицају да упишем докторске студије.

Драгој другарици и колегиници Весни Васић бих се захвалила на безусловној помоћи и подршци која датира још од основних академских студија. Посебну захвалност дугујем Сандри Шкривањ за помоћ током хемијских анализа. Велику захвалност дугујем Јелени Петровић која је својим трудом и залагањем у оквиру израде мастер рада допринела делу истраживања у оквиру ове дисертације.

Такође, желим да се захвалим колегама из сектора за Ласерску физику и хемију и оптичку спектроскопију, Лабораторије за физичку хемију ИНН „Винча“, који су ми пружили помоћ и подршку током израде докторске дисертације. Др Мирјани Павловић, која ми је омогућила да своју дисертацију започнем у овом сектору, такође дугујем велику захвалност.

Захваљујем се својој породици, на подршци, стрпљењу и разумевању током мог школовања. И на крају, посебно се захваљујем мом Николи на бескрајној љубави и подстицају да истрајем.

Аутор

Примена спектроскопије плазме индуковане импулсним угљендиоксидним ласерским зрачењем за квалитативну и квантитативну анализу чврстих узорака

Сажетак

Спектроскопија ласерски индуковане плазме (*LIBS*) је аналитичка техника која омогућава брзу, мултиелементалну анализу свих врста материјала, најчешће без потребе за претходном припремом узорака, у реалном времену и на лицу места. Ова савремена метода хемијске анализе у складу је са принципима зелене аналитичке хемије јер не захтева употребу агресивних и потенцијално токсичних хемикалија. Примарни циљ ове дисертације је испитивање аналитичких могућности оригиналног лабораторијског *LIBS* система за квалитативну и квантитативну анализу различитих чврстих узорака, као што су металне легуре, геолошки узорци и прашкасти биљни узорци. Развијени *LIBS* систем користи зрачење ТЕА CO_2 ласера за индуковање плазме, а за анализу зрачења плазме временски-интеграљену просторно-разложену спектроскопију. У циљу проналажења оптималних услова за спектрохемијску примену ласером индуковане плазме, испитан је утицај енергије ласерског зрачења, састава и притиска околног гаса, начина фокусирања и других параметара на карактеристике и спектралну емисију плазме. Развијен је начин припреме синтетичких стандарда за квантитативну анализу узорака код којих не постоје адекватни сертификовани референтни материјали. Такође, испитана је могућност примене методе стандардног додатка комбиноване са методама нормализације за побољшање тачности одређивања концентрације анализата. Сви резултати добијени *LIBS* методом потврђени су применом стандардне ICP-OES технике. Учешћем у 2. интерлабораторијском међународном *LIBS* поређењу показано је да је систем на бази ТЕА CO_2 ласера по аналитичким перформансама у потпуности упоредив а за поједине елементе чак и бољи у односу на комерцијалне *LIBS* уређаје.

Кључне речи: спектроскопија ласерски индуковане плазме - *LIBS*, TEA CO₂ ласер, квалитативна анализа, квантитативна анализа, елементални састав, чврсти узорци

Научна област: Хемија

Ужа научна област: Аналитичка хемија

УДК:

Spectroscopy of Plasma Induced by Pulsed Carbon Dioxide Laser Radiation: Application for Qualitative and Quantitative Analysis of Solid Samples

Abstract

Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is an analytical technique for fast, multi-element analysis of any kind of material, most often without preliminary preparation, in real time and on-site. This modern analytical method is in accordance with the principles of green analytical chemistry because it does not require the use of aggressive and potentially toxic chemicals. The main aim of this thesis is to investigate the analytical capability of originally developed TEA CO₂ based LIBS system, for qualitative and quantitative analysis of various types of solid samples (metal alloys, geological samples and powdered plant materials). In LIBS system, TEA CO₂ laser irradiation was used for plasma generation while time-integrated spatially resolved spectroscopy was applied for the analysis of plasma radiation. In order to find optimal conditions for spectrochemical applications of laser induced plasma, the influence of laser irradiation energy, compositions and pressure of the ambient gas, focusing, *etc.*, on spectral emission and characteristics of plasma was examined. A method for the preparation of synthetic standards for the quantitative analysis of samples, for which there are no adequate certified reference materials, has been developed. Also, the applicability of the method of standard addition combined with normalization methods for improving the accuracy of determining the analyte concentration was tested. Results obtained with developed LIBS method were verified with the standard method, ICP-OES. The applied system based on TEA CO₂ laser according to analytical performances is fully comparable and for some elements even better than commercial LIBS devices, which is verified by participation in the 2nd interlaboratory international LIBS comparison.

Key words: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy - LIBS, TEA CO₂ laser, qualitative analysis, quantitative analysis, elemental composition, solid samples

Scientific field: Chemistry

Scientific subfield: Analytical Chemistry

UDC:

Садржај

1. УВОД.....	1
2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО	3
2.1. Основи спектроскопије ласерски индуковане плазме	3
2.1.1. <i>LIBS</i> инструменталне поставке	3
2.1.1.1. Ласерски системи.....	4
2.1.1.2. Оптички системи	10
2.1.3.3. Детекциони системи.....	12
2.1.2. Интеракција ласерског зрачења са чврстим узорцима и формирање ласерски индуковане плазме	13
2.1.3. Оптичко емисиона спектроскопија ласерски индуковане плазме на чврстим узорцима.....	18
2.1.4. Утицај атмосферског притиска и састава на <i>LIBS</i>	22
2.2. Аналитичка примена <i>LIBS</i>	24
2.2.1. Квалитативна анализа	24
2.2.2. Квантитативна анализа	27
2.2.3. Специфичне <i>LIBS</i> примене	31
2.3. Индуктивно спрегнута плазма – оптичко емисиона спектрометрија	34
3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО	38
3.1. Уводне напомене.....	38
3.2. Експериментална поставка	38
3.2.1. <i>LIBS</i> експериментална поставка са угљендиоксидним ласером.....	38
3.2.1. <i>LIBS</i> експериментална поставка са Nd:YAG ласером.....	42
3.3. Припрема узорака за <i>LIBS</i> анализу	43

3.3.1. Базалт	43
3.3.2. Спирулина (<i>Arthrospira maxima</i>)	43
3.3.2. Чај (<i>Mentha × piperita</i>)	44
3.3.4. Алуминијумске легуре	46
3.3.5. Ливено гвожђе	47
3.4. Услови озрачивања и испитивања ласерски индуковане плазме ...	48
3.4.1. <i>TISR-LIBS</i> мерења	49
3.5. Референтна метода- <i>ICP-OES</i>	51
3.5.1. Припрема узорака за <i>ICP-OES</i> анализе	51
4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА.....	53
4.1. Уводне напомене.....	53
4.2. Спектрохемијска анализа геолошког узорка – базалт.....	57
4.2.1. Стварање плазме у симулираним атмосферским условима који владају на Марсу	57
4.2.2. Анализа узорка базалта при атмосферским условима који владају на Марсу	60
4.2.3. Утицај притиска околне атмосфере на интензитете емисионих линија калцијума присутног у испитиваном узорку	63
4.2.2. Утицај амбијенталних услова на интензитете емисионих линија ласерски индуковане плазме	65
4.3. Спектрохемијска анализа биолошких узорака- спирулина и нана	72
4.3.1. Квалитативна анализа спирулине и нане	72
4.3.1.1. Анализа спирулине и поређење резултата добијених коришћењем <i>LIBS</i> система на бази TEA CO ₂ ласера са резултатима добијеним коришћењем <i>LIBS</i> система на бази Nd:YAG ласера.....	73
4.3.1.2. Анализа питоме нане коришћењем <i>LIBS</i> система на бази TEA CO ₂ ласера ..	81
4.3.2. Квантитативна анализа спирулине – примена линеарне регресије	83
4.3.3. Квантитативна анализа нане – примена методе стандардног додатка.....	87

4.4. Спектрохемијска анализа метала и металних легура- алуминијумске легуре и ливено гвожђе	93
4.4.1. Анализа алуминијумских легура	93
4.4.1.1. Одређивање концентрације Mg у узорцима алуминијумских легура у условима редуковане атмосфере.....	93
4.4.1.2. Квантитативна анализа нечистоћа у узорцима алуминијумских легура.....	96
4.4.2. Учешће у 2. интерлабораторијском међународном <i>LIBS</i> поређењу: Одређивање концентрације Cu, Ni и Cr у ливеном гвожђу.....	106
 5. ЗАКЉУЧЦИ	111
 ЛИТЕРАТУРА	114
 ПРИЛОЗИ	127

1. УВОД

Последњих деценија, захваљујући интензивном развоју ласерских технологија и система за детекцију светлости, развила се нова аналитичка техника, позната као спектроскопија ласерски индуковане плазме, која се заснива на анализи емисионог спектра из плазме, индуковане на узорку фокусираним ласерским зрачењем. Ова техника, у литератури позната као *LIBS* (енг. *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*), има неке јединствене карактеристике које је чине супериорном у односу на друге стандардне аналитичке методе. Може се користити за анализу свих елемената периодног система, независно од агрегатног стања узорака и најчешће без потребе за предходном припремом. Истовремено, маса узорка потребна за анализу је врло мала, а због минималног оштећења узорка приликом анализе, метода се сматра скоро недеструктивном. Најважнија предност је мобилност методе, тј. анализа узорка се може обавити на лицу места (енг. *on-site*) и у реалном времену (енг. *real time*). Међутим, *LIBS* има и одређене недостатке јер умногоме зависи од експерименталних услова озрачивања, таласне дужине и енергије примењеног ласерског зрачења, састава и притиска околног гаса, ефекта основе, нестационарности и нехомогености плазме итд. Због тога, постоји још пуно могућности за оптимизацију *LIBS*-а да би она постала стандардна аналитичка техника.

Главни циљ ове докторске дисертације је испитивање аналитичких могућности лабораторијског *LIBS* система за квалитативну и квантитативну анализу чврстих узорака. У овој студији је, за разлику од комерцијално доступних система који најчешће користе Nd:YAG ласер, као спектрохемијски извор за генерисање плазме употребљен TEA CO₂ ласер. Поред тога, оптимизација интензитета спектралне емисије из ласерски индуковане плазме постигнута је коришћењем алтернативне и економски прихватљиве методе која је позната као временски-интеграљена просторно-разложена спектроскопија. Такође, у оквиру овог рада, развијена је метода припреме лабораторијских *LIBS* стандарда који су успешно примењени за добијање калибрационих кривих. Може се рећи, да је и поред бројних различитих инструменталних и методолошких приступа у развоју

LIBS-а, примењена експериментална поставка оригинална и да су истраживања на њеном унапређењу за аналитичку примену представљала прави научни изазов.

Докторска дисертација је подељена на неколико поглавља. У *Теоријском делу* разјашњени су основни појмови везани за спектроскопију ласерски индуковане плазме, описани су најзначајнији процеси везани за интеракцију ласерског зрачења са узорком и могућност аналитичке примене ласерски индуковане плазме као спектрохемијског извора. Такође, уведени су појмови везани за спектрохемијску технику која је примењена за евалуацију добијених *LIBS* резултата. Индуктивно спрегнута плазма-оптичко емисиона спектрометрија ICP-OES (енг. *Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy*) је стандардна аналитичка техника која се користи за одређивање елементалног састава и као таква може се сматрати референтном методом у овим истраживањима. У оквиру овог поглавља дат је преглед литературе везане за проблематику ове дисертације.

На почетку *Експерименталног дела* детаљно је описана експериментална поставка. Наведене су основне карактеристике коришћених ласерских система са посебним освртом на услове озрачивања У овом поглављу описан је начин припреме лабораторијских *LIBS* стандарда и узорака за *LIBS* анализу. Такође, дати су основни параметри ICP-OES спектрометара коришћених у раду и описана је припрема узорака за анализу ICP-OES методом.

Добијени резултати приказани су и дискутовани у делу *Резултати и дискусија*. Ово поглавље се због боље прегледности састоји из три целине. Најпре су презентовани резултати добијени анализом геолошких узорака, затим узорака биолошког порекла и на крају метала и металних легура. Приказани резултати постигнути су проналажењем оптималних услова за добијање плазме на различитим чврстим узорцима и адекватне припреме лабораторијских стандарда потребних за добијање калибрационих кривих. У оквиру овог поглавља приказани су и резултати учешћа у 2. интернационалном међулабораторијском *LIBS* поређењу. У последњем поглављу сумирани су најважнији закључци приказаних истраживања.

2. Теоријски део

2.1. Основи спектроскопије ласерски индуковане плазме

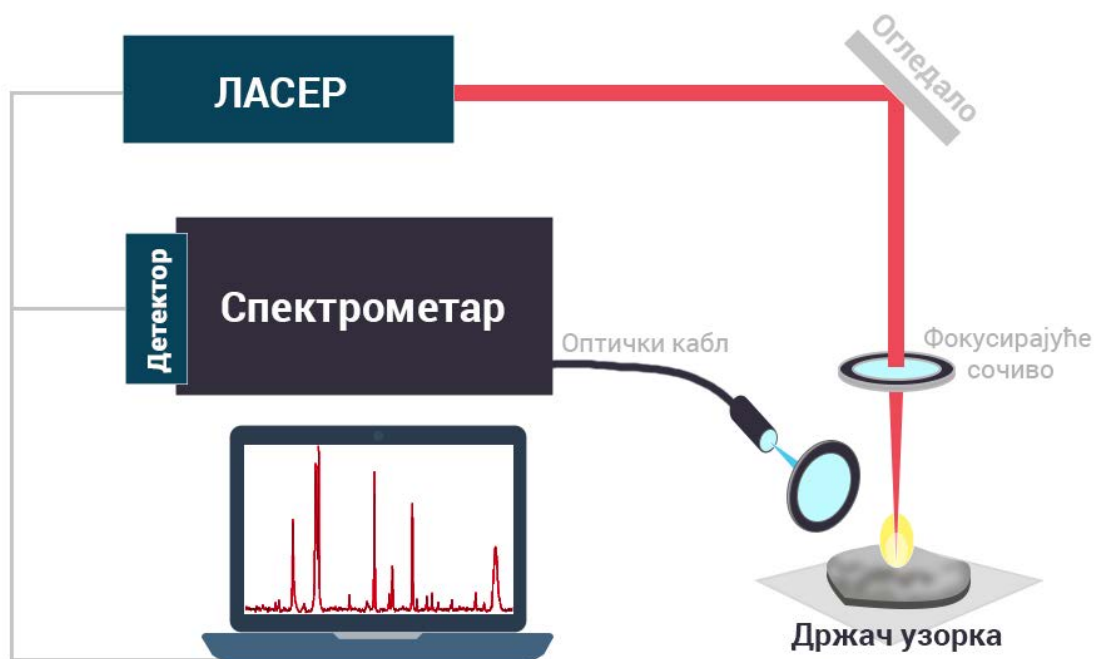
Појавом ласерских извора високог интензитета отворила се и могућност примене ласера за елементалну анализу чврстих, течних и гасовитих узорака. Идеја је била да се узорак ексцитује фокусираним снопом импулсног ласерског зрачења, индукујући плазму чија спектрална емисија омогућава одређивање концентрације елемената присутних у узорку. На основу ове идеје развијена је техника која се у литератури може наћи под називима спектроскопија ласерски индукованог пробоја *LIBS* и спектроскопија ласерски индуковане плазме *LIPS* (енг. *Laser Induced Plasma Spectroscopy* - *LIPS*)^[1].

LIBS је протеклих двадесет година добио на популарности и постао аналитичка спектроскопска метода са применом у различитим пољима истраживања. Током ових истраживања испитиване су спектралне особине ласерских извора, трајање и облик ласерског импулса, геометрија експерименталне поставке као и утицај амбијенталних услова. Највећи део истраживања везаних за ову технику односи се првенствено на развијање методе са јединственим карактеристикама, попут могућности анализе на даљину, са циљем да се пронађу најповољнији услови који ће резултовати повећањем осетљивости *LIBS* сигнала који се даље може квантификовати^[1,2]. У оквиру овог дела дисертације биће описани ласерски системи, експерименталне *LIBS* поставке као и процеси аблације и интеракције ласерског зрачења које доводе до појаве емисионог сигнала.

2.1.1. *LIBS* инструменталне поставке

LIBS као метода која се базира на оптичкој емисионој спектроскопији (ОЕС) ласерски индуковане плазме користи детекционе системе сличне онима које користе друге *OEC* методе. Јединственост *LIBS*-а потиче од коришћења моћних ласерских импулса за припрему, испаравање и ексцитовање узорака. Конфигурација једног *LIBS* система приказана је на **слици 2. 1** и главне компоненте овог система су:

1. Импулсни ласер;
2. Сочиво које фокусира ласерски зрак на узорак;
3. Држач узорка;
4. Колектор емитоване светлости (оптички кабл или сочиво које транспортује светлост до спектрометра) ;
5. Детекциони систем повезан са рачунаром ^[2].



Слика 2. 1 Шематски приказ LIBS експерименталне поставке

2.1.1.1. Ласерски системи

Историјат

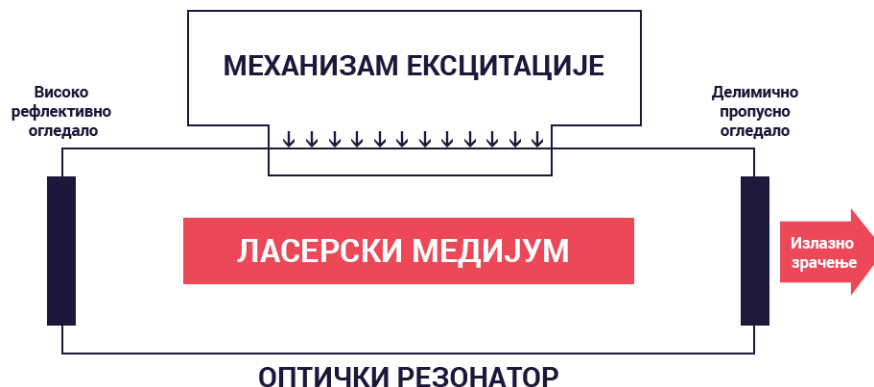
Ласери су јединствени извори електромагнетног зрачења по својој спектралној једноставности, временској и просторној кохерентности и високим интензитетима ^[3]. Прве теоријске основе за појаву ласера поставио је Алберт Ајнштајн (енг. *Albert Einstein*) када је 1917. године постулирао феномен стимулисане емисије. Феномен стимулисане емисије је експериментално потврдио Рудолф Ладенбург (енг. *Rudolf Ladenburg*) 1928. године. У овом периоду добијени ефекат сматран је „негативном апсорпцијом“ са веома малим практичним значајем, што је одложило развој ласерске технологије до средине 20. века ^[4]. Први

уређај базиран на Ајнштајновом постулату и заснован на концепту појачања стимулисане емисије био је амонијачни масер (енг. *Microwave Amplification of Stimulated Emission of Radiation - MASER*). Овај уређај конструисали су Чарлс Хард Таунс (енг. *Charles Hard Townes*), Херберт Ј. Зајгер (енг. *Herbert J. Zeiger*) и студент Џејмс П. Гордон (енг. *James P. Gordon*) на „Colombia” Универзитету у Њујорку 1954. године. У исто време, на Лебедев Институту за физику у Москви, Николај Басов (рус. *Николай Г. Басов*) и Александар Прохоров (рус. *Алекса́ндр М. Про́хоров*) дизајнирали су осцилаторе који обезбеђују негативну апсорпцију и ову методу називају - *pumping* метода. Након тога, Таунс, Басов и Прохоров наставили су истраживања која су омогућила да се принципи масера примене у оптичком делу спектра и за своја фундаментална истраживања која су довела до масера и ласера награђени су Нобеловом наградом 1964. године. Први функционални ласер (енг. *Light Amplification of Stimulated Emission of Radiation -LASER*) конструисао је физичар Теодор Мајман (енг. *Theodore H. Maiman*) користећи синтетички кристал рубина у облику цилиндра који је на крајевима био обложен сребром. Ови крајеви имали су функцију огледала која вишеструко рефлектују зрачење, односно имали су улогу ласерског резонатора. Кристал је био обмотан навојима ксенонске сијалице која је била извор побуђивања. Годину дана касније, конструисан је гасни Не-Не ласер и компаније *Trion Instruments*, *Perkin-Elmer* и *Spectra-Physics* отварају комерцијално тржиште за ове уређаје, што је допринело бурном развоју ових система. Први угљендиоксидни континуални ласер конструисао је 1964. године Кумар Пател (енг. *Kumar Patel*). Исте године, Џосеф Џеусич (енг. *Joseph E. Geusic*) и Ричард Смит (енг. *Richard G. Smith*) конструисали су први Nd:YAG ласер (кристал $Y_3Al_5G_{12}$ допиран атомима неодијума) ^[4,5].

Принцип рада ласера

Ласерски систем састоји се од медијума за ласеровање, механизма за побуђивање и резонатора, **слика 2. 2**. Када се електрон нађе у побуђеном стању, он ће тежити да пређе на енергетски ниво ниже енергије, при чему ће отпустити фотон одређене енергије. Емитовани фотон кретаће се у насумичном правцу и овај процес назива се *спонтана емисија*. Са друге стране, ако се електрон налази на вишем енергетском нивоу (E_2) и постоји могућност спонтаног прелаза на нижи енергетски ниво (E_1), уколико наиђе фотон чија енергија одговара прелазу E_2-E_1 , фотон ће

изазвати прелаз E_2-E_1 док ће емитовани фотон бити исте таласне дужине и правца као и спољашњи фотон. Овај процес се назива *стимулисана емисија*.

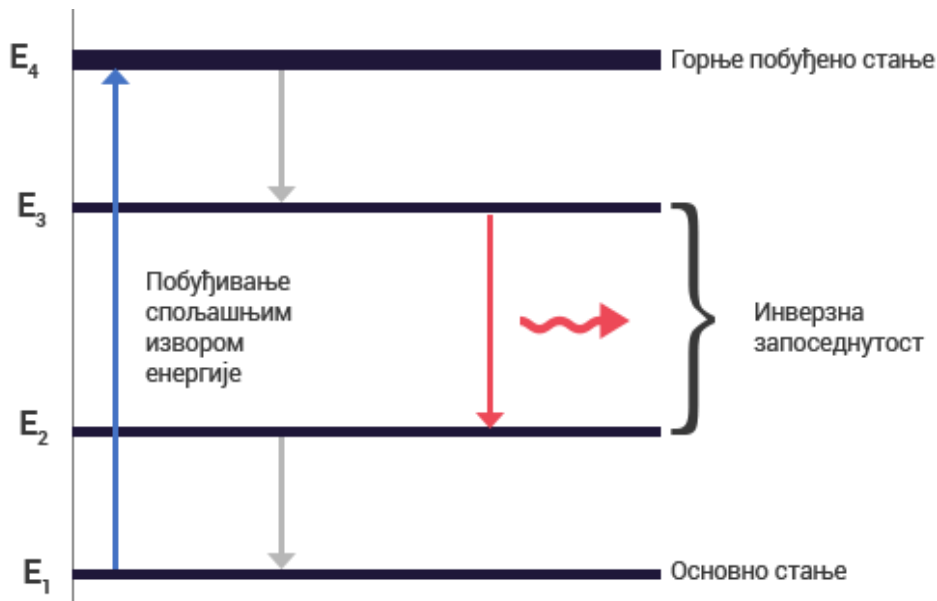


Слика 2. 2 Шематски приказ основних делова ласерског система

Принцип рада ласера приказан је на слици 2. 3, на примеру система са четири расположива енергијска нивоа. Побуђивањем, атоми у активном медијуму прелазе на ниво 4, а затим брзим нерадијативним прелазом доспевају на ниво 3. Запоседнутост нивоа 3 расте у односу на ниво 2, док се ниво 2 обично релаксира до основног нивоа путем судара на зидовима ласерске цеви, чиме се постиже постојана разлика ових нивоа и остварују се услови за стимулисану емисију [5,6].

Ласерски медијум смештен је у резонатору који има улогу да усмери и вишеструко рефлектује зрачење кроз активну средину, која то зрачење појачава. Неравнотежно стање инверзне насељености постиже се коришћењем спољашњег извора енергије:

- Оптичко пумпање (ксенонска лампа, други ласер);
- Електрично пумпање;
- Пумпање путем хемијске реакције.



Слика 2. 3 Принцип рада ласера: Индуковани прелазу у активној средини са четири нивоа

Резонатор најчешће представља систем од два рефлективна планпланарна огледала, од којих је једно делимично пропусно. Светлост која путује паралелно дуж осе резонатора остаје унутар резонатора, може бити појачана мултипликацијом фотона што доводи до стварања фотонске лавине тј. ласеровања [5,6].

Ласерске системе можемо класификовати према [2,5]:

- Активном медијуму, односно активној средини (гасне, течне, чврстотелне, полупроводничке),
- Временској еволуцији емитованог зрачења (континуалне и импулсне),
- Трајању ласерског импулса (наносекундне, пикосекундне, фемтосекундне).

У *LIBS* конфигурацијама могу се применити различити типови ласера, **табела 2. 1.** Најчешће се користи чврстотелни, наносекундни Nd:YAG ласер. Ређе се као извори екситације користе IR CO₂ и UV ексцимерни ласер који раде у наносекундном режиму, док се *fiber* ласери примењују у пико- или фемтосекундном режиму [7].

Табела 2. 1 Ласери у LIBS експерименталним поставкама ^[8]

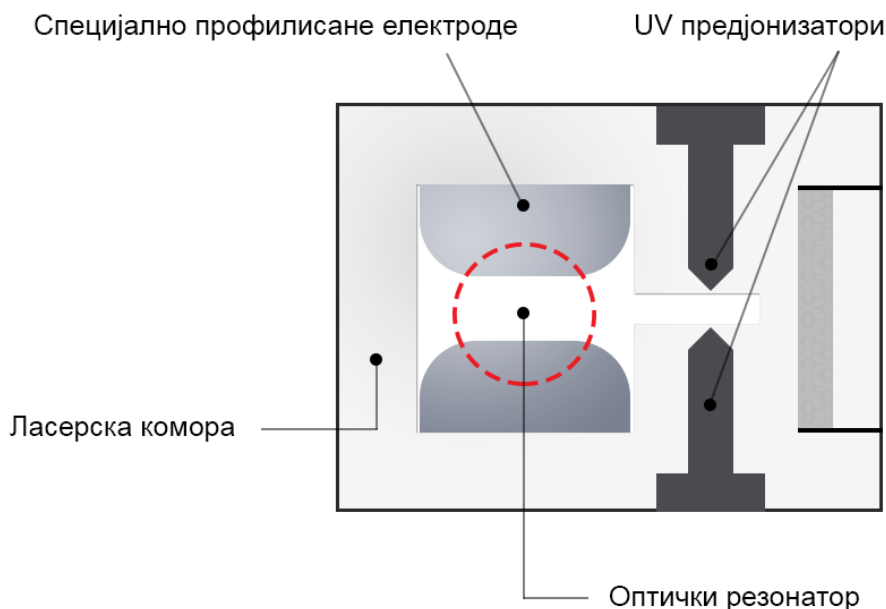
Тип ласера	Таласна дужина (nm)	Трајање импулса (ns)	Радна фреквенција (Hz)	Специфичности
Nd:YAG (чврстотелни)	Основна: 1064 Хармоници: 532, 355, 266	6-15 4-8	до 20	1. Промена таласне дужине ласерског зрачења; 2. Компактан; 3. E > 1J
Екцимерни (чврстотелни)	XeCl: 308 KrF: 248 ArF: 194	20	до 200	
CO ₂ (гасни)	10 600	100 (реп μs)	до 200	1. Гасна смеша; 2. IR таласна дужина безбедна за оператера
Микрочип (чврстотелни)	1064	<1	1-10 k	1. Висока стабилност ласерског импулса; 2. Висока фреквенција;
Fiber ласери (чврстотелни)	Nd ³⁺ 900 Pr ³⁺ 1060 Er ³⁺ 1540	<50	25-500 k	1. Стабилан у дужем временском периоду, 2. Мале димензије ласерског спота; 3. Висока фреквенција; 4. IR таласна дужина безбедна за оператера.

Наносекундни импулсни угљендиоксидни ТЕА ласер

Угљендиоксидни ласери су гасни ласери који имају CO₂ као ласерски медијум. Главне карактеристике ових ласера су: велика излазна снага, рад у континуалном или импулсном режиму, затим висок степен искоришћења у односу на друге ласере и веома једноставна конструкција ^[5,9]. Постоји више типова CO₂ ласера који се међусобно разликују по конструкцији и по излазној снази: проточни, затворени гасни ласери, гасно-динамички и ТЕА CO₂ ласери. У оквиру ове докторске дисертације коришћен је ТЕА CO₂ ласер. Назив потиче од *Transversely Excited Atmospheric*, што се односи на попречно електрично побуђивање угљендиоксидног гаса на атмосферском притиску. Појавом овог типа ласера

добијен је снажан импулсни извор који зрачи у средњој инфрацрвеној области електромагнетног зрачења. Рад овог ласера заснива се на постојању инверзне насељености између одговарајућих вибрационо-ротационих нивоа основног електронског стања молекула CO_2 и феномену постојања појачања зрачења у систему ^[5].

Блок шема овог ласера приказана је на **слици 2. 4**. Ласер се састоји од ласерске коморе која је повезана са гасним системом. У овој комори се налазе специјално профилисане електроде са Чанговим (енг. *Chang*) профилем, између којих се постиже запремински хомогено пражњење, употребом *UV* предјонизатора и избором параметра јачине електричног поља према броју гасних честица у јединици запремине ^[10].



Слика 2. 4 Блок шема TEA CO_2 ласера

Стране ласерске коморе представљају ласерски резонатор недисперзивног типа који се састоји од :

- златног или бакарног огледала рефлективности $>99\%$ (на $10,6 \mu\text{m}$)
- германијумског или ZnSe огледала рефлективности $75-85\%$ (на $10,6 \mu\text{m}$)

Укупна дужина резонатора је 22 cm , док је активна запремина 14 cm^3 . Савремени импулсни угљендиоксидни ласери углавном раде са смешом $\text{CO}_2/\text{N}_2/\text{He}$ ^[11,12]. Ова

гасна смеша има утицај и на временски облик ласерског импулса. Ласерски импулс се састоји из 2 дела: почетног максимума и „репа“. Реп ласерског импулса приписује се азоту из гасне смеше и уколико се азот уклони доћи ће до изостанка репа [5].

Наносекундни Nd:YAG ласер

Nd:YAG су чврстотелни оптички пумпани ласери који садрже активни медијум који се састоји од пасивног кристала домаћина (итријум-алуминијум-гранат $Y_3Al_5G_{12}$ - YAG) и активног јона (Nd^{3+} у облику Nd_2O_3). Троструко наелектрисан јон неодијума замењује до 1% итријума у кристалу [13]. Инверзна насељеност постиже се у јону неодијума који генерише фотон ласерског зрачења. Ови ласери могу радити у импулсном или континуалном режиму са оштром емисионом линијом. За импулсни режим рада најчешће се користе модели са Q прекидачима (енг. *Q-switch*), који стабилизују рад и постижу максималну снагу суспендујући окидач до момента када се постигне пуна инверзија. Основна таласна дужина емисије овог ласера је 1064 nm. Поред ове таласне дужине, могуће је генерисати и друге таласне дужине ласерског зрачења: 532, 355 и 266 nm. Ласерски сноп овог ласера могуће је усмерити ка кристалу са нелинеарним оптичким својствима (какви су нпр. калијум-дихидрогенфосфат (KH_2PO_4) и β -баријум-борат $Ba(BO_2)_2$), чиме се добија излазни ласерски сноп са фотонима који имају двоструко, троструко или четвороструко веће енергије од иницијалних фотона. Због своје компактности, доступности и могућности генерисања зрачења различитих таласних дужина са квалитетним профилима, Nd:YAG ласери који раде у наносекундном домену, представљају најчешће коришћене изворе екситације у спектроскопији ласерски индуковане плазме [14].

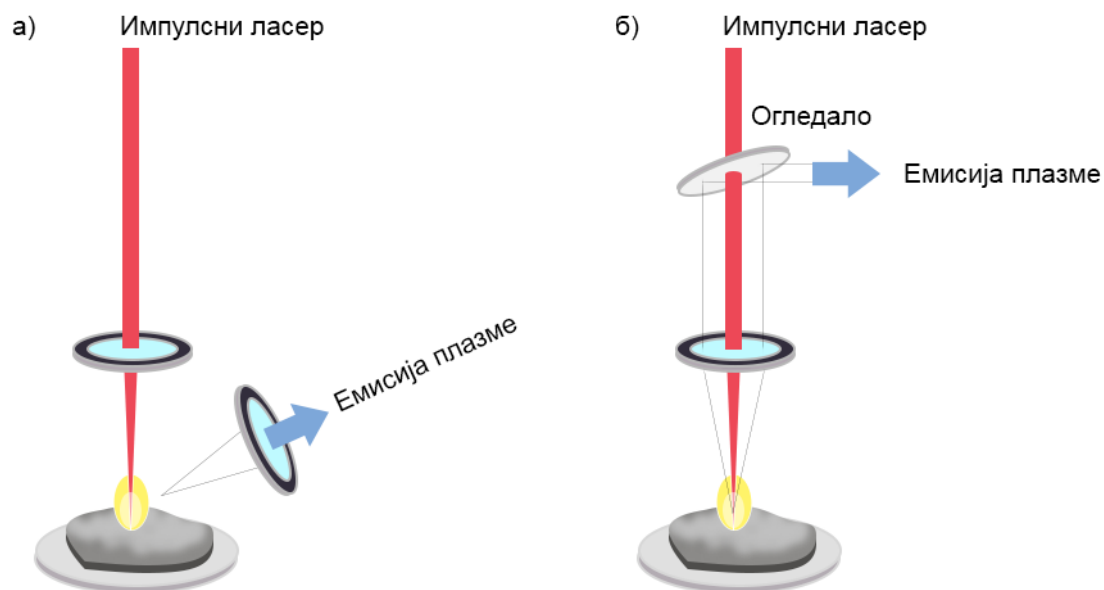
2.1.1.2. Оптички системи

Оптички системи у *LIBS* експерименталним поставкама могу се поделити у две групе на основу њихове примене [8].

Прва група обухвата фокусирајућа сочива која омогућавају појачано озрачивање и индуковање плазме на месту интеракције ласерског снопа са узорком. Различите оптичке конфигурације могу се применити за фокусирање ласерског

снопа. Прва конфигурација подразумева употребу сферичних или цилиндричних сочива за озрачивање мање површине узорка и на тај начин се испоручује већа количина енергије ласерског зрачења по јединици површине. Друга конфигурација се увелико примењује у *LIBS* даљинским истраживањима и подразумева употребу телескопа. Применом телескопа као фокусирајућег сочива може се обезбедити и сакупљање емитоване светлости. Оптички каблови такође имају потенцијалну примену за испоручивање ласерске енергије на површину узорка. Међутим, применом високе енергије ласерског зрачења може доћи до оштећења оптичких влакана, тако да се оптички каблови најчешће користе за сакупљање емитоване светлости [8].

Друга група обухвата колекторе емитоване светлости. За ову сврху користе се оптички каблови и ахроматска сочива која емитовану светлост пројектују на улазни разрез спектрометра. У досадашњим *LIBS* истраживањима најчешће су примењиване две геометријске конфигурације, **слика 2. 5**. Прва конфигурација подразумева бочно посматрање плазме (енг. *side-view*) где се оптика за сакупљање емитоване светлости поставља под одређеним углом у односу на путању ласерског снопа, најчешће од 30° до 45° . У неким експериментима, али и у овој дисертацији, оптика се поставља под углом од 90° , што омогућава просторно-разложена мерења емисије ласерски индуковане плазме. Поред ове конфигурације примењује се тзв. колатерална конфигурација. За ову конфигурацију неопходна је употреба рефлектора одређене таласне дужине или призме која ће раздвојити ласерску светлост од емисионе. Ова конфигурација се примењује у преносивим *LIBS* системима [8,15].



Слика 2. 5 Геометријске конфигурације LIBS система: а) бочно и б) колатерално посматрање оптичке емисије ласерски индуковане плазме

2.1.3.3. Детекциони системи

Детекциони системи у LIBS експериментима представљају комбинацију система за селекцију таласне дужине и оптичког детектора. Улога детекционих система је да обезбеде спектар оптичке емисије плазме чијом даљом анализом се могу идентификовати спектралне врсте присутне у узорку. Како су добијени LIBS спектри веома комплексни јер се састоје од великог броја атомских и јонских линија у широком спектралном опсегу, идеални детекциони систем мора испунити следеће услове ^[8]:

- Спектрометар обухвата широку област таласних дужина са могућношћу да симултано снима линије више елемената и има способност да раздвоји блиске линије (висока спектрална резолуција).
- Детектор има широк динамички опсег који омогућава да се постигну најбољи односи сигнала према шуму али и високу квантну ефикасност у примењеној спектралној области.
- Детектор и спектрометар су повезани у систем, са кратким временом одзива и снимања података.

У *LIBS* експериментима примењују се различите конструкције спектрометара и оптичких детектора који сакупљају и снимају спектре (попут фотомултипликатора, *CCD* и *iCCD* детектора). У експериментима који прате временску еволуцију ласерске индуковане плазме неопходно је коришћење детектора који омогућавају мерења промена интензитета у функцији таласне дужине и времена. За ову сврху примењују се *streak* камере и системи који поред *iCCD* детектора захтевају употребу још једне компоненте - *delay* генератора тј. генератора кашњења ^[16,17].

2.1.2. Интеракција ласерског зрачења са чврстим узорцима и формирање ласерски индуковане плазме

Када ласерски импулс интерагује са материјом, може доћи до његовог рефлектовања, расејања или апсорпције у зависности од карактеристика материјала (састава, физичких, хемијских и оптичких особина) и параметара ласерског зрачења (таласне дужине, трајања импулса, и др.)^[17]. Приликом озрачивања, ласерски импулс интерагује са електронима у узорку и преноси им енергију. Слободни електрони апсорбују енергију и убрзавају се, док се везани електрони побуђују до виших енергетских нивоа уколико енергија фотона ласерског зрачења одговара енергетским нивоима у атому. Ова апсорбована енергија се затим ослобађа када побуђени електрони емитују електромагнетно зрачење. Интеракција ласерског зрачења је различита у зависности од карактеристика материјала. Приликом интеракције са металима долази до побуђивања великог броја слободних електрона на различите електронске нивое ^[3]. Конверзија енергије ласерског зрачења одвија се преко судара између електрона, фонона решетке, јонизованих нечистоћа и структурних дефеката решетке ^[5]. У случају полупроводника и изолатора, ласерско зрачење интерагује са везаним електронима и долази до генерисања парова електрон-шупљина. За генерисање ових парова потребно је применити ласерско зрачење оне енергије која одговара енергетском процепу, а која је потребна да електрон из валентног нивоа пређе у проводни ниво. Код диелектрика ласерско зрачење проузрокује јонизацију и слободне електроне унутар материјала. Генерисањем првих слободних електрона долази до даље сударне јонизације и формира се густо облак јона у близини површине који је

транспарентан за ласерско зрачење али апсорбује део енергије надолазећег ласерског импулса [18,19].

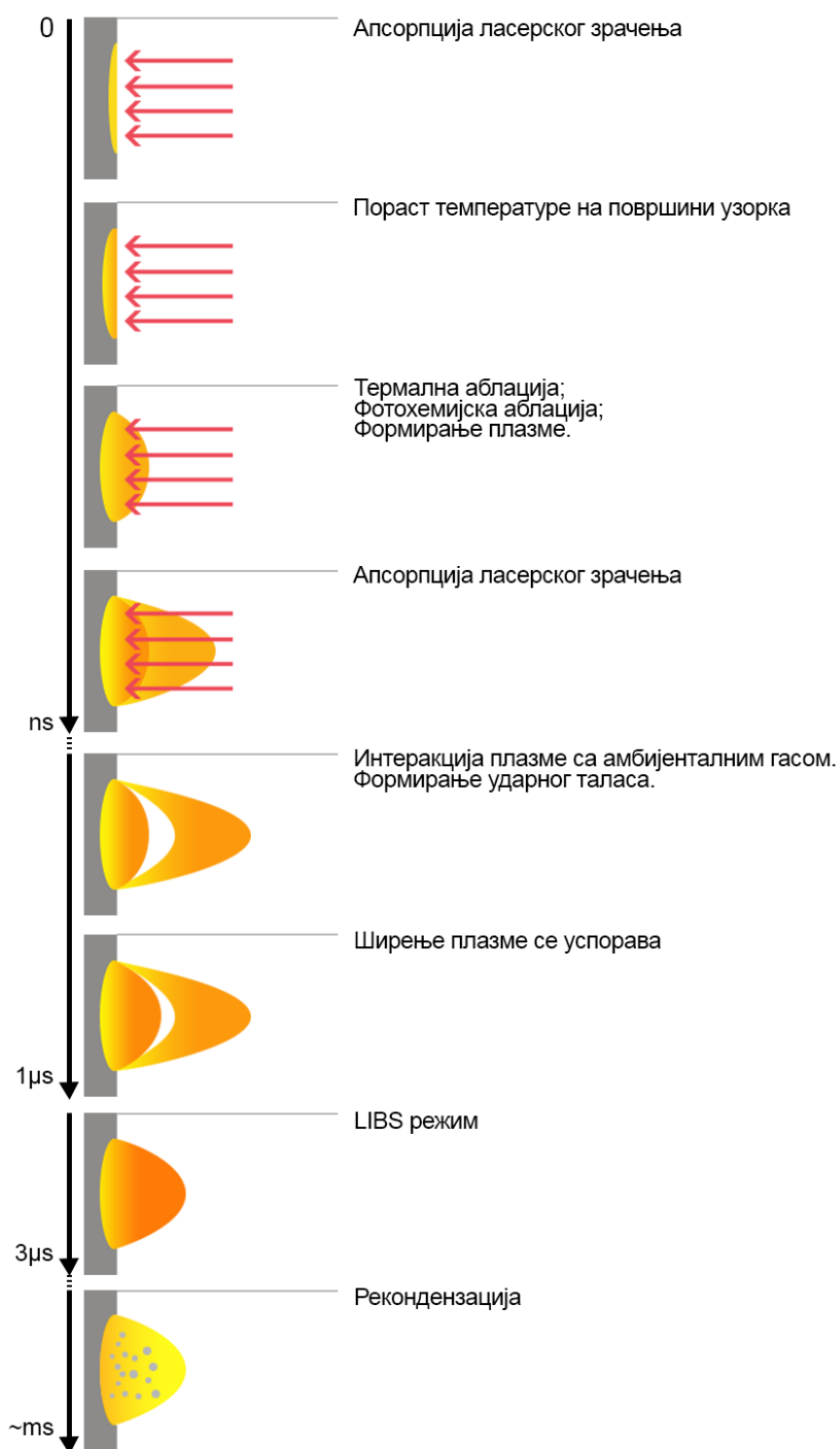
Ласерска аблација је процес уклањања површинског слоја материјала са узорка дејством ласерског зрачења. Количина материје која ће бити аблирана једним ласерским импулсом строго зависи од физичкохемијских и оптичких особина материјала и параметара ласерског зрачења. Ласерска аблација наносекундним ласерским зрачењем може бити описана помоћу фототермалног, фотохемијског и фотофизичког механизма. Фототермални механизам се дешава када озрачивани материјал довољно брзо конвертује ласерску енергију у топлотну енергију, а добијена висока температура на површини доводи до аблације материјала. У случају да примењено ласерско зрачење има довољно енергије да приликом апсорпције доведе до дефеката на самом материјалу и до раскидања веза између атома, јона и молекула, долази до аблације материјала. Овај механизам се назива фотохемијска аблација. Механизам фотофизичке аблације подразумева да се аблација дешава као резултат комбинованог дејства термалног и нетермалног механизма [8,18,19].

Ласерска аблација почиње са апсорцијом енергије и стварањем плазме, а завршава се процесима рекондензације. Процес генерисања ласерски индуковане плазме обухвата раскидање веза и апсорцију надолазећег ласерског зрачења током интеракције ласерског импулса са површином узорка. Доминантни механизам за системе са наносекундним ласерским импулсима је термално испаравање. Уколико је флуенс примењеног ласерског зрачења релативно низак, процес загревања површине узорка може бити веома спор и неће доћи до формирања плазме [8,18,19].

На ефикасност аблације и формирање плазме утиче и време трајања импулса ласерског зрачења. Код аблације наносекундним ласерским зрачењем, трајање импулса је знатно дуже од времена иницијације плазме. Већина *LIBS* експеримената извођена је на атмосферском притиску у амбијенталном гасу. Сам процес формирања плазме обухвата загревање чврстог узорка које резултује топљењем и испаравањем узорка. Настала пара се нагло шири у околни гас у облику ударног таласа. Ова пара апсорбује надолазеће зрачење иницијалног ласерског импулса, што одговара ефекту заклањања плазмом (енг. *plasma shielding*

effect). Овај ефекат се јавља код довољно дугих ласерских импулса који још увек трају након што је плазма формирана. Реп ласерског импулса може бити заклоњен тако да се укупна енергија ласерског зрачења не испоручује површини узорка, чиме се смањује количина аблираног материјала. Ефекат заклањања плазмом посебно је изражен при већим притисцима када је ширење паре успорено околним гасом. Термална јонизација се дешава у ударном таласу што резултује повећањем апсорпције и има важну улогу у еволуцији настале плазме ^[18,20].

На **слици 2. 6**, приказана је еволуција ласерски индуковане плазме. У првој фази приликом интеракције фокусираног ласерског зрачења са узорком долази до аблације. Како температура површине узорка даље расте почиње интензивно испаравање. Формирана пара се додатно јонизује надолазећим зрачењем и настаје плазма. Ова плазма обухвата и јонизовани околни гас. Ударни талас представља слој околног гаса који се компримује под утицајем ласерски индуковане плазме. Зона плазме која апсорбује надолазеће зрачење је на самој површини плазме и обухвата део околног гаса ударног таласа. Процеси који се затим дешавају су: ширење плазме у околни гас, термално загревање ударног таласа и апсорпција зрачења плазме од стране околног гаса, што доводи до даље ексцитације и јонизације ^[21].



Слика 2. 6 Еволуција плазме индуковане наносекундним ласерским зрачењем ^[21].

Настала плазма и ударни талас околног гаса се састоје од врућег и делимично јонизованог гаса. Главни механизми укључени у апсорпцију зрачења

наносекундног ласера, а који утичу на јонизацију атомских и молекулских врста унутар ласерски индуковане плазме су:

- Мултифотонска јонизација (енг. *multiphoton ionization* -MIP).
- Инверзно закочно зрачење (енг. *inverse bremsstrahlung* -IB);

У *MIP*, атоми и молекули могу симултано да апсорбују одговарајући број фотона потребних за њихову јонизацију. Овај процес је изражен при таласним дужинама испод $1\ \mu\text{m}$, примени ласера снаге веће од $10^{10}\ \text{W}/\text{cm}^2$ као и при сниженом притиску^[18].

IB представља апсорпцију фотона од стране једног или више иницијалних електрона (енг. *seed electrons*) који су присутни у пари на почетку ласерског импулса. Ови електрони могу настати дејством космичког зрачења, дејством почетног дела ласерског импулса на честице прашине или органских испарења а могу настати и у *MIP* процесу. У *bremsstrahlung* процесима, електрони високе енергије интерагују са тешким честицама, успоравају и емитују зрачење. У *IB* процесу, слободан електрон у близини неке тешке честице попут неутралног атома или јона, апсорбује фотон енергије приликом судара са честицом и добија на убрзању. Када је постигнута енергија слободног електрона већа од јонизационог потенцијала неутралних врста, овај електрон може сударом јонизовати атом или молекул, резултујући са два слободна електрона ниже енергије. Ови електрони могу под дејством електричног поља добити више енергије и проузроковати даљу јонизацију неутралних честица. Са порастом концентрације електрона и јона расте и вероватноћа судара неутралних врста и електрона, резултујући порастом слободних електрона који ће изазвати каскадну јонизацију. *IB* процес омогућава да се све врсте аблиране са површине узорка јонизују, а да искоришћење енергије ласерског импулса буде потпуно. На овај начин, добија се индукована плазма, која је, због повећане густине електрона, оптички пропусна^[18,19].

Описани процеси зависе првенствено од таласне дужине ласерског зрачења, интензитета ласера и околне атмосфере. *IB* је доминантан процес при високим притисцима и таласним дужинама већим од $1\ \mu\text{m}$. Каскадна јонизација ће се наставити све док траје импулс ласерског зрачења, резултујући јонизацијом и индуковањем плазме, диелектричним пробојем у гасу или у пари аблираног

материјала. Плазма ће се и након завршетка ласерског зрачења ширити у околни гас, док ће се у процесима релаксације емитовати спектрална емисија из плазме. На крају, доћи ће до гашења плазме и рекондензације честица, **слика 2. 6** ^[18,19].

2.1.3. Оптичко емисиона спектроскопија ласерски индуковане плазме на чврстим узорцима

Спектроскопија ласерски индуковане плазме је техника која се заснива на интеракцији ласерског зрачења са чврстом површином, при чему се генерише плазма чија се емисија анализира и добијају информације о саставу и концентрацији врста од интереса. Укратко, *LIBS* је техника која се базира на оптичкој емисионој спектроскопији и као таква слична је било којој ОЕС техници, укључујући и индуковано спрегнуту плазму. Главна предност *LIBS* у односу на *ICP* је поједностављеност припреме узорака. За обе методе подразумева се да се формиране плазме услед високог степена јонизације налазе у стању локалне термодинамичке равнотеже (енг. *Local Thermodynamic Equilibrium, LTE*). Плазме које се налазе у стању локалне термодинамичке равнотеже су оне код којих, у сваком елементу запремине једначине Максвелла (енг. *Maxwell*), Болцмана (енг. *Boltzman*) и Саха-Егерта (енг. *Saha-Eggert*), одређују функције расподеле брзине честица, насељеност побуђених стања и степен јонизације различитих врста. Треба нагласити да у оваквим условима плазма није хомогена, тј. температура се мења од једног до другог елемента запремине ^[22]. Мерењем емисије плазме која се налази у *LTE*, могу се добити вредности концентрација различитих врста. Постојање равнотежних услова у плазми омогућило је развој посебне *LIBS* технике (енг. *Calibration Free LIBS, CF-LIBS*). У овој техници, апсолутна вредност концентрације испитиване врсте може се одредити мерењем интензитета емисије I_{mn} прелаза:

$$I_{mn} = \frac{h\nu_{mn}}{4\pi} A_{mn} N_m \quad (2.1)$$

$$N_m = \frac{N}{Q(T)} g_m e^{-\varepsilon_m/kT} \quad (2.2)$$

где је N_m густина атома или јона на горњем нивоу m , A_{mn} вероватноћа прелаза $m \rightarrow n$, N укупна густина. $Q(T)$, g_m и ε_m су атомска парцијална функција, статистичка тежина и енергија m -тог нивоа. Из овога следи да је мерење апсолутне

вредности интензитета емисије еквивалентно мерењу густине атома или јона као и укупне густине свих врста под условом да су познате парцијалне функције различитих врста и температура. У реалним *LIBS* експериментима, уместо апсолутних користе се релативни интензитети емисионих сигнала ^[20].

Плазма која је индукована ласерским зрачењем емитује светлост која се састоји од дискретних атомских и јонских линија, молекулских трака и зрачења континуума. Ове линије карактеришу испитивани материјал и имају три важна параметра који строго зависе од структуре емитујућих атома и њихове средине, а то су: таласна дужина, интензитет и облик. Сваки атом емитује зрачење на специфичним таласним дужинама. Ове таласне дужине омогућују идентификацију елемената у узорку и потенцијалну квантификацију уколико је плазма у стању *LTE*. Са друге стране, интензитет и облик емисионе линије строго зависи од услова у плазми у којој се емитујући атом налази. У плазмама које нису велике електронске густине, долази до природног ширења линије (услед Хајзенберговог принципа неодређености) и до Доплеровог ширења (услед Доплеровог ефекта који потиче од термалног кретања емитера, тако да емитована светлост сваке честице може бити благо померена ка плавом или црвеном померају што резултује ширењем линије). У плазмама високе густине, атоми су под утицајем електричних поља услед брзог кретања електрона и споријег кретања јона који проузрокују поделу и померај атомских енергетских нивоа. Последица пертурбације ових нивоа јесте ширење емисионе линије праћено променом облика и интензитета. Овај ефекат је познат као Штарков ефекат и доминантан је у плазмама са високим густинама електрона ^[7,23–25]. Одређивањем ширења спектралних линија заједно са осталим параметрима, укључујући и мерења интензитета зрачења континуума, могу се одредити и параметри плазме, као што су температура плазме и густина електрона ^[24,26].

Параметри ласера који утичу на оптичку емисију плазме су: таласна дужина, трајање импулса и енергија ласерског зрачења. Утицај таласне дужине и трајања импулса ласерског зрачења на индуковану плазму објашњен је у оквиру поглавља *2.1.2. Интеракција ласерског зрачења са чврстим узорцима и формирање ласерски индуковане плазме*. Параметри енергије ласерског зрачења који су повезани са интеракцијом ласерског зрачења су:

- Флуенс (енг. *Fluence*, $F = J/cm^2$) и представља количину енергије која се испоручује јединици површине;
- Ирадијанса или густина снаге (енг. *Irradiance* $I = W/cm^2$) и представља количину енергије која се испоручује јединици површине у јединици времена ^[5,25,27].

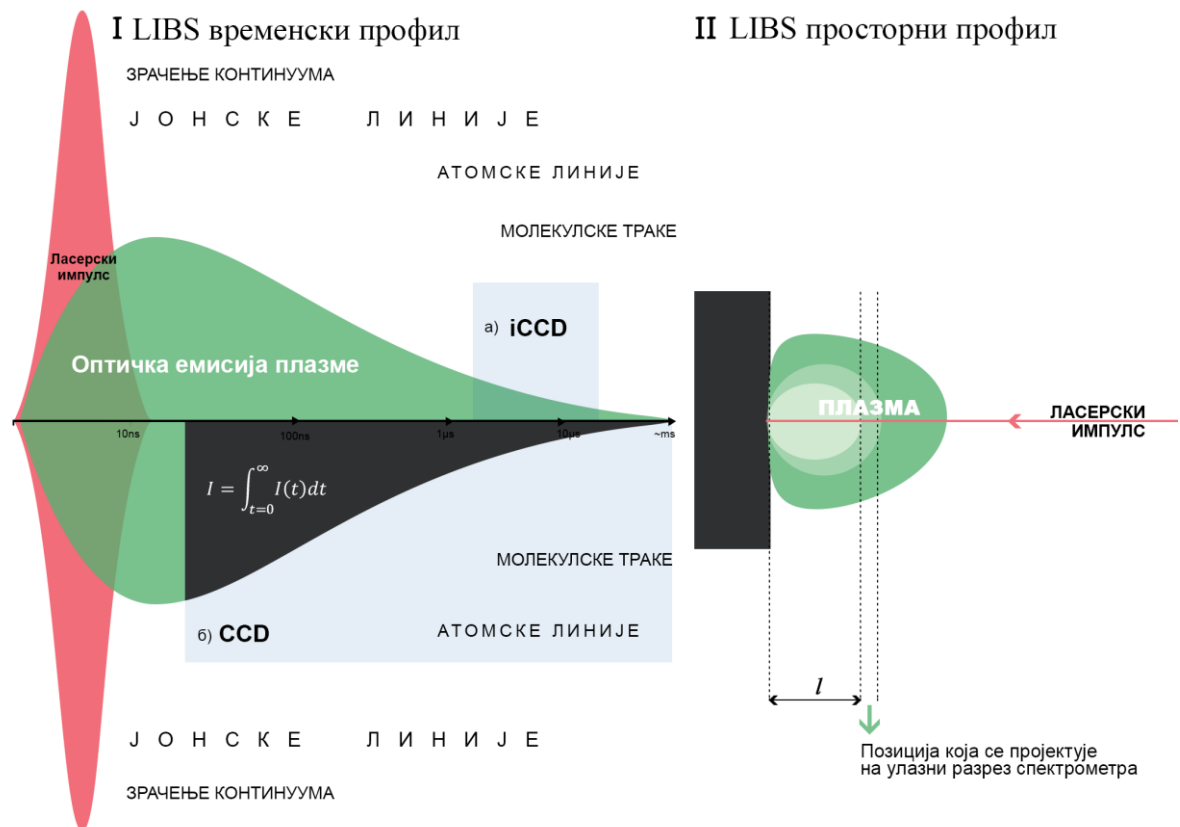
Аблациони процеси (топљење, сублимација, ерозија, експлозија, и др.) захтевају различити флуенс ласерског зрачења како би дошло до пробоја и генерално количина аблираног материјала расте са порастом примењене енергије ласерског зрачења. Тако на пример, за гасове се очекује пробој при ирадијанси око $10^{11} W/cm^2$, за течности, чврсте узорке и аеросоле, реда величине око $10^{10} W/cm^2$ ^[7].

Време аквизиције спектра ласерски индуковане плазме је јако важан параметар у овим експериментима. У најранијем стадијуму, *LIBS* плазма доминантно емитује зрачење континуума које се појављује одмах након дејства ласерског импулса и траје неколико стотина наносекунди. Зрачење континуума потиче од зрачења *радијативне рекомбинације* и *bremsstrahlung* зрачења ^[27]. У процесима рекомбинације са временом долази до повећања броја неутралних честица и смањења броја јонизованих честица у плазми. Као што је већ речено, *bremsstrahlung* зрачење настаје убрзањем електрона скренутог са првобитне путање под утицајем друге теже наелектрисане честице. Рекомбинационо зрачење више долази до изражаја на мањим таласним дужинама ласерског зрачења, док *bremsstrahlung* доминантан процес на већим. У истом тренутку када почиње и зрачење континуума, почиње и емисија јонских линија. У раној фази, ове линије бивају прекривене континуумом и до неколико стотина ns. Након одређеног времена долази до хлађења плазме и преовладава дискретна спектрална емисија: јонска, атомска и евентуално молекулска емисија, **слика 2.7** ^[25,27]. Овај период плазме представља најважнију фазу за *LIBS* експерименте ^[7]. Постоје два приступа који се користе за аквизицију спектра:

- временски разложена (енг. *Time Resolved -TR*) и
- временски-интеграљена просторно-разложена (енг. *Time-Integrated Space-Resolved -TISR*) спектроскопија ласерски индуковане плазме.

TR-LIBS експерименти захтевају временску резолуцију, односно могућност да се мерења изврше у уском временском интервалу, **слика 2. 7 I**. То се омогућава спрезањем *iCCD* детектора са извором ласерског зрачења помоћу *delay* генератора. Овај генератор кашњења омогућава контролисање тачног времена током којег ће се вршити аквизиција спектра, а којим се постижу најбољи односи сигнала према шуму који потиче од позадинске емисије. Што је време трајања аквизиције краће, то ће добијени спектри реалније репрезентовати услове у плазми ^[25–27].

TISR-LIBS експерименти заснивају се на чињеници да се зрачење континуума углавном емитује из зоне плазме која је у непосредној близини површине узорка, док са удаљавањем од површине интензитет овог зрачења брзо опада. Одабиром просторно издвојеног дела плазме за аквизицију, могуће је добити спектар са задовољавајућим односом сигнала према шуму и позадини у временски интеграленом моду, **слика 2. 7 II**. Ова метода елиминише потребу за скупим детекторима који се користе у *TR-LIBS* експериментима. Поред тога, добијени спектри представљају просечне вредности емисионог сигнала из различитих делова плазме ^[5,28,29].



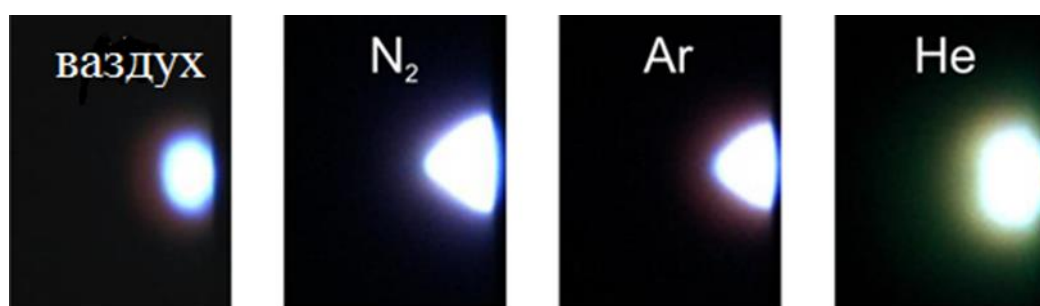
Слика 2. 7 Временски профил плазме након индуковања ласерским зрачењем са означеним периодима карактеристичним за емисију различитих врста честица: а) Временски разложена спектроскопија са iCCD детектором; б) Временски-интеграљена просторно разложена спектроскопија са CCD детектором са просторним профилем плазме.

2.1.4. Утицај атмосферског притиска и састава на LIBS

Највећи број LIBS експеримената изведен је у ваздуху при атмосферском притиску, али постоје студије које су се бавиле проучавањем утицаја промене притиска и састава амбијенталног састава на квалитет добијених резултата. Ове студије су допринеле схватању механизма који доводе до оптичке емисије ласерски индуковане плазме и првенствено су вршене са циљем да се побољшају LIBS перформансе за примене у екстремним условима. За ове потребе, стандардној LIBS апаратури додат је још један важан елемент – вакуум комора повезана са вакуум пумпама и системима за контролисање протока гасова [8,30].

Утицај амбијенталног гаса на резултате *LIBS* анализе првенствено се огледа у промени квалитета спектра, интензитету емисионог сигнала и количине аблираног материјала. Контролом амбијенталних услова могу се постићи побољшања, попут повећаног интензитета емисије, нижих лимита детекције али и репродуцибилности самог експеримента ^[31,32]. Околни гас утиче на ефикасност спрезања ласерског зрачења са узорком као и са индукованом плазмом. Тако на пример, околни гас може проузроковати ефекат заклањања плазмом уколико дође до пробоја у гасу пре испаравања узорка ^[33].

Ширине емисионих линија, као и њихови профили у *LIBS* спектрима, првенствено зависе од температуре у плазми која је дефинисана густином електрона и притиском амбијенталног гаса. При притисцима гаса <1 mbar, аблирани облак шири се готово слободно, тако да периферни делови плазме услед губитка енергије, постају хладнији. При притисцима околног гаса већим од >1 mbar, простирање плазме је ограничено, што доводи до смањења губитка и униформније расподеле енергије у плазми ^[27]. Са друге стране, састав околног гаса утиче на сам облик формиране плазме. На **слици 2. 8** приказане су фотографије плазме индуковане ТЕА CO_2 ласерским зрачењем у различитим атмосферама и притиску од 2,5 mbar на узорку бакра. Разлике у простирању плазме у околном гасу могу се повезати са разликама у маси, термалним карактеристикама и енергијама јонизација гасова.



Слика 2. 8 Утицај састава околног гаса на облик ласерски индуковане плазме, преузето уз одобрење ^[5]

Тако на пример, аргон са највећом масом и најнижом термалном проводљивошћу, ограничава плазму на најмању запремину. Утврђено је да интензитет атомске линије $\text{Cu I } 521,82 \text{ nm}$ опада у редоследу $\text{He} > \text{Ar} > \text{N}_2 > \text{ваздух}$,

што се приписује ефекту заклањања плазмом, који смањује енергију ласерског зрачења испорученог узорку и повезан је са енергијама јонизације околног гаса [5].

2.2. Аналитичка примена LIBS

Основа сваке LIBS анализе је да се у емисионом спектру ласерски индуковане плазме налазе информације о елементалном саставу испитиваног узорка. Анализом емисионих линија на специфичним таласним дужинама и мерењем њихових интензитета могу се добити квалитативни, семиквантитативни и квантитативни резултати. Квалитативна анализа тежи да докаже присуство неког елемента у узорку и идентификује врсту материјала, док семиквантитативна анализа даје информацију о реду величине присутног елемента. Код квантитативне анализе тежи се да се одреди тачна концентрација анализата у испитиваном узорку [8].

Могућности аналитичке примене спектроскопије ласерски индуковане плазме могу се дефинисати одређивањем параметара, попут лимита детекције, прецизности, тачности и селективности. Овај сет параметара може се користити за упоређивање перформанси различитих аналитичких техника.

2.2.1. Квалитативна анализа

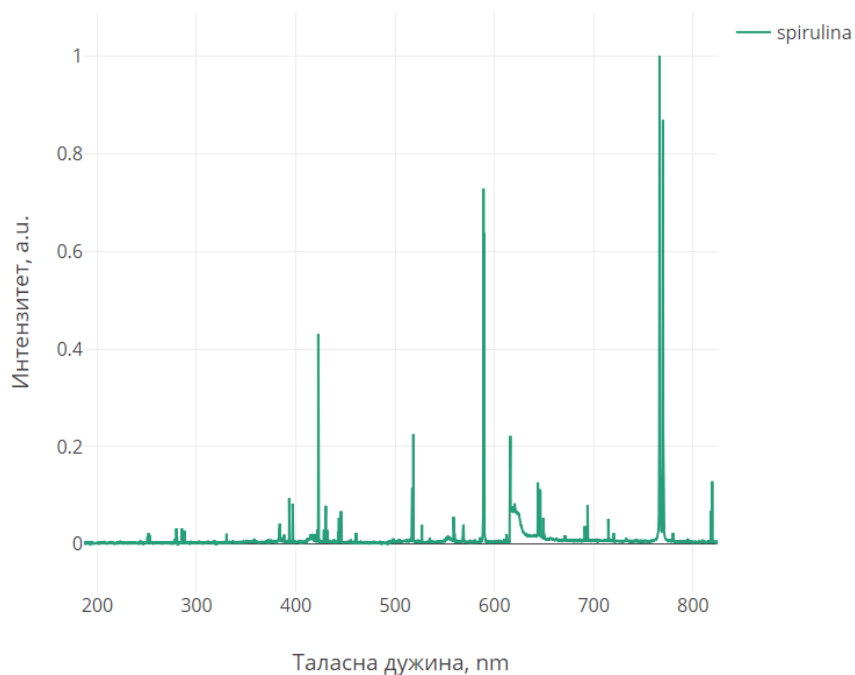
Квалитативна LIBS анализа подразумева идентификацију детектованих емисионих линија у снимљеном спектру, док се добијене информације, уз примену хеометријских метода, могу користити за класификацију материјала и мониторинг индустријских процеса.

Идентификација емисионих линија подразумева и [8]:

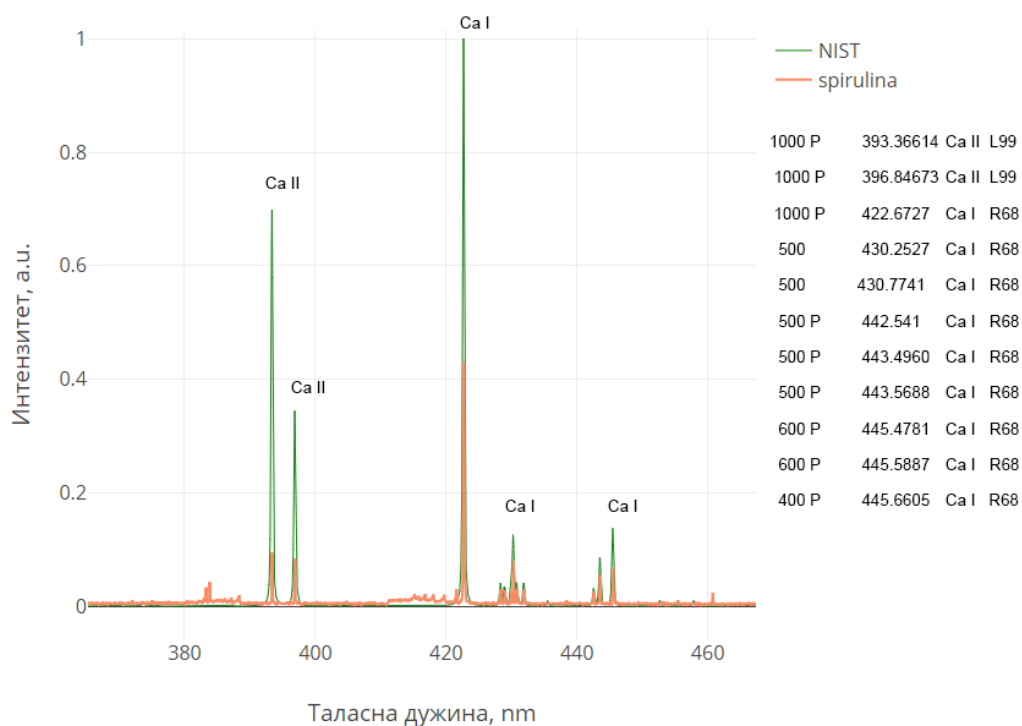
- *Познавање испитиваног узорка.* Очекиван елементални састав на основу анализа другим методама.
- *Релативни интензитети емисионих линија елемената.* Ови интензитети доступни су у разним табелама које садрже информације о таласним дужинама испитиваних елемената, од којих је најважнија NIST база (енг. *National Institute of Standards and Technology*).

- *Степен јонизације елемената.* Ово је посебно важно када је подједнако вероватно присуство два елемента у узорку. Уколико ови елементи имају линије које спектрално интерферирају, али једна линија припада атомској или једноструко јонизованој линији, док друга припада линији која одговара вишеструко јонизованој врсти, већа је вероватноћа да је та линија атомска или једноструко јонизована. Линије елемената које имају јонизациони потенцијал мањи од 6 eV, биће детектоване на *LIBS* спектрима, док ће се врсте са јонизационим потенцијалом изнад 10 eV детектовати само ако су присутне у великој концентрацији.
- *Експериментални услови.* Коришћени експериментални услови могу утицати на детекцију одређених врста у *LIBS* спектрима.
- *Посматрање више јаких линија.* Већина елемената има више интензивних ултимних и резонантних линија и, уколико се једна од њих детектује, у спектру се морају детектовати и остале.

LIBS спектар добијен анализом узорка спинулине дат је на **слици 2.9**. Овај спектар покрива област од 200-800 nm, која обухвата веома јаке емисионе линије за већину испитиваних елемената. Поређењем добијеног спектра са NIST базом могуће је идентификовати све линије које су детектоване на спектру, што је показано на примеру калцијума, **слика 2.10**. Калцијум има више јаких линија и као што је приказано, све јаке линије присутне су у добијеном *LIBS* спектру.



Слика 2. 9 LIBS спектар добијен анализом узорка спирuline



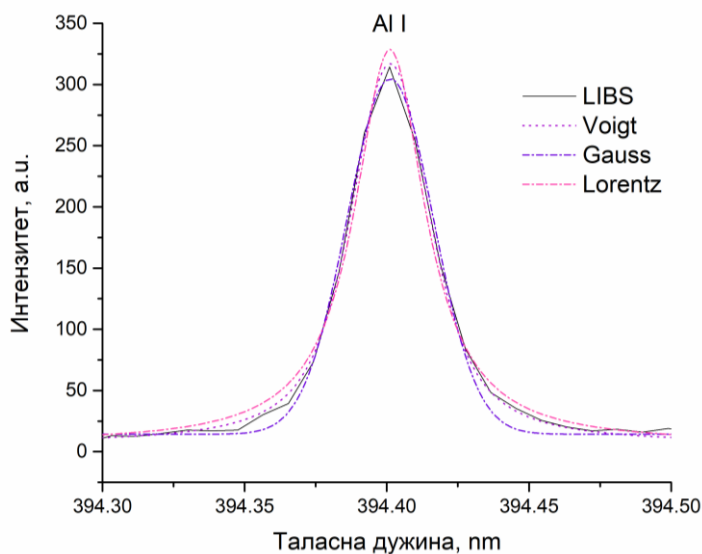
Слика 2. 10 Поређење добијеног LIBS спектра са NIST базом спектралних линија калцијума

2.2.2. Квантитативна анализа

Након позитивне идентификације емисионих линија анализата у снимљеним *LIBS* спектрима може се приступити семиквантитативној или квантитативној анализи. За потребе квантитативне анализе потребно је изабрати линије које нису подложне самоапсорпцији. Самоапсорпција се дешава када фотон, емитован од стране атома, бива апсорбован од стране другог атома исте врсте и тиме не доприноси интензитету спектралне линије. Овај ефекат утиче на померање и ширење профила спектралних линија што доводи до погрешних мерења ширине и интензитета посматране емисионе линије. Ефекат самоапсорпције се може уочити приликом конструисања калибрационих кривих које не показују линеарну зависност концентрације анализата у односу на мерени интензитет ^[8,34].

За квантитативну анализу потребно је одредити интензитет емисионе линије анализата, што се у *LIBS* анализама постиже одређивањем површине пика. Површина пика као и ширина на полувисини максимума пика, добија се фитовањем емисионе линије одговарајућим функцијама профила који најбоље описује ту линију. Две функције које се најчешће користе за описивање спектралних линија су Гаусова и Лоренцова, док се конволуцијом ових функција добија Фојтов профил ^[27]. На **слици 2. 11**, дати су резултати фитовања линије Al I 394,400 nm, на основу којих се може закључити да Лоренцов профил боље описује крила линије, док Гаусов профил боље описује центар линије.

Оптичка емисија ласерски индуковане плазме, која траје неколико десетина милисекунди, даје сигнал који је много мањи од сигнала континуалног извора каква је индуктивно спрегнута плазма. Поновљивост мерења, која зависи од стабилности ласерских импулса, али и од карактеристика испитиваног узорка, представља близину резултата једног мерења за друге резултате мерења под истим експерименталним условима и дефинише се као прецизност ^[8,24].



Слика 2. 11 Гаусов, Лоренцов и Фојтов профил линије Al I 394,40 nm

Параметри који дефинишу прецизност су стандардна девијација s и релативна стандардна девијација RSD :

$$s = \left[\sum \frac{(x_i - x_{sr})^2}{n-1} \right]^{1/2} \quad (2.3)$$

$$RSD(\%) = \frac{100 \times s}{x_{sr}} \quad (2.4)$$

где је x_i сет резултата, x_{sr} аритметичка средина поновљених мерења сета, n број поновљених мерења. За побољшање *LIBS* аналитичких перформанси, често се понавља више индивидуалних мерења како би се добио усредњен резултат. Више оваквих усредњених резултата добијених у истим експерименталним условима називају се дупликати и доприносе да се побољшају тачност и прецизност мерења [35].

За квантитативну *LIBS* анализу могу се применити 2 приступа:

- Калибрациони приступ - употреба калибрационих стандарда;
- *LIBS* без калибрације (енг. *Calibration Free LIBS*) -употреба алгоритама.

CF-LIBS метода још увек није у потпуности развијена и квалитет добијених резултата зависи од карактеристика испитиваног узорка. Због тога се примењује *калибрациони приступ*, који захтева употребу сета калибрационих стандарда чији је састав сличан испитиваном узорку (енг. *matrix-matched*). Употреба оваквих

стандарда доприноси да се ефекти основе сведу на минимум, јер је основа стандарда и узорка скоро иста. Ефекти основе или матрикс ефекти (енг. *matrix effects*) се јављају из више разлога. Спектрални матрикс ефекат се јавља када јаке линије главних елемената основе интерферирају са slabим линијама испитиваног елемента. Овај ефекат се може избећи пажљивим избором линија или деконволуцијом приликом фитовања. Корекција матрикс ефеката проузрокованих разликама у физичким карактеристикама и хемијском саставу су знатно компликованије. Физички матрикс ефекти зависе од физичких особина материјала, а извор су велике несигурности која настаје услед варијација у термалним особинама узорка, попут температура топљења, кључања и испаравања, термалне проводљивости, коефицијената апсорпције ласерског зрачења који утичу на варијације у интензитету емисије за исту концентрацију анализита у различитим основама. Са друге стране, хемијски матрикс ефекти се јављају као резултат спектралних интерференци главних елемената у узорку са испитиваним елементом, проузроковане различитим енергијама јонизације, јер ексцитација и емисија једног елемента зависи од присуства другог елемента у плазми [36–38].

LIBS стандарди могу се припремити мешањем чврстог узорка са одређеним количинама чврстог једињења анализита од интереса, али се овим поступком може знатно утицати на квалитет мерених резултата јер постоји могућност повећања ефеката основе. Други приступ је употреба узорака познатих као сертифицирани референтни материјали који су комерцијално доступни и имају декларисан састав. Међутим, врло често је опсег концентрација које покривају ови стандарди јако узак док њихова висока цена знатно поскупљује анализу.

У оквиру ове дисертације је примењен начин припреме стандарда који се могу, након анализе стандардним спектроскопским методама, декларисати као референтни материјал погодан за калибрацију.

Након одабира анализита од интереса, његове емисионе линије и сета стандарда за калибрацију, врше се *LIBS* мерења. На основу добијених интегралних интензитета, конструише се график линеарне зависности концентрације анализита и мереног интензитета. Идеално, ова зависност је линеарна у одређеном опсегу концентрација. Нелинеарне калибрације често могу бити

кориговане применом метода нормализације. Овим методама постиже се да флукуације сигнала између два импулса узроковане експерименталним условима или матрикс ефектима буду минимизоване. Тако на пример, уколико се приликом конструкције калибрационе криве, користе нормализовани интензитети анализата са елементом из матрице узорка, промене у мереним интензитетима услед промена количине аблираног материјала проузрокованих физичким особинама испитиваног узорка (разлике у температурама испаравања, термалној проводљивости, и сл.) могу се сматрати константним ^[8,38]. Ова метода се назива нормализација унутрашњим стандардом и да би била ефикасна, поред тога што мора бити позната концентрација унутрашњег стандарда у узорку, неопходно је и да испуњава и следеће услове ^[36]:

- Линије анализата и унутрашњег стандарда морају бити снимљене на истом спектру;
- Линије анализата и унутрашњег стандарда морају бити независне од других линија односно да не подлежу спектралним интерференцама;
- Интензитет линије унутрашњег стандарда треба бити исти или већи од линије анализата;
- Енергије јонизације и ексцитације, брзина испаравања, изабраних линија морају бити блиске;
- Изабране линије не подлежу самоапсорпцији.

Лимит детекције представља најмању концентрацију која предложеном методом може бити мерена и за *LIBS* методу дефинисана је као:

$$LOD = ks_{bi}/b \quad (2.5)$$

где је s_{bi} стандардна девијација интензитета позадине док је b , нагиб калибрационе криве. Вредност фактора k одговара интервалу поузданости од 90% и за мали број мерења већина аутора користи вредност 3 ^[38].

Тачност методе добија се поређењем добијених резултата са декларисаним вредностима. Декларисане вредности су сертифицизоване вредности за референтне материјале, али могу бити и вредности додељене одређивањем концентрација провереним стандардним аналитичким методама. Грешка одређивања тачне

концентрације анализата преставља суму системских и случајних грешака. Системске грешке у *LIBS* мерењима потичу најчешће од инструментације. На пример, током *LIBS* експеримента може доћи до промене енергије ласерског зрачења, тако да се приликом анализе непознатог узорка не примењује иста енергија која је коришћена за конструисање калибрационе криве, што доводи до грешке у одређивању концентрације анализата. Систематске грешке се могу ублажити контролисањем енергије ласерског зрачења. Случајне грешке не могу бити избегнуте, потичу од фундаменталних недостатака ове технике јер настају услед немогућности да се прецизније контролише енергија. Међутим, овај ефекат може значајно да се ублажи уколико се мерења врше у дуплику [8]. Грешка мерења може се добити применом једначине :

$$RE(\%) = \left| \frac{x_m - x_d}{x_d} \right| \times 100 \quad (2.6)$$

где је x_m измерена вредност а x_d декларисана вредност.

2.2.3. Специфичне *LIBS* примене

Спектроскопија ласерски индуковане плазме може се применити за анализу било које врсте узорака (чврстих, течних, гасовитих), најчешће без претходне припреме, док је количина узорка потребна за анализу далеко мања него код осталих метода елементарне анализе. Ова метода омогућава мобилну *on-site* анализу у тешко доступним и опасним срединама [39]. Због своје универзалности и једноставности, *LIBS* је нашао велику примену као метода спектрохемијске анализе у различитим областима: геологији, биомедицини, археологији, мониторингу животне средине, праћењу индустријских процеса, свемирским истраживањима и многим другим [16,40–48]. О актуелности ове теме сведочи велики број радова, објављених у последњих 20 година у врхунским научним часописима који се баве специфичним аспектима *LIBS*-а, као што су калибрација, ефекат основе, границе детекције, унапређење инструменталне технике или методологије, **слика 2. 12**. Најчешће коришћени ласерски системи за *LIBS* су чврстотелни ласери (Nd:YAG), док се гасни ТЕА CO₂ ласери користе много ређе, **слика 2. 13**. Они су пре свега коришћени за анализу материјала који имају висок коефицијент апсорпције у

инфрацрвеној области, као на пример, за семиквантитативне анализе хране, фармацеутских производа, узорака ткива, земљишта и стакла [49–53].



Слика 2. 12 Број публикација на тему спектроскопије ласерски индуковане плазме у периоду од 1996-2018, [54]



Слика 2. 13 Број публикација на тему LIBS на бази TEA CO₂ ласера у периоду од 1999-2018, [55]

ChemCam инструментални пакет који је саставни део *NASA Curiosity* ровера, је први *LIBS* инструмент који је коришћен на другој планети за идентификацију елемената на Марсу. Оптимизација овог инструмента извршена је у лабораторијским условима, најчешће коришћењем Nd:YAG ласера као екситационог извора [56,57]. Поред тога што је успешно примењен у свемирским истраживањима, *LIBS* се показао и као одлична аналитичка техника за анализу стена, минерала и земљишта, за класификацију стена и геохемијско мапирање. Ове студије су урађене како у стандардним (у ваздуху на атмосферском притиску), тако

и у нестандартним амбијенталним условима (различити гасови при различитим притисцима) ^[42,58].

LIBS је нова аналитичка техника у технологији хране која се примењује за директну елементалну анализу нутријената, али и тешких метала ^[59]. Као и друге методе које се примењују за анализу чврстих узорака, ефекти основе могу отежавати квантитативну *LIBS* анализу ^[60].

Приступи који се примењују за редукцију матрикс ефекта су: а) употреба стандарда исте основе (енг. *matrix matching standards*), б) методе нормализације интензитета анализата и в) корекционе функције ^[38,46]. Стандарди су припремани екстракцијом, односно излагању узорка растворима киселина како би се анализи уклонили из узорка или мешањем узорка са малим количинама анализата како би се обезбедио жељени концентрациони опсег ^[61].

Метода стандардног додатка се као техника увелико користи у аналитичкој хемији за анализу комплексних узорака са израженим ефектом основе. Заснива се на претпоставци да ће се сигнал анализата мењати еквивалентно додатом концентрацији, а добијене калибрационе криве представљаће линеарну зависност сигнала од додате концентрације. Ова техника, у комбинацији са *LIBS* методом, коришћена је за квантитативну анализу брашна, стена, земљишта, млека ^[62–65].

LIBS техника је примењена за елементалну анализу алуминијума и његових легура. Коришћене су различите конфигурације и већина ових студија заснивала се на употреби комерцијално доступног *Q-switched Nd:YAG* ласера у комбинацији са временском резолуцијом сигнала. Публикације на тему интеракције ТЕА СО₂ са алуминијумом и његовим легурама су веома ретке и првенствено се односе на испитивања ефеката ласерског зрачења на стварање и простирање плазме, у зависности од физичких карактеристика испитиваног материјала ^[28,66–68]. Што се тиче других метала, овај тип ласера успешно је примењен за спектроскопска испитивања ласерски индуковане плазме на узорцима бакра, месинга, бронзе и легура титанијума ^[28,69,70].

2.3. Индуктивно спрегнута плазма – оптичко емисиона спектрометрија

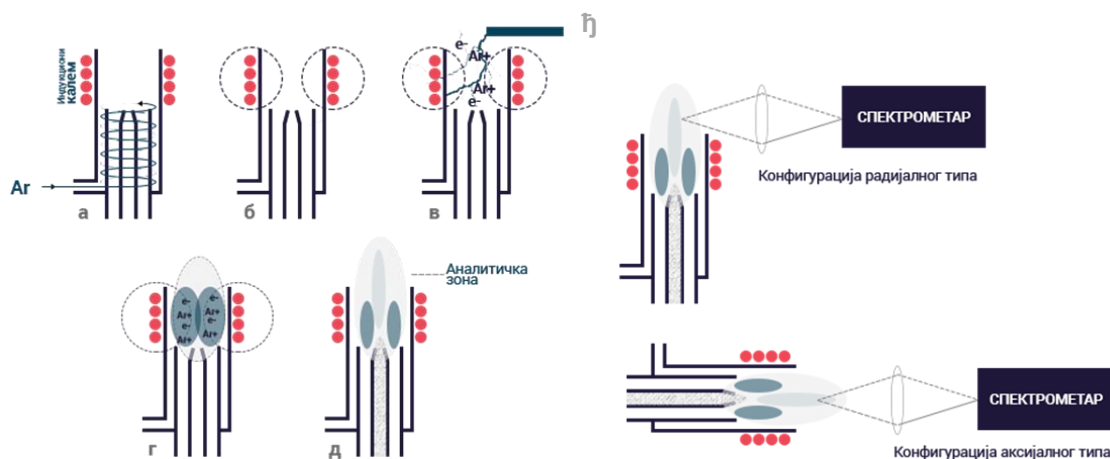
Индуктивно спрегнута плазма-оптичко емисиона спектрометрија *ICP-OES* (енг. *Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy*) је широко примењивана аналитичка техника за одређивање елемената у траговима. Главне предности ове методе јесу могућност одређивања великог броја елемената, као и могућност симултане мултиелементалне анализе за релативно кратко време. Поред тога, *ICP-OES* је карактеристичан по ниским границама детекције реда 1-100 ppb, што је последица високе ефикасности атомизације, јонизације и ексцитације већине елемената Периодног система^[71].

Један *ICP-OES* уређај састоји се од *ICP* плазменика, система за увођење узорка у плазменик, генератора високе фреквенције и спектрометра који је повезан са програмом за обраду података.

***ICP* плазменик**

ICP плазменици који се користе у савременим инструментима имају сличну конструкцију какву је Велмер Фасел (енг. *Velmer Fassel*) раних седамдесетих година прошлог века поставио. Плазменик се састоји од три концентричне кварцне цеви кроз које протиче аргон (слика 2. 14). Кроз унутрашњу цев уводи се узорак у облику аеросола. Струја аргона која протиче кроз средишњу цев формира облик плазме, док трећа цев представља термичку изолацију која се постиже тангенцијалним увођењем струје аргона кроз спољашњу цев плазменика (слика 2. 14а). Бакарни калем, познат и по називу индукциони калем, обмотан је око плазменика и повезан са генератором високе фреквенције снаге 700-1500 W и фреквенције 27-40 MHz. Када се укључи генератор, високофреквентна наизменична струја пролази кроз индукциони калем и ствара брзо променљиво магнетно поље (слика 2. 14б). Како гас аргона протиче кроз плазменик, употребом Теслине варнице долази до продукције почетних електрона и јона у аргону унутар регије индукционог калема (слика 2. 14в). Ови јони и електрони се убрзавају дејством магнетног поља и сударају са другим атомима аргона, проузрокујући даљу јонизацију у виду ланчане реакције. Сам процес се наставља док се веома

интензивна високотемпературна плазма не формира (слика 2. 14г). Додатна енергија коју плазма добија дејством РФ генератора, позната је као индуктивно спрезање и зато се ова плазма назива индуктивно спрегнута плазма (слика 2. 14д) [71].



Слика 2. 14 Шематски приказ делова ICP плазменика и могућих конфигурација. а) гас аргона протиче спирално између друге и треће кварцне цеви; б) високофреквентни генератор је укључен, успоставља се магнетно поље; в) Теслина варијанса обезбеђује прве слободне електроне; г) слободни електрони се убрзавају у високофреквентном пољу, узрокујући даљу јонизацију и формирање плазме; д) формирана плазма са обележеном аналитичком зоном; е) шематски приказ могућих конфигурација плазменика.

На слици 2. 14д, приказан је шематски приказ индуктивно спрегнуте плазме. Индукциони део плазме (означен тамнијом бојом) представља део плазме где се дешава пренос енергије путем спрезања. Ова регија плазме је најтоплија, са температуром око 10000 К. Изнад ове регије налази се регија претходног загревања (температура око 7000 К) и у овој регији дешавају се процеси испаравања узорка и атомизације. Екситација, јонизација и емисија зрачења узорка дешавају се у регијама плазме које се називају иницијална зона зрачења (~6200 К) и нормална аналитичка зона (~5800 К). Нормална аналитичка зона је регион плазме чија се емисија најчешће користи за мерење интензитета анализата у плазми [71].

Систем за увођење узорка у плазменик

Систем за увођење узорка у плазму омогућава транспорт узорка у виду гаса, паре, аеросола или чврстих честица до плазме. Развијене су различите методе увођења узорка у *ICP* попут распршивања, генерисања хидрида, електротермалне атомизације и ласерске аблације [71].

Распршивачи (енг. *nebulizers*) омогућавају конверзију течности у фини аеросол, који се затим транспортује до *ICP*. Процес распршивања узорка један је од кључних корака у *ICP-OES*-у. Постоје две врсте распршивача који се користе за превођење течности у аеросол: пнеуматски и ултразвучни распршивачи. Док пнеуматски распршивачи користе проток гаса за креирање аеросола код ултразвучних распршивача течност се преводи у фини аеросол помоћу ултразвучних осцилација пиезоелектричног кристала [71,72].

Конфигурација плазменика

Зрачење које се емитује из нормалне аналитичке зоне користи се за спектроскопска мерења. Постоје две могуће конфигурације које се могу применити за сакупљање емитоване светлости (слика 2. 14ђ).

Конфигурација радијалног типа подразумева да се емисија плазме посматра са стране. Код овог типа конфигурације неопходна је оптимизација која подразумева одабир висине са најбољим односом интензитета анализата према позадини са које се посматра плазма. Ограничења ове конфигурације су могуће спектралне и позадинске интерференције.

Код *конфигурације аксијалног типа*, плазма је ротирана тако да се посматра позиција нормална на аналитичку зону. Овај тип конфигурације не захтева оптимизацију јер се аналитички сигнал посматра дуж централног канала. Предности ове конфигурације су ниже границе детекције у односу на радијалну конфигурацију чак 5-10 пута. Мане аксијалног типа су слабе перформансе због повећаних интерференција које потичу из хладнијих делова репа плазме. Радијални тип се користи за детекцију концентрованијих анализата, док се аксијални користи за детекцију елемената у траговима. Данашњи комерцијални инструменти имају

могућност да истовремено врше мерења коришћењем обе конфигурације (енг. *Dual View*) [72].

Спектрометар

Емитовано зрачење из плазме прикупља се, фокусира и спектрално разлаже у спектрометру. Спектрометар је део *ICP-OES* инструмента који садржи више делова: фокусирајућу оптику, монохроматор (или полихроматор) и детектор. *ICP-OES* је техника карактеристична по веома богатим спектрима. Тако на пример, ако се анализира раствор са 70 елемената у спектралној области од 200-600 nm, може се детектовати и до 70000 линија. Због тога, спектрометар мора садржати компоненту која може да изолује узан распон таласних дужина (1-0,01 nm) у широком спектралном опсегу. Ово омогућују монохроматори који поседују секвенцијални мултиелементални капацитет (могућност одређивања елемента за елементом) и полихроматори који поседују симултани мултиелементални капацитет [71,72].

Након изоловања и одвајања од осталих спектралних линија, интензитет емисионе линије се мери на одговарајућим детекторима. Типови детектора који се најчешће користе су фотомултипликатори, фотодиоде, *CID* (енг. *charge injection device*) и *CCD* (енг. *charge coupled device*).

3. Експериментални део

3.1. Уводне напомене

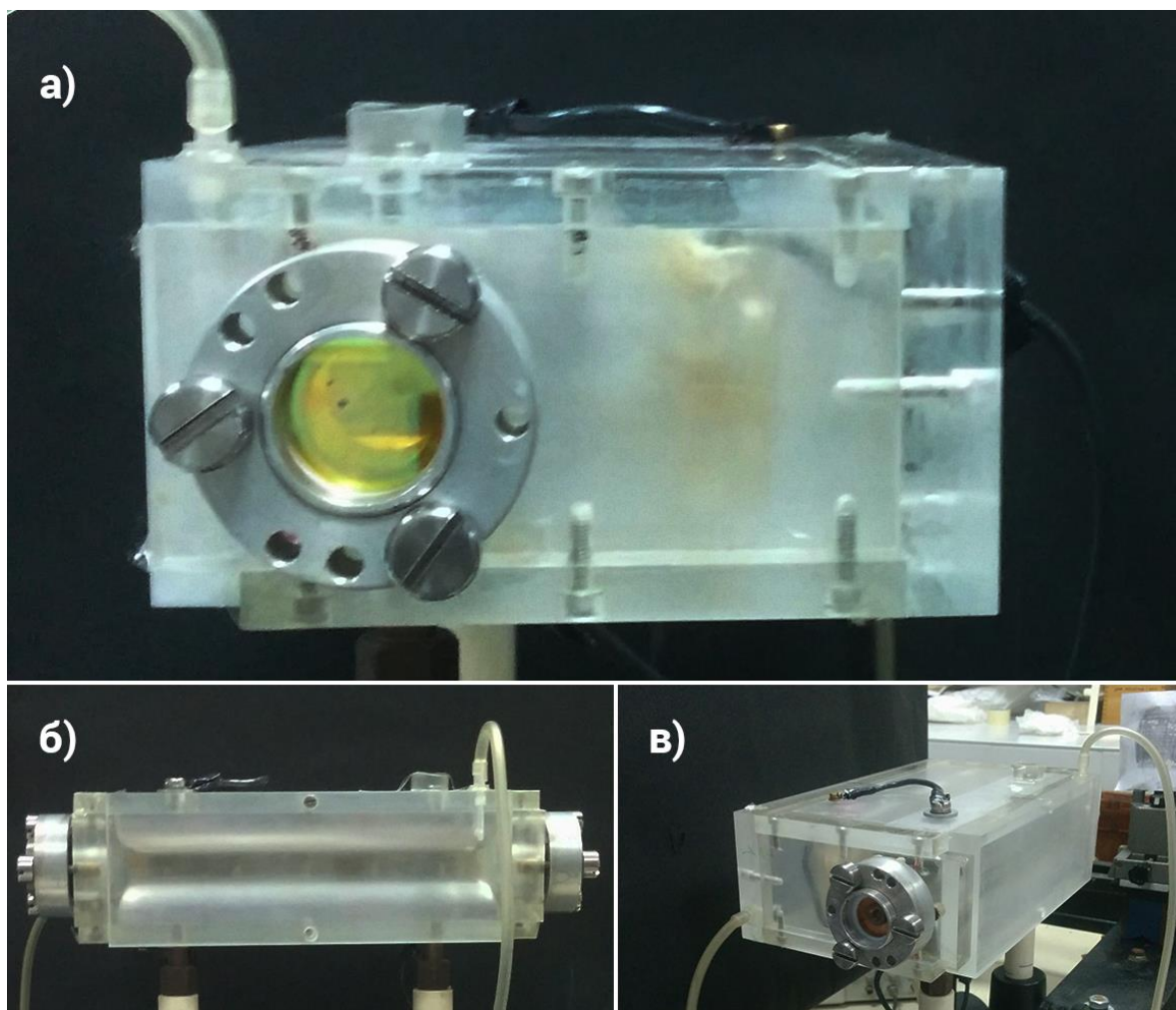
У овој тези, испитиване су могућности аналитичке примене плазме индиковане помоћу наносекундног инфрацрвеног ТЕА CO₂ ласерског зрачења за елементалну анализу биљних и геолошких узорака, као и узорака различитих металних легура. У лабораторији је постављена јединствена *LIBS* апаратура, која се састоји од угљендиоксидног ласера као ексцитационог извора, сочива за фокусирање ласерског снопа на узорак, сочива за пројекцију оптичке емисије из плазме на улазни разрез монохроматора опремљеног са *CCD* камером као детектором и рачунара који служи за обраду података. Важно је напоменути да је *LIBS* директна аналитичка техника која захтева минималну припрему узорака за саму анализу. Као референтна метода, за потврду резултата добијених овом техником, коришћена је конвенционална спектроскопска техника *ICP-OES*.

3.2. Експериментална поставка

3.2.1. *LIBS* експериментална поставка са угљендиоксидним ласером

Угљендиоксидни ласер, коришћен у експерименталним истраживањима, развијен је и конструисан у Институту Винча (слика 3. 1). Овај компактни, импулсни ласер коришћен је за аблацију и генерисање плазме на узорцима базалта, спинулине, нане и металних легура. Излазни параметри овог ласера сумирани су у **табели 3. 1**.

Ласер се састоји од ласерске коморе, која је повезана са гасним системом (за доток гасне смеше) и системом за електрично побуђивање, који се састоји од високонапонских компонената (напајање, прекидач и кондензаторска батерија). Принцип рада ласера објашњен је у поглављу 2.1.1.1. *Ласерски системи*.



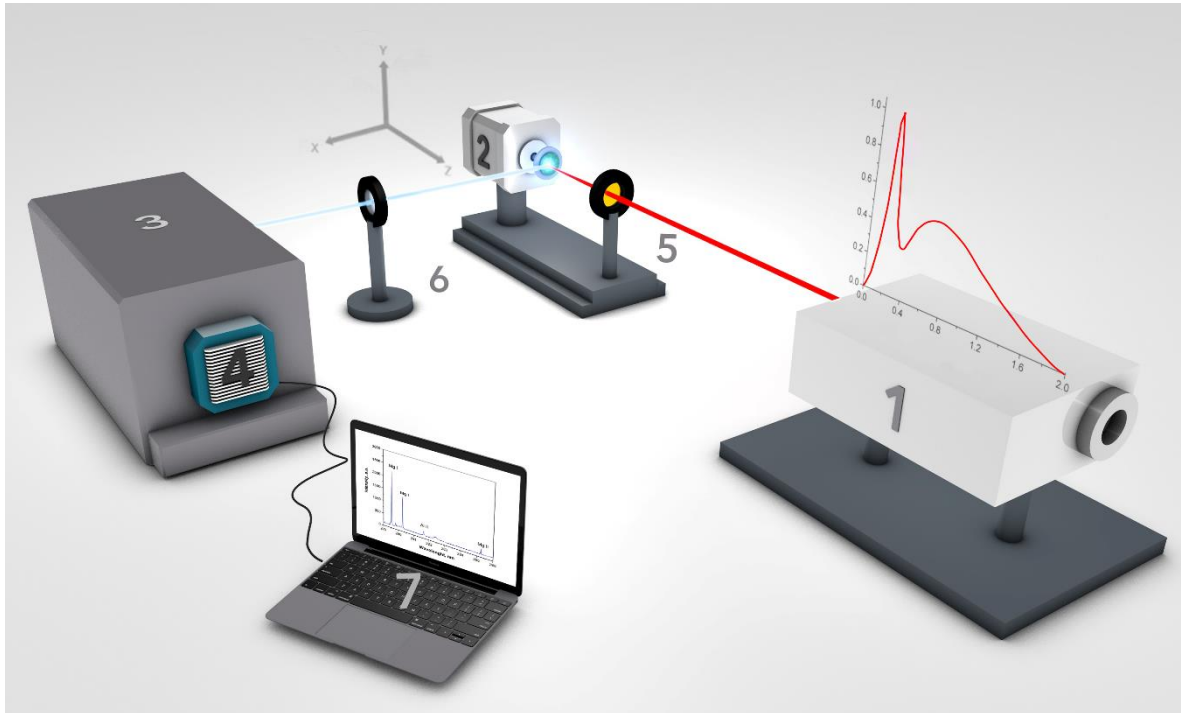
Слика 3. 1 Фотографије ТЕА CO_2 ласера коришћеног у експериментима: а) предња страна ласера са излазним делимично пропусним ZnSe огледалом (рефлективност 85%); б) ласер фотографисан са стране тако да се уочавају електроде са Чанговим профилем; в) задња страна ласера са бакарним огледалом (рефлективност 100 %).

Карактеристични ласерски импулс ТЕА CO_2 ласера може се поделити на два дела: почетни „пик“ ширине на половини максимума висине пика (eng. *Full width at Half Maximum- FWHM*) око 100 nm и „реп“ импулса трајања око 2 μs . Између 35 и 40 % од укупне израчене енергије ласерског импулса садржано је у почетном „пику“. Експериментална поставка приказана је на **слици 3. 2**.

Табела 3. 1 Излазни параметри ТЕА CO₂ ласера коришћеног у експериментима

Параметар	ТЕА CO ₂ ласер
Гасна смеша	CO ₂ /N ₂ /He= 1/1/4,5 (запремински однос)
Излазна енергија импулса	до 200 mJ
Импулсна снага	до 60 MW cm ⁻²
Модна структура	Мултимодни излаз; Нефокусирани ласерски сноп квадратног попречног пресека (1,0x1,0 cm)
Дивергенција ласерског снопа	~ 10 mrad
Ласерски резонатор	Недисперзивни
Спектрални састав	10,6 μm
Учесталост импулса	1,2-1,3 Hz

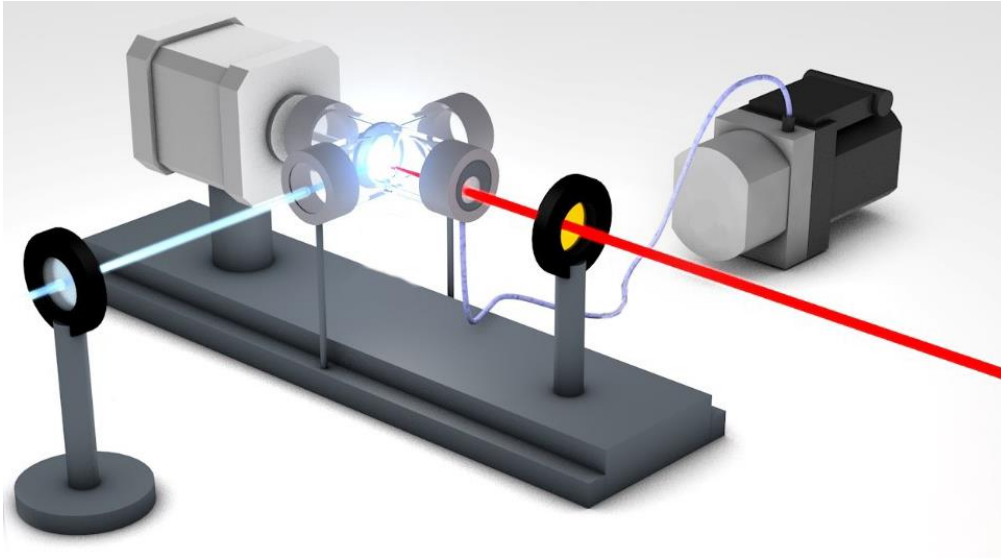
У процесу озрачивања узорка, ласерски сноп ТЕА CO₂ ласера фокусиран је помоћу ZnSe сочива на узорак. Ово сочиво чија је жижна даљина 13,0 cm и које је пропусно за инфрацрвено зрачење, смештено је на посебан метални држач који омогућава његово прецизно померање. Држач узорка повезан је са континуалним мотором који обезбеђује окретање узорка брзином од 0,5 обртаја у минути. Ротирање узорка је неопходно за формирање стабилне и репродуцибилне плазме. Спектроскопска мерења емисије ласерски индуковане плазме вршена су помоћу *Carl Zeiss PGS-2* монохроматора спрегнутог са *Apogee CCD* камером. Монохроматор је опремљен дифракционом решетком са 600 линија/mm, дисперзије 0,7 nm/mm (максимални сјај на 330 nm у првом реду).



Слика 3. 2 LIBS експериментална поставка са угљендиоксидним TEA ласером. 1) TEA CO₂ ласер са временским профилем ласерског импулса; 2) Држач узорка са прецизним померачем; 3) Монохроматор; 4) CCD камера; 5) ZnSe сочиво; 6) Ахроматско сочиво и 7) Рачунар.

У овој дисертацији, коришћена је CCD камера (модел ALTA F1007) која се одликује великом квантном ефикасношћу у UV и VIS области, 58% на 400 nm и 89% око 600-650 nm. Камера се састоји од 1024x122 тачака, свака величине 12x12 μm . Време експозиције камере било је 30 или 60 s. Комерцијални програм MSB AstroArt 5.0 коришћен је за управљање CCD камером и обраду добијених спектара.

Део истраживања урађен је у условима редуковане атмосфере и промењеном саставу амбијенталног гаса. Стаклена вакуумска комора повезана са вакуум пумпом додата је експерименталној поставци што је омогућило минимални притисак гаса од око 0,1 mbar. Узорак се смешта у комору, на чијим се крајевима налазе прозори од NaCl и CaF₂, **слика 3. 3**.



Слика 3. 3 Шематски приказ апаратуре коришћене у експериментима са променама амбијенталних услова

3.2.1. LIBS експериментална поставка са Nd:YAG ласером

Како је Nd:YAG наносекундни ласер најчешће коришћен у LIBS техници, у циљу провере аналитичких перформанси TEA CO₂ ласера, део експеримената урађен је на LIBS експерименталној поставци са Nd:YAG ласером и временски разложеном детекцијом. Ова поставка садржана је у компактном систему који је комерцијално доступан под називом LIBSCAN-100 (*Applied Photonics*, слика 3. 4). Овај систем као ласерски извор користи *Q-switched* Nd:YAG ласер који емитује зрачење на 1064 nm и садржи осам спектралних детекционих канала (4 UV-VIS канала и 4 Vis-NIR канала) тако да покрива спектралну област од 182 до 1057 nm.



Слика 3. 4 LIBSCAN-100 LIBS систем са Nd:YAG ласером: а) LIBSCAN глава са 8 спектралних канала, б) LIBSCAN конзола (преузето са ^[73])

3.3. Припрема узорака за LIBS анализу

3.3.1. Базалт

Узорак стене је исечен тако да је добијена мета била 35 mm ширине и око 5 mm дебљине (слика 3. 5). Након сечења, површина узорка је обрађена брусним папиром гранулације 400, а затим очишћена у ултразвучном купатилу, осушена у струји топлог ваздуха и одложена у ексикатор до саме анализе.



Слика 3. 5 Узорак базалта након озрачивања TEA CO₂ ласером

3.3.2. Спирулина (*Arthrospira maxima*)

У изради овог експеримента као узорак и материјал за припрему калибрационих стандарда коришћени су комерцијално доступни суплементи алги рода Спирулина (*New Foods* – непознати узорак, *Earth Circle Organics* - за припрему стандарда) и Хлорела (*New Certified Organic Chlorella* - за припрему стандарда).

Узорак спирулине произвођача *New Foods* третиран је као непознати узорак. Припрема овог узорка за LIBS анализу састојала се од хомогенизације узорка а затим пресовања 1,5 g узорка у модли од челика при притиску од 8 t/cm² у трајању од пола сата. Добијена пастила била је пречника 20 mm и дебљине око 2,5 mm.

У циљу припреме одговарајућих калибрационих стандарда који би знатно умањили утицај матрикс ефекта примењене су три методе припреме (слика 3. 6). Прва метода обухватала је мешање 3 g спирулине (*Earth Circle Organics*) са одговарајућим количинама сертифицираних раствора Ba, Sr, Mn, Fe и Mg (*J.T. Baker*). Добијене смеше додатно су разблажене са једнаким количинама бидестиловане воде ради обезбеђивања боље хомогенизације стандарда. Тако добијене смеше сушене су 12 сати при температури од 60 °C. Након сушења, смеше су хомогенизоване и коришћене за припрему пастила. Пастиле су припремљене на исти начин као и контролни узорак.



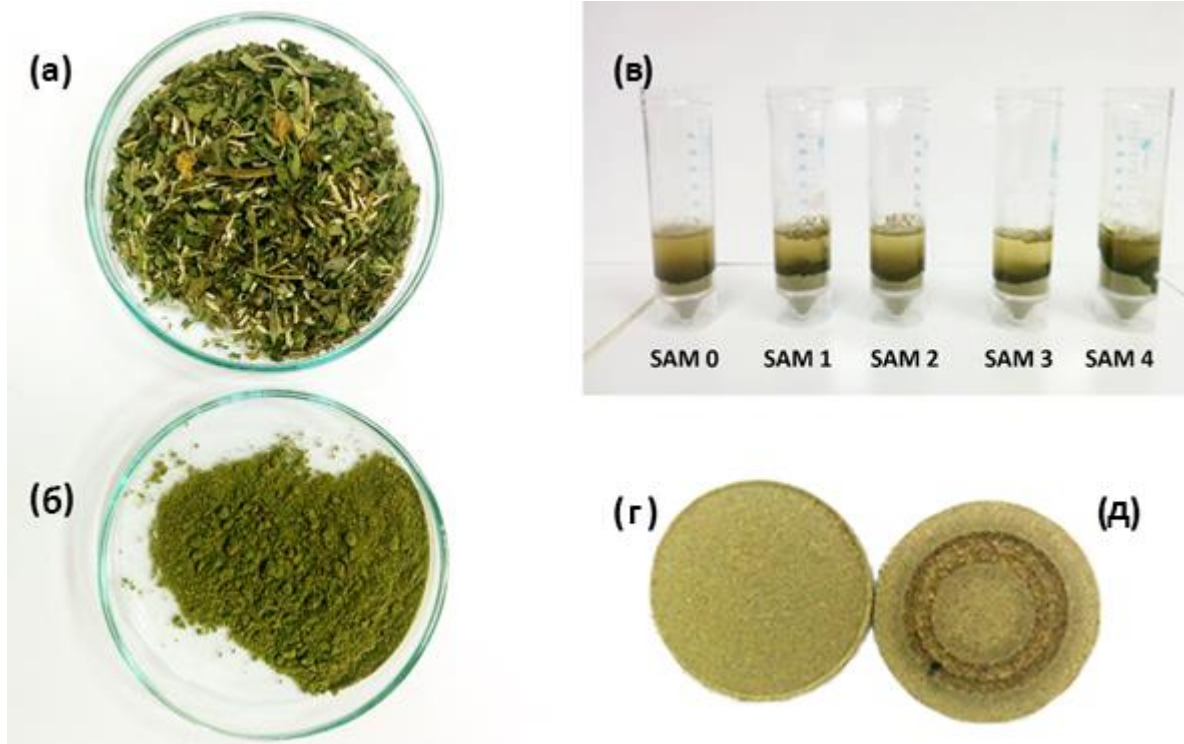
Слика 3. 6 Калибрациони стандарди добијени применом различитих метода припреме

Други метод припреме обухватао је мешање добијених стандарда из методе 1 са вакуум машћу као везујућим средством у односу 1:2. Добијене смеше нанете су на бакарни носач.

Метода 3 обухвата мешање спиролине (*Earth Circle Organics*) и хлореле (*New Certified Organic Chlorella*) у различитим односима. Смеше су пренете у полиетиленске боце и мућкане око 1 сат. Након тога, смеше су просејане милиметарским ситом. Пастиле су припремљене на исти начин као и контролни узорак.

3.3.2. Чај (*Mentha × piperita*)

Узорак питоме нане набављен је у локалној продавници здраве хране. Овај узорак, који је коришћен за испитивање методом стандардног додатка, претходно је самлевен у електричном млину, а затим просејан помоћу милиметарског сита. Сет од 5 узорака направљен је одмеравањем истих количина уситњеног и хомогенизованог основног узорка чаја, а затим додавањем различитих количина сертификованих стандардних раствора Ва и Мп. (слика 3. 7).



Слика 3. 7 Припрема узорка питоме нане за LIBS анализу: а) узорак биљног чаја; б) хомогенизован узорак; в) припрема узорака за примену методе стандардног додатка; г) пресована пастила узорка нане и д) изглед пастиле након LIBS анализе

Ове смеше су разблажене са 20 ml дејонизоване воде и добро промешане. Узорци су сушени 12 сати на температури од 60 °C, а након тога поступак хомогенизације је поновљен. Количине Ва и Мп које су додате узорцима дате су у **табели 3. 2**. Припрема ових узорака за LIBS анализу састојала се од хомогенизације узорака, а затим пресовања 1,5 g узорка у модли од челика при притиску од 8 t/cm² у трајању од пола сата. Добијене пастиле биле су пречника 20 mm и дебљине око 2 mm.

Табела 3. 2. Узорци за методу стандардног додатка и додате количине Ва и Мп

Узорак	Количина Ва (µg/g)	Количина Мп (µg/g)
SAM 0	0	0
SAM 1	4,95	24,75
SAM 2	9,90	49,50
SAM 3	19,80	99,01
SAM 4	39,60	198,02

3.3.4. Алуминијумске легуре

У овој тези коришћено је осам референтних спектрохемијских стандарда алуминијума који су направљени у Институту за нуклеарне науке Винча и један контролни узорак. Као контролни узорак коришћен је реални узорак алуминијумске легуре са непознатим елементалним саставом. Узорци су били у облику диска, пречника 40 mm и дебљине 4 mm. Листа од осам калибрационих стандарда дата је у **табели 3. 3** заједно са сертифицикованим концентрацијама за Mg, Fe, Cu, Cr, Si, Mn и Ti. Генерисање плазме на металним узорцима угљендиоксидним ласером отежано је због високе рефлективности таласне дужине самог ласера ^[67]. Због тога, пре саме анализе, неопходно је да се површина мете припреми. Стање површине узорка као што су храпавост, присуство оксида и нечистоће значајно утичу на количину енергије ласерског зрачења која ће бити апсорбована. Урсу и сарадници (енг. *Ursu et al.*) ^[74], су показали да се са повећањем храпавости површине метала смањује рефлективност, што је Момчиловић у својој докторској дисертацији детаљно објаснио на узорку бакра ^[5]. Како су бакар и алуминијум слични по рефлективности ласерског зрачења таласне тужине 10,6 μm, поступак припреме узорака алуминијумских легура одговарао је процедури коју је овај аутор применио. Пре озрачивања мете алуминијума третиране су корунд брусним папиром гранулације 400, затим очишћене у ултразвучном купатилу етанолом и осушене у струји топлог ваздуха. Ова процедура створила је на површини видљиве промене величине од 1-6 μm.

Табела 3. 3 Концентрације (теж. %) легирајућих елемената у стандардним узорцима алуминијумских легура

Стандард	Mg	Fe	Cu	Cr	Si	Mn	Ti
Al-01	0,76 ± 0,03	0,37 ± 0,01	0,036 ± 0,002	0,076 ± 0,004	0,53 ± 0,01	0,17 ± 0,01	0,032 ± 0,002
Al-02	0,48 ± 0,01	0,230 ± 0,005	0,070 ± 0,003	0,086 ± 0,003	0,54 ± 0,03	0,164 ± 0,002	0,18 ± 0,01
Al-03	0,20 ± 0,01	0,155 ± 0,004	0,108 ± 0,002	0,080 ± 0,002	1,00 ± 0,03	0,40 ± 0,01	0,27 ± 0,01
Al-04	0,27 ± 0,01	0,154 ± 0,005	0,112 ± 0,002	0,070 ± 0,001	1,01 ± 0,02	0,40 ± 0,01	0,27 ± 0,01
Al-05	0,70 ± 0,02	0,737 ± 0,012	0,285 ± 0,006	0,237 ± 0,010	0,53 ± 0,02	0,530 ± 0,008	0,076 ± 0,007
Al-06	0,680 ± 0,014	0,692 ± 0,005	0,30 ± 0,01	0,237 ± 0,009	0,51 ± 0,02	0,520 ± 0,006	0,086 ± 0,003
Al-07	1,10 ± 0,01	0,446 ± 0,008	0,48 ± 0,02	0,32 ± 0,01	0,52 ± 0,02	0,256 ± 0,004	0,064 ± 0,002
Al-08	1,10 ± 0,01	0,436 ± 0,013	0,45 ± 0,01	0,32 ± 0,01	0,53 ± 0,01	0,262 ± 0,007	0,061 ± 0,003

3.3.5. Ливено гвожђе

Узорци ливеног гвожђа добијени су учешћем у међулабораторијском поређењу које је организовала немачка компанија ВАМ (нем. *Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung*). Сет од десет узорака садржао је седам референтних узорака и три узорка са непознатим садржајем легирајућих метала (слика 3. 8). Сертификоване вредности концентрација Cu, Ni и Cr у добијеним узорцима дате су у табели 3. 4. Узорци ливеног гвожђа веће гранулације су уситњени у ахатном авану са тучком, док узорци који су били у праху нису додатно третиран. Танак слој узорка дебљине око 1-2 mm, нанет је на лепљиву траку фиксирану на алуминијумски носач.



Слика 3. 8 Узорци ливеног гвожђа: а) узорак фиксиран на алуминијумски носач; б) сет од десет узорака ливеног гвожђа

Табела 3. 4 Концентрације (теж. %) елемената у траговима у референтним узорцима ливеног гвожђа

Елемент	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
Cu	6,29 ±0,02	0,10 ±0,01	0,0256 ±0,004	0,548 ±0,013	0,0303 ±0,0006	0,2445 ±0,0025	1,231 ±0,008
Ni	14,01 ±0,04	0,068 ±0,003	0,1247 ±0,0009	0,057 ±0,004	0,0742 ±0,0010	0,0549 ±0,0014	2,234 ±0,009
Cr	1,097 ±0,010	0,053 ±0,003	0,303 ±0,004	0,104 ±0,006	0,0845 ±0,0019	0,0648 ±0,0012	0,675 ±0,006

3.4. Услови озрачивања и испитивања ласерски индуковане плазме

Плазма је индукована на површини узорка који је озрачиван фокусираним снопом угљендиоксидног ласера. Узорак базалта анализиран је у следећим амбијенталним условима:

- CO₂: 10, 50, 100 mbar;
- Ar: 10, 50, 100 mbar;
- Ваздух: 10, 50, 100 mbar и 1atm.

Узорци спорулине и нане анализирани су у ваздуху на атмосферском притиску док је ласерски снап био фокусиран испред површине мете. Легуре алуминијума и узорци ливеног гвожђа су такође били анализирани у атмосфери ваздуха док је фокус ласерског снопа био на самој површини узорка.

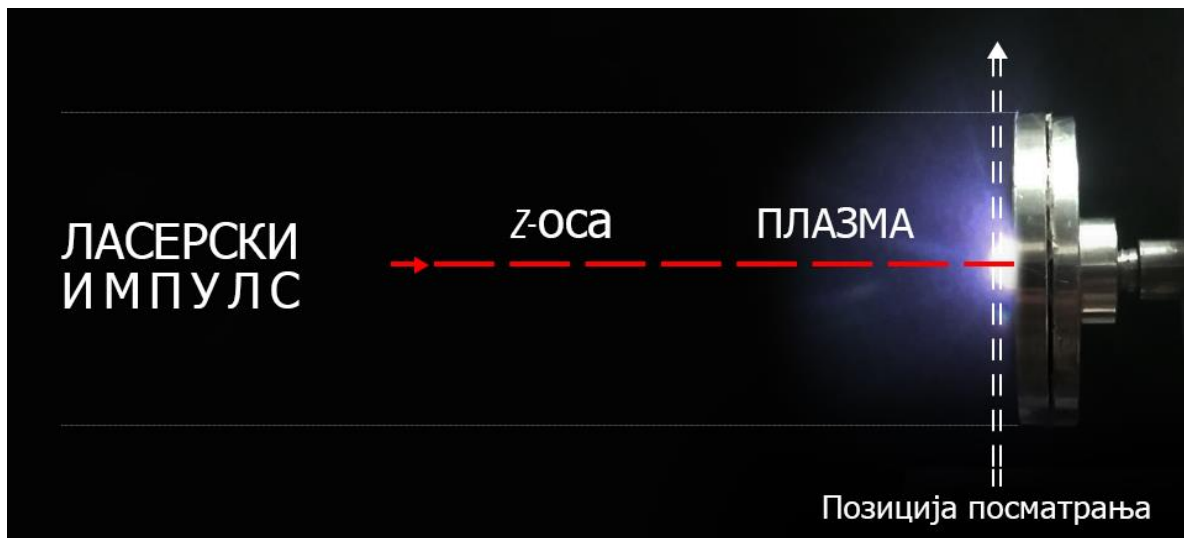
3.4.1. TISR-LIBS мерења

Оптичка емисија из плазме посматрана је у правцу паралелном површини узорка. Променом положаја плазме дуж z-осе, уз одржавање константне удаљености фокусирајућег ZnSe сочива и површине узорка, постиже се посматрање просторно-разложене емисије плазме. Хоризонтални део плазме пројектован је помоћу ахроматског сочива на улазни разрез Carl-Zeiss PGS2 монохроматора са увећањем 1:1. Димензије улазног разреза биле су: ширина 30 μm , висина 1 mm. Добијена ласерски индукована плазма је нестационарна и њени карактеристични параметри попут интензитета емисије, густине електрона и температуре плазме су функција простора и времена [5].

Аналитичка примена ласерски индуковане плазме захтева оптимизацију, односно раздвајање интензитета континуалног зрачења од интензитета линијске емисије анализата у циљу постизања задовољавајућих граница детекције (*LOD*). Овај циљ може се постићи са временски разложеном детекцијом емисионог сигнала, односно оптимизацијом односа сигнала према шуму и односа сигнала према позадини. Ова оптимизација заснива се на чињеници да континуална емисија и процес атомске и јонске емисије имају различиту временску еволуцију. Оптимизација подразумева избор одговарајућег времена кашњења и интегралне емисионог сигнала, чиме се и проблем позадинске спектралне интерференције може уклонити, у зависности од времена релаксације атома различитих елемената. У овој тези, приступ временске резолуције примењен је за оптимизацију спектралне емисије плазме индуковане на узорку спиролине.

Оптимизација спектралне емисије у већини експеримената ове докторске дисертације постигнута је применом *TISR-LIBS* методе. Ова алтернативна и ефикасна метода омогућава дискриминацију континуалне емисије у односу на просторну зависност емисије ласерски индуковане плазме. Заснива се на чињеници да се висока позадинска емисија углавном емитује из регије плазме која је ближа површини саме мете и на удаљености око 0-1 mm. Емисија само уског дела плазме посматра се у правцу паралелном површини узорка и пројектује на улазни разрез спектрометра. Експериментални услови се могу оптимизовати посматрањем различитих просторних регија плазме померањем пројекције плазме на улазни

разрез спектрометра уз одржавање константне удаљености фокусирајућег сочива и мете (слика 3. 9) ^[29]. Посматрањем различитих регија плазме са удаљавањем од површине мете уочава се да се интензитет позадинске емисије смањује а снимљени спектри имају бољи однос сигнала према шуму. Треба нагласити да добијени спектри представљају временски интегрална мерења која дају просечне вредности емисионог сигнала ласерски индуковане плазме. У зависности од времена интегралнења (30 или 60 s) и примењене фреквенције ласера (1,3 Hz) сваки добијени спектар одговара акумулацији од 40 или 80 узастопних спектара. Предности ове методе у односу на временски разложену спектроскопију ласерски индуковане плазме су смањена комплексност и цена детекционог система.



Слика 3. 9 Шематски приказ начина пројектовања изабраних зона плазме на улазни разрез монохроматора у временски интегралном моду

3.5. Референтна метода- *ICP-OES*

Ради постизања поузданих резултата који ће бити коришћени за проверу прецизности и тачности *LIBS* методе, у овој дисертацији, коришћена су два *ICP-OES* инструмента, *iCAP 6500* (*Thermo Electron Corporation*) и *Spectroflame* (*Spectro Analytical Instruments, Germany*), **Слика 3. 10**. Инструментални услови дати су у табели **3.5**.

Табела 3. 5. Оперативни параметри коришћених *ICP-OES* инструмената

Параметар	<i>iCAP 6500</i>	<i>Spectroflame</i>
Снага РФ генератора, W	1150	2500
Фреквенца РФ генератора, Hz	27,12	27,12
Детектор	CID86	6 PMT
Софтвер за обраду резултата	iTEVA iCAP	Smart Analyzer v. 2.20
Мод за обраду резултата	Висина пика	Мануално
Корекција позадине	Мануално	Мануално



Слика 3. 10 *ICP-OES* инструменти коришћени у оквиру ове дисертације: а) *Thermo iCAP 6500*; б) *Spectroflame*. (слике преузете са ^[75,76])

3.5.1. Припрема узорака за *ICP-OES* анализе

Припрема узорака за *ICP-OES* и одређивање елементалног састава подразумевају декомпозицију и растварање органских и неорганских компонената

узорка, у затвореним или отвореним системима, применом технике мокре дигестије.

Део узорка базалта је уситњен и хомогенизован. Одмерено је око 500 mg узорка у тефлонску (енг. *Perfluoroalkoxy* - PFA) кивету за дигестију а затим је додато 6 ml 65% азотне, 3 ml 40% флуороводоничне и 3 ml 36% хлороводоничне киселине. За разарање коришћен је *Milestone Ethos* микроталасни дигестор применом следећег програма: постепено подизање температуре до 130°C за 10 минута, до 180°C за 10 минута, а затим постизање и одржавање температуре од 210°C у временском периоду од 30 минута. Након хлађења добијени раствор квантитативно је пренет у полиетиленски нормални суд и допуњен бидестилованом водом до запремине од 50 ml.

Биљни узорци припремљени су применом микроталасне дигестије. Одмерено је око 500 mg узорка у PFA кивету за дигестију а затим је додато 7 ml 65% азотне киселине (*Macron Fine Chemicals*) и 1 ml 30% водоник пероксида (*Sigma-Aldrich*). *Milestone Ethos* и *Jupiter-A*, микроталасни дигестори коришћени су за разарање узорака применом следећег програма: постепено подизање температуре до 190°C за 20 минута и одржавање исте температуре у временском периоду од 20 минута. Након хлађења добијени раствори квантитативно су пренети у нормалне судове и допуњени бидестилованом водом до запремине од 25 ml. Добијени раствори су чувани у полиетиленским бочицама до саме ICP-OES анализе.

Узорци металних легура третирају се царском водом уз додатно загревање. Одмерено је око 100 mg узорка и пребачено у стаклену чашу. Узорци су затим преливени са 5 ml 36% HCl (*Fisher Chemicals*) и 1 ml 65% HNO₃ (*Macron Fine Chemicals*) и загревани 20 минута на решоу. Након хлађења, добијени раствори су пребачени квантитативно у нормалне судове и допуњени бидестилованом водом до запремине од 25 ml.

За калибрацију ICP-OES инструмената припремане су серије калибрационих раствора добијених разблаживањем основних сертифицираних референтних раствора концентрације 1000 µg/ml различитих произвођача, једноелементални (*J.T. Baker*) и мултиелементални (*Accu Trace, Merck*).

4. Резултати и дискусија

4.1. Уводне напомене

Када се импулсно ласерско зрачење, довољно велике енергије, фокусира на површину чврстог узорка долази до топљења, испаравања, јонизације и стварања плазме. Сам процес стварања плазме почиње када слободни електрони унутар узорка апсорбују део ласерског зрачења и зависи од физичкохемијских и оптичких особина узорка и карактеристика ласерског зрачења. У оквиру ове докторске дисертације за индуковање плазме углавном је коришћен ТЕА СО₂ ласер, док је само део истраживања урађен употребом конвенционалног Nd:YAG ласера. У поређењу са Nd:YAG ласером, ТЕА СО₂ ласер се веома ретко користи у *LIBS* конфигурацијама јер има много мању енергију фотона и густину енергије, због чега је формирана плазма много осетљивија на експерименталне услове и физичкохемијске особине узорка. Међутим, неке јединствене особине ТЕА СО₂ ласерског зрачења чине га веома погодним за употребу у оптичкој емисионој спектроскопији ласерски индуковане плазме. Временски профил импулса ТЕА СО₂ ласера састоји се од почетног максимума и споро опадајућег „репа“. Почетни пик ласерског импулса овог ласера омогућава аблацију и иницијално стварање плазме док реп ласерског импулса омогућава додатно загревање плазме и побољшава услове екситације. Поред тога, *IB* процес је знатно израженији код ТЕА СО₂ него код Nd:YAG ласера, зато што је коефицијент апсорпције плазме пропорционалан трећем степену таласне дужине ласерског зрачења (λ^3)^[77]. Последично, просторна дискриминација између емисионих линија анализата и емисије позадине је побољшана, а ширење линија умањено.

Спектроскопија ласерски индуковане плазме је модерна, брза и директна техника која омогућава елементалну анализу користећи информације добијене из емисионих спектра. Аналитичке перформансе *LIBS*-а зависе од експерименталних параметара а највећи утицај имају карактеристике ласера, амбијентални гас, притисак, геометријска поставка и време аквизиције спектра. У пракси, пре сваке анализе, било квалитативне или квантитативне, неопходно је урадити оптимизацију самог експеримента. Како је у овој дисертацији највећи део

експеримената извршен на експерименталној поставци са ТЕА CO₂ ласером, под оптимизацијом је подразумевано бирање оптималног положаја фокусирајућег ZnSe сочива и избор регије плазме која се пројектује на улазни разрез монохроматора. Однос интензитета сигнала анализата према позадини (енг. *Signal to Background ratio*, SBR) коришћен је као показатељ да је сам експеримент оптимизован. Аквизиција емисионих спектра вршена је у областима са највећим вредностима SBR. Однос сигнала према шуму (енг. *Signal to Noise Ratio*, SNR) је параметар који се може користити за процену лимита детекције (енг. *Limit of Detection* LOD) врсте од интереса. Овај податак се може добити рачунањем интегралне површине пика емисионе линије анализата, интензитета континуалног емисионог зрачења и *root mean square* (rms) позадинске емисије у областима око емисионог пика анализата [39]. Rms шума добија се линеарним фитовањем уске спектралне области (10-20 пиксела) према једначини 4.1 и представља варијације међу пикселима интензитета континуалне емисије:

$$(rms) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i + x_m)^2}{n}} \quad (4.1)$$

где је x_i измерена вредност позадине, x_m средња вредност посматраног дела позадинског зрачења, n укупан број података.

Однос сигнала према шуму се добија применом једначине:

$$SNR = \frac{A}{rms * w} \quad (4.2)$$

где је A површина добијена интегралом емисионог пика, w - ширина пика на половини максимума добијена Лоренцовим фитовањем [39].

Коначно, LOD се одређује применом једначине:

$$LOD = \frac{3 * c}{SNR} \quad (4.3)$$

где је c позната концентрација анализата у узорку.

Сваки LIBS експеримент у оквиру ове дисертације праћен је анализом испитиваног материјала референтном методом заснованој на ICP-OES техници. Резултати добијени референтном методом коришћени су приликом квалитативне

анализе за процену LOD вредности и валидацију резултата добијених приликом квантитативне *LIBS* анализе.

Параметри енергије ласерског зрачења (флуенс и ирадијанса) који су повезани са интеракцијом ласерског зрачења могу се добити применом следећих једначина:

$$F = \frac{\text{Енергија ласерског зрачења } (J)}{\text{Ефективна површина спота } (cm^2)} \quad (4.5)$$

$$I \left(\frac{W}{cm^2} \right) = \frac{\text{Флуенс } (\frac{J}{cm^2})}{\text{трајање импулса } (s)} \quad [12] \quad (4.6)$$

Како су другачији услови озрачивања примењени за различите узорке, ово поглавље је подељено на три целине. У првом делу приказани су и дискутовани резултати везани за спектроскопију плазме индуковане дејством зрачења импулсног угљендиоксидног ласера на узорак базалта. Ова целина обухвата два експеримента. У првом експерименту узорак је анализиран у симулираним атмосферским условима који владају на Марсу и добијени резултати поређени су са литературним подацима ^[78]. Наиме, први *LIBS* спектри геолошког материјала на површини Марса добијени су уз помоћ *ChemCam* инструменталног пакета *NASA* ровера познатог као *Curiosity* ^[79,80]. Примарни циљ овог ровера је да испита састав геолошког материјала и на основу добијених резултата допринесе сазнању о условима који владају на Марсу, генезу и еволуцију планете укључујући временске услове који су омогућавали развој микроорганизама. *ChemCam* је опремљен са *Q-switched Nd:KGW* ласером који емитује зрачење на 1067 nm. Други експеримент подразумевао је анализу истог узорка базалта у различитим амбијенталним условима у циљу проналажења оптималних услова који се могу применити за анализу елемената у јако ниским концентрацијама. Испитан је утицај састава и притиска различитих гасова на услове за стварање плазме, као и на њене спектралне карактеристике.

Други део овог поглавља односи се на анализу биолошких узорака. Развијена је метода припреме синтетичких *LIBS* стандарда који су коришћени за конструкцију калибрационих кривих и одређивање концентрација анализата присутних у непознатим узорцима спинулине. Поред тога, упоређени су резултати

добијени на *LIBS* поставци са ТЕА CO₂ ласером са резултатима добијеним када се као ексцитациони извор користи Nd:YAG ласер ^[81]. Како би се смањио утицај матрикса и постигла већа прецизност одређивања, у условима када је тешко направити добар концентрациони стандард, примењена је метода стандардног додатка, у комбинацији са методама нормализације емисионог сигнала, за одређивање концентрација метала у узорку нане, а резултати су валидирани применом референтне ICP-OES методе ^[82].

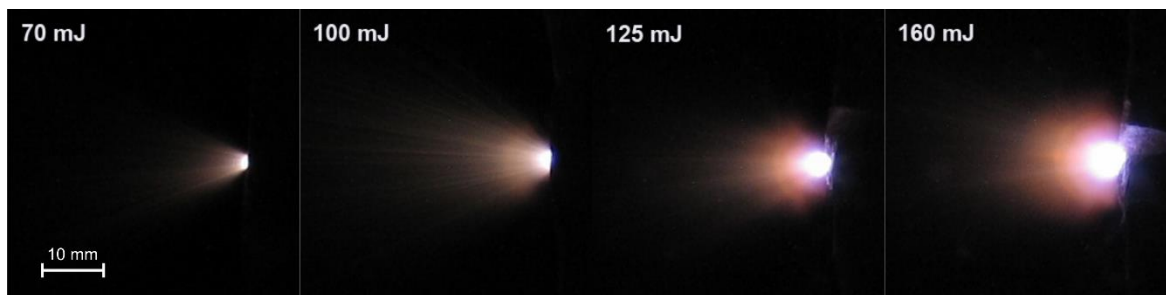
Трећи део поглавља *Резултати и дискусија* односи се на оптимизацију и примену *LIBS*-а на бази ТЕА CO₂ ласера за анализу металних легура, алуминијума и ливеног гвожђа. Као што је већ напоменуто у поглављу 3.3.4., алуминијум карактерише висока рефлективност на таласној дужини овог ласера, стога је неопходна припрема саме површине мете. Дискутовани су резултати квантитативне анализе добијени употребом сертификованих референтних материјала и резултати су потврђени референтном ICP-OES методом. Поред тога приказани су резултати учешћа у интернационалном међулабораторијском поређењу за одређивање бакра, никла и хрома у узорцима ливеног гвожђа ^[83-85].

4.2. Спектрохемијска анализа геолошког узорка – базалт

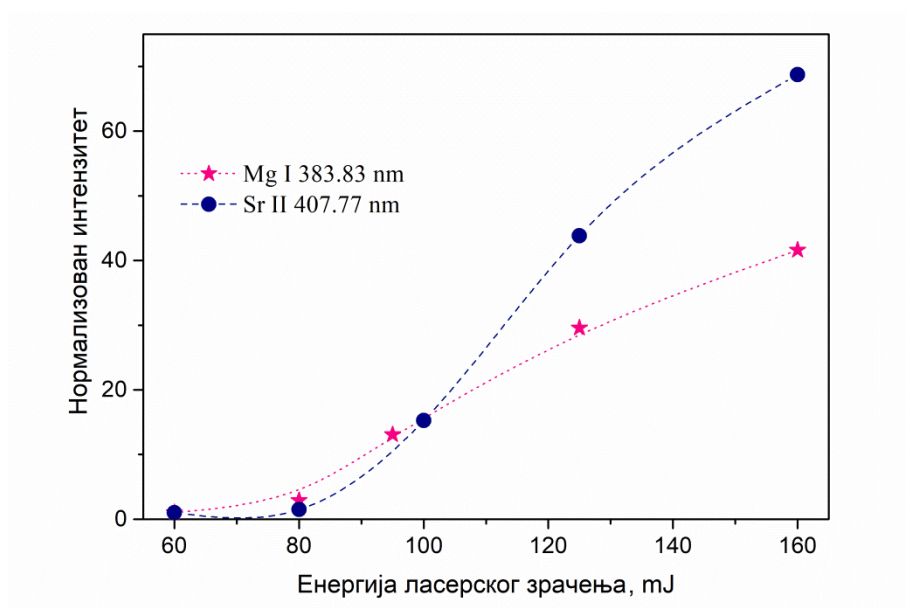
4.2.1. Стварање плазме у симулираним атмосферским условима који владају на Марсу

Марс има врло танку атмосферу која представља стоти део ваздушног омотача Земље. Састав атмосфере Марса је следећи: CO₂ (95,3 %), N₂ (2,7%), Ar (1,6%) као и трагови O₂ (0,13 %), CO (0,07 %), H₂O (0,03 %), и други ^[86]. Потребно је нагласити да је у оквиру овог експеримента узорак вулканске стене (базалт), најзаступљеније стене на Марсу, озрачиван у атмосфери CO₂ при константном притиску од 9 mbar и температури око 20 °C. Примењени услови одговарају просечној температури и притиску на екватору Марса у току пролећа, док је као околни гас коришћен само угљен-диоксид, јер остали гасови, због ниске концентрације имају занемарљив допринос. Такође, важно је напоменути да је атмосфера угљен-диоксида потпуно транспарентна за таласну дужину примењеног зрачења TEA CO₂ ласера.

Примењене енергије ласера биле су од 70 до 160 mJ. На **слици 4. 1** приказане су плазме добијене при различитим енергијама ласера. Енергија од 60 mJ одговара минималном интензитету ласерског зрачења потребног за достизање прага за формирање плазме. Такође, може се уочити да примена енергије од 160 mJ резултује волуминознијом плазмом, која се простире око 25-30 mm од површине мете и да волумен плазме расте са порастом енергије ласера што указује да је увећан и број испарених атома у плазми који доводи до повећања интензитета емисионих линија. Због тога, испитивана је зависност емисионих интензитета атомских и јонских линија од примењене енергије ласера. Резултати добијени за атомску линију Mg 383,83 nm и јонску Sr 407,7 nm приказани су на **слици 4. 2**. Као што се може уочити, знатно увећање интензитета и атомске и јонске линије постиже се применом веће енергије ласера, услед пораста температуре плазме. Даља испитивања су вршена применом енергије ласерског зрачења од 160 mJ.



Слика 4. 1 Временски интеграљене слике ласерски индуковане плазме формиране на узорку базалта применом различитих енергија ТЕА CO_2 ласерског импулса на симулираним атмосферским условима на Марсу.

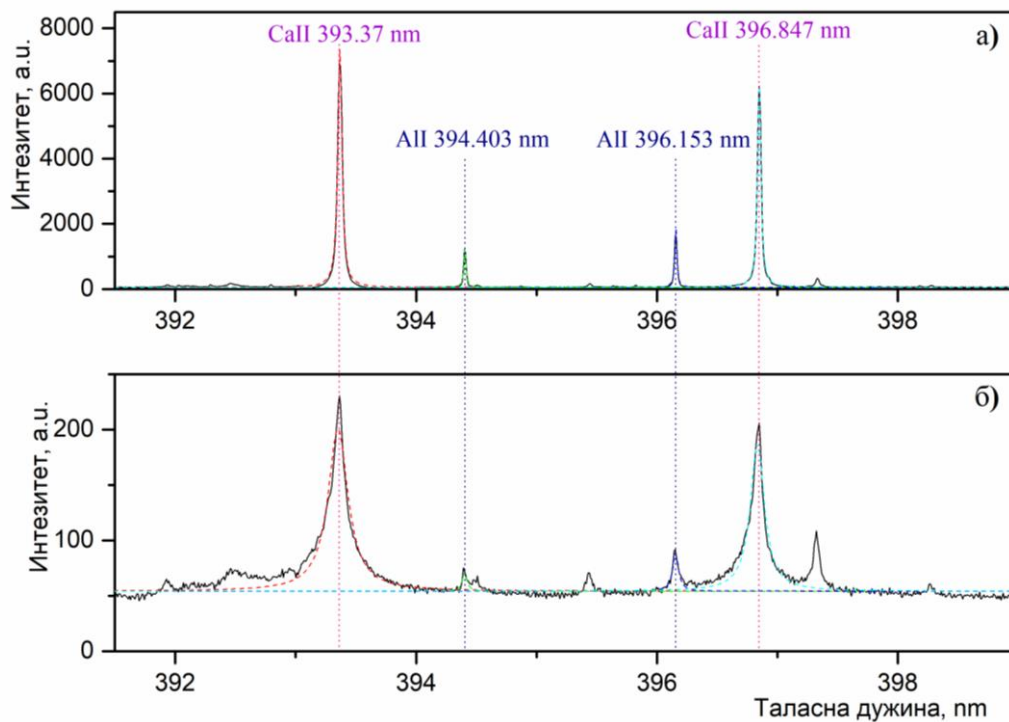


Слика 4. 2 Утицај енергије угљендиоксидног ласера на емисионе интензитете линија Mg и Sr у симулираној атмосфери Марса и притиску од 9 mbar. Интензитети су нормализовани на оне добијене применом енергије ласера од 60 mJ. Временски интеграљени спектри су снимљени на 10 mm од површине узорка базалта.

У плазми индукованој ласерским озрачивањем узорка базалта у атмосфери угљен-диоксида и на притиску од 9 mbar уочавале су се две одвојене регије: прва, јако светла и ближа површини мете, и друга, сјајна која се простире далеко од мете. Први регион плазме је високе густине и емитује интензиван континуални спектар. У другом региону плазме, емисија позадине драстично опада са удаљавањем од површине мете. Како су емисиони спектри ласерски индуковане плазме у функцији и времена и простора, рана оптичка емисија плазме је емисија континуума. У

временски разложеним *LIBS* експериментима у раној фази плазме, емисија се не снима захваљујући детекторима са временском резолуцијом.

У овом експерименту примењена је *TISR-LIBS* метода, која се заснива на одабиру региона плазме са ниском позадинском емисијом и релативно високим интензитетима емисионих линија анализата. Најбоље *SBR* вредности за већину испитиваних елемената добијене су аквизицијом спектра посматрањем делова плазме на удаљености од 7-10 mm од површине узорка. У даљим регионима (>10 mm) однос сигнала према позадини опада. На основу ових резултата, у даљим експериментима са ових узорком посматран је регион плазме на удаљености од 10 mm. **Слика 4. 3** представља временски интегралне спектре снимљене на удаљености од 10 mm и 3 mm од површине узорка.



Слика 4. 3 Временски интегрални спектри са емисионим линијама *Ca* и *Al* различитих региона плазме: а) 10 mm и б) 3 mm од површине узорка. Енергија *TEA CO₂* ласера била је 160 mJ

Као што се може уочити, оштрије и боље разложене линије *Ca* и *Al* постигнуте су на растојању од 10 mm, што илуструје да ширина линија (*FWHM*) опада са порастом удаљености од површине мете.

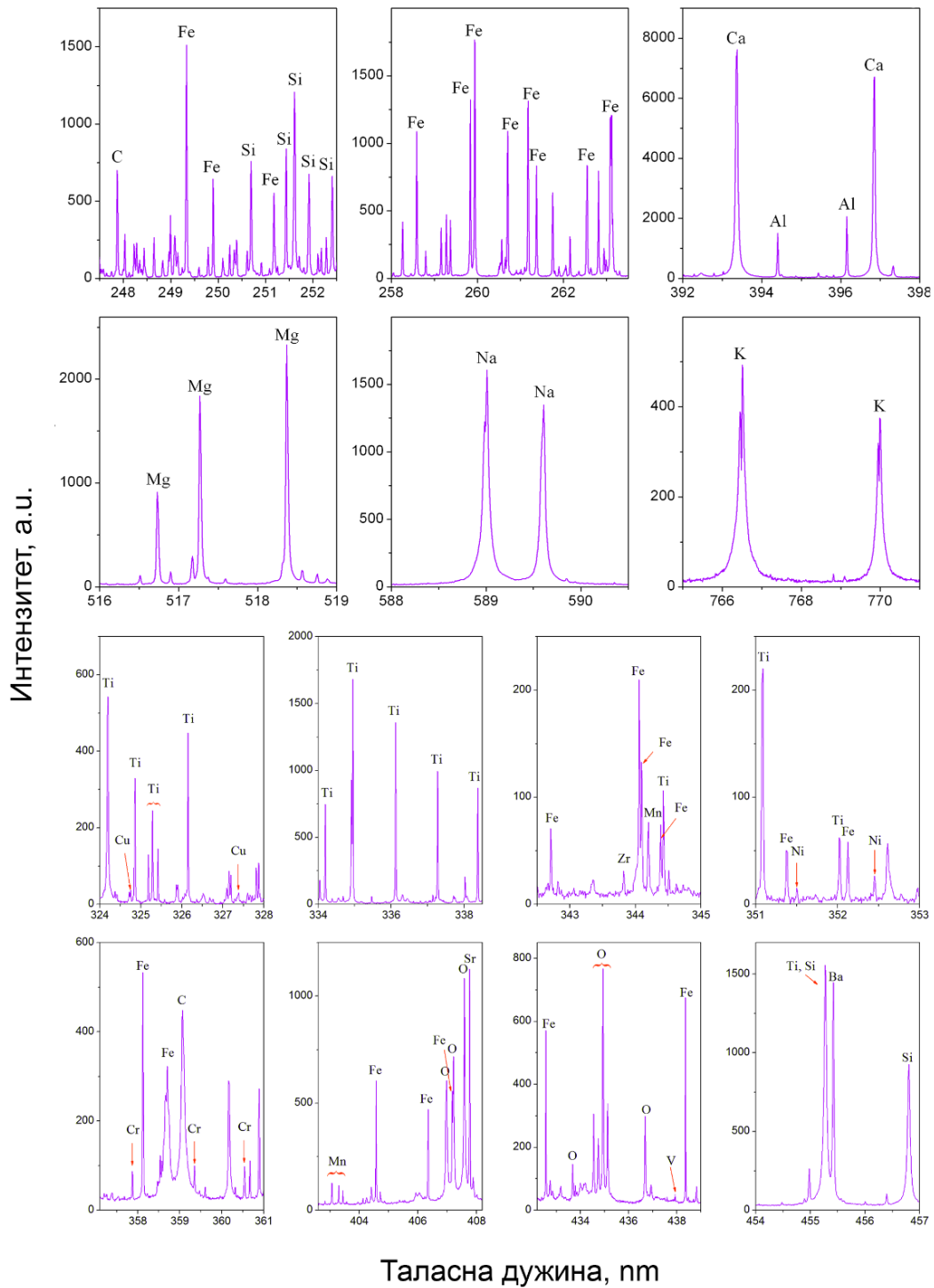
4.2.2. Анализа узорка базалта при атмосферским условима који владају на Марсу

На слици 4. 4 приказани су спектри добијени анализом узорка базалта. На спектрима су употребом *NIST* базе идентификоване најинтензивније линије и детектовани су сви елементи који се уобичајено налазе у геолошким узорцима. То значи да примењена енергија ТЕА CO₂ ласера обезбеђује услове за екситацију ових елемената а да се притом добија и релативно ниска позадинска емисија са јаким и оштрим линијама анализата. Границе детекције у овом експерименту процењене су на основу једначина 4.1- 4.3 при чему су коришћени резултати *ICP-OES* одређивања елементалног састава базалта (табела 4. 1) и кретале су се од 3 - 30 ppm за елементе у траговима (Ba, Cr, Cu, Mn, Ni, Sr, V и Zr). Добијене вредности, чија је прецизност била око 1% за микроелементе и 5-25% за макроелементе, поређене су са литературним подацима за сличне узорке анализираних у симулираним условима који владају на Марсу, табеле 4. 2 и 4. 3. Уочава се да су добијене вредности упоредиве а за неке елементе и ниже од вредности добијених применом Nd:YAG ласера.

Табела 4. 1 Састав базалтне стене одређен *ICP-OES* анализом

Макроелементи	Концентрација* Теж. %	Микроелементи	Концентрација* ppm (µg/g)
SiO ₂	53	Cr	300
TiO ₂	1,1	Ni	100
Al ₂ O ₃	12,2	Co	60
Fe ₂ O ₃	5,7	V	120
MnO	0,10	Cu	70
MgO	4,8	Zn	130
CaO	4,8	Ba	2000
Na ₂ O	2,4	Sr	740
K ₂ O	5,7	Zr	160
P ₂ O ₅	1,2	B	127

*са грешком одређивања од 1- 3% за концентрације до 100 ppm и 7-15 % за више концентрације.



Слика 4. 4 Сегменти LIBS спектра добијених анализом базалта у симулираним условима који владају на Марсу

Табела 4. 2 Поређење LOD вредности добијених за макроелементе применом LIBS на бази TEA CO₂ ^[78] са резултатима из литературе.

Ел.	λ (nm)	SNR	SBR	LOD (ppm)	LOD* (узорак)** [литература] λ у nm
Al	396,15	880	7,4	220	190 (геолошки узорци, 7 mbar, смеша гасова, симулација атмосфере Марса) ^[87] 309,2; 1,8–5,7% (земљиште, 7 Torr CO ₂) ^[88] 396,1; 54, 30 (стакло, ваздух 1 и 5 Torr) ^[89] 396,1.
Ca	393,36	537	52	188	160 (геолошки узорци, 7 mbar, смеша гасова, симулација атмосфере Марса) ^[87] 430,8; 850–2200 (земљиште, 7 Torr CO ₂) ^[88] 393,36.
Fe	259,94	1040	157	136	490 (геолошки узорци, 7 mbar, смеша гасова, симулација атмосфере Марса) ^[87] 404,583; 7,5% (земљиште, 7 Torr CO ₂) ^[88] 404,58.
K	766,49	312	9,6	518	550 (геолошки узорци, 7 mbar, смеша гасова, симулација атмосфере Марса) ^[87] 769,8; 2000–3800 (земљиште, 7 Torr CO ₂) ^[88] 766,49.
Mg	518,36	1280	154	68	20 (геолошки узорци, 7 mbar, смеша гасова, симулација атмосфере Марса) ^[87] 285,2; 160–450 (земљиште, 7 Torr CO ₂) ^[88] 280,27; 130, 28 (стакло, ваздух 1 и 5 Torr) ^[89] 383,8.
Mn	403,08	100	5	25	50 (геолошки узорци, 7 mbar, смеша гасова, симулација атмосфере Марса) ^[87] 403,08; 300–450 (земљиште, 7 Torr CO ₂) ^[88] 403,08.
Na	588,97	541	28	104	10 (геолошки узорци, 7 mbar, смеша гасова, симулација атмосфере Марса) ^[87] 588,97; 70–600 (земљиште, 7 Torr CO ₂) ^[88] 588,97; 14, 18 (стакло, ваздух 1 и 5 Torr) ^[89] 589,0.
Si	251,61	1000	9,2	1590	160 (геолошки узорци, 7 mbar, смеша гасова, симулација атмосфере Марса) ^[87] 288,18; 9-45% (земљиште, 7 Torr CO ₂) ^[88] 288,18.
Ti	336,12	670	100	27,5	30 (геолошки узорци, 7 mbar, смеша гасова, симулација атмосфере Марса) ^[87] 334,9; 1000–2400 (земљиште, 7 Torr CO ₂) ^[88] 398,92.

* ppm уколико није назначено другачије; ** 1 Torr = 1.33322 mbar

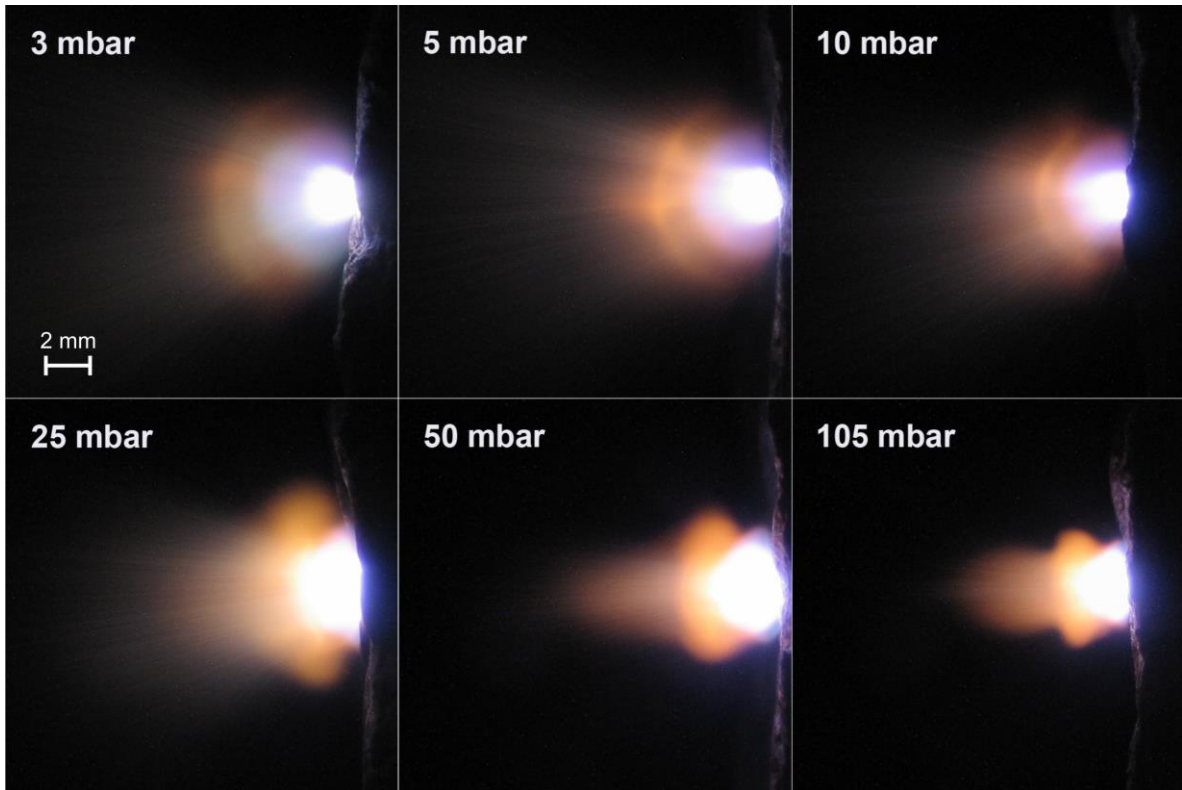
Табела 4.3 Поређење LOD вредности добијених за микроелементе применом LIBS на бази TEA CO₂ [78] са резултатима из литературе.

Ел.	λ (nm)	SNR	SBR	LOD (ppm)	LOD* (узорак)** [литература] λ у nm
Ba	455,40	1170	147	4,6	15 (геолошки узорци, 7 mbar, смеша гасова, симулација атмосфере Марса) [87] 455,4 30–170 (земљиште, 7 Torr CO ₂) [88] 455,4 3, 21 (силикат, 5 Torr CO ₂) [90] 455,4
Cr	357,87	72	3	12,2	50 (геолошки узорци, 7 mbar, смеша гасова, симулација атмосфере Марса) [87] 425,4 88, 39 (силикат, 5 Torr CO ₂) [90] 267,71
Cu	324,75	21	3	9	38, 43 (силикат, 5 Torr CO ₂) [90] 327,39
Ni	352,45	19	3	15,7	12, 224 (силикат, 5 Torr CO ₂) [90] 352,45
Sr	407,78	455	65	4,8	5 (геолошки узорци, 7 mbar, смеша гасова, симулација атмосфере Марса) [87] 407,78 30–40 (земљиште, 7 Torr CO ₂) [88] 407,78
V	437,92	20	3	18,2	
Zr	343,82	19	3	23,5	290, 190 (стакло, ваздух 1 и 5 Torr) [89] 360,1

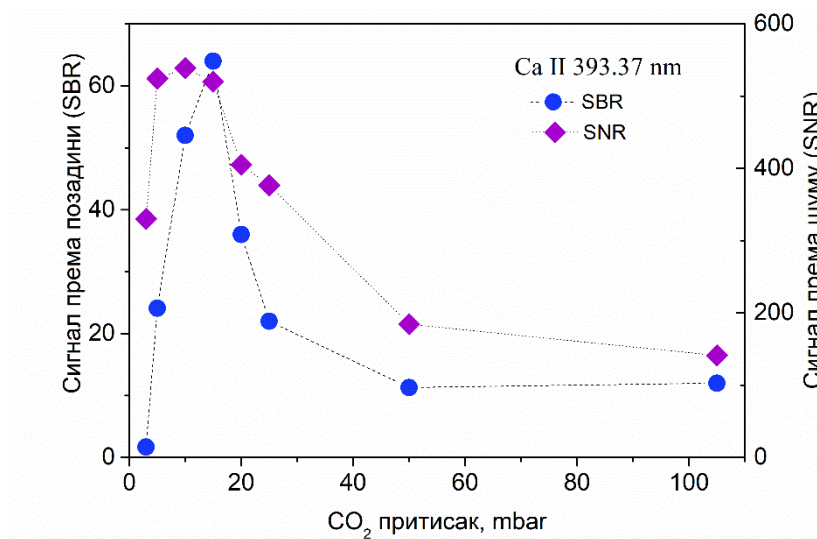
* ppm уколико није назначено другачије; ** 1 Torr = 1.33322 mbar

4.2.3. Утицај притиска околне атмосфере на интензитете емисионих линија калцијума присутног у испитиваном узорку

Поред притиска од 9 mbar, упоређени су односи SNR и SBR емисионе линије Ca II 393,37 nm добијених при притисцима од 3, 5, 10, 25, 50 и 105 mbar угљен-диоксида. Показало се да се, при снижавању притиска са 50 на 10 mbar, ови односи увећавају за фактор од 4-6. Међутим, при даљем снижавању притиска овај однос се погоршава, **слика 4.5**. Овај тренд указује како количина аблираног материјала и испаравања као и фреквенције судара између врста у плазми зависе од притиска [91].



Слика 4. 5 Фотографије плазме индуковане на узорку базалта у атмосфери угљендиоксида на различитим притисцима



Слика 4. 6 Функција зависности SBR и SNR вредности линије Ca II од притиска CO₂

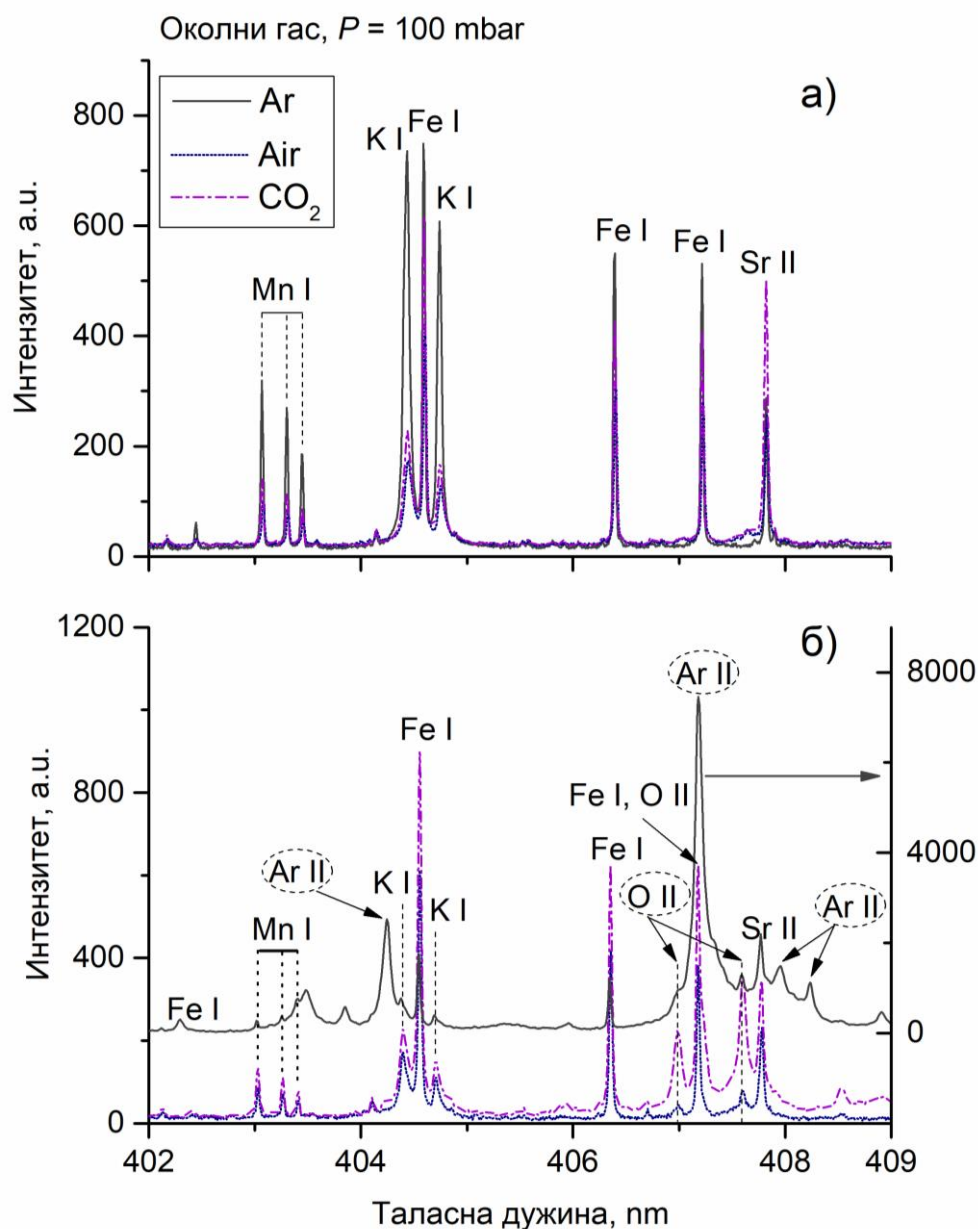
Притисак околног гаса има значајну улогу на ефекат познат као заклањање плазмом. Овај ефекат је значајан за плазме индуковане наносекундним ласерима

јер контролише аблацију материјала као и емисију плазме. При ниским притисцима, плазма слабије интерагује са околним молекулима. Тако на пример, када је угљен-диоксид околни гас спречава се ширење плазме и аблација новог материјала док преостала енергија ласерског импулса доводи до додатног загревања и јонизације. На основу ових резултата може се закључити да се при притиску од 10 mbar добијају веома задовољавајући односи SNR и SBR.

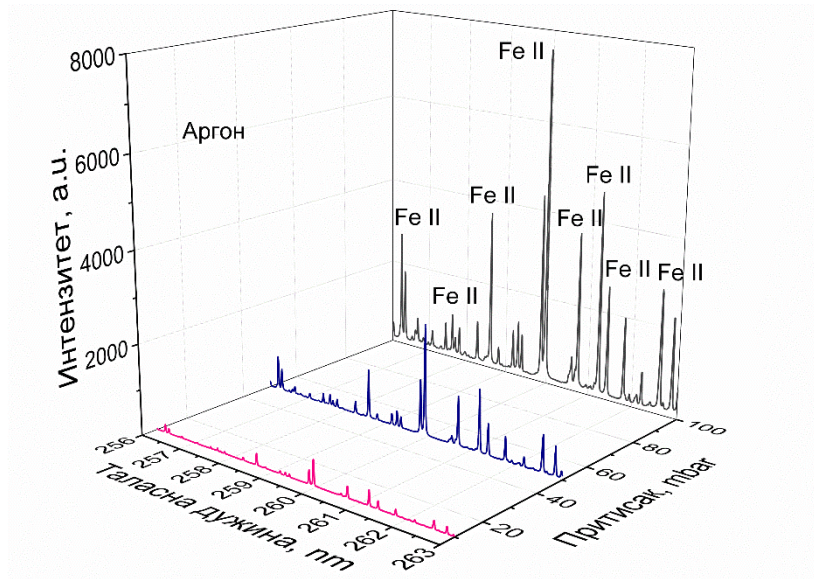
4.2.2. Утицај амбијенталних услова на интензитете емисионих линија ласерски индуковане плазме

У оквиру овог експеримента, снимљени су, у области 250-520 nm, спектри плазме индуковане у различитим амбијенталним условима. За употребљене околне гасове (ваздух, аргон, угљен-диоксид) испитивани су оптимални услови у циљу побољшања репродукбилности самих мерења. Уочено је да у свим испитиваним гасовима плазма заузима хемисферични облик при притиску од 10 mbar, са тенденцијом ка коничном облику при вишим притисцима. У свим испитиваним условима уочавају се два региона у плазми. Први део је ближи површини узорка и доминантан је извор зрачења континуума, док се други део простире у околни гас. Аквизиција свих спектра вршена је *TISR-LIBS* техником. Оптимизација је постигнута мерењем SBR линије Mn I 403,08 nm у функцији дела који се пројектује на улазни разрез спектрометра. На **слици 4. 6** приказани су спектри добијени пројектовањем делова плазме који се налазе 4 или 8 mm од површине узорка у ваздуху, аргону и угљен-диоксиду на притиску од 100 mbar. У деловима плазме који су ближи површини узорка, SBR има ниске вредности због високог интензитета позадинског зрачења. У удаљенијим деловима плазме долази до опадања квалитета добијених спектра услед интеракције са околним гасом која доводи до хлађења плазме. Са порастом притиска смањује се волумен плазме и максимални SBR се помера ближе површини узорка. У испитиваним условима, задовољавајући SBR добијени су на растојању од 4-5 mm, **слика 4. 7**. Оно што се уочава на приказаним спектрима је да је мерени интензитет у ваздуху мањи од интензитета емисионих линија добијених у аргону и угљен-диоксиду. Поред тога, уочава се да интензитет линија расте са порастом притиска, што се може објаснити порастом броја судара са околним гасом и додатном екситацијом плазме. Са друге

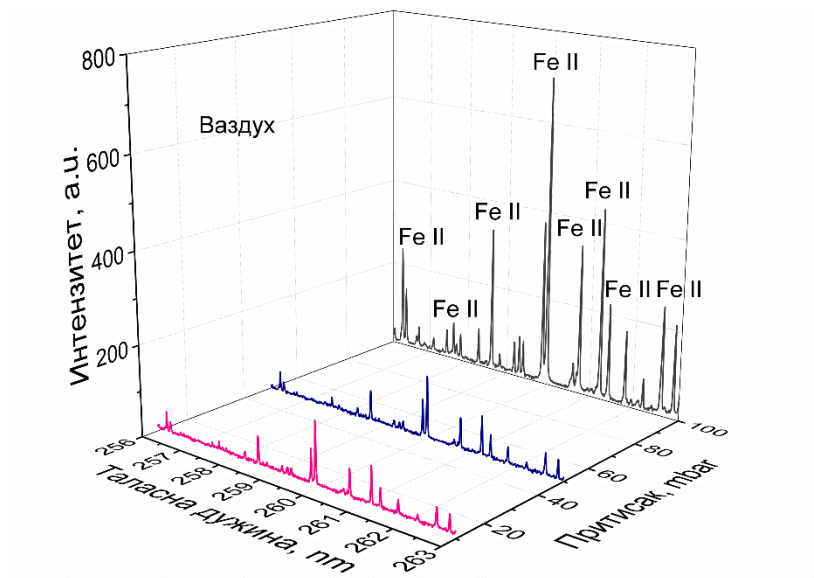
стране, са повећањем притиска појачава се ефекат заклањања плазмом односно искоришћење енергије ласерског зрачења за аблацију узорка опада ^[30]. И поред овог ефекта, надоласеће ласерско зрачење од остатка импулса може довести до додатног загревања плазме услед *IB* процеса. Овај механизам, у плазми индукованој зрачењем TEA CO₂ ласера, компензује губитак ефикасности аблације побољшањем ексцитационих услова. На основу исте линије процењен је SNR, а резултати дати су у **табели 4. 4**.



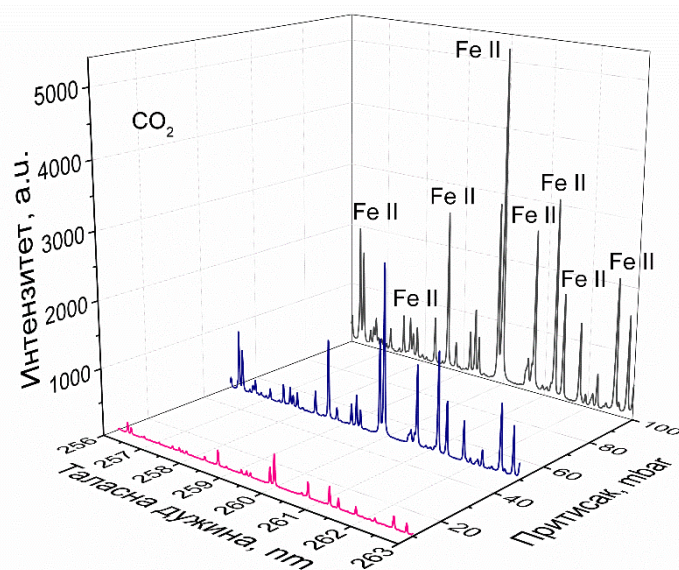
Слика 4. 7 LIBS спектри добијени на: а) 4 и б) 8 m од површине узорка базалта



Слика 4. 8 Сегменти LIBS спектра плазме индуковане на узорку базалта у аргону при притисцима од 10, 50 и 100 mbar.



Слика 4. 9 Сегменти LIBS спектра плазме индуковане на узорку базалта у ваздуху при притисцима од 10, 50 и 100 mbar.



Слика 4. 10 Сегменти LIBS спектра плазме индуковане на узорку базалта у CO_2 при притисцима од 10, 50 и 100 mbar.

Табела 4. 4 Вредности SBR и SNR линије Mn I 403.08 у атмосферама ваздуха, аргона и угљен-диоксида

P, mbar	Ваздух		Аргон		CO ₂	
	SBR	SNR	SBR	SNR	SBR	SNR
10	25	73	45	180	45	180
50	31	65	107	420	107	420
100	46	147	153	870	153	870

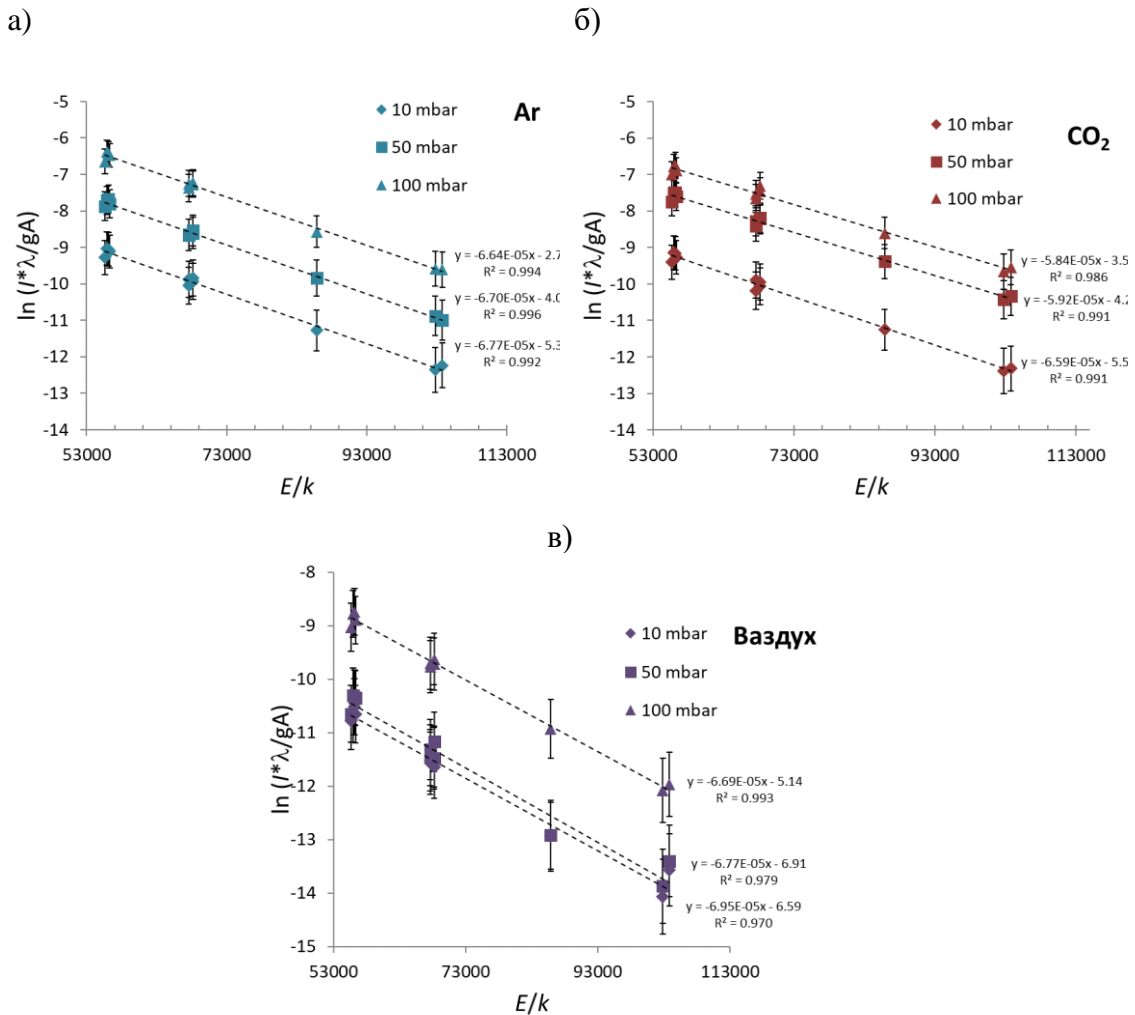
Добијени TISR-LIBS спектри, који су приказани на сликама 4. 8 - 4. 10, коришћени су за процену температуре плазме и густине електрона како би се јасније дефинисао утицај амбијенталних услова на спектралне карактеристике плазме.

За процену температуре плазме коришћена је метода Болцманове праве, односно једначина:

$$\ln \left[\frac{\lambda_{ki} I_{ki}}{g_k A_{ki}} \right] = \ln \left[\frac{hcN}{4\pi Z(T)} \right] - \frac{E_k}{k_B T} \quad (4.7)$$

где је λ_{ki} таласна дужина емисионе линије, I_{ki} интегрален интензитет линије која одговара прелазу између горњег (k) и доњег (i) нивоа, g_k је статистичка тежина горњег нивоа, A_{ki} вероватноћа прелаза, h је Планкова константа, c брзина светлости

у вакууму, N укупна густина емитованих врста, $Z(T)$ партициона функција, E_k је енергија екситације и k_B је Болцманова константа [92]. Табличне вредности које су коришћене за израчунавање температуре преузете су из NIST базе и дате су у прилогу 1.



Слика 4. 11 Одређивање температуре плазме методом Болцманове праве за а) аргон, б) CO₂, в) ваздух

На основу нагиба Болцманових права добијених коришћењем мерених интензитета јонских линија Fe (слика 4. 11), процењене су температуре плазме у различитим амбијенталним условима, табела 4. 5. Потребно је нагласити да су добијене температуре базиране на интензитетима добијених интегралњем спектра у периоду који је дужи од живота плазме и представљају просечне услове које владају у индукованој плазми. Вредности које су добијене применом аргона или ваздуха као околне атмосфере веома су сличне и скоро независне од

примењеног притиска. Међутим, када је околни гас CO₂, температура расте са притиском и то значајно више у односу на температуру плазме индуковане у аргону или ваздуху.

Табела 4. 5 Температура плазме у зависности од притиска и састава околне атмосфере добијена применом методе Болцманове праве

P, mbar	Ваздух	Аргон	CO₂
10	14400 ± 700	14800 ± 800	15200 ± 800
50	14800 ± 800	14900 ± 700	16900 ± 900
100	15000 ± 700	15100 ± 800	17200 ± 900

За процену густине електрона, коришћена је следећа једначина која користи ширину деконволуираних Штаркових линија, при чему су параметри ширења (w_e) преузети из литературе:

$$n_e = [cm^{-3}] = \frac{10^{16} w_m}{2w_e} \quad (4.8)$$

$$w_m = w_V = 0,5346 \cdot w_L + \sqrt{0,2169 \cdot w_L^2 + w_G^2} \quad (4.9)$$

$$w_G = (w_D^2 + w_i^2)^{0.5} \quad (4.10)$$

где су w_m , w_V , w_L , w_e , w_G , w_i , w_D мерена, Фојтова, Лоренцова, Штаркова, Гаусова, инструментална и Доплерова ширина ^[93].

За процену густине електрона коришћене су *FWHM* линија Si I 390,55 nm и Al I 396,15 nm добијене фитовањем експерименталног спектра Фојтовим профилем са фиксираном Гаусовом *FWHM* линије и под претпоставком да је Лоренцова компонента последица Штарковог ширења. Доплерова ширина за температуру од 17 000 K износи 0,007 nm. Параметри Штарковог ширења w_e за ове линије преузети су из литературе ^[94,95]. Оно што се уочава је да ширење линија услед Штарковог ефекта расте са порастом притиска. Такође, тренд је исти као и са температуром плазме, добијене су сличне вредности за Ag и ваздух и знатно веће за CO₂, **табела 4. 6.**

Табела 4. 6 Густина електрона израчуната из Штаркових ширина линија Si I 390,55 nm и Al I 396,15 nm мерених у атмосферама аргона, ваздуха и угљен-диоксида на три нивоа притиска.

P , mbar	Ваздух		Аргон		CO ₂	
	Si	Al	Si	Al	Si	Al
10	$3,1 \times 10^{16}$	$3,4 \times 10^{16}$	$5,8 \times 10^{16}$	$5,1 \times 10^{16}$	$4,3 \times 10^{16}$	$4,1 \times 10^{16}$
50	$7,9 \times 10^{16}$	$7,2 \times 10^{16}$	$9,6 \times 10^{16}$	$8,2 \times 10^{16}$	$1,5 \times 10^{17}$	$1,2 \times 10^{17}$
100	$1,0 \times 10^{17}$	$9,4 \times 10^{16}$	$8,9 \times 10^{16}$	$8,0 \times 10^{16}$	$1,7 \times 10^{17}$	$1,4 \times 10^{17}$

На основу добијених вредности за T и n_e уочава се да:

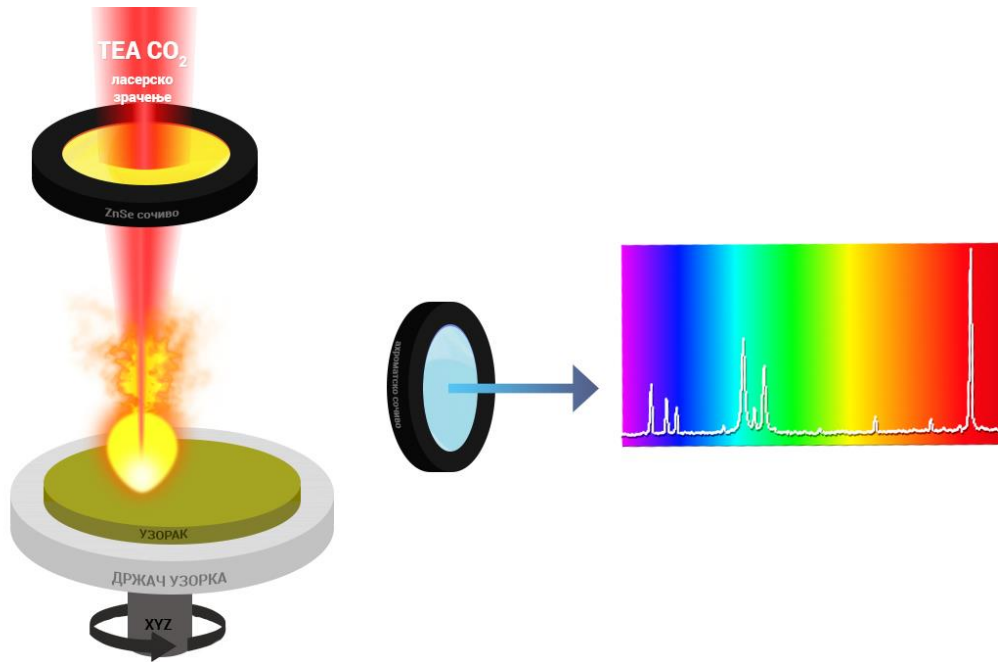
- При притиску од 10 mbar, састав околне атмосфере има занемарљив утицај на параметре плазме;
- Температуре плазме генерисане у Ar и ваздуху су практично исте и независне од промене притиска, док у CO₂, температура расте са порастом притиска;
- Густина електрона расте са порастом притиска у свим испитиваним гасовима и највеће вредности добијене су у атмосфери CO₂.

Добијени резултати указују да је плазма индукована у CO₂ топлија и веће густине у поређењу са плазмама у Ar и ваздуху. Угљен-диоксид има највећу моларну масу од примењених гасова ($44,01 \text{ g mol}^{-1}$ у односу на 39,95 за Ar и 28,96 за ваздух) али и најнижу енергију јонизације и топлотну проводљивост [96,97]. Као најтежи гас, CO₂ има највећи утицај на простирање плазме. Такође, пошто се CO₂ лакше јонизује, долази до бољег спрезања ласерског зрачења са индукованом плазмом што резултује повећањем густине електрона и додатним загревањем плазме.

4.3. Спектрохемијска анализа биолошких узорака-спирулина и нана

4.3.1. Квалитативна анализа спирулине и нане

Узорци нане и спирулине били су причвршћени на алуминијумски носач двоструком лепљивом траком. Носач је повезан са континуалним мотором који је омогућавао ротирање мете брзином од 0,5 обртаја у минути. Плазма је индукована озрачивањем узорка импулсним ласером на атмосферском притиску. Примењена енергија угљендиоксидног ласера била је 160 mJ. Димензије фокусираног ласерског снопа износиле су око 1,35 x 1,35 mm (~0,018 cm²) и на основу овог податка израчунати су параметри ласерског зрачења: ирадијанса 56 MW/ cm² и флуенс 8,5 J/cm². Добијена плазма, за обе врсте узорака, била је волуминозна и простира се око 15-20 mm од површине мете. Састојала се из две визуелно различите области, бледо жуте плазме која се простира око 4 mm од површине узорка и дугачког пламеног „репа“, **слика 4. 12**. Аквизиција временски интегралних спектра извршена је након оптимизације која је подразумевала избор дела плазме пројектованог на улазни разрез монохроматора са најбољим односом сигнала према позадини. Овај однос зависи и од особина изабраних линија елемената али за највећи број испитиваних елемената најбољи однос сигнала према позадини достигнут је у региону плазме на удаљености од 1-2 mm. Временски интегрални спектри добијени су акумулацијом 40 спектра у случају спирулине, односно 80 спектра у случају узорка нане без временске резолуције. Три уза стопна мерења су снимљена за сваки спектар, тако да су добијени спектри заправо усредњени спектри са 120 односно 240 различитих делова узорка.



Слика 4. 12 Упростићен шематски приказ LIBS експеримента на бази TEA CO₂ ласера

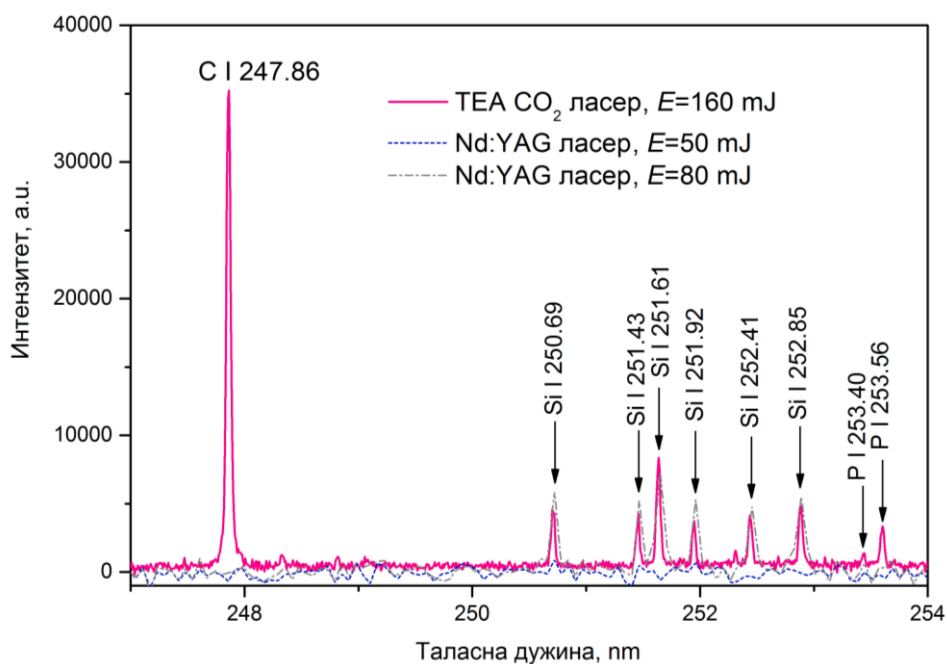
4.3.1.1. *Анализа спирулине и поређење резултата добијених коришћењем LIBS система на бази TEA CO₂ ласера са резултатима добијеним коришћењем LIBS система на бази Nd:YAG ласера*

Сегменти LIBS спектра добијени анализом узорка спирулине (слика 4. 13) приказани су на сликама 4. 14 - 4. 21. На овим сликама приказани су и спектри добијени коришћењем LIBS апаратуре базиране на импулсном Nd:YAG ласеру.

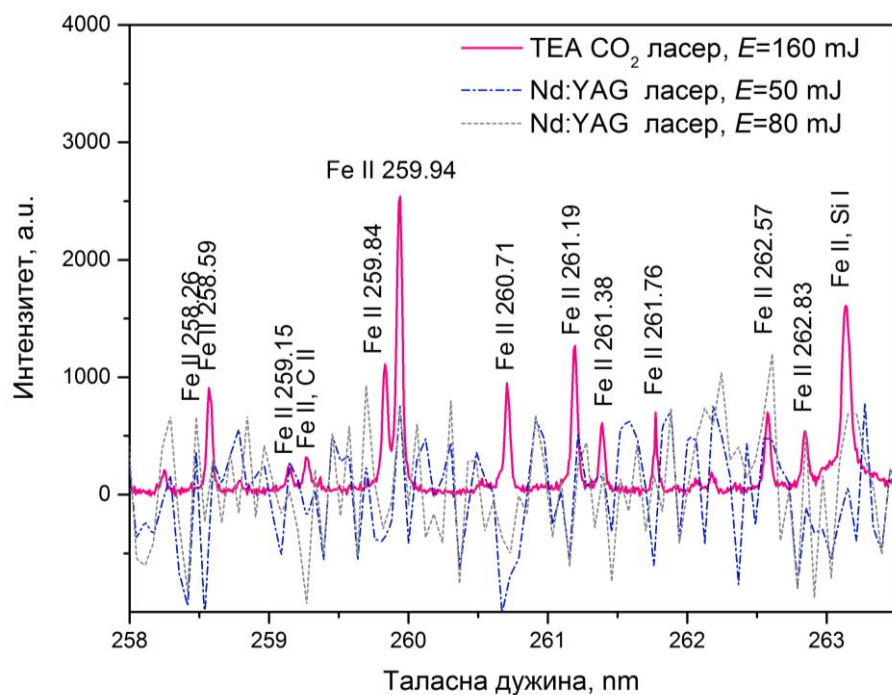
Примењене су енергије од 50 и 80 mJ ласерског импулса са одговарајућим флуенсима од 3,2 и 5,2 J/cm². Време аквизиције спектра било је 1,1 ms док је време кашњења од 1,27 μs. Спектри су добијени усредњавањем 50 ласерских импулса. Како су интензитети емисије плазме добијене применом Nd:YAG ласера већи од оних добијених применом угљендиоксидног ласера, на сликама 4. 14 - 4. 21 ови интензитети су увећани 10 пута.



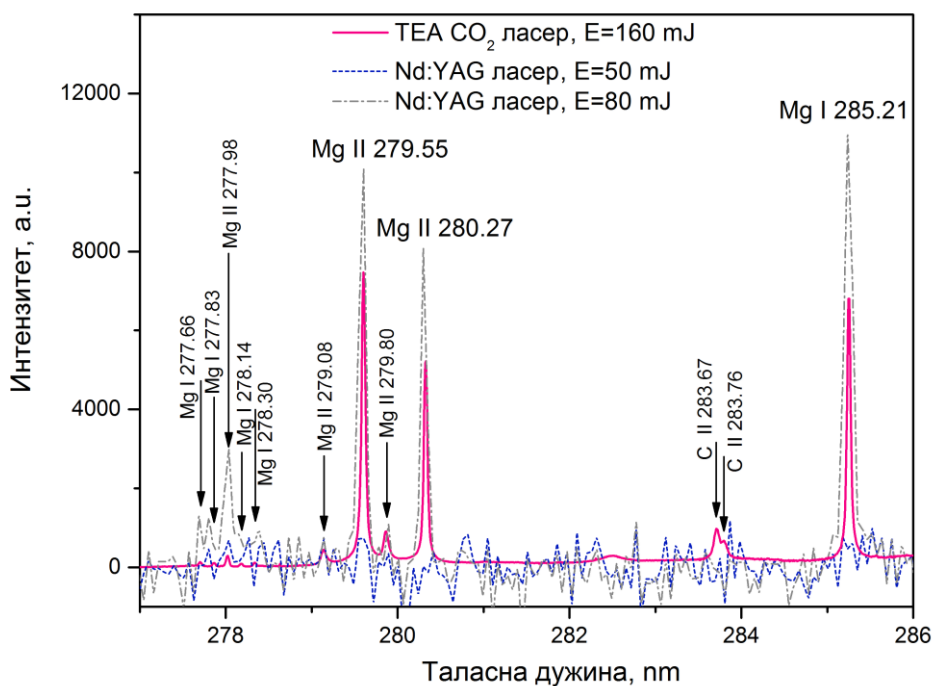
Слика 4. 13 Узорак спирулине након LIBS анализе



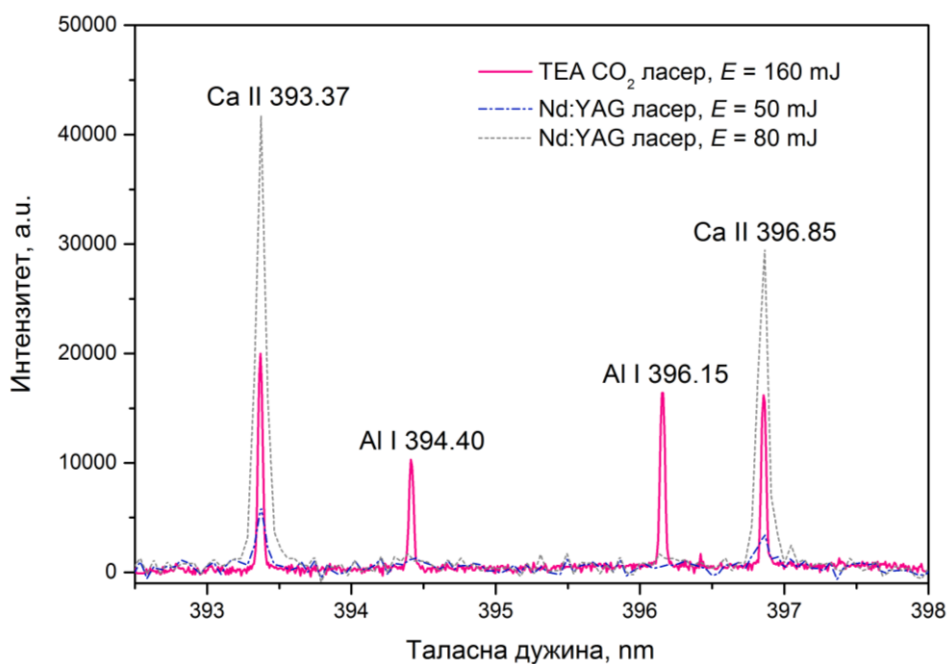
Слика 4. 14 Сегмент LIBS спектра добијен анализом узорка спиролине CSS1



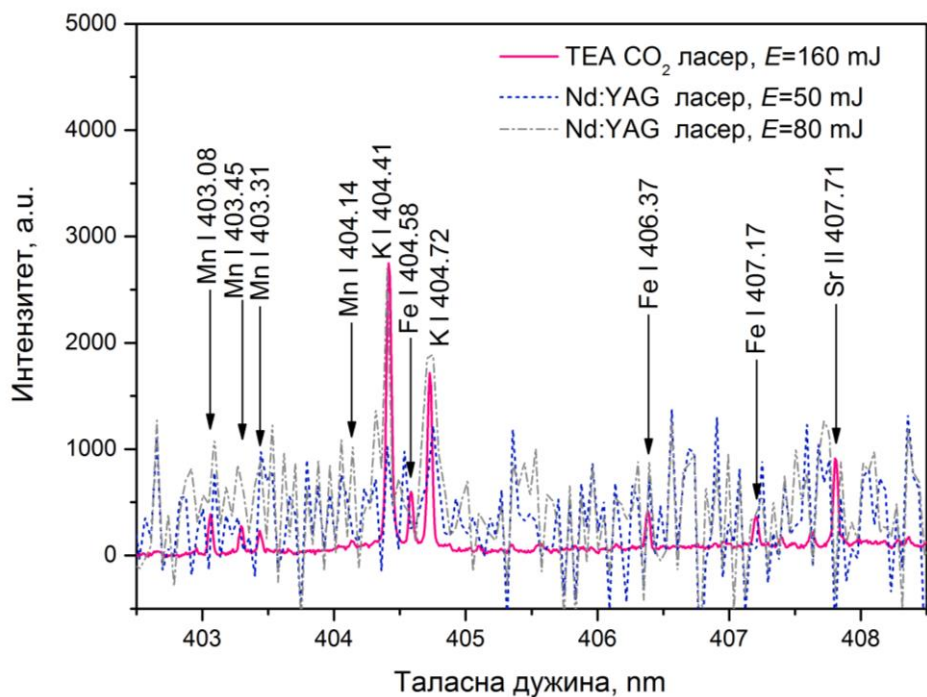
Слика 4. 15 Сегмент LIBS спектра добијен анализом узорка спиролине CSS1.



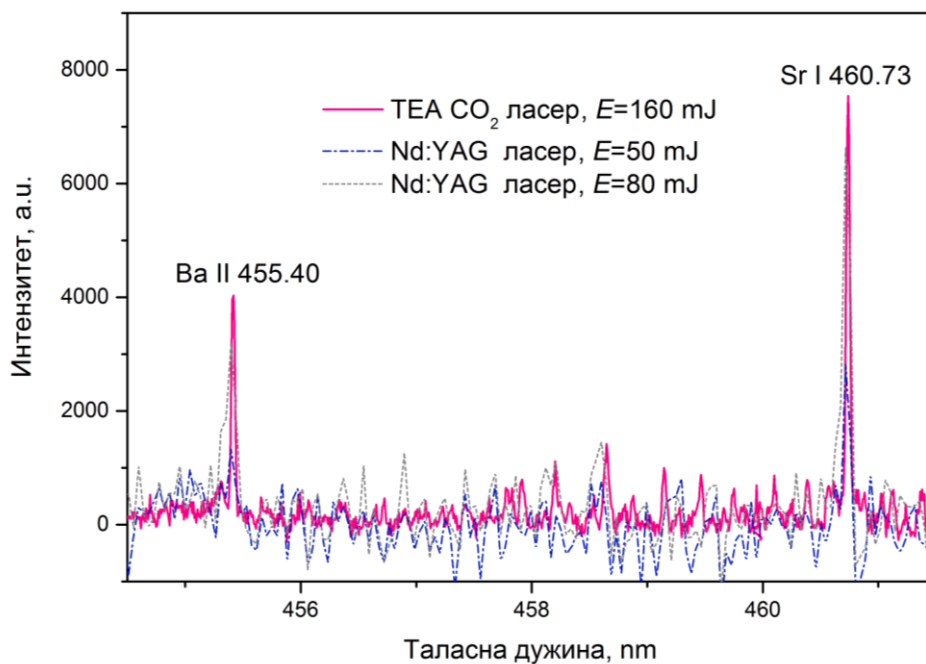
Слика 4. 16 Сегмент LIBS спектра добијен анализом узорка спирулине CSS1.



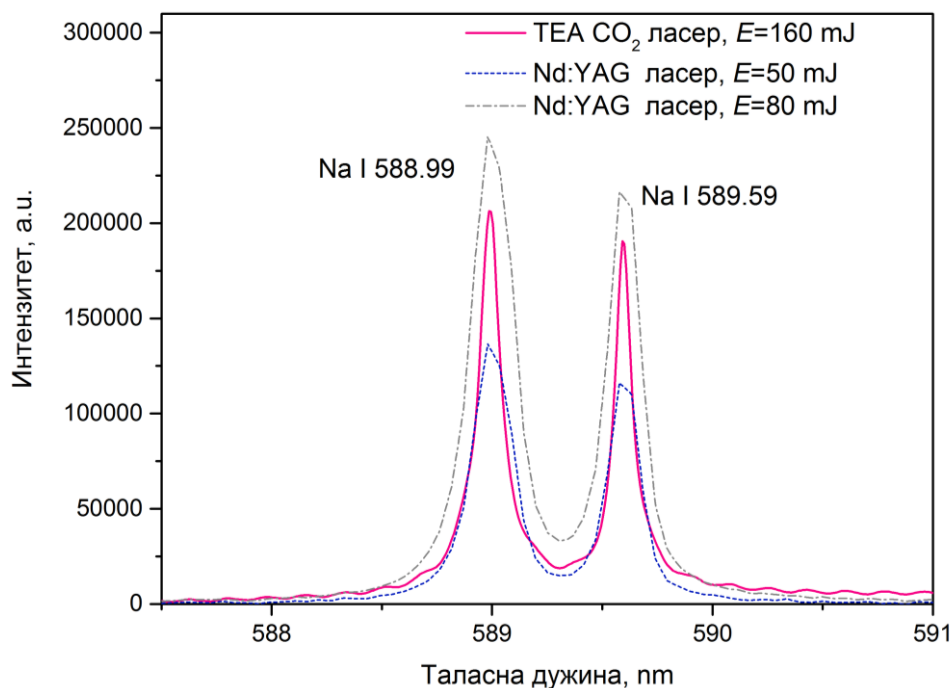
Слика 4. 17 Сегмент LIBS спектра добијен анализом узорка спирулине CSS1



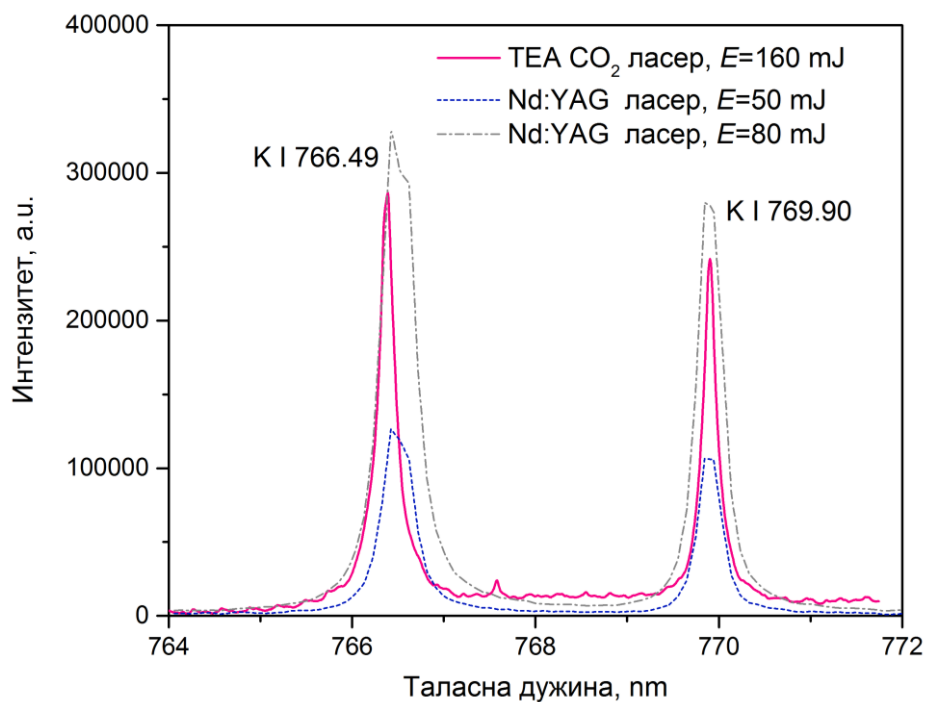
Слика 4. 18 Сегмент LIBS спектра добијен анализом узорка спирулине CSS1



Слика 4. 19 Сегмент LIBS спектра добијен анализом узорка спирулине CSS1



Слика 4. 20 Сегмент LIBS спектра добијен анализом узорка спиролине CSS1



Слика 4. 21 Сегмент LIBS спектра добијен анализом узорка спиролине CSS1

Ласерски системи примењени у овом експерименту разликују се пре свега у енергији фотона, трајању импулса, енергији импулса и фреквенцији :

- TEA CO₂ ласер - ~ 0,12 eV, 100 ns, 160 mJ, 1,3 Hz у односу на

- Nd:YAG ласер - ~ 1,17 eV, 7 ns, 50 (80) mJ и 10 Hz.

Ове разлике доводе до фундаменталних разлика у процесима аблације и динамике простирања плазме. Предност система базираног на Nd:YAG ласеру у поређењу са системом који као ексцитациони извор користи ТЕА CO₂ ласер је у томе што се аблира већа количина узорка по једном импулсу. Међутим, таласна дужина ТЕА CO₂ ласера и специфични профил ласерског импулса може произвести плазму са бољим аналитичким особинама. Пик ласерског импулса угљендиоксидног ласера индукује плазму, док надолазеће зрачење које потиче од репа импулса интерагује са индукованом плазмом у *IB* процесу. Количина апсорбованог зрачења у *IB* процесу је јако зависна од таласне дужине ($\alpha_{IB} \sim \lambda^3$) што значи да су интеракције ласерско зрачење-плазма снажније код ТЕА CO₂ ласера у односу на Nd:YAG ласер ^[21]. Апсорпција овог зрачења омогућује додатно загревање плазме и као последицу тога има да, у деловима плазме далеко од површине узорка са малом густином, долази до побољшане просторне дискриминације између емисије анализита и позадине.

У табелама **4. 7** и **4. 8** приказан је елементални састав узорка спиролине добијен након ICP-OES анализе. На сликама **4. 14 - 4. 21** се може уочити да се већина присутних елемената може детектовати у LIBS спектрима што указује да се довољна ексцитација ових елемената постиже у плазми генерисаној ТЕА CO₂ ласерским зрачењем. Микроелементи попут В, Со, Ni и Zn нису идентификовани у LIBS спектрима зато што њихове најинтензивније линије имају изражене спектралне интерференције са интензивним емисионим линијама Fe које је присутно у знатно већој количини у узорку од ових елемената.

Табела 4. 7 ICP-OES анализа узорка спиролине CSSI –макроелементи, g/kg

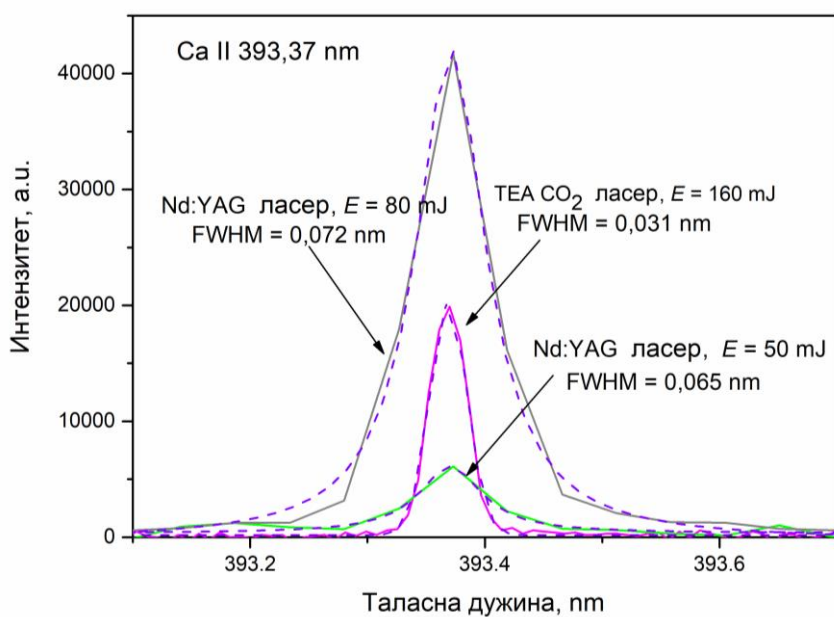
K	Na	Mg	Ca	Fe	Al	Si
10,67	5,75	3,89	1,83	0,82	0,48	0,24

Табела 4. 8 ICP-OES анализа узорка спиролине CSSI-микроелементи, mg/kg

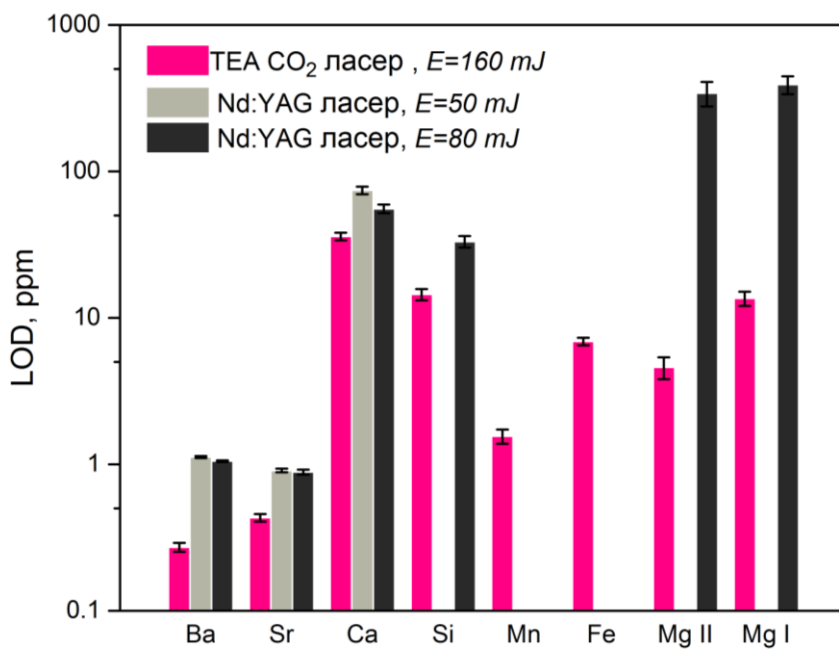
Mn	Zn	Ba	B	Cu	Sr	Ni	Li	V	Co	Hg	Cd
30,4	22,7	14,8	12,3	11,4	8,2	4,9	0,4	0,4	0,3	0,2	0,1

Ако се упореди могућност детекције елемената у узорку спиролине, може се закључити да је ТЕА CO₂ ласер супериорнији за *LIBS* анализу у односу на Nd:YAG ласер. Интензитети емисије анализата у Nd:YAG плазми су 5 до 10 пута већи у односу на CO₂ плазму. Међутим, ови високи интензитети праћени су високим интензитетом позадинског континуума и шума. Иако су слабијег интензитета, линије добијене из емисије плазме индуковане угљендиоксидним ласером су оштре и добро разложене, са релативно ниском позадином. Добро разложене линије могу бити последица релативно спорог загревања плазме, путем апсорпције надлазећег зрачења репа ласерског импулса што доводи до стварање волуминозне и оптички танке плазме. Такође, приликом рада са прашкастим узорцима, потребно је водити рачуна о проблему разношења узорка. Овај проблем је мање изражен код ТЕА CO₂ ласера због релативно мање густине ласерског зрачења (56 MW/cm²).

Спектрални подаци добијени за оба примењена ласерска система обрађени су рачунањем површине испод емисионог пика анализата, интензитета емисије позадине и *rms* вредности у регионима око емисионе линије. Штарково ширење се сматра доминантним механизмом унутар *LIBS* плазме и одређује Лоренцов допринос профилу емисионе линије. На **слици 4. 22** је приказано да се линијски профил може веома добро описати Лоренцовим фитовањем. На основу добијених резултата фитовања емисионе линије и позадине израчунате су минималне количине анализата које се могу детектовати примењеним *LIBS* системом. Лимит детекције за макроелементе (Ca, Mg, Si и Fe) били су од 5 до 36 ppm, док су вредности за микроелементе попут Mn, Ba и Sr биле знатно ниже, од 0,3 до 1,6 ppm. LOD вредности добијене за *LIBS* систем са Nd:YAG ласером су знатно веће, што се може уочити на **слици 4. 23**. Такође, уочава се да у *LIBS* спектрима са Nd:YAG ласером нису детектовани Mn и Fe, док се линије Mg јављају само приликом примене веће енергије (80 mJ). Прецизност мерења ТЕА CO₂ *LIBS* интензитета емисионих линија била је у опсегу од 5-20% (релативна грешка).



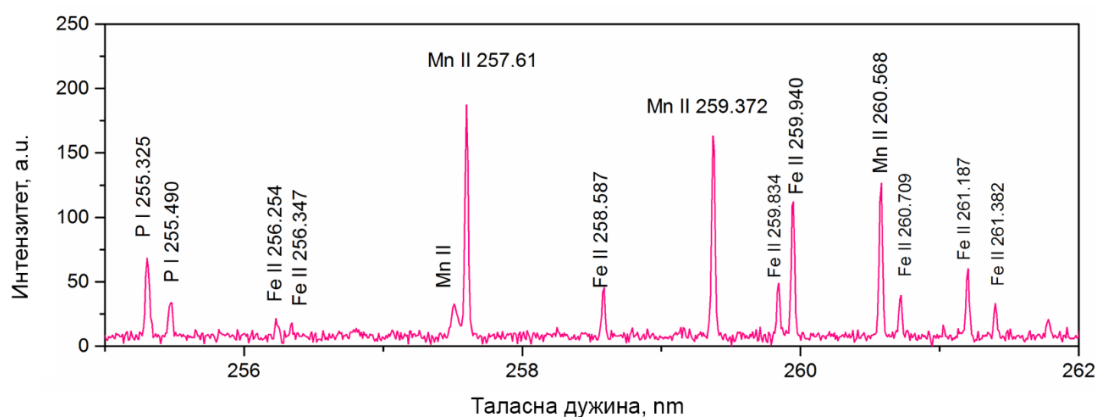
Слика 4. 22 Профил линије Ca II 393,37 nm



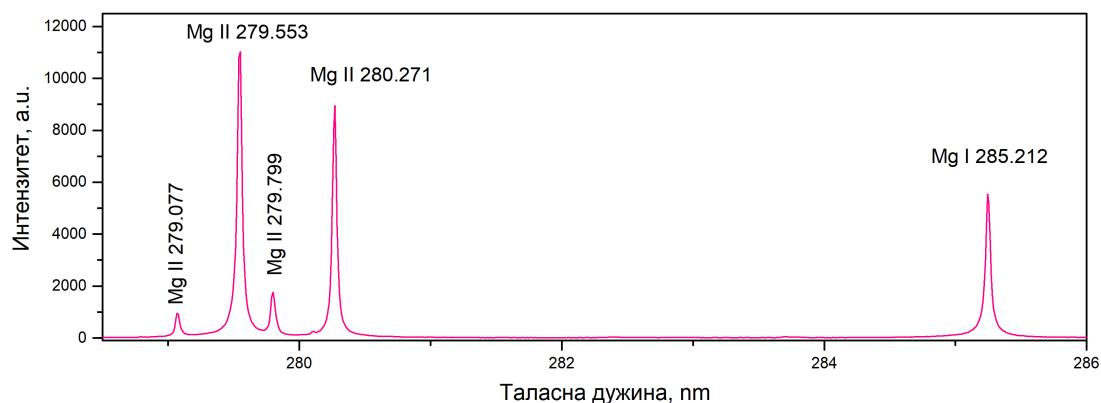
Слика 4. 23 Поређење добијених LOD вредности за различите експерименталне параметре

4. 3. 1. 2. Анализа питоме нане коришћењем LIBS система на бази ТЕА CO₂ ласера

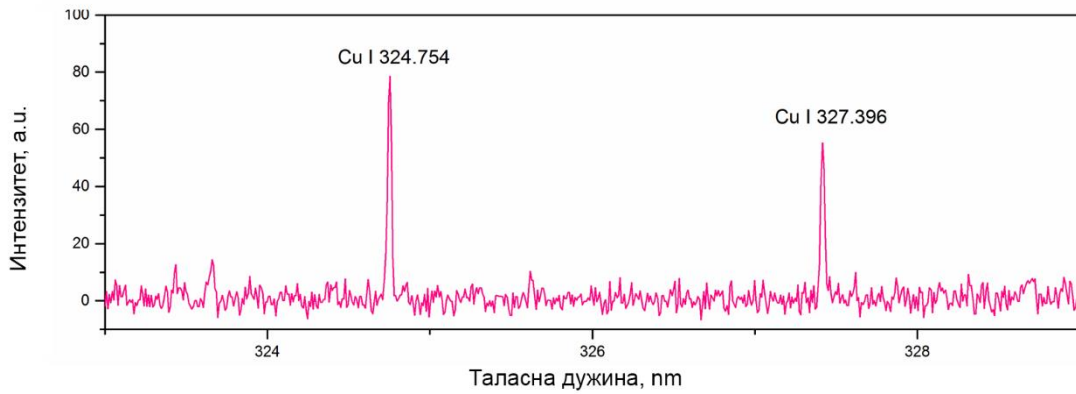
Током квалитативне анализе узорка питоме нане примењен је исти приступ као и код квалитативне анализе спиролине коришћењем LIBS система на бази ТЕА CO₂ ласера. Једина разлика између ова два експеримента, поред различитих узорака, је време аквизиције LIBS спектра. Квалитативна анализа у овом експерименту примењена је да би се одредио елементални састав и одабрали елементи од интереса за даља испитивања. Добијени LIBS спектри приказани су на сликама 4. 24 - 4. 29 док су процењене LOD вредности дате у табели 4. 9.



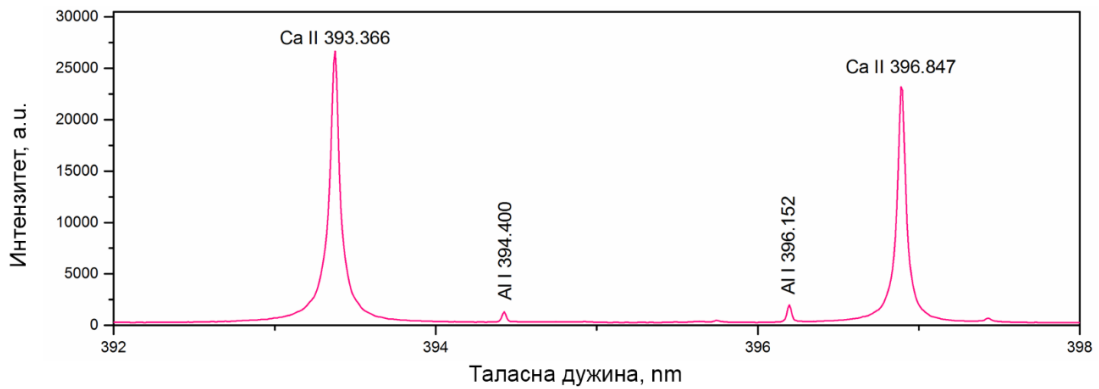
Слика 4. 24 Сегмент LIBS спектра добијен анализом узорка питоме нане



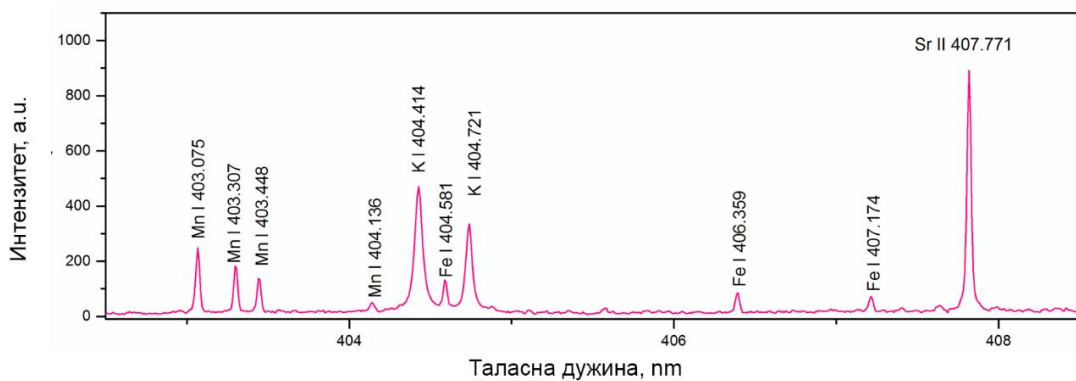
Слика 4. 25 Сегмент LIBS спектра добијен анализом узорка питоме нане



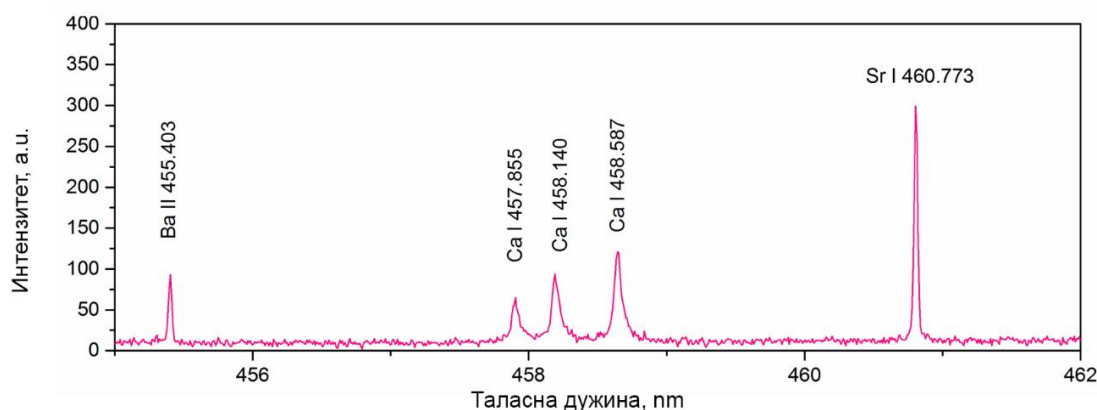
Слика 4. 26 Сегмент LIBS спектра добијен анализом узорка питоме нане



Слика 4. 27 Сегмент LIBS спектра добијен анализом узорка питоме нане



Слика 4. 28 Сегмент LIBS спектра добијен анализом узорка питоме нане



Слика 4. 29 Сегмент LIBS спектра добијен анализом узорка питоме нане

Табела 4. 9 Границе детекције добијене LIBS анализом чаја од нане

Аналит	λ , nm	SNR	LOD, ppm
Fe	259,94	103,5	14,2
Mg	285,21	1868,0	4,8
Cu	324,75	50,2	0,5
Ca	393,36	3530,0	1,5
Al	396,15	241,7	2,6
Mn	403,08	146,2	0,7
Ba	455,40	57,4	0,3
Sr	460,73	299,7	0,5

4.3.2. Квантитативна анализа спиролине – примена линеарне регресије

За квантитативну LIBS анализу узорака спиролине примењен је класични приступ - *конструисање калибрационе криве*. За сваки аналит конструисана је калибрациона крива базирана на коришћењу сета лабораторијских калибрационих стандарда, чија је припрема описана у поглављу 3.3.2. Спирулина (*Arthrospira maxima*), са познатим концентрацијама које су одређене референтном методом.

За припрему узорака примењене су три методе припреме, дајући три независна сета калибрационих стандарда. Сваки сет је анализиран и мерен је

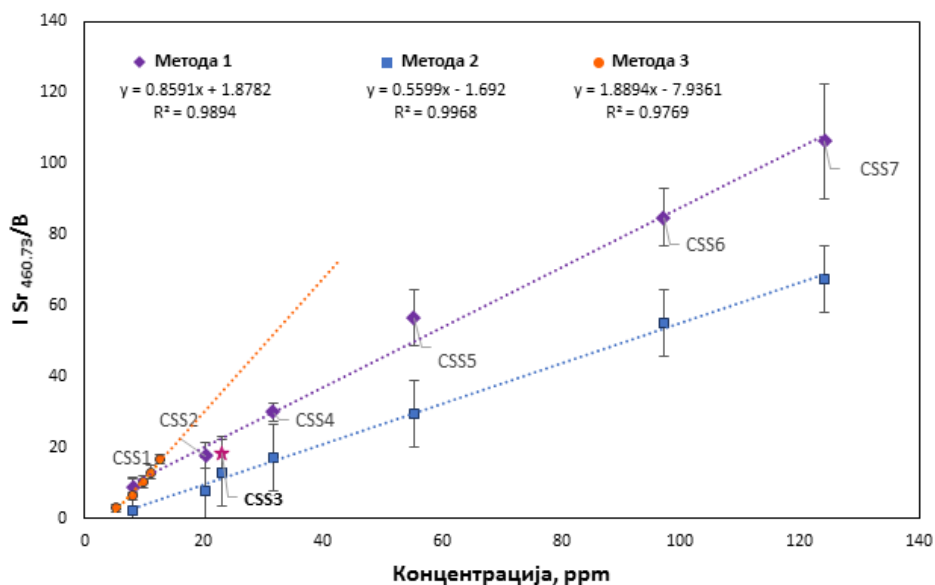
интензитет Sr у свим узорцима. Калибрационе криве су конструисане и представљају линеарну зависност интензитета емисионе линије Sr од концентрације присутне у узорку са регресионим коефицијентима већим од 0,97 (слика 4. 30). Као што се може видети, најбоља осетљивост постиже се са узорцима припремљеним у оквиру *Методe 3*. Међутим, како је концентрациони опсег који обухвата овај сет узорака доста ограничен, за даља испитивања коришћен је сет стандарда припремљен у оквиру *Методe 1*. Разлика у осетљивости калибрације између *Методe 1* и *Методe 2* може бити последица различите ефикасности аблације, јер *Метода 2* поред узорка спорулине садржи и везујући агенс. На слици 4. 31, приказан је график поређења LIBS резултата добијених крос валидацијом примењених метода и резултата добијених након примене референтне методе и може се уочити да је слагање резултата LIBS и ICP-OES технике мало боље у случају *Методe 2*. Међутим, *Метода 1* је услед боље осетљивости али и једноставније припреме у односу на *Методу 2*, изабрана као адекватна метода припреме сета стандарда за LIBS калибрацију. Списак стандарда *Методe 1* са резултатима ICP-OES анализе дати су у табели 4. 10.

Табела 4. 10 Концентрације елемената (ppm) у сету LIBS калибрационих стандарда добијене ICP-OES анализом

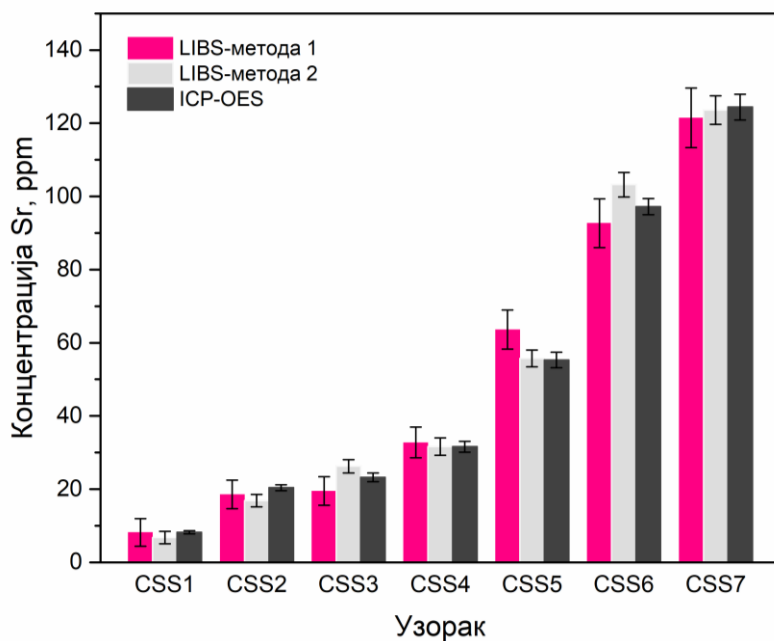
Стандард	Ba	Fe	Mg	Mn	Sr
CSS1	14,8 ± 0,4	823,4 ± 5,6	3890 ± 10	30,4 ± 0,6	8,2 ± 0,4
CSS2	32,8 ± 1,0	1305,5 ± 7,9	2910 ± 28	93,9 ± 0,8	20,4 ± 0,8
CSS3	37,2 ± 1,0	1041,5 ± 7,8	3329 ± 10	93,5 ± 0,8	23,2 ± 1,2
CSS4	69,4 ± 1,1	1092,3 ± 6,5	4418 ± 22	97,9 ± 0,8	31,6 ± 1,5
CSS5	90,7 ± 1,6	1297,0 ± 4,2	6335 ± 12	133,4 ± 0,6	55,3 ± 2,1
CSS6	155,5 ± 2,0	1236,1 ± 9,1	7351 ± 33	185,1 ± 1,0	97,2 ± 2,2
CSS7	203,7 ± 3,8	1191,2 ± 6,1	6051 ± 15	211,6 ± 0,9	124,4 ± 3,5

Калибрационе криве за Ba, Fe, Mg и Mn су приказане на слици 4. 32. Корелација између LIBS сигнала и концентрације анализата измерених ICP-OES методом била је линеарна за све анализиране елементе. За вредности LIBS сигнала коришћене су мерене вредности површине емисионог пика анализата или вредности

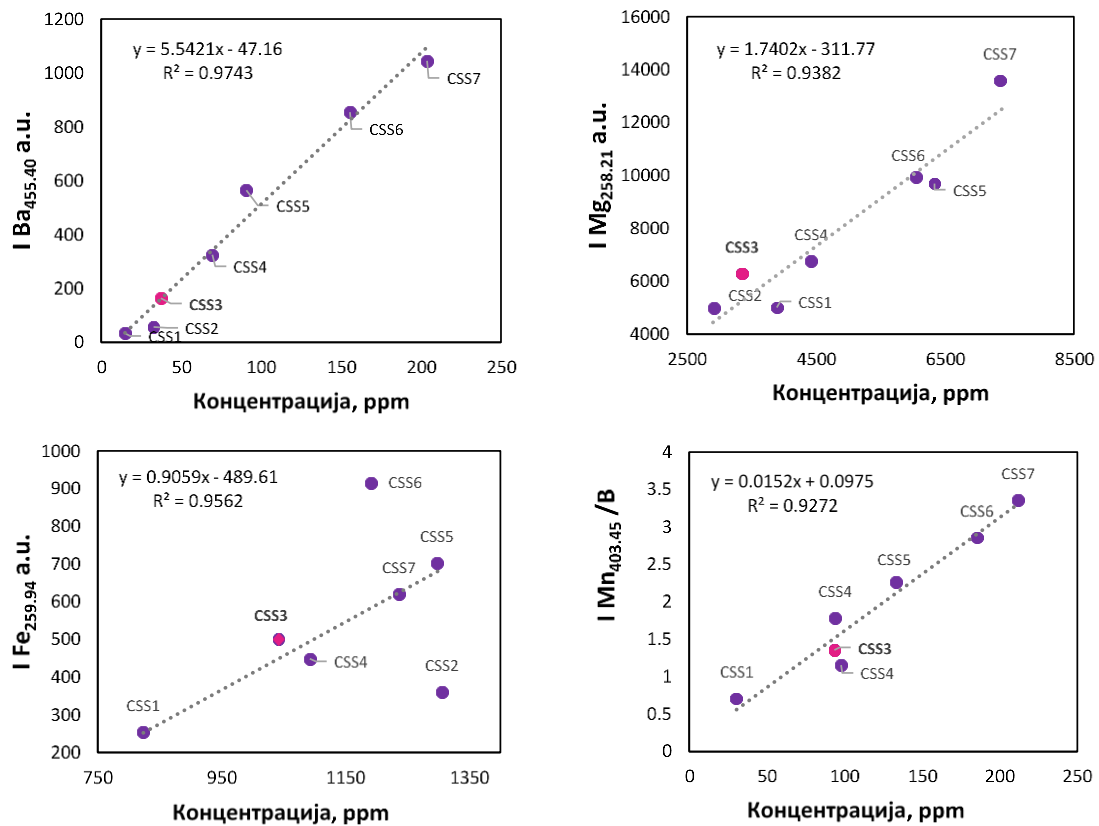
површине емисионог пика нормализоване на интензитет позадине. Коefицијент регресије за све конструисане криве био је изнад 0,92.



Слика 4. 30 Поређење калибрационих кривих за Sr добијених са три сета калибрационих стандарда. Површине линија Sr нормализоване су на интензитет емисије позадине



Слика 4. 31 Крос-валидација методе. Одређивање концентрације Sr у узорцима спирулине LIBS методом и поређење са референтом методом



Слика 4. 32 Калибрационе криве испитиваних елемената. Калибрациони стандард CSS3 коришћен је као контролни стандард. У случају Fe, два стандарда су искључена из регресије (CSS2 и CSS6)

Границе детекције ове методе израчунате су на основу формуле:

$$LOD = \frac{3\sigma}{s} \quad (4.11)$$

где је σ стандардна девијација позадине измерена у непосредној близини емисионог пика анализата а s нагиб калибрационе криве.

Стандард CSS3 третиран је као контролни узорак и није укључен у калибрацију. Код Fe, поред овог стандарда из калибрације су искључене и тачке које потичу од узорака CSS2 и CSS6. Добијене вредности дате су у **табели 4. 11**. Поред ових вредности приказане су и LOD вредности добијене од стране других аутора које су доступне у литератури за сличан матрикс. Пре самог поређења ових вредности са подацима из литературе потребно је нагласити да се примењени ласерски систем у овом истраживању разликује од оних коришћених у литератури

по енергији ласера, времену трајања импулса али и по таласној дужини. На пример, у овом истраживању енергија угљендиоксидног ласера износила је 160 mJ што одговара ирадијанси од 56 MW/cm² у поређењу са Nd:YAG ласером коришћеним у референци ^[98] чија је енергија била 25 mJ док је ирадијанса била реда величине око GW/cm². И поред ових разлика добијене граничне вредности у овом истраживању упоредиве су са оним пронађеним у литератури, **табела 4. 11.**

Табела 4. 11 *Поређење резултата добијених различитим техникама и поређење добијених лимита детекције са резултата других аутора*

Елемент	λ , nm	ICP ppm	LIBS ppm	LOD, ppm	LOD, ppm литература*
Ba	455,40	37,2 ± 1,0	38,2 ± 5,6	0,96	-
Sr	460,73	23,2 ± 1,2	19,5 ± 2,5	0,10	-
Mn	403,45	93,53 ± 0,8	105 ± 15	0,50	1,8 (биљке) ^[99] 257,61; 5,5 (биљке) ^[99] 294,92; 1-2 (биљке) ^[100] 257,61; 9 (биљно ткиво) ^[101] 257,61 3,6 (биљке) ^[102] 259,94;
Fe	259,94	1041 ± 8	1090 ± 160	7,08	3-12 (биљке) ^[100] 238,20; 7 (биљно ткиво) ^[101] 275,58; 22 (чај) ^[103] 275,6 97 6-27 (биљке) ^[98] 279,55;
Mg	285,21	3329 ± 10	3100 ± 400	3,51	20 (биљке) ^[104] 280,22; 60 (биљке) ^[104] 277,99; 10-50 (биљке) ^[100] 285,21

*LOD (матрикс) [референца] таласна дужина у nm

4.3.3. Квантитативна анализа нане – примена методе стандардног додатка

На основу резултата квалитативне анализе, два елемента присутна у узорку, Mn и Ba, изабрани су за квантитативну анализу. Припремљени узорци за методу стандардног додатка су налепљени на носач од алуминијума и примењен је исти поступак као и код квалитативне анализе. Посматран је део плазме удаљен око 2 mm од површине узорка и сваки добијени спектар представља акумулацију 80 спектра. Релативна стандардна девијација интензитета емисионих линија за три поновљена мерења била је око 10%.

Калибрационе криве методе стандардног додатка су конструисане коришћењем три различита приступа. У првом случају на x -осу нанете су додате концентрације Mn или Ba, док су на y -осу нанете средње вредности измерених LIBS интензитета анализата. У другом и трећем приступу, примењена је процедура нормализације, која се користи за компензацију флукуација сигнала и побољшања тачности добијених резултата. Аналитички сигнали Mn и Ba нормализовани су на интензитет позадине или на интензитет унутрашњег стандарда. Као унутрашњи стандард изабране су добро разложене, изоловане и оштре линије стронцијума Sr II 407,77 nm која се налази у близини линије Mn I 403,08 nm и Sr I 460,73 nm која се налази у близини линије Ba II 455,40 nm. Како су узорци за методу стандардног додатка направљени од исте количине испитиваног узорка, концентрација Sr је била константна у свим узорцима што је потврђено ICP-OES анализом.

Након конструисања калибрационих кривих за сва три приступа, одређивање концентрација анализата у узорку урађено је екстраполационом методом. Концентрација c_x је добијена применом једначине:

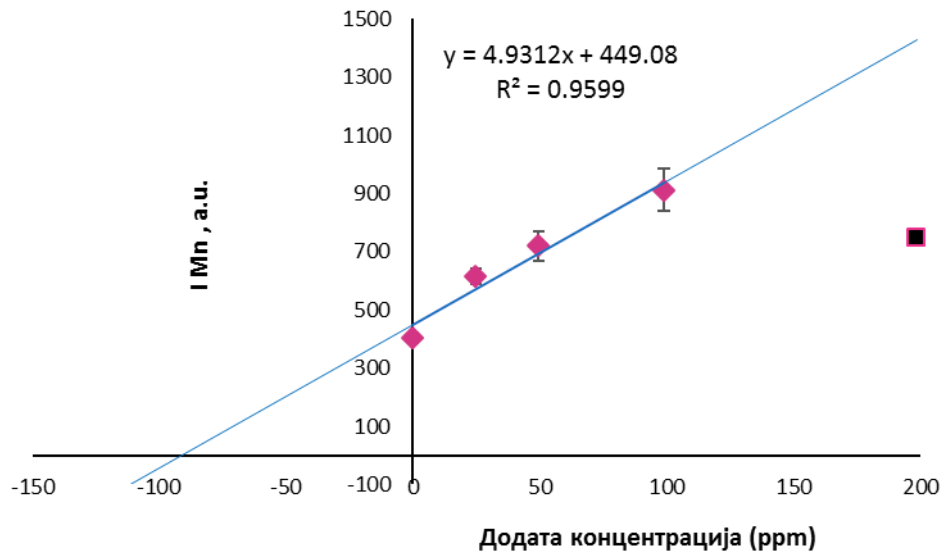
$$c_x = \frac{a}{b} \quad (4.12)$$

где је a -одсечак а b - нагиб калибрационе праве.

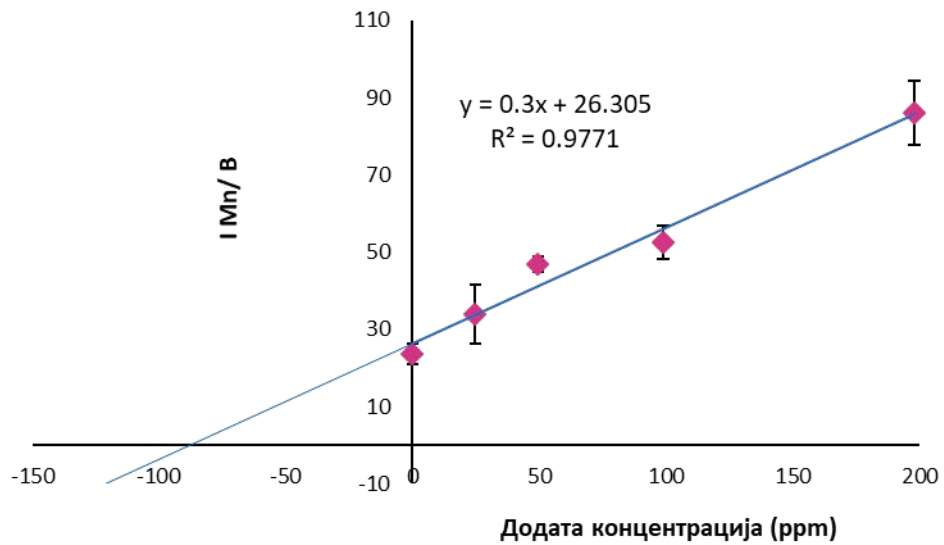
Грешка одређивања добијене вредности је израчуната на следећи начин:

$$s_c^2 = \frac{s_y^2}{b^2} \left(\frac{1}{N} + \frac{\bar{y}^2}{b^2 S_{xx}} \right) \quad (4.13)$$

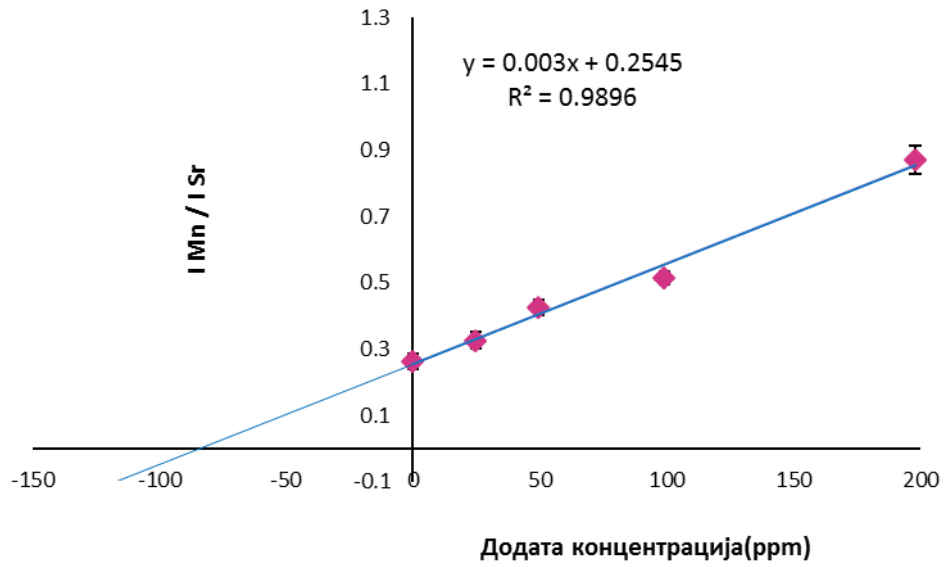
где је b - нагиб калибрационе праве, s_y -стандарда девијација резидуала, N – број калибрационих стандарда а S_{xx} – коригована сума квадрата додатих количина анализата.



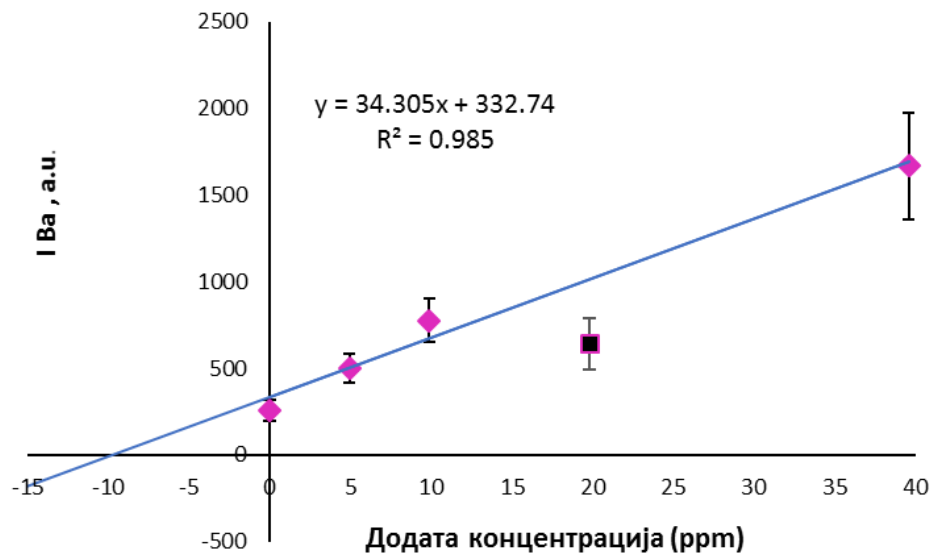
Слика 4. 33 График зависности интензитета линије Mn I 403,08 nm од концентрације стандардног додатка



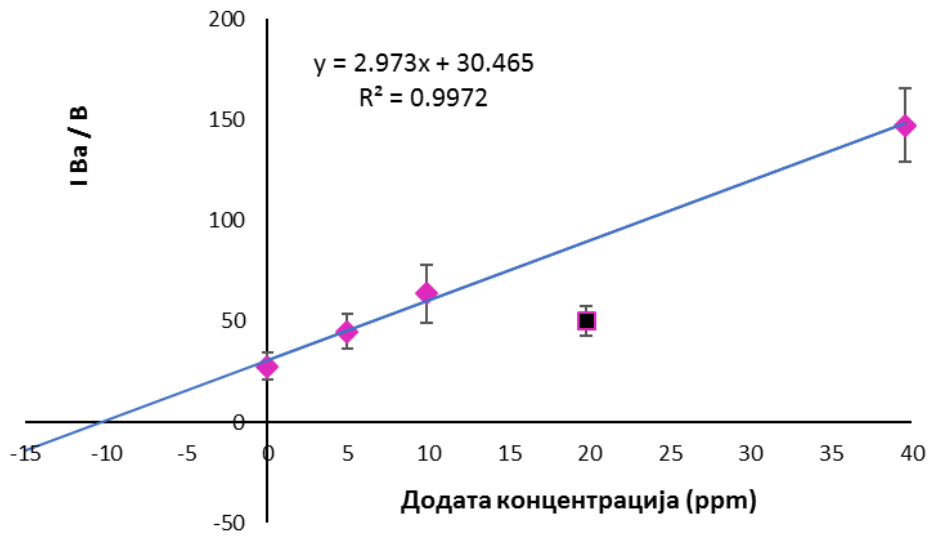
Слика 4. 34 График зависности односа интензитета линије Mn I 403,08 nm од концентрације стандардног додатка, нормализован на интензитет позадине



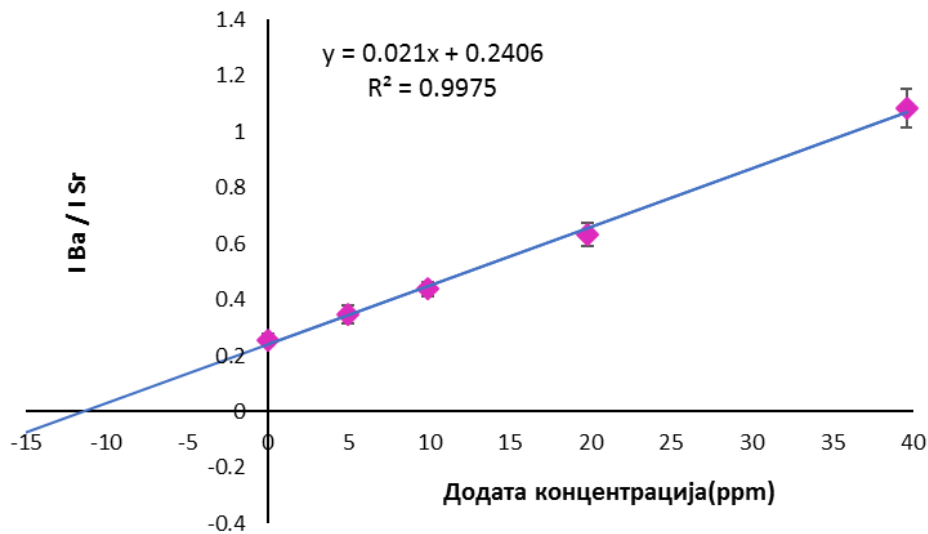
Слика 4. 35 График зависности односа интензитета линије Mn I 403,08 nm од концентрације стандардног додатка, нормализован на интензитет линије Sr II 407,77



Слика 4. 36 График зависности интензитета линије Ba II 455,40 nm од концентрације стандардног додатка.



Слика 4. 37 График зависности односа интензитета линије Ва II 455,40 nm од концентрације стандардног додатка, нормализован на интензитет позадине



Слика 4. 38 График зависности односа интензитета линије Ва II 455,40 nm од концентрације стандардног додатка, нормализован на интензитет линије Sr I 460,73 nm

Добијени резултати приказани су у **табели 4. 12**. Као што се може уочити, релативне грешке одређивања концентрација су мање уколико се користи нормализациони приступ. Добијени резултати су у складу са чињеницом да метода унутрашњег стандарда даје побољшане аналитичке резултате за ексцитационе изворе са значајним флукуацијама услова побуђивања. Поред тога, ови резултати потврђени су и референтном ICP-OES методом. Најбоље слагање резултата постигнуто је када је примењена нормализација на унутрашњи стандард. Користећи резултате добијене референтном методом као референтне вредности, израчунат је принос према једначини:

$$\text{Принос (\%)} = \frac{C_{\text{мерена}}}{C_{\text{сертификована}}} \times 100 \quad (4.14)$$

где је $C_{\text{мерена}}$ вредност добијена *LIBS* анализом а $C_{\text{сертификована}}$ вредност измерена ICP-OES, и добијене су вредности 99,7% за Ва и 102,3% Мп. У поређењу са стандарном методом линеарне регресије, примењене за анализу спирuline (релативне грешке одређивања 14,7% за Ва и 14,3 % Мп ^[81]) и примене методе стандарног додатка у комбинацији са методом нормализације, може се закључити да је тачност одређивања у овом експерименту знатно побољшана.

Табела 4. 12 Поређење добијених резултата ICP-OES и LIBS анализе

Ел.	ICP-OES (ppm)	Интензитет		Нормализован на позадину		Нормализован на Sr	
		Добијена вредност (ppm)	RE (%)	Добијена вредност (ppm)	RE (%)	Добијена вредност (ppm)	RE (%)
Ва	11,51 ± 0,19	9,70	18,3	10,25	9,6	11,48	7,1
Мп	82,05 ± 0,15	91,06	43,6	87,68	20,3	83,95	11,3

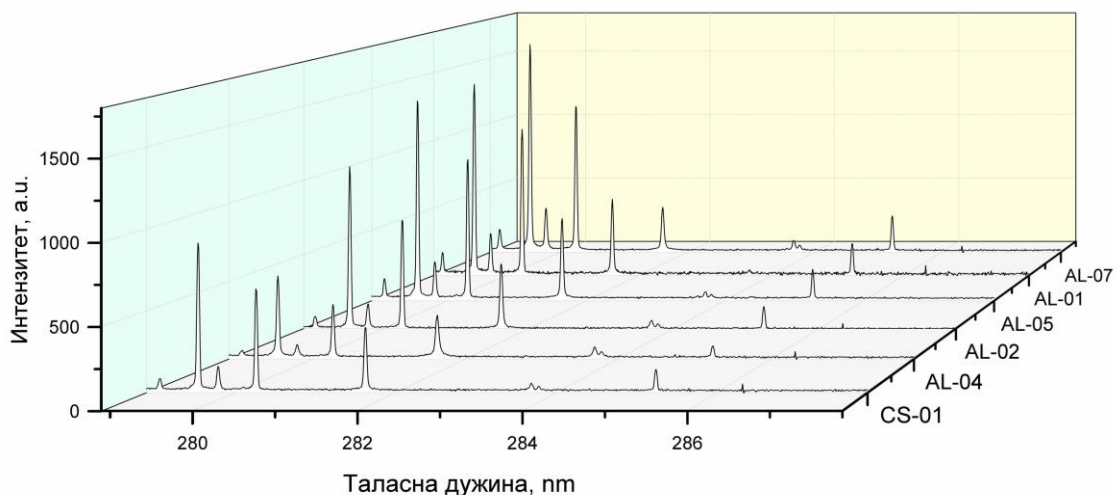
4.4. Спектрохемијска анализа метала и металних легура-алуминијумске легуре и ливено гвожђе

4.4.1. Анализа алуминијумских легура

На узорцима алуминијумских легура плазма је генерисана зрачењем угљендиоксидног ласера у атмосфери ваздуха на притиску од 0,5 mbar и на атмосферском притиску. Коришћен је исти сет узорака, али у иницијалном експерименту у редукованој атмосфери, од присутних елемената у Al легурама, анализиран је само Mg. Након тога, експеримент је оптимизован тако да је анализа нечистоћа вршена у ваздуху при атмосферском притиску, чиме је експеримент поједностављен изостављањем вакуум коморе и вакуум пумпе.

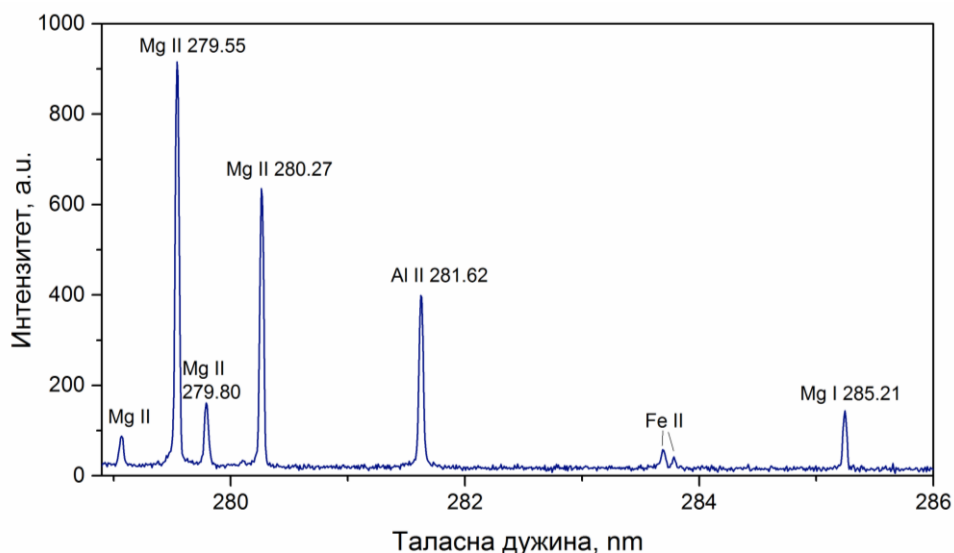
4.4.1.1. Одређивање концентрације Mg у узорцима алуминијумских легура у условима редуковане атмосфере

При озрачивању узорака алуминијума у условима редуковане атмосфере, генерисана плазма простирала се око 8 mm од површине мете и могла су се уочити два јасно одвојена дела: примарна плазма, величине око 1 mm изразито беле боје и секундарна плазма, величине око 7 mm светло љубичасте боје. Експеримент је оптимизован и оптичка емисија плазме посматрана је на 3 mm од површине мете. Сваки временски интегралени спектар снимљен је 3 пута. Добијени спектри, приказани на сликама **4. 39** и **4. 40**, састоје се од добро раздвојених и оштрих емисионих линија анализата са ниским интензитетом емисије позадине. Приликом конструисања калибрационе криве зависности интензитета емисионе линије магнезијума од концентрације, коришћени су интензитети добијени Лоренцовим фитовањем атомске линије Mg (285,21 nm).

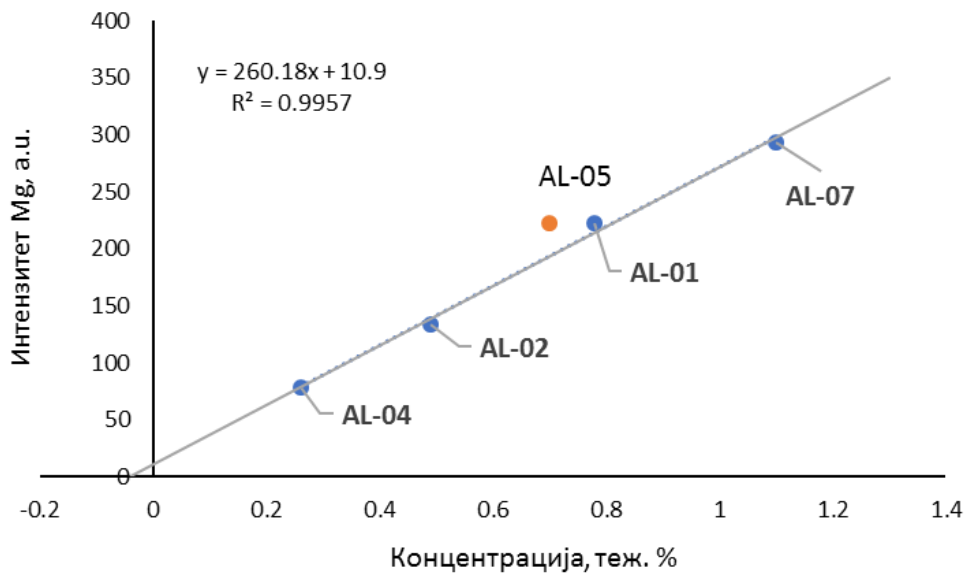


Слика 4. 39 3Д дијаграм добијених спектра за све узорке алуминијумских легура у спектралној области од 279-288 nm. Спектри су добијени у условима редуковане атмосфере ваздуха

Иако се на спектру налазе интензивније јонске линије Mg, атомска линија 285,21 nm је изабрана зато што је симетрична, довољно осетљива у испитиваном опсегу концентрација, а и у непосредној близини се не налазе друге линије које би се преклапале са њом, као што је то случај код јонских линија.



Слика 4. 40 Део временски-интеграљеног спектра плазме индуковане на мети CS-01 са идентификованим линијама



Слика 4. 41 Калибрациона крива Mg I 285,21 nm за легуре алуминијума добијена у условима редуковане атмосфере

Корелација између интензитета емисионе линије Mg I 285,21 nm и концентрације анализата у стандардима алуминијумских легура била је линеарна, а добијена зависност коришћена је за одређивање непознате концентрације у контролном узорку алуминијума (слика 4. 41). Добијени резултат приказан је као средња вредност три мерења \pm релативна грешка читавања. Овај резултат је упоређен са резултатом добијеним применом референтне методе, табела 4. 13. Примењени су F - и t - тест како би се упоредили варијансе добијених резултата у циљу поређења прецизности и упоређене су експериментално одређене средње вредности ради упоређивања тачности. Добијене вредности укључујући и критичне вредности за параметре F и t за ниво поверења 95%, дате су у табели 4. 13. На основу добијених резултата може се уочити да су добијене вредности мање од критичних вредности, односно да не постоје статистички значајне разлике у прецизности и тачности између LIBS и ICP-OES методе.

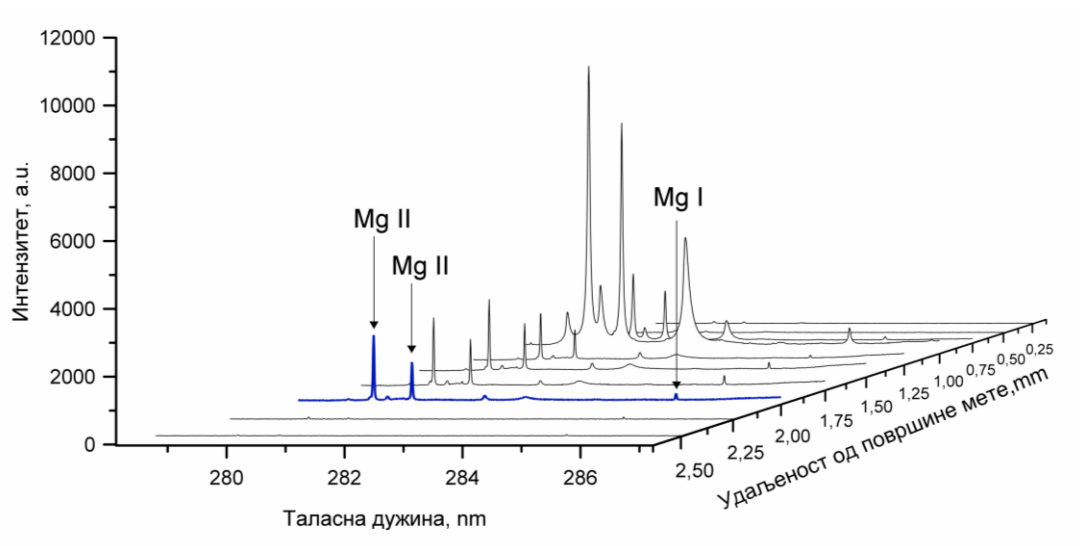
Табела 4. 13 Концентрација Mg у контролном узорку алуминијумске легуре CS-01 са добијеним вредностима примене F и t теста

Елемент	LIBS	ICP-OES	F/F_{krit}	t/t_{krit}	LOD
Mg (теж.%)	$0,50 \pm 0,04^*$	$0,496 \pm 0,009$	3,67/19,00	3,02/3,18	0,008

* Процењена грешка за ниво поверења 95%,

4.4.1.2. Квантитативна анализа нечистоћа у узорцима алуминијумских легура

Приликом озрачивања узорка алуминијума у ваздуху на атмосферском притиску, генерисана је плазма светло беле боје, која се простирала око 3-4 mm од површине мете. Оптимизацијом експеримента уочено је да се најбољи однос сигнала према позадини постиже ако се посматра део плазме који се налази на 2 mm од површине мете. Као илустрација, на **слици 4. 42** је приказан 3D дијаграм *LIBS* спектра добијених на различитим растојањима од површине узорка. Оштре и добро разложене линије Mg, са високим односом сигнала према позадини, добијене су на 2 mm од површине мете.



Слика 4. 42 Сегменти *LIBS* спектра добијени на различитим растојањима од површине узорка алуминијумске легуре

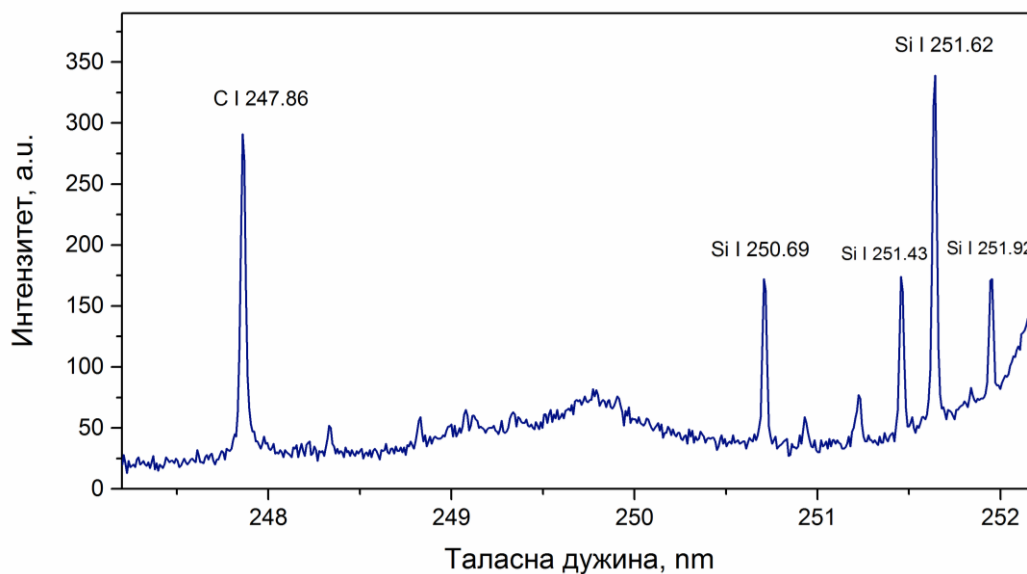
На сликама **4. 43** - **4. 48** су приказани усредњени *LIBS* спектри добијени анализом контролног узорка CS-01 (Mg, Fe, Mn, Si и Cr) и калибрационог стандарда Al-04 (Ti и Cu). Профили емисионих линија су задовољавајуће фитовани Лоренцовим профилем и добијени спектрални подаци су коришћени за рачунање површине пика емисионе линије, *rms* шума интензитета континуума у регијама око емисионе линије. Добијене вредности SNR, SBR и процењене LOD вредности за ове елементе дате су у **табели 4. 14**. Добијене границе детекције коришћењем једног узорка са познатом концентрацијом биле су опсегу од 1 ppm до 140 ppm са

релативном грешком од 5 - 20%. Највећа LOD вредност добијена је за силицијум. Оптимизација експеримента омогућава добијање мало ниже границе детекције за Si али је и даље знатно већа него за друге испитиване елементе. Мухамед (енг. *Mohamed*) је у свом раду предложио могуће објашњење базирано на утицају ексцитационог потенцијала Si и трансфера енергије између елемената присутних у основи на LOD ^[105]. Сличну вредност границе детекције за силицијум добили су и аутори који су користили другачији LIBS систем са Nd:YAG ласером и *iCCD* детектором ^[106]. Границе детекције за остале елементе упоредиве су са оним пронађеним у литератури.

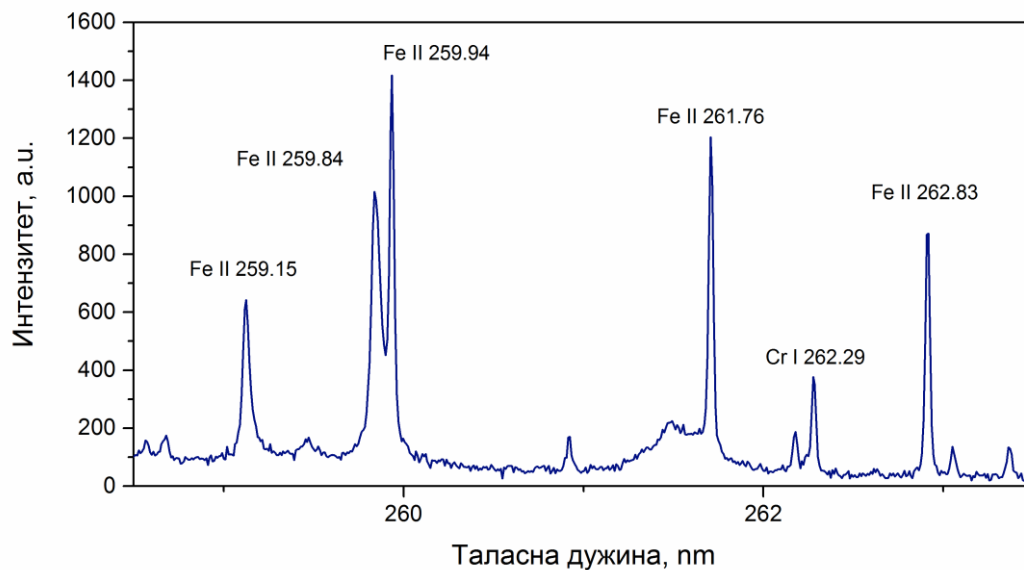
Табела 4. 14 Изабране таласне дужине и добијене SNR, SBR и LOD вредности за испитиване елементе у узорцима алуминијумских легура

Елемент	λ (nm)	SNR	SBR	LOD* (ppm)
Mg I	285,21	666	1,9	22,3
Fe II	259,96	503	2,0	27,8
Cr I	357,87	1523	4,6	1,50
Cu I	324,72	3879	25	0,84
Ti II	323,45	445	2,0	18,2
Mn I	403,08	1105	7,7	17,6
Si I	251,61	202	2,6	140

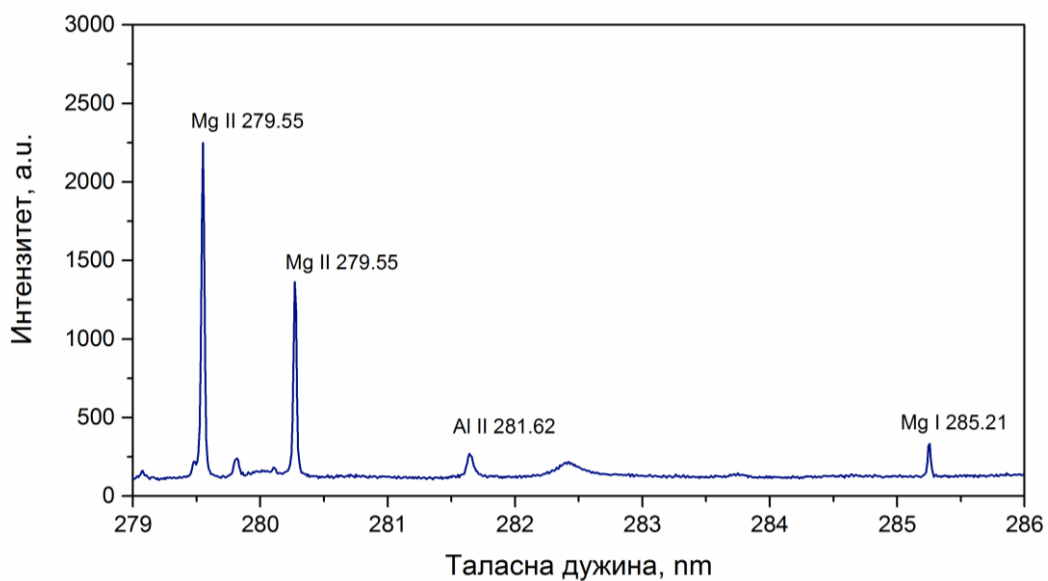
* вредности добијене коришћењем резултата квалитативне анализе



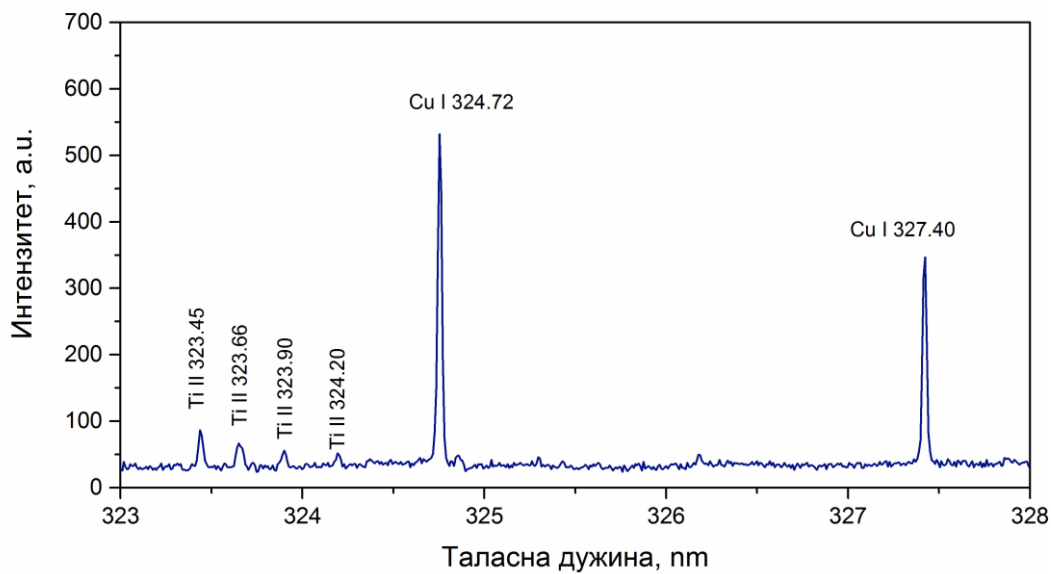
Слика 4. 43 Део временски интеграљеног спектра плазме индуковане на контролном узорку алуминијумске легуре CS-01



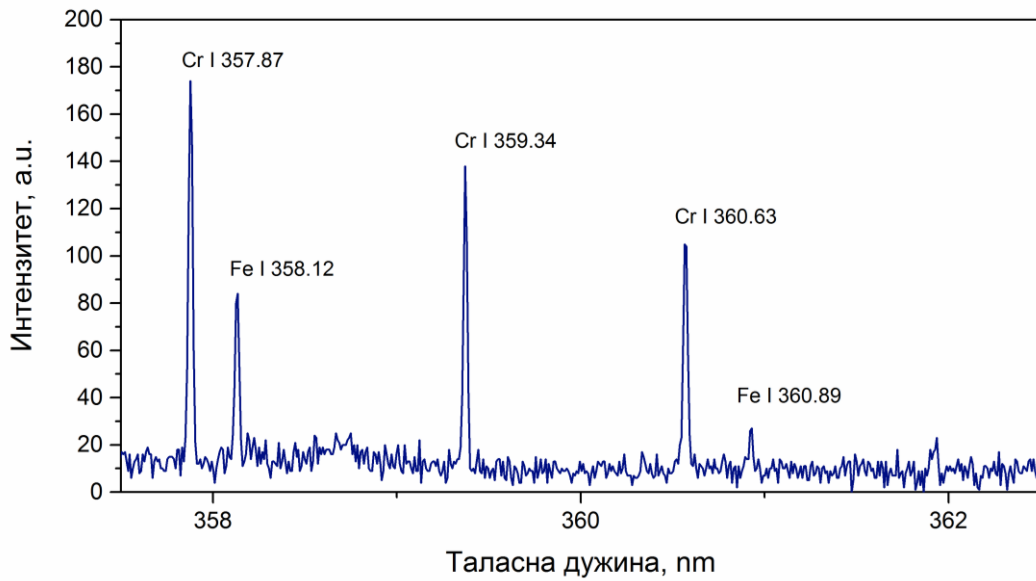
Слика 4. 44 Део временски интеграљеног спектра плазме индуковане на контролном узорку алуминијумске легуре CS-01



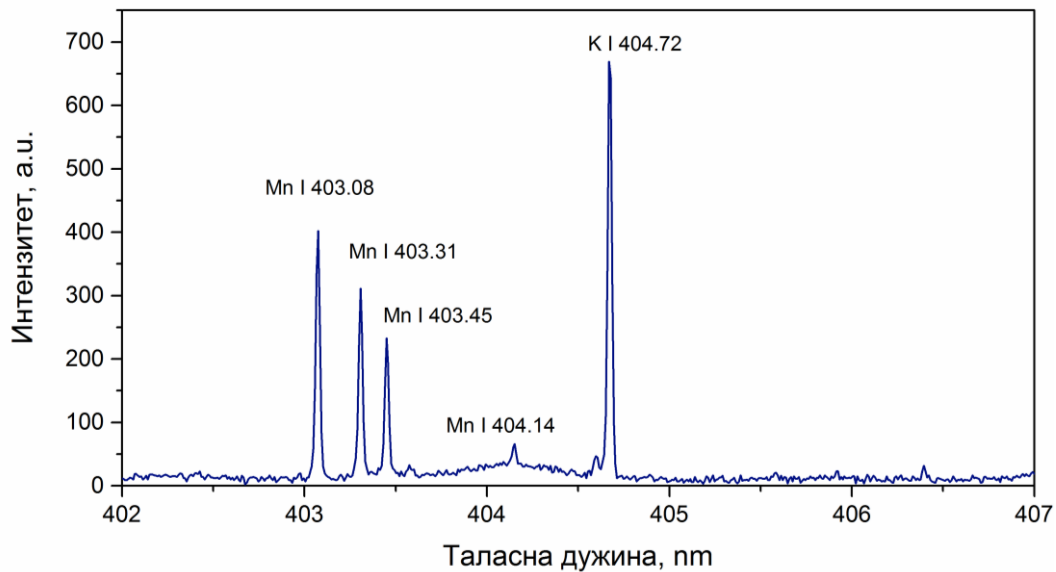
Слика 4. 45 Део временски интегралног спектра плазме индиковане на контролном узорку алуминијумске легуре CS-01



Слика 4. 46 Део временски интегралног спектра плазме индиковане на узорку алуминијумске легуре AL-04



Слика 4. 47 Део временски интеграленог спектра плазме индуковане на контролном узорку алуминијумске легуре CS-01



Слика 4. 48 Део временски интеграленог спектра плазме индуковане на контролном узорку алуминијумске легуре CS-01

За квантитативну анализу примењен је класични калибрациони приступ са сертификованим калибрационим стандардима сличне основе. Калибрационе криве конструисане су за Mg, Fe, Cu и Cr и коришћене за одређивање концентрације анализата у контролном узорку са непознатом концентрацијом и једном сертификованом узорку који је искључен из калибрације (слика 4. 49). Прецизност три узастопна мерења, изражена као релативна стандарднахј девијација, кретала се

у опсегу од 6-13% и уско је повезана са флукуацијама енергије ласера (~3%), **табела 4. 15.** Тачност добијених резултата изражена је као принос (енг. *Recovery*) и дата је у **табели 4. 16.**

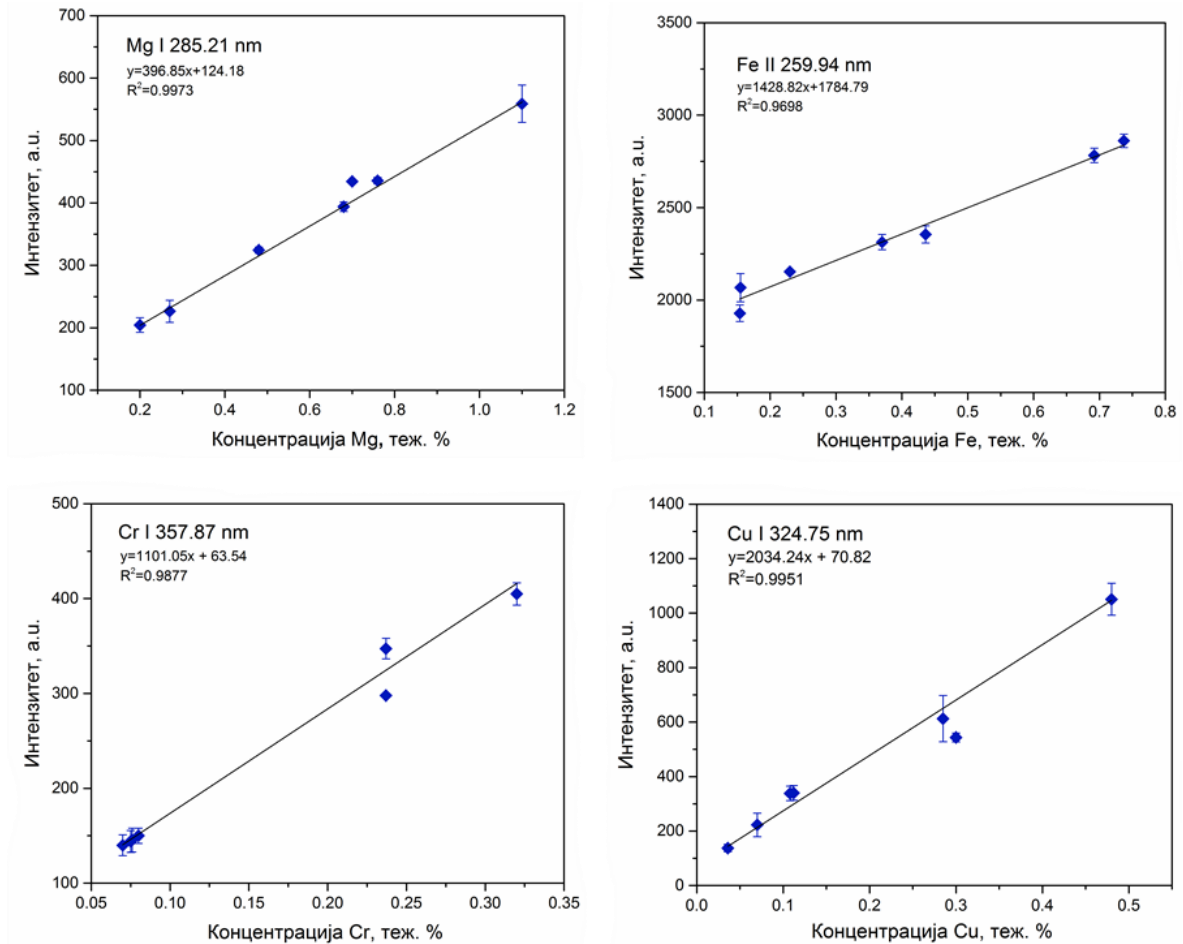
Табела 4. 15 Концентрације анализата у алуминијумским легурама добијене LIBS анализом

Аналит	Узорак	LIBS, %	RSD%
Mg	AL-07	1.10	6.6
	CS-01	0.50	9.5
Fe	AL-07	0.477	13.2
	CS-01	0.468	10.9
Cr	AL-07	0.324	6.0
	CS-01	0.227	7.4
Cu	AL-07	0.451	12.1
	CS-01	-/-*	-/-*

*Концентрације изнад концентрационог опсега калибрационих кривих

Табела 4. 16 Процена тачности резултата за узорак AL-07 добијених LIBS и ICP-OES анализом. Сертификоване вредности испитиваних елемената дате су у **табели 3. 3**

Принос (%)	Mg	Fe	Cu	Cr
LIBS	100,00	106,95	100,22	101,25
ICP-OES	96,18	100,22	100,78	102,50



Слика 4. 49 Калибрационе криве за одређивање Mg, Fe, Cr и Cu конструисане коришћењем референтних стандарда алуминијумских легура

Упоредно са *LIBS* анализом, узорци алуминијумских легура AL-07 и CS-01 анализирани су референтном ICP-OES методом коришћењем два ICP-OES инструмента, табела 4. 17. Границе детекције су одређене коришћењем једначине 4.11 и добијене вредности дате су у табели 4. 18 заједно са вредностима доступним у литератури. Потребно је нагласити да, иако се литературни подаци односе на узорке са сличним основним саставом, резултати су добијени коришћењем потпуно другачије *LIBS* конфигурације а често и коришћењем других емисионих линија. Без обзира на разлике у таласној дужини ласера, времену трајања импулса, примењеног флуенса, детекционој шеми и експерименталним условима, LOD вредности добијене у оквиру ове докторске дисертације су упоредиве са литературним подацима. Као што се може видети на основу података приказаних у табели 4. 18, добијена граница детекције за Mg упоредива је са вредношћу коју су пријавили Хонг-Кун и остали (енг. *Hong-Kun et al.*) али нешто већа него у другим радовима.

У случају Fe, Cr и Cu, постигнуте су упоредиве или боље вредности. Уколико се упореде LOD вредности добијене на основу квалитативне и квантитативне анализе, може се уочити да су LOD вредности добијене на основу једног узорка знатно ниже, чак до 3 пута у односу на оне добијене из калибрација. Иако квалитативна метода омогућава брзу процену границе детекције, квантитативна метода одређивања сматра се поузданијом.

За сваку квантитативну анализу важно је установити опсег мерења. Док је доња граница опсега мерења одређена границом детекције односно границом квантификације (енг *Limit of Quantification*, LOQ), горњом границом може се сматрати стандард са највећом концентрацијом. Као што је већ напоменуто, највећи проблем квантитативне LIBS анализе је ефекат основе. Ефекат основе може знатно утицати на квалитет квантитативних резултата услед великог броја комплексних физичкохемијских појава које учествују у процесима аблације и формирању плазме. У циљу ублажавања ових ефеката често се примењују два приступа ^[107].

Табела 4. 17 Елементални састав контролног стандардног узорка и контролног узорка добијен референтном методом на два различита ICP спектрометра

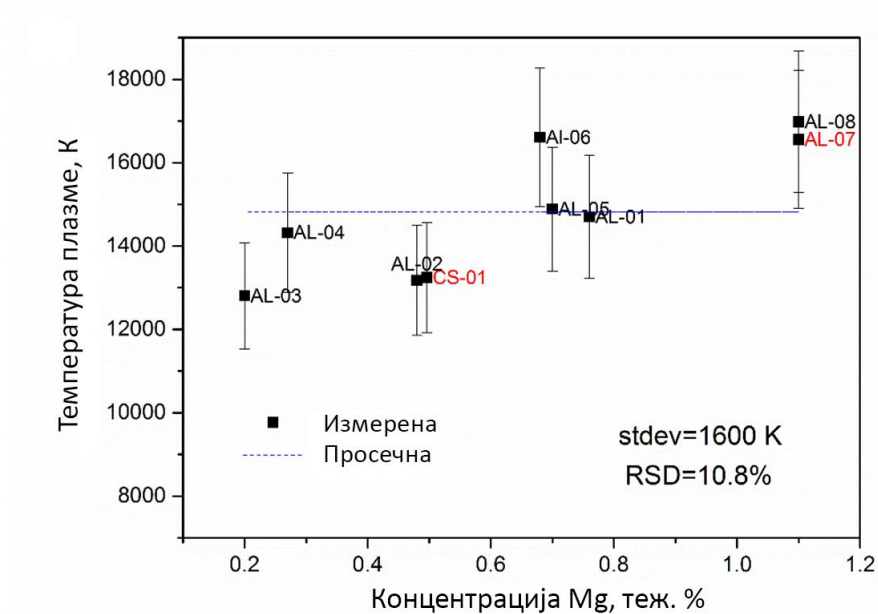
Аналит	AI-07		CS-01	
	<i>iCap6500</i>	<i>Spectroflame</i>	<i>iCap6500</i>	<i>Spectroflame</i>
Mg	1,063 ± 0,030	1,053 ± 0,039	0,493 ± 0,013	0,496 ± 0,018
Fe	0,440 ± 0,012	0,454 ± 0,021	0,460 ± 0,013	0,466 ± 0,030
Cu	0,457 ± 0,015	0,450 ± 0,027	3,72 ± 0,12	3,70 ± 0,21
Cr	0,325 ± 0,006	0,331 ± 0,017	0,230 ± 0,004	0,237 ± 0,011
Si	0,42 ± 0,04	0,52 ± 0,11	0,92 ± 0,12	0,94 ± 0,20
Mn	0,254 ± 0,008	0,265 ± 0,010	0,645 ± 0,020	0,648 ± 0,030
Ti	0,061 ± 0,002	0,072 ± 0,004	0,026 ± 0,001	0,025 ± 0,001

Табела 4. 18 Поређење добијених граница детекције са литературним подацима

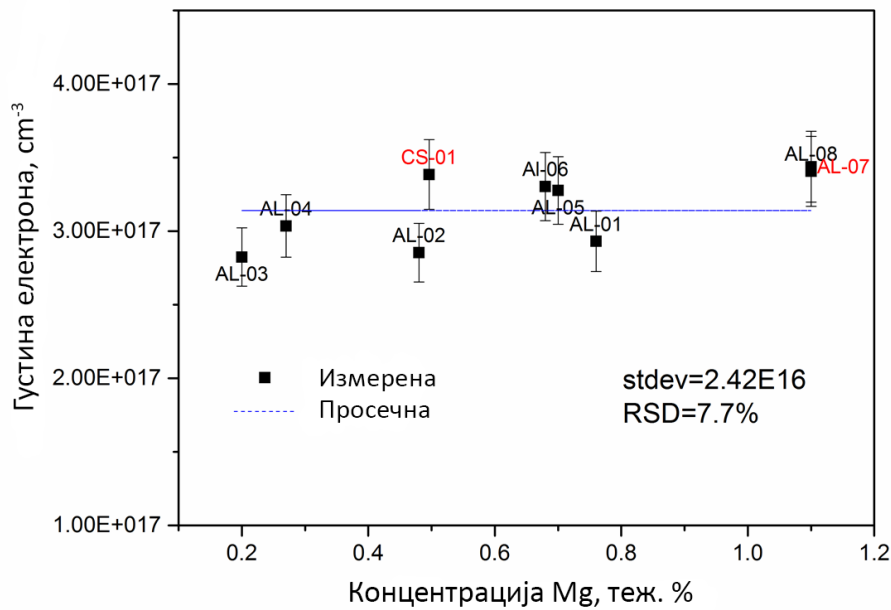
Елемент	LOD, ppm	LOD, ppm (λ у nm) [референца]
Mg	73	88 (383,8) ^[108] ; 3,19 (518,4) ^[105] ; 0,5 (518,4) ^[109] ; 6 (285,2) ^[110] ; 8, 2 (280,3) ^[29] ; 2,1 (285,2), 24,8 (517,3) ^[111] ; 30, 4 (285,2) ^[112] ; 7 (383,8) ^[113] ; <2 (285,2) ^[114] ; 3 (285,2) ^[115]
Fe	70	9,71 (404,6) ^[105] ; 405 (373,5), 137 (302,0) ^[29] ; 22,3 (371,99), 84,5 (404,6) ^[111] ; 11, 18 (371,99) ^[116] ; 30, 4 (371,99) ^[112] ; 30 (344,1) ^[113] ; 20 (327,4) ^[115] ;
Cr	3,5	13,6 (425,4) ^[108] ; 100, 10 (425,4) ^[112] ; 3 (359,35) ^[113] ;
Cu	2,1	17,49 (324,7) ^[105] ; 10 (324,7) ^[109] ; 122, 137 (324,7) ^[29] ; 7 (324,75), 204 (521,8) ^[111] ; 150, 80 (324,7) ^[112] ; 56 (324,7) ^[113] ; 12, 22 (324,8) ^[114] .

Први приступ подразумева нормализацију интензитета емисионе линије анализата са интензитетом линије најзаступљенијег елемента у узорку. Овај приступ није био могућ зато што је за аквизицију спектра коришћен детекциони систем који обухвата само 10 nm по снимљеном спектру. У овако уском опсегу таласних дужина не постоји могућност да се нађе елемент са упоредивим ексцитационим енергијама који би био коришћен као унутрашњи стандард. Други приступ подразумева нормализацију интензитета емисије анализата на интензитете емисије позадине. Овај приступ је примењен, али постигнуто је само занемарљиво побољшање линеарности. Велики утицај ефекта основе јавља се када се

анализирају узорци различитог састава и узорци који нису хомогени. Узорци алуминијумских легура коришћени приликом израде ове докторске дисертације садрже алуминијум као основу (>92 теж. %), док су легирајући елементи у уском опсегу концентрација. Такође, коефицијенти регресије калибрација су задовољавајући ($r^2 > 0,96$), а измерене вредности анализата се слажу са концентрацијама добијених референтном методом. Осим тога, главни елемент основе, алуминијум, у поређењу са осталим испитиваним елементима има најнижу енергију јонизације ($E_i = 5,9$ eV у односу на 6,77-7,93 eV^[117]), што значи да доминатно утиче на параметре плазме, густину електрона и температуру ексцитације. На сликама 4. 50 и 4. 51 приказане су варијације температуре плазме и густине електрона у зависности од концентрације магнезијума присутне у узорку. Као што се може уочити, варијације температуре односно густине електрона у плазми у зависности од концентрације Mg су у оквиру мерне несигурности, што додатно потврђује да су ефекти основе занемарљиви.



Слика 4. 50 Температура плазме добијена применом методе Болцманове праве, на јонске линије Mg II 279,07, 279,55, 279,80, 280,27 nm, за различите узорке Al легура

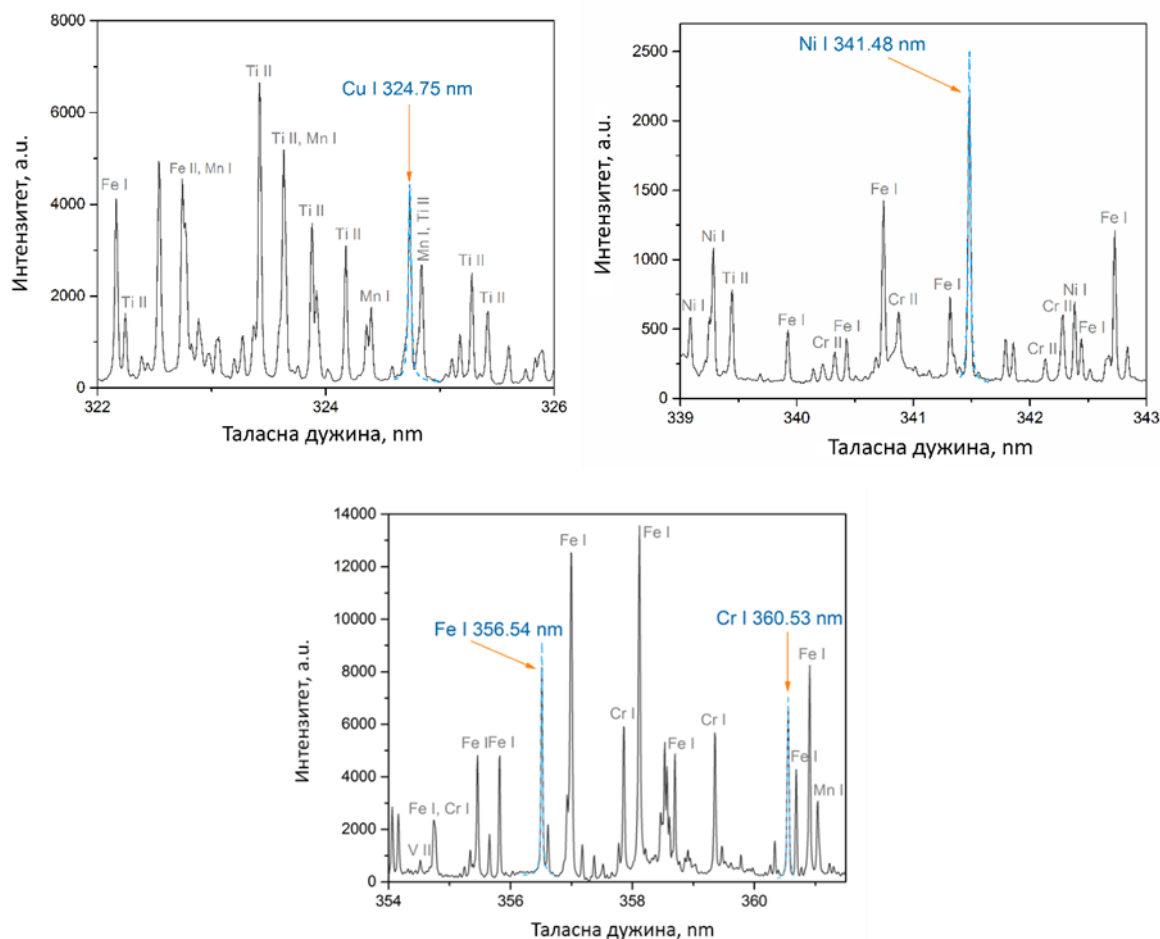


Слика 4. 51 Густина електрона добијена из Штарковог ширења линије Mg I 285,21 nm за различите узорке алуминијумских легура

4.4.2. Учешће у 2. интерлабораторијском међународном LIBS поређењу: Одређивање концентрације Cu, Ni и Cr у ливеном гвожђу

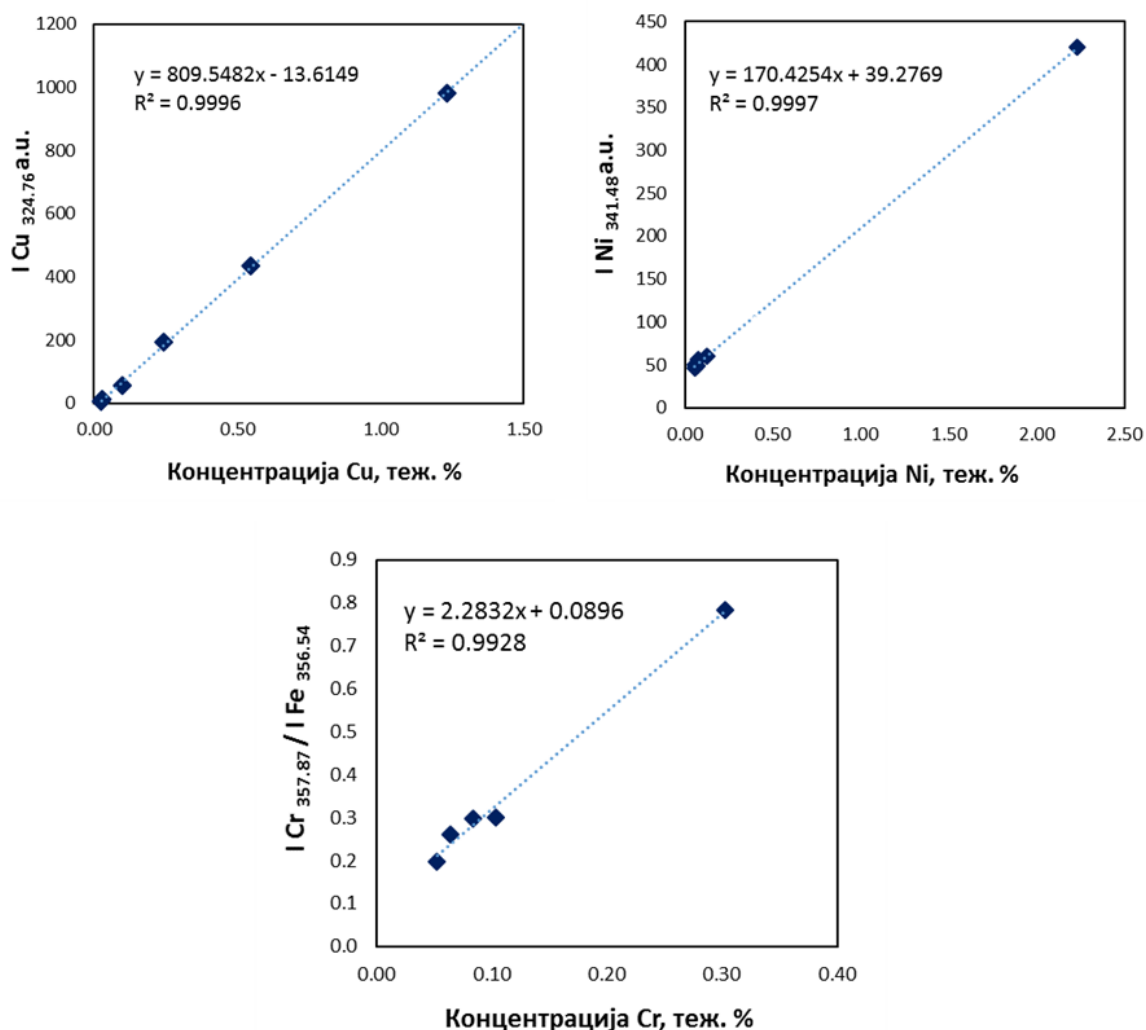
У овом делу докторске дисертације испитиване су аналитичке могућности плазме произведене зрачењем инфрацрвеног угљендиоксидног ласера за одређивање концентрације нисколегирајућих елемената у ливеном гвожђу. Плазма је генерисана у ваздуху на атмосферском притиску. Сваки снимљени спектар је добијен посматрањем дела плазме који је 1,5 mm удаљен од површине узорка и представља акумулацију око 40 ласерских импулса. Како би се проценила прецизност, аквизиција спектра вршена је у трипликату за сваки узорак. На слици 4. 52 приказани су фрагменти усредњених LIBS спектра добијених анализом узорка С1. У овим спектрима, поред испитиваних елемената (Cu, Ni, Cr), детектоване су и линије Fe, Mn, V и Ti. За конструкцију калибрационих кривих примењена је метода унутрашњег стандарда. Примена ове методе омогућава да се утицај нежељених експерименталних флукуација, попут разлика у дебљини слоја сваког појединачног узорка и његове гранулације, промена у интензитету ласерског зрачења, варијација количине аблираног узорка, матрикс ефекта и других знатно умањи. Односи интензитета емисионих линија елемената у траговима према

интензитету унутрашњег стандарда, емисионе линије Fe, су евалуирани и конструисане су криве зависности односа интензитета од концентрације анализата присутног у референтном узорку. Профили емисионих линија добро су апроксимирани Лоренцовим фитовањем.



Слика 4. 52 Емисиони спектри ласерски индуковане плазме на узорцима ливеног звожђа

Добијене калибрационе криве за Cu, Ni и Cr приказане су на слици 4. 53. Као што се може уочити на овој слици, добијена је линеарна зависност концентрације анализата у односу на мерени, односно нормализовани интензитет за сва три анализата са коефицијентом корелације већим од 0,99. Како је и овде главни конституент један елемент (Fe > 92,0 теж. %) у свим испитиваним узорцима, ефекти основе нису значајно изражени ^[118]. Опсег линеарности добијених кривих кретали су се до 1,2 % за Cu, 2,2 % за Ni и 0,3 теж. % за Cr.



Слика 4. 53 Калибрационе криве за Cu, Ni и Cr са добијеним линеарним једначинама и коефицијентом регресије

Калибрациони стандарди са високим концентрацијама анализата, који проузрокују сатурацију у ширем опсегу концентрација калибрационе криве због самоапсорпције емисионе линије, нису укључени у калибрацију. Добијене калибрационе криве коришћене су за одређивање концентрација Cu, Ni и Cr у непознатим узорцима. Резултати добијени LIBS анализом, заједно са резултатима референтне методе (ICP-OES) приказани су у табели 4. 19, док су резултати учешћа у интерлабораторијском поређењу дати у прилогу (ПРИЛОГ 2).

Табела 4. 19 Анализа узорака ливеног гвожђа. Резултати добијени применом LIBS и ICP-OES технике

Узорак	Техника	Си, теж. %	Ни, теж. %	Сг, теж. %
CS 01	LIBS	0,100 ± 0,010	0,127 ± 0,011	0,136 ± 0,007
	ICP-OES	0,095 ± 0,007	0,124 ± 0,002	0,150 ± 0,003
	BAM*	0,1276 ± 0,0095	0,151 ± 0,0035	0,251 ± 0,0025
CS 02	LIBS	0,150 ± 0,008	1,050 ± 0,012	0,043 ± 0,008
	ICP-OES	0,137 ± 0,010	1,030 ± 0,004	0,049 ± 0,001
	BAM*	0,15 ± 0,002	1,19 ± 0,01	0,063 ± 0,003
CS 03	LIBS	0,151 ± 0,008	1,000 ± 0,012	0,053 ± 0,008
	ICP-OES	0,133 ± 0,009	1,030 ± 0,003	0,052 ± 0,001
	BAM*	0,15 ± 0,002	1,19 ± 0,01	0,063 ± 0,003

*Тачна вредност

За проверу тачности и прецизности ових метода изабрана су два статистичка параметра, *bias* и релативна стандардна девијација. *Bias* је дефинисан једначином:

$$bias(\%) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{100(C_i - C_s)}{C_s} \quad (4.15)$$

где је N број узорака, C_i мерена а C_s сертификована концентрација анализата. Резултати су дати у табели 4.20 и, као што се може уочити слагање резултата добијених различитим техникама је прилично добро. Боља прецизност и тачност је добијена применом ICP-OES технике, што је и очекивано, али узимајући у обзир предности LIBS-а, да не захтева претходну припрему узорка и омогућава брзу анализу, добијени нивои прецизности и тачности задовољавају критеријуме за примену ове методе у индустрији.

Табела 4. 20 Поређење прецизности и тачности резултата добијених LIBS и ICP-OES техникама

Елемент	Прецизност - RSD, %		Тачност - bias, %	
	LIBS	ICP	LIBS	ICP
Cu	6,2	2,5	7,0	3,3
Cr	12,9	3,6	31,0	5,5
Ni	7,9	2,2	14,5	8,8

Као и код свих осталих експеримената, и у оквиру анализе ливеног гвожђа урађена је процена границе детекције како би се добијене вредности упоредиле са литературним подацима. Ове вредности дате су у **табели 4. 21**, заједно са литературним подацима за сличне матриксе (углавном од челика) и употребом LIBS конфигурације на бази Nd:YAG ласера.

Табела 4. 21 Поређење добијених граница детекције са резултатима других аутора

Елемент	Таласна дужина(nm)	LOD (%)	LOD (%), литература
Cu	324,75	0,002	0,02 ^[119] ; 0,006 ^[120] ; 0,0025, 0.0004 ^[112] .
Ni	341,48	0,009	0,009 ^[121] ; 0,5 ^[119] ; 0,0006 ^[122] ; 0,01, 0,001 ^[112] ; 0,007 ^[123] ;
Cr	357,87	0,017	0,003 ^[121] ; 0,025 ^[119] ; 0,005 ^[122] ; 0,007, 0,0025 ^[112] ; 0,021 ^[123] ; 0,009, 0,03, 0,023 ^[124] .

5. Закључци

У оквиру ове тезе испитиване су могућности аналитичке примене плазме индуковане ТЕА СО₂ ласерским зрачењем на чврстим узорцима. За потребе ових истраживања коришћени су базалтна стена као представник узорака геолошког порекла, спинулина и нана као представници биолошких узорака, алуминијум и ливено гвожђе као узорци металних легура. Испитивани су оптимални експериментални услови за стварање ласерски индуковане плазме на изабраним узорцима, док је оптичка емисија добијена из плазме омогућила спектроскопска истраживања. Резултати ових истраживања упоређени су са резултатима добијеним стандардном ICP-OES методом или са резултатима добијеним на другим *LIBS* системима.

На основу добијених резултата може се закључити следеће:

- Временски-интеграљена просторно-разложена спектроскопија примењена је за анализу узорка базалтне стене при условима који владају на планети Марс. На добијеним емисионим спектрима идентификоване су линије Al, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Si, Sr, Ti, V и Zr. Границе детекције за елементе у траговима биле су у опсегу од 3-30 ppm док је прецизност варијала од 5-25%. Добијене границе детекције поређене су са резултатима других аутора у лабораторијским условима и показало се да је предложени систем упоредив, а за неке елементе (Fe, Ti, Ba, Cr, Cu, Sr, Zr) чак и бољи.
- Плазма индукована у атмосфери угљен-диоксида је знатно веће густине електрона и температуре у односу на плазму индуковану у аргону или ваздуху што указује на ефикасније спрезање зрачења ТЕА СО₂ ласера са плазмом и смањење губитака енергије у процесима судара електрона са околним гасом.
- Анализом индуковане плазме на узорцима биолошког порекла, благо дефокусираним ТЕА СО₂ ласерским зрачењем на атмосферском притиску, добијени су емисиони спектри који се састоје од великог броја атомских и јонских линија. Поређењем тако добијених спектра са спектрима који су

добијени применом комерцијалног *LIBS* система са Nd:YAG ласером може се закључити да су мерени интензитети 5-10 пута мањи када је примењен угљендиоксидни систем. Међутим, спектри добијени са TEA CO₂ *LIBS* системом су квалитетнији зато што садрже добро разложене емисионе линије и релативно ниску емисију позадине. Приликом квантитативне анализе спиролине коришћени су сетови различито припремљених калибрационих стандарда чија је концентрација одређена референтном методом. Линеарна зависност интензитета од концентрације анализата у узорку постигнута је за Ba, Fe, Mg, Mn и Sr. Коефицијенти регресије били су изнад 0,92 док је прецизност мерења била између 1,9-8,6 % у зависности од елемента. Са овом врстом узорака испитивана је и могућност примене методе стандардног додатка за квантификацију анализата у узорку чаја од нане. Ова метода примењена је за Mn и Ba и показано је да се, применом методе стандардног додатка комбиноване са методом нормализације, може побољшати тачност одређивања у односу на стандардну методу линеарне регресије примењене за анализу спиролине.

- За анализу металних легура плазма је индукована фокусираним ласерским зрачењем. Плазма је генерисана озрачивањем узорака алуминијумских легура са TEA CO₂ ласерским зрачењем ирадијансе 30 MW/cm² при сниженом притиску. Информације добијене на основу временски интегралених емисионих спектра Mg употребљене су за конструисање линеарне калибрационе криве, коефицијента корелације $r^2=0,9957$. Извршено је одређивање концентрације магнезијума у узорку легуре алуминијума на основу добијене калибрације и употребљени су статистички тестови како би се поредили резултати добијени *LIBS* и ICP-OES методом. Утврђено је да нема статистички значајних разлика у прецизности и тачности између ове две методе. Узорци алуминијумских легура испитивани су и на атмосферском притиску са минималном претходном припремом. Примењена је просторно-разложена спектроскопија ласерски индуковане плазме и добијени су емисиони спектри са добро разложеним и оштрим линијама, праћени релативно ниском позадинском емисијом. Линеарна зависност мереног интензитета и концентрације елемената у узорку

постигнута је за све испитиване елементе ($r^2 > 0,96$). Прецизност ових мерења је била у оквиру од 8-16%.

- На крају, могућности аналитичке примене предложене *LIBS* методе на бази ТЕА СО₂ ласера верификоване су учешћем у 2. интерлабораторијском међународном *LIBS* поређењу за одређивање легирајућих елемената у узорцима ливеног гвожђа.

Имајући у виду резултате презентоване у овој студији може се закључити да је предложена алтернативна *LIBS* метода која користи ТЕА СО₂ ласер као ексцитациони извор, оригинална и директна аналитичка техника која се може успешно применити за елементалну анализу чврстих узорака. Поред тога, ова метода је у складу са принципима зелене аналитичке хемије јер омогућава брзу анализу без или са веома једноставном претходном припремом узорака, не захтева употребу агресивних и потенцијално токсичних хемикалија и нема хемијског отпада. Резултати квалитативне и квантитативне анализе чврстих узорака који се добијају применом *LIBS* система на бази ТЕА СО₂ ласера показали су да је он по аналитичким перформансама (границама детекције, осетљивости) у потпуности упоредив са комерцијалним *LIBS* уређајима, у односу на које је примењени систем знатно компактнији, робуснији и економски исплативији.

Литература

- [1.] A. M. Malvezzi, *Laser–Matter Interaction in LIBS Experiments*, chapter, *Springer Series in Optical Sciences*, 2014, pp. 3–29.
- [2.] S. Musazzi, U. Perini, *LIBS Instrumental Techniques*, chapter, *Springer Series in Optical Sciences*, 2014, pp. 59–89.
- [3.] K. Chaudhary et al., *Laser-Induced Plasma and its Applications*, chapter, *Plasma Science and Technology - Progress in Physical States and Chemical Reactions*, InTech, 2016.
- [4.] J. Hecht, A short history of laser development, *Applied Optics* **49** (2010) F99.
- [5.] М. Момчиловић, *Интеракција зрачења импулсног ТЕА CO₂ ласера са бакарном метом: спектроскопија плазме и морфолошки ефекти*, докторска дисертација, Факултет за физичку хемију, Универзитет у Београду, 2014.
- [6.] A. Sanz-Medel et al., *A General Overview of Atomic Spectrometric Techniques*, chapter, *Basic Chemometric Techniques in Atomic Spectroscopy*, Royal Society of Chemistry, 2009, pp. 1–49.
- [7.] F. Anabitarte et al., Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals, Applications, and Challenges, *ISRN Spectroscopy* **2012** (2012) 1–12.
- [8.] D. A. Cremers, L. J. Radziemski, *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2006.
- [9.] P. E. Dyer, B. L. Tait, Miniature 250 Hz, TEA CO₂ laser using H₂ buffered gas mixture, *Journal of Physics E: Scientific Instruments* **16** (1983) 467–469.
- [10.] M. S. Trtica, S. V. Ribnikar, The operation of the tea CO₂ laser with nonconventional CO₂/H₂ gas mixture, *Infrared Physics* **29** (1989) 351–352.
- [11.] M. Trtica, *Small-scale TEA CO₂ laser utilizing nonconventional ternary CO₂/N₂/H₂ gas mixture*, chapter, *Proc. SPIE 1276, CO₂ Lasers and Applications II*, The Hague, Netherlands, 1990.

- [12.] M. Trtica, *Spektralne, prostorne i vremenske karakteristike ugljen-dioksidnog TEA lasera tipa CO₂/H₂*, doktorska disertacija, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Beogradu, 1987.
- [13.] D. Milovanović, *Interakcija nanosekundnog i pikosekundnog impulsnog laserskog zračenja sa površinom legure Ti6Al4V*, doktorska disertacija, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, 2013.
- [14.] W. Koechner, *Solid-State Laser Engineering*, Springer, 2006.
- [15.] T. Kim, C.-T. Lin, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, chapter, *Advanced Aspects of Spectroscopy*, Intech, 2012, pp. 132–164.
- [16.] D. A. Cremers, R. C. Chinni, Laser-Induced Breakdown Spectroscopy—Capabilities and Limitations, *Applied Spectroscopy Reviews* **44** (2009) 457–506.
- [17.] F. J. Fortes et al., Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, *Fundamental and Applied Reviews in Analytical Chemistry* **85** (2013) 640–663.
- [18.] X. Bai, Laser-induced plasma as a function of the laser, doctoral thesis, Université Claude Bernard - Lyon I, 2015.
- [19.] D. M. Wong et al., *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*, chapter, *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, Academic Press, 2010, pp. 1281–1287.
- [20.] M. Capitelli et al., *Physical Processes in Optical Emission Spectroscopy*, chapter, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, 2014, pp. 31–57.
- [21.] A. E. Hussein et al., The role of laser wavelength on plasma generation and expansion of ablation plumes in air, *Journal of Applied Physics* **113** (2013) 143305.
- [22.] I. D. Holclajtner-Antunović, *Induktivno spregnuta plazma - karakteristike i primena*, Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 2000.
- [23.] M. T. Meftah et al., Doppler Broadening of Spectral Line Shapes in Relativistic Plasmas, *Atoms* **6** (2018) 1–7.
- [24.] D. W. Hahn, N. Omenetto, Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part I: Review of Basic Diagnostics and Plasma—Particle Interactions: Still-

- Challenging Issues within the Analytical Plasma Community, *Applied Spectroscopy* **64** (2010) 335A–336A.
- [25.] M. Burger, *Dijagnostika i efekti ekraniranja laserski - indukovane plazme*, doktorska disertacija, Fizički fakultet, Univerzitet u Beogradu, 2015.
- [26.] C. Aragón, J. A. Aguilera, Characterization of laser induced plasmas by optical emission spectroscopy: A review of experiments and methods, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **63** (2008) 893–916.
- [27.] M. B. Cvejić, *Prostorna i vremenski razložena spektroskopska dijagnostika laserski indukovane plazme na čvrstoj meti u vazduhu na atmosferskom pritisku*, doktorska disertacija, Elektrotehnički fakultet, Univerzitet u Beogradu, 2014.
- [28.] M. Momcilovic et al., Optical Emission Studies of Copper Plasma Induced Using Infrared Transversely Excited Atmospheric (IR TEA) Carbon Dioxide Laser Pulses, *Applied Spectroscopy* **69** (2015) 419–429.
- [29.] M. A. Khater et al., Time-integrated laser-induced plasma spectroscopy in the vacuum ultraviolet for the quantitative elemental characterization of steel alloys, *Journal of Physics D: Applied Physics* **33** (2000) 2252–2262.
- [30.] A. Effenberger, J. Scott, Effect of Atmospheric Conditions on LIBS Spectra, *Sensors* **10** (2010) 4907–4925.
- [31.] J. Scaffidi et al., Emission Enhancement Mechanisms in Dual-Pulse LIBS, *Analytical Chemistry* **78** (2006) 24–32.
- [32.] J. R. Scott et al., *Influence of Atmospheric Pressure and Composition on LIBS*, chapter, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Theory and Applications*, Springer, 2014, pp. 91–116.
- [33.] J. M. Vadillo et al., Effect of Plasma Shielding on Laser Ablation Rate of Pure Metals at Reduced Pressure, *Surface and Interface Analysis* **27** (1999) 1009–1015.
- [34.] E. Gudimenko et al., Influence of self-absorption on plasma diagnostics by emission spectral lines, *Optics Express* **20** (2012) 12699.
- [35.] J. El Haddad et al., Good practices in LIBS analysis: Review and advices,

- Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **101** (2014) 171–182.
- [36.] T. Takahashi, B. Thornton, Quantitative methods for compensation of matrix effects and self-absorption in Laser Induced Breakdown Spectroscopy signals of solids, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **138** (2017) 31–42.
- [37.] M. A. Al-Eshaikh, Procedure for Matrix Effect Reduction in Metal Analysis Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, *Journal of Applied Spectroscopy* **84** (2017) 725–730.
- [38.] D. W. Hahn, N. Omenetto, Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part II: Review of Instrumental and Methodological Approaches to Material Analysis and Applications to Different Fields, *Applied Spectroscopy* **66** (2012) 347–419.
- [39.] A. K. Rai et al., *Emerging trends in laser & spectroscopy and applications*, New Delhi: Allied Publishers Pvt. Ltd., 2010.
- [40.] V. K. Singh et al., Multivariate methods for analysis of environmental reference materials using laser-induced breakdown spectroscopy, *Materials Focus* **3** (2014) 169–182.
- [41.] S. Awasthi et al., Multivariate methods for analysis of environmental reference materials using laser-induced breakdown spectroscopy, *Analytical Chemistry Research* **12** (2017) 10–16.
- [42.] S. Qiao et al., A Review of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Analysis of Geological Materials, *Applied Spectroscopy Reviews* **50** (2015) 1–26.
- [43.] A. Giakoumaki et al., Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in archaeological science—applications and prospects, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **387** (2007) 749–760.
- [44.] R. S. Harmon et al., Applications of laser-induced breakdown spectroscopy for geochemical and environmental analysis: A comprehensive review, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **87** (2013) 11–26.
- [45.] R. Noll et al., LIBS analyses for industrial applications – an overview of developments from 2014 to 2018, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **33**

- (2018) 945–956.
- [46.] R. Gaudiuso et al., Laser Induced Breakdown Spectroscopy for Elemental Analysis in Environmental, Cultural Heritage and Space Applications: A Review of Methods and Results, *Sensors* **10** (2010) 7434–7468.
- [47.] K.-Q. Yu et al., Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Coupled with Multivariate Chemometrics for Variety Discrimination of Soil, *Scientific Reports* **6** (2016) 27574.
- [48.] J. Peng et al., Comparative Study of the Detection of Chromium Content in Rice Leaves by 532 nm and 1064 nm Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, *Sensors* **18** (2018) 621.
- [49.] A. Khumaeni et al., New Technique for the Direct Analysis of Food Powders Confined in a Small Hole Using Transversely Excited Atmospheric CO₂ Laser-Induced Gas Plasma, *Applied Spectroscopy* **62** (2008) 1344–1348.
- [50.] A. Khumaeni et al., Rapid identification of macro nutrients in pharmaceutical medicine using laser-induced plasma spectroscopy, *Journal of Physics: Conference Series* **1025** (2018) 012007.
- [51.] A. Khumaeni et al., *Rapid Quantitative Analyses of Elements on Herb Medicine and Food Powder Using TEA CO₂ Laser-Induced Plasma*, chapter, *AIP Conference Proceedings*, AIP, 2009, pp. 155–160.
- [52.] J. J. Camacho et al., Time- and space-resolved spectroscopic characterization of laser-induced swine muscle tissue plasma, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **111** (2015) 92–101.
- [53.] N. Idris et al., *Detection of Salt in Soil by Employing the Unique Sub-target Effect in A Pulsed Carbon Dioxide (CO₂) Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, chapter, *International Seminar on Sensors, Instrumentation, Measurement and Metrology (ISSIMM)*, Brawijaya Univ, Malang, INDONESIA, 2016.
- [54.] Citation report for 5,486 results from Web of Science Core Collection, *Web of Science*, www.webofknowledge.com/. Accessed September 16, 2018.

- [55.] Citation report for 59 results from Web of Science Core Collection, *Web of Science*, www.webofknowledge.com/. Accessed September 16, 2018.
- [56.] V. Lazic et al., Laser induced breakdown spectroscopy of soils, rocks and ice at subzero temperatures in simulated martian conditions, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **62** (2007) 1546–1556.
- [57.] B. Sallé et al., Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Mars surface analysis: capabilities at stand-off distances and detection of chlorine and sulfur elements, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **59** (2004) 1413–1422.
- [58.] J. M. Tucker et al., Optimization of laser-induced breakdown spectroscopy for rapid geochemical analysis, *Chemical Geology* **277** (2010) 137–148.
- [59.] M. Markiewicz-Keszycka et al., Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for food analysis: A review, *Trends in Food Science & Technology* **65** (2017) 80–93.
- [60.] S. C. Jantzi et al., Sample treatment and preparation for laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **115** (2016) 52–63.
- [61.] M. da Silva Gomes et al., A novel strategy for preparing calibration standards for the analysis of plant materials by laser-induced breakdown spectroscopy: A case study with pellets of sugar cane leaves, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **86** (2013) 137–141.
- [62.] H.-H. Cho et al., Application of laser-induced breakdown spectrometry for direct determination of trace elements in starch-based flours, *J. Anal. At. Spectrom.* **16** (2001) 622–627.
- [63.] A. F. M. Y. Haider et al., Elemental Analyses and Determination of Lead Content in Kohl (Stone) by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, *Applied Spectroscopy* **66** (2012) 420–425.
- [64.] R. X. Yi et al., Background removal in soil analysis using laser- induced breakdown spectroscopy combined with standard addition method, *Optics Express* **24** (2016) 2607.

- [65.] B. A. Alfarraj et al., Qualitative Analysis of Dairy and Powder Milk Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), *Applied Spectroscopy* **72** (2018) 89–101.
- [66.] I. Ursu et al., On the influence of surface condition on air plasma formation near metals irradiated by microsecond TEA CO₂ laser pulses, *Journal of Physics D: Applied Physics* **17** (1984) 709–720.
- [67.] I. Ursu et al., On the behaviour of aluminium under microsecond pulsed TEA CO₂ laser radiation in vacuum, *Journal of Physics D: Applied Physics* **17** (1984) 1315–1324.
- [68.] J. A. McKay et al., Pulsed-CO₂ -laser interaction with aluminum in air: Thermal response and plasma characteristics, *Journal of Applied Physics* **50** (1979) 3231–3240.
- [69.] M. Momcilovic et al., Analytical capability of the plasma induced by IR TEA CO₂ laser pulses on copper based alloys, *Journal of the Serbian Chemical Society* **80** (2015) 1505–1513.
- [70.] J. Ciganovic et al., Laser-induced features at titanium implant surface in vacuum ambience, *Optical and Quantum Electronics* **48** (2016) 1–8.
- [71.] X. Hou, B. Jones, *Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectroscopy*, chapter, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester, 2000, pp. 9468–9485.
- [72.] C. B. Boss, K. J. Fredeen, *Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*, Perkin Elmer, 1997.
- [73.] A. Photonics, LIBSCAN™ 100, (2018).
http://www.appliedphotonics.co.uk/products_services/libscan_100.htm. Accessed June 16, 2018.
- [74.] A. M. Prokhorov et al., *Laser Heating of Metals*, Bristol: Adam Hilger, 1990.
- [75.] Evisa, Instrument Database: Thermo Scientific - iCAP 6500 - ICP-OES CID Spectrometer, (2018). [http://www.speciation.net/Database/Instruments/Thermo-](http://www.speciation.net/Database/Instruments/Thermo)

- Scientific/iCAP-6500--ICPOES-CID-Spectrometer-;i2314. Accessed June 22, 2018.
- [76.] Evisa, Instrument Database: SPECTRO Analytical Instruments Inc. - SPECTROFLAME-ICP Model P, (2018).
<http://www.speciation.net/Database/Instruments/SPECTRO-Analytical-Instruments-Inc/SPECTROFLAMEICP-Model-P-;i2699>. Accessed June 22, 2018.
- [77.] D. Campos et al., The effect of laser wavelength on emission and particle dynamics of Sn plasma, *Journal of Applied Physics* **108** (2010) 113305.
- [78.] J. Savovic et al., The feasibility of TEA CO₂ laser-induced plasma for spectrochemical analysis of geological samples in simulated Martian conditions, *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* **118** (2016) 127–136.
- [79.] R. C. Wiens et al., Pre-flight calibration and initial data processing for the ChemCam laser-induced breakdown spectroscopy instrument on the Mars Science Laboratory rover, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **82** (2013) 1–27.
- [80.] S. Maurice et al., The ChemCam Instrument Suite on the Mars Science Laboratory (MSL) Rover: Science Objectives and Mast Unit Description, *Space Science Reviews* **170** (2012) 95–166.
- [81.] S. Zivkovic et al., Spectrochemical analysis of powdered biological samples using transversely excited atmospheric carbon dioxide laser plasma excitation, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **128** (2017) 22–29.
- [82.] S. Zivkovic et al., Alternative analytical method for direct determination of Mn and Ba in peppermint tea based on laser induced breakdown spectroscopy, *Microchemical Journal* **137** (2018) 410–417.
- [83.] S. Živković et al., *Primena plazme indukovane TEA CO₂ laserskim zračenjem za određivanje koncentracije Mg u aluminijumskim legurama*, chapter, 53. *Savetovanje Srpskog Hemijskog Društva*, 2016, pp. 15–19.
- [84.] S. Zivkovic et al., Elemental analysis of aluminum alloys by Laser Induced

- Breakdown Spectroscopy based on TEA CO₂ laser, *Journal of Alloys and Compounds* **700** (2017) 175–184.
- [85.] J. J. Savović et al., Determination of low alloying elements concentrations in cast iron by laser induced breakdown spectroscopy based on TEA CO₂ laser system, *Journal of the Serbian Chemical Society* **82** (2017) 1135–1145.
- [86.] NASA, The NASA Space Science Data Coordinated Archive, <https://nssdc.gsfc.nasa.gov>, Accessed March 2015.
- [87.] I. Rauschenbach et al., Miniaturized Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for the in-situ analysis of the Martian surface: Calibration and quantification, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **65** (2010) 758–768.
- [88.] B. Sallé et al., Evaluation of a compact spectrograph for in-situ and stand-off Laser-Induced Breakdown Spectroscopy analyses of geological samples on Mars missions, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **60** (2005) 805–815.
- [89.] H. Kurniawan et al., Laser-Induced Shock Wave Plasma in Glass and its Application to Elemental Analysis, *Applied Spectroscopy* **49** (1995) 1067–1072.
- [90.] A. K. Knight et al., Characterization of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) for Application to Space Exploration, *Applied Spectroscopy* **54** (2000) 331–340.
- [91.] R. Brennetot et al., Mars Analysis by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (MALIS): Influence of Mars Atmosphere on Plasma Emission and Study of Factors Influencing Plasma Emission with the Use of Doehlert Designs, *Applied Spectroscopy* **57** (2003) 744–752.
- [92.] M. L. Najarian, R. C. Chinni, Temperature and Electron Density Determination on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Plasmas: A Physical Chemistry Experiment, *Journal of Chemical Education* **90** (2013) 244–247.
- [93.] J. J. Olivero, R. L. Longbothum, Empirical fits to the Voigt line width: A brief review, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **17** (1977) 233–236.

- [94.] M. S. Dimitrijevic, S. Sahal-Bréchet, Stark broadening of Al I spectral lines, *Physica Scripta* **49** (1994) 34.
- [95.] M. Ivković, N. Konjević, Stark width and shift for electron number density diagnostics of low temperature plasma: Application to silicon Laser Induced Breakdown Spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **131** (2017) 79–92.
- [96.] V. Vesovic et al., The Transport Properties of Carbon Dioxide, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **19** (1990) 763–808.
- [97.] E. W. Lemmon, R. T. Jacobsen, Viscosity and Thermal Conductivity Equations for Nitrogen, Oxygen, Argon, and Air, *International Journal of Thermophysics* **25** (2004) 21–69.
- [98.] D. M. Silvestre et al., Feasibility study of calibration strategy for direct quantitative measurement of K and Mg in plant material by laser-induced breakdown spectrometry, *Analytical Chemistry Research* **5** (2015) 28–33.
- [99.] L. C. Trevizan et al., Evaluation of laser induced breakdown spectroscopy for the determination of micronutrients in plant materials, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **64** (2009) 369–377.
- [100.] M. A. Khater et al., Optimization of the Emission Characteristics of Laser-Produced Steel Plasmas in the Vacuum Ultraviolet: Significant Improvements in Carbon Detection Limits, *Applied Spectroscopy* **56** (2002) 970–983.
- [101.] J. W. B. Braga et al., Comparison of univariate and multivariate calibration for the determination of micronutrients in pellets of plant materials by laser induced breakdown spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **65** (2010) 66–74.
- [102.] P. Pořízka et al., Application of laser-induced breakdown spectroscopy to the analysis of algal biomass for industrial biotechnology, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **74–75** (2012) 169–176.
- [103.] M. A. Gondal et al., Direct spectral analysis of tea samples using 266nm UV pulsed laser-induced breakdown spectroscopy and cross validation of LIBS results with

- ICP-MS, *Talanta* **152** (2016) 341–352.
- [104.] L. C. Trevizan et al., Evaluation of laser induced breakdown spectroscopy for the determination of macronutrients in plant materials, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **63** (2008) 1151–1158.
- [105.] W. T. Y. Mohamed, Improved LIBS limit of detection of Be, Mg, Si, Mn, Fe and Cu in aluminum alloy samples using a portable Echelle spectrometer with ICCD camera, *Optics & Laser Technology* **40** (2008) 30–38.
- [106.] M. Sabsabi et al., Comparative study of two new commercial echelle spectrometers equipped with intensified CCD for analysis of laser-induced breakdown spectroscopy, *Applied Optics* **42** (2003) 6094.
- [107.] B. C. Windom, D. W. Hahn, Laser ablation—laser induced breakdown spectroscopy (LA-LIBS): A means for overcoming matrix effects leading to improved analyte response, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **24** (2009) 1665.
- [108.] H. LI et al., Quantitative analysis of impurities in aluminum alloys by laser-induced breakdown spectroscopy without internal calibration, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **18** (2008) 222–226.
- [109.] M. Sabsabi, P. Cielo, Quantitative Analysis of Aluminum Alloys by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy and Plasma Characterization, *Applied Spectroscopy* **49** (1995) 499–507.
- [110.] C. Goueguel et al., Investigation of resonance-enhanced laser-induced breakdown spectroscopy for analysis of aluminium alloys, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **25** (2010) 635.
- [111.] B. Le Drogoff et al., Temporal characterization of femtosecond laser pulses induced plasma for spectrochemical analysis of aluminum alloys, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **56** (2001) 987–1002.
- [112.] M. A. Ismail et al., Comparison of detection limits, for two metallic matrices, of laser-induced breakdown spectroscopy in the single and double-pulse configurations, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **385** (2006) 316–325.

- [113.] A. K. Rai et al., Parametric study of a fiber-optic laser-induced breakdown spectroscopy probe for analysis of aluminum alloys, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **56** (2001) 2371–2383.
- [114.] D. Bergström et al., A ray-tracing analysis of the absorption of light by smooth and rough metal surfaces, *Journal of Applied Physics* **101** (2007) 113504.
- [115.] A. Bogaerts et al., Laser ablation for analytical sampling: what can we learn from modeling?, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **58** (2003) 1867–1893.
- [116.] P. Stavropoulos et al., Calibration Measurements in laser-induced breakdown spectroscopy using nanosecond and picosecond lasers, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **59** (2004) 1885–1892.
- [117.] NIST, NIST Atomic Spectra Database Ionization Energies Data, (2018). <https://physics.nist.gov/cgi-bin/ASD/ie.pl>. Accessed September 16, 2018.
- [118.] I. Bassiotis et al., Effects of experimental parameters in quantitative analysis of steel alloy by laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **56** (2001) 671–683.
- [119.] M. O. Vieitez et al., Elemental analysis of steel scrap metals and minerals by laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **60** (2005) 920–925.
- [120.] M. A. Ismail et al., LIBS limit of detection and plasma parameters of some elements in two different metallic matrices, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **19** (2004) 489.
- [121.] C. Lopez-Moreno et al., Quantitative analysis of low-alloy steel by microchip laser induced breakdown spectroscopy, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **20** (2005) 552.
- [122.] C. Aragón et al., Improvements in Quantitative Analysis of Steel Composition by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy at Atmospheric Pressure Using an Infrared Nd:YAG Laser, *Applied Spectroscopy* **53** (1999) 1259–1267.

- [123.] C. B. Stipe et al., Laser-Induced Breakdown Spectroscopy of Steel: A Comparison of Univariate and Multivariate Calibration Methods, *Applied Spectroscopy* **64** (2010) 154–160.
- [124.] V. Lednev et al., Laser beam profile influence on LIBS analytical capabilities: single vs. multimode beam, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **25** (2010) 1745.

Прилози

Прилог 1

Табела 1. Спектроскопске константе линија Fe II које су коришћене за одређивање температуре плазме

Бр.	Прелаз	Таласна дужина (nm)	Енергија горњег нивоа, E_k (eV)	Дегенерација горњег нивоа, g_k	Вероватноћа прелаза, A_{ki} (10^8s^{-1})
1	$3d^6(^5D)4s - 3d^6(^5D)4p$	256,25	5,82	6	1,79
2		256,35	5,87	4	1,51
3		258,26	5,87	4	0,88
4		258,59	4,79	8	0,89
5		259,15	5,82	6	0,57
6		261,38	4,85	2	2,12
7		261,76	4,82	6	0,49
8		262,83	4,84	4	0,87
9	$3d^6(^3P2)4s - 3d^6(^3P2)4p$	257,44	7,40	4	2,4
10	$3d^6(^1G2)4s - 3d^6(^1G2)4p$	258,79	8,94	10	1,69
11	$3d^6(^1I)4s - 3d^6(^1I)4p$	259,28	8,86	16	2,74

Прилог 2

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
Richard-Willstätter-Straße 11, 12489 Berlin



Certificate of Participation

2nd LIBS Inter-Laboratory Comparison

This is to certify that the institution/ laboratory:

Institute of Nuclear Sciences Vinca
Department of Physical Chemistry
Mike Alasa 12-14
P.O. Box 522
11001 Belgrade
Serbia

has participated in the 2nd LIBS Inter-Laboratory Comparison "Powder/Particulate Cast Iron" in July-September 2016.

Reported values by laboratory:

Sample	Cu		Ni		Cr	
	x	$u(x)$	x	$u(x)$	x	$u(x)$
S1	0.1	0.008	0.127	0.011	0.136	0.007
S2	0.15	0.008	1.05	0.012	0.043	0.008
S3	0.151	0.008	1	0.012	0.053	0.008

x , $u(x)$ - means and reported absolute measurement uncertainties in mass%; * Simple measurement (no replicates); -- No value or measurement uncertainty reported

True (certified) values by BAM:

Sample	Cu		Ni		Cr	
	x	$u(x)$	x	$u(x)$	x	$u(x)$
S1	0.1276	0.00095	0.151	0.0035	0.251	0.0025
S2	0.15	0.002	1.19	0.01	0.063	0.003
S3	0.15	0.002	1.19	0.01	0.063	0.003

Performance characteristics: z-score and E_n :

Sample	Cu		Ni		Cr	
	z-score	E_n	z-score	E_n	z-score	E_n
S1	-0.656	3.426	-0.342	2.079	-1.083	15.471
S2	-0.437	0.000	-0.791	8.963	-1.139	2.341
S3	-0.432	0.121	-0.878	12.164	-0.986	1.170

The performance characteristic z-score (comp. ISO 13528:2015) mainly describes the compatibility of data obtained by the participants of the ILC. It is calculated from the deviation of the value provided by the laboratory from the mean of all laboratory means divided by the standard deviation of the set of laboratory means obtained in the comparison. Hence it is



$$z = \frac{x - \bar{x}}{s_{ILC}}$$

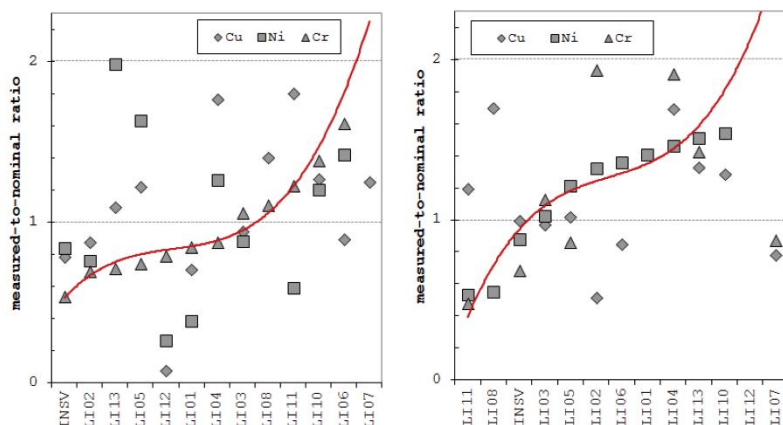
where x is the laboratory value, \bar{x} the mean of means of laboratory values, and s_{ILC} the standard deviation of the ILC data. The sign of the deviation is retained in order to indicate under- or overestimation of the value. Note that an absolute z score smaller than or equal to 2 indicates compatibility with the average of the set of laboratory data obtained in the ILC, within the spread of results as assessed by the standard deviation of the laboratory means.

The performance characteristic E_n value refers to the trueness of a result obtained and may normally be calculated if an established reference value exists. It is calculated according to

$$E_n = \frac{|x - x_{ref}|}{\sqrt{u^2(x) + u^2(x_{ref})}}$$

where x is the laboratory value, x_{ref} the reference value, and $u(x)$ and $u(x_{ref})$ their corresponding uncertainties. Here, the sign of the deviation is not retained; bias is given as an absolute estimate. Note that here, standard instead of the expanded uncertainties are used. Hence, an E_n value smaller than or equal to 2 indicates compatibility of the measured with the reference value, within the stated uncertainties. An E_n value can only be assigned if measurement uncertainties have been reported by the laboratory.

Your laboratory vs other laboratories (LI 01-13) participating in the ILC:



Measured-to-nominal ratios sorted in ascending order with respect to Cr (sample S1) and Ni (sample S2). Left: Sample S1, right: Sample S2. The red lines are adequate polynomial approximations to the values measured for Cr and Ni respectively, mimicking the S-shape curves expected in an ILC. Note that sample S3 is either S1 or S2 according to sample allocation. Please see reverse.

The organizers of the ILC thank all the participants for their efforts. A publication of the results is envisaged and in the process of preparation.

Dr. I. Gornushkin

/Organizer of the ILC/

Dr. W. Bremser

/Statistics and assessment/

БИОГРАФИЈА

Сања М. Живковић рођена је 22. јуна 1988. године у Смедеревској Паланци, где је завршила основну школу и природно-математички смер Паланачке гимназије. Школске 2007/2008 године уписала је основне академске студије на Хемијском факултету, Универзитета у Београду. Дипломирала је у марту 2012. године са завршним радом под називом *„Испитивање биодоступности токсичних микроелемената у земљишту након апликације различитих врста ђубрива“*. Студије је завршила са просечном оценом 7,77 и оценом 10 на завршном испиту. Школске 2012/2013 године уписала је мастер академске студије на истом факултету. Мастер рад *„Утицај матрикс ефекта екстракционих средстава на одређивање метала ICP-OES методом у реалним узорцима земљишта помоћу BCR-701 референтног материјала“* одбранила је у октобру 2013. године. Мастер студије је завршила са просечном оценом 10 и оценом 10 на дипломском испиту. Докторске студије на Хемијском факултету Универзитета у Београду, смер Доктор хемијских наука, Аналитичка хемија, уписала је школске 2013/2014 године. Од јануара 2015. године запослена је у Институту за нуклеарне науке „Винча“ у Лабораторији за физичку хемију (050). Бави се истраживањима у области ласерске спектроскопије, аналитичке хемије и хемије животне средине. Од пријема у радни однос ангажована је на пројекту основних истраживања из области хемије: *„Ефекти дејства ласерског зрачења и плазме на савремене материјале при њиховој синтези, модификацији и анализи“*, Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије (број пројекта 172019). Сања Живковић у досадашњем раду има 9 публикованих радова у међународним часописима и 16 саопштења на међународним и домаћим научним скуповима. Члан је Српског Хемијског Друштва и Клуба Младих Хемичара Србије.

БИБЛИОГРАФИЈА

Из овог доктората су проистекли следећи радови и саопштења:

Научни радови публиковани у међународним научним часописима:

1. J. Savovic, M. Stoilkovic, M. Kuzmanovic, M. Momcilovic, J. Ciganovic, D. Rankovic, **S. Zivkovic**, M. Trtica, *The feasibility of TEA CO₂ laser-induced plasma for spectrochemical analysis of geological samples in simulated Martian conditions*, Spectrochim. Acta B 118 (2016) 127–136. **(M21, IF 2015 - 3.289)**
2. **S. Zivkovic**, J. Savovic, M. Trtica, J. Mutic, M. Momcilovic, *Elemental analysis of aluminum alloys by Laser Induced Breakdown Spectroscopy based on TEA CO₂ laser*, J. Alloy. Comp. 700 (2017) 175-184. **(M21a, IF 2016 - 3.133)**
3. **S. Zivkovic**, M. Momcilovic, A. Staicu, J. Mutic, M. Trtica, J. Savovic, *Spectrochemical analysis of powdered biological samples using TEA CO₂ laser plasma excitation*, Spectrochim. Acta B 128 (2017) 22-29. **(M21, IF 2015 - 3.289)**
4. J. Savović, **S. Živković**, M. Momčilović, M. Trtica, M. Stoilković, M. Kuzmanović, *Determination of low alloying element concentrations in cast iron by laser induced breakdown spectroscopy based on TEA CO₂ laser system*, J. Serb. Chem. Soc. 82(10) (2017) 1135-1145. **(M23, IF 2015 - 0.970)**
5. **S. Zivkovic**, J. Savovic, M. Kuzmanovic, J. Petrovic, M. Momcilovic, *Alternative analytical method for direct determination of Mn and Ba in peppermint tea based on laser induced breakdown spectroscopy*, Microchem. J. 137 (2018) 410-417. **(M21, IF 2016 - 3.034)**

Конгреси и саопштења:

1. **S. Zivkovic**, M. Momcilovic, J. Ciganovic, M. Kuzmanovic, M. Stoilkovic, A. Staicu, M. Trtica, J. Savovic, *Capabilities of TEA CO₂ Laser Based LIBS for Analysis of Geological and Plant Materials*, 8th Euro-Mediterranean Symposium on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy 2015, 14-18. September, Linz, Austria. **(M34)**
2. **S. Živković**, J. Mutić, J. Savović, M. Momčilović, *Primena plazme indukovane TEA CO₂ laserskim zračenjem za određivanje koncentracije Mg u aluminijumskim legurama*, 53. savetovanje Srpskog hemijskog društva, Kragujevac 2016., 15-19 **(M63)**

3. **S. Živković**, M. Momčilović, J. Savović, *Određivanje elemenata u tragovima u svemirskoj hrani primenom spektroskopije laserski indukovane plazme*, 4. konferencija mladih hemičara Srbije, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd 2016., 36 (**M64**)
4. **S. Živkovic**, M. Momcilovic, J. Savovic, *Application of TEA CO₂ LIBS for Elemental Analysis of Powdered Biological Samples*, 9th Euro-Mediterranean Symposium on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy 2017, 11-16 June, Pisa, Italy. Book of Abstracts OL217 (**M34**)
5. M. Momcilovic, **S. Živkovic**, M. Trtica, J. Savovic, *LIBS Analysis of aluminium alloys: An Alternative Approach*, 9th Euro-Mediterranean Symposium on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy 2017, 11-16 June, Pisa, Italy. Book of Abstracts PP66 (**M34**)

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора _____ Сања Живковић _____

Број индекса _____ ДХ06/2013 _____

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Примена спектроскопије плазме индуковане импулсним угљендиоксидним ласерским зрачењем за квалитативну и квантитативну анализу чврстих узорак

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

Потпис аутора

У Београду, 15.11.2018.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Сања Живковић

Број индекса ДХ06/2013

Студијски програм Доктор хемијских наука

Наслов рада Примена спектроскопије плазме индиковане импулсним угљендиоксидним ласерским зрачењем за квалитативну и квантитативну анализу чврстих узорака

Ментори др Милош Момчиловић, др Јелена Мутић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис аутора

У Београду, 15.11.2018.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Примена спектроскопије плазме индуковане импулсним угљендиоксидним ласерским зрачењем за квалитативну и квантитативну анализу чврстих узорака

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.
Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис аутора

У Београду, 15.11.2018.

1. **Ауторство.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.