

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ  
ФАКУЛТЕТ ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ

Драган П. Ранковић

**Утицај молекулских гасова и  
лакојонизујућих елемената на услове  
побуђивања у аргонској плазми на  
атмосферском притиску**

докторска дисертација

Београд, 2015.

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Dragan P. Ranković

**The influence of molecular gases and easily  
ionizable elements on excitation conditions in  
atmospheric pressure argon plasma**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2015.

Ментори:

Др Мирослав Кузмановић, ванредни професор,  
Универзитет у Београду, Факултет за физичку хемију

Др Јелена Савовић, виши научни сарадник,  
Универзитет у Београду,  
Институт за нуклеарне науке "Винча"

Чланови комисије:

Др Мирослав Кузмановић, ванредни професор,  
Универзитет у Београду, Факултет за физичку хемију

Др Јелена Савовић, виши научни сарадник,  
Универзитет у Београду,  
Институт за нуклеарне науке "Винча"

Др Иванка Холцлајтнер Антуновић, редовни професор, Универзитет у  
Београду, Факултет за физичку хемију

Др Мирослав Ристић, доцент, Универзитет у Београду, Факултет за  
физичку хемију

Др Милован Стоиљковић, виши научни сарадник,  
Универзитет у Београду,  
Институт за нуклеарне науке "Винча"

Датум одбране: \_\_\_\_\_

*Експерименти приказани у овом раду урађени су у Лабораторији за физичку хемију Института за нуклеарне науке "Винча" у оквиру пројекта "Ефекти дејства ласерског зрачења и плазме на савремене материјале при њиховој синтези, модификацији и анализи" (ОН 172019) које финансира Министарство просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије.*

*Др Мирославу Кузмановићу, ванредном професору, који је предложио тему за овај рад, дугујем највећу захвалност, због помоћи у експерименталном раду и због сталног интересовања и корисних савета у свим фазама израде ове докторске дисертације.*

*Неизмерну захвалност дугујем ментору др Јелени Савовић, вишем научном сараднику, на несебичној помоћи, интересовању, саветима и искреној подршци.*

*Захваљујем се др Иванки Хоцлајтнер – Антуновић, редовном професору, на показаном интересовању и корисним сугестијама и саветима који су допринели коначном изгледу ове докторске дисертације.*

*Захваљујем се др Мирославу Ристићу, доценту, на показаном интересовању и великој подршци коју ми је пружио.*

*Др Миловану Стоиљковићу, вишем научном сараднику, се захваљујем на помоћи и корисним сугестијама приликом израде и писања тезе.*

*Др Мирјани Павловић, научном саветнику, се захваљујем на сталном интересовању, помоћи, подстицању и корисним саветима.*

*Др Милошу Момчиловићу, истраживачу сараднику, се захваљујем на подршци и исказаној колегијалности.*

*Велику захвалност дугујем и својој породици која ми је давала подстрек и мотивацију да истрајем у изради ове тезе.*

# Утицај молекулских гасова и лакојонизујућих елемената на услове побуђивања у аргонској плазми на атмосферском притиску

## *Резиме*

Предмет ове дисертације је плазма која настаје у аргонском стабилованом луку једносмерне струје  $U$ -облика. Циљ истраживања је испитивање утицаја воденог аеросола, лакојонизујућег елемента (калијума) и молекулских гасова (азота и кисеоника) на ексцитационе услове и стање термодинамичке равнотеже у аргонској плазми на атмосферском притиску. Добијени резултати требало би да допринесу бољем разумевању процеса који се одвијају у лучној плазми, посебно оних који утичу на аналитичке карактеристике коришћеног лучног извора. Присуство воденог аеросола, лакојонизујућег елемента и молекулског гаса утиче на параметре плазме и у другим типовима ексцитационих извора који се користе у спектрохемијској пракси. Због тога резултати ове тезе имају и шири значај, пре свега за изворе који су на атмосферском притиску и у којима постоје градијенти температуре и густине електрона.

Истраживања су започета испитивањем утицаја воденог аеросола на стање термодинамичке равнотеже у плазми. У ту сврху мерена је разлика температура електрона ( $T_e$ ) и тешких честица ( $T_g$ ) у чистој аргонској плазми. Поређењем добијених резултата са резултатима за аргонску плазму са увођењем воденог аеросола закључено је да се у присуству воденог аеросола разлика између  $T_e$  и  $T_g$  смањује. Другим речима, присуство воденог аеросола доводи лучну плазму ближе стању локалне термодинамичке равнотеже.

Испитиван је и ефекат додатка различитих концентрација лакојонизујућег елемента (калијума) на радијалну расподелу температуре и густине електрона у језгру лука. Добијени резултати су показали да додаток калијум хлорида смањује густину електрона и температуру језгра лука. Опадање је веће за веће концентрације  $KCl$  и ниже струје лука. Утицај калијума на параметре плазме може се приписати *demixing* ефекту.

Молекулски гасови, азот и кисеоник, додавани су у плазму различитог почетног састава: у чисту аргонску плазму, у аргонску плазму са воденим

аеросолом и у аргонску плазму са воденим аеросолом и 0,5 % калијум хлорида. Показало се да утицај додатка азота на параметре плазме зависи од концентрације молекулског гаса. У присуству 1 до 10 % азота (у случају плазме са воденим аеросолом), односно 1 до 5 % (у присуству воденог аеросола и 0,5 % калијум хлорида) језгро лука се сужава, а градијенти густине електрона и температуре се повећавају у односу на плазму без додатка молекулског гаса. Додатак 20 % азота имао је супротан ефекат на параметре пражњења. У том случају, језгро лука се шири, а радијални профили густине електрона и температуре су са мањим градијентом него код чисте аргонске плазме. Промена радијалне структуре пражњења у присуству молекулског гаса приписана је променама топлотне проводљивости гасне смеше као и утицајем присуства  $N_2^+$  јона на јонизационо-рекомбинациону равнотежу. Показало се да повећање садржаја азота доводи плазму ближе термалној равнотежи. У односу на утицај азота, утицај додатка кисеоника на параметре испитиване плазме је готово занемарљив. Овакво понашање вероватно је последица великог степена дисоцијације кисеоника у језгру лука због чега се смеша аргона и кисеоника понаша као смеша атомских гасова сличних потенцијала јонизације.

Да би се испитао утицаја азота и кисеоника на аналитичке особине лучне плазме, одређене су границе детекције за неколико елемената (Zn, Cu, Li и Rb) различитих енергија јонизације. У плазми без калијум хлорида, додатак азота снижава границе детекције за Cu, Li и Rb, а повећава за Zn. У присуству KCl додатак азота имао је мало или нимало утицаја на границу детекције за Cu, Li и Rb, док је за Zn граница детекције готово непромењена у односу на плазму без KCl. Присуство кисеоника у плазми врло мало утиче на промену границе детекције за све испитиване елементе.

**Кључне речи:** стабилизовани лук једносмерне струје, аргонска плазма, водени аеросол, молекулски гас, лакојонизујући елемент, дијагностика плазме, локална термодинамичка равнотежа.

**Научна област:** физичка хемија

**Ужа научна област:** атомска спектрохемија

**УДК број:** [544.54:533.9]:546.56 (043.3); 544.163/164:546.56

# The influence of molecular gases and easily ionizable elements on excitation conditions in atmospheric pressure argon plasma

## *Summary*

The object of study in this thesis is the plasma generated in argon stabilized  $U$  – shaped  $DC$  arc. The aim of the present study is to investigate the influence of water aerosol, easily ionized element (potassium) and molecular gas on the excitation conditions and the state of thermodynamic equilibrium in argon plasma at atmospheric pressure. The results are expected to contribute to a better understanding of processes taking place in the mixed gas plasma, particularly those processes that affect the analytical capabilities of the used arc source. In other types of excitation sources, that are commonly used in spectrochemical practice, the presence of water aerosol, easily ionized elements and molecular gas affect the plasma parameters as well. Therefore, the results presented in this thesis are also significant for other plasma sources, especially those that operate at atmospheric pressure and in which gradients of temperature and electrons number density are present.

The impact of water aerosol on the state of thermodynamic equilibrium in the arc plasma was studied first. For this purpose, the difference between electron ( $T_e$ ) and heavy particle temperature ( $T_g$ ) was determined, and compared to the results for the argon plasma with the introduction of water aerosol. It was concluded that the presence of water aerosol reduces the difference between  $T_e$  and  $T_g$ . In other words, the presence of water aerosol brings arc plasma closer to the state of local thermodynamic equilibrium.

Further, the effect of the addition of different concentrations of easily ionized element (potassium) on the radial distribution of temperature and electron number density in the arc core was investigated. The results showed that the addition of potassium chloride reduces the electron density and temperature of the arc core. The decline was larger for higher concentrations of KCl and lower arc currents. The influence of potassium on plasma parameters can be attributed to the demixing effect.

Molecular gases, nitrogen and oxygen, were added to three different initial plasma compositions: pure argon plasma, argon plasma with water aerosol and argon

plasma with water aerosol and 0.5% KCl. It was shown that the effect of the nitrogen addition depends on molecular gas concentration. Admixtures of nitrogen from 1 up to 10 % (in the case of Ar-N<sub>2</sub>-water aerosol plasma) or up to 5 % (in the presence of 0.5 % KCl) produced a more contracted discharge, with larger gradients of electron number density and temperature, as compared to plasma without molecular gas addition. The opposite effect was observed in the gas mixtures with 20 % of nitrogen. In that case, the arc core was expanded, and the radial profile of electron density and temperature became flatter. The changes in the radial structure of the discharge could be explained by increased thermal conductivity of mixed gas plasma and the presence of N<sub>2</sub><sup>+</sup> ions. It was also found that increasing nitrogen content brings plasma closer to the thermal equilibrium. Compared to nitrogen, the effect of oxygen addition on the plasma parameters was almost negligible. Such behavior could probably be caused by a high degree of dissociation of oxygen in the arc core. Thus, mixture of argon and oxygen acts as a mixture of two atomic gases with similar ionization potential.

To evaluate the effect of molecular gas upon analytic performances of investigated arc source, limits of detections (*LODs*) were measured for several elements covering a wide range of first ionization energies (Zn, Cu, Li, and Rb). In the plasma without KCl, the addition of nitrogen resulted in lowering of *LODs* for Cu, Li and Rb, while the opposite was observed for Zn. In the presence of KCl the addition of nitrogen had little or no effect on *LODs* for Cu, Li and Rb, while detection limit for Zn was increased. For all elements under the study, the presence of oxygen in the plasma had very little effect on their detection limits .

**Keywords:** Atmospheric pressure *DC* arc discharge, argon/nitrogen (oxygen) plasma, excitation temperature, electron density, plasma diagnostics, thermal equilibrium.

**General subject area:** physical chemistry

**Subject area:** atomic spectroscopy

**UDK number:** [544.54:533.9]:546.56 (043.3); 544.163/164:546.56



# САДРЖАЈ

<b>1. УВОД .....</b>	<b>1</b>
<b>2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО.....</b>	<b>3</b>
2.1 Критеријуми за постојање плазме .....	3
2.2 Карактеристике гасне плазме.....	3
2.3 Механизми побуђивања и јонизације у плазми.....	5
2.4 Стање термодинамичке равнотеже у плазми .....	8
2.5 <i>Demixing</i> ефекат у плазми.....	10
2.6 Аргонска лучна плазма на атмосферском притиску .....	11
2.7 Енергетски биланс за лучну плазму .....	13
2.8 Методе одређивања температуре у плазми .....	15
2.8.1 <i>Одређивање температуре побуђивања мерењем апсолутне емисивности спектралне линије.....</i>	<i>15</i>
2.8.2 <i>Одређивање температуре побуђивања мерењем релативних интензитета спектралних линија.....</i>	<i>16</i>
2.8.3 <i>Одређивање температуре електрона мерењем апсолутних интензитета спектралних линија.....</i>	<i>17</i>
2.8.4 <i>Одређивање температуре из релативног односа интензитета спектралне линије и континуума .....</i>	<i>18</i>
2.8.5 <i>Одређивање температуре гаса мерењем Доплеровог профила спектралне линије.....</i>	<i>19</i>
2.9 Спектроскопске методе одређивања густине електрона у плазми.....	20
2.9.1 <i>Одређивање густине електрона мерењем линијских профила .....</i>	<i>20</i>
2.9.2 <i>Остале спектроскопске методе одређивања густине електрона</i>	<i>22</i>
2.10 Метода прекида напајања.....	23

2.10.1	Утицај прекида напајања на интензитета спектралних линија аргона .....	24
2.11	Преглед литературе о утицају лакојонизујућих елемената и молекулских гасова на параметре аргонске плазме .....	26
<b>3.</b>	<b>ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО .....</b>	<b>29</b>
3.1	Стабилизовани хоризонтални лук једносмерне струје .....	29
3.2	Увођење воденог аеросола и молекулских гасова у плазму .....	32
3.3	Монохроматори .....	35
3.4	Одређивање густине електрона у плазми .....	36
3.4.1	Густина електрона из Штарковог ширења спектралне линије водоника .....	36
3.4.2	Густина електрона из емисивности континуума .....	37
3.5	Одређивање температуре у плазми .....	37
3.5.1	Одређивање температуре из претходно одређене густине електрона .....	37
3.5.2	Одређивање температуре електрона мерењем односа интензитета спектралне линије и континуума .....	38
3.5.3	Одређивање температуре мерењем апсолутних интензитета спектралне линије аргона .....	39
3.5.4	Одређивање температуре тешких честица .....	40
3.6	Уређаји за детекцију светлости .....	42
3.7	Аквизиција података .....	43
<b>4.</b>	<b>РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА .....</b>	<b>44</b>
4.1	Параметри плазме у чистој аргонској плазми без увођења аеросола .....	45
4.2	Утицај лакојонизујућих елемената на параметре лучне плазме .....	50
4.2.1	Утицај $EIE$ на густину електрона .....	50
4.2.2	Утицај $EIE$ на температуру .....	52
4.3	Утицај молекулског гаса на карактеристике лучне плазме .....	57
4.3.1	Састав плазме .....	58
4.3.2	Утицај молекулског гаса на параметре лучне плазме на оси лука при различитим јачинама струје .....	63

---

4.3.3	Утицај молекулског гаса на радијалну расподелу параметара плазме .....	71
4.3.4	Утицај молекулског гаса на ширину језгра лука .....	75
4.3.5	Утицај молекулског гаса на напон пражњења .....	78
4.3.6	Анализа утицаја молекулског гаса на параметре аргонске лучне плазме .....	80
4.3.6.1	Detixing ефекат у лучној аргонској плазми .....	80
4.3.6.2	Топлотна проводљивост .....	81
4.3.6.3	Јонизациона равнотежа .....	84
4.3.7	Утицај молекулског гаса на стање термалне равнотеже у лучној плазми .....	86
4.3.8	Утицај молекулског гаса на аналитичке карактеристике лучне плазме .....	88
<b>5.</b>	<b>ЗАКЉУЧЦИ .....</b>	<b>92</b>
<b>6.</b>	<b>ЛИТЕРАТУРА.....</b>	<b>97</b>
<b>7.</b>	<b>ПРИЛОЗИ.....</b>	<b>110</b>

---

# 1. УВОД

Ова дисертација је урађена у Институту Винча, у Лабораторији за физичку хемију у оквиру групе за атомску спектроскопију и представља наставак вишегодишњих истраживања везаних за испитивање и развој аргонем стабилизованог лука једносмерне струје са континуалним увођењем аеросола, који је развијен у овој лабораторији. Његове аналитичке карактеристике упоредиве су са много скупљим комерцијалним изворима, због чега је свакако интересантан за истраживања у правцу даљег побољшања његових особина.

Циљ истраживања описаних у овој дисертацији је испитивање утицаја додатака који су од значаја за спектрохемијску примену аргонске лучне плазме: воденог аеросола, лакојонизујућег елемента (калијума) и молекулских гасова (азота и кисеоника) на ексцитационе услове и стање термодинамичке равнотеже у аргонској плазми на атмосферском притиску. Водени аеросол је од значаја јер представља врло погодан медијум за увођење анализата у плазму, лакојонизујући елементи су погодни за контролу услова побуђивања, а код отворених плазми може се очекивати да долази до дифузије азота и кисеоника из околног ваздуха у плазму. Из тог разлога, резултати ових истраживања могу бити од интереса и за друге плазмене изворе који су на атмосферском притиску.

За одређивање параметара плазме коришћене су стандардне методе оптичке емисионе спектроскопије и метода прекида напајања. Радијална расподела густине електрона ( $n_e$ ) одређивана је мерењем Штарковог ширења  $H_\beta$  спектралне линије. На основу одређене густине електрона израчуната је термодинамичка температура ( $T_{LTE}$ ) за све испитиване саставе плазме. Мерењем апсолутних интензитета линије Ar I 430,01 nm, узимајући у обзир састав плазме, одређена је ексцитациона температура ( $T_{exc}$ ). Метода прекида напајања коришћена је за одређивање температуре тешких честица ( $T_h$ ).

Описана истраживања требало би да допринесу бољем разумевању утицаја који присуство воде, лакојонизујућег елемента или молекулског гаса има на ефикасност процеса размене енергије између плазме и анализата. Такође, истраживања која су предмет ове дисертације имала су за циљ да се испита колики је међусобни утицај различитих конституената плазме и колики је капацитет плазме да прихвати промене у саставу без значајне промене у фундаменталним карактеристикама, као што су температура ексцитације, густина електрона или просторна расподела присутних врста.

Значај добијених резултата није ограничен само на лучну плазму. Они могу допринети бољем разумевању утицаја лакојонизујућих елемената и молекулских гасова на карактеристике и других типова спектрохемијских ексцитационих извора, посебно оних где постоје велики градијенти температуре и густине електрона. Такође, због извесне сличности лучне плазме и индуктивно спрегнуте плазме – *ICP* (најчешће исти носећи гас, атмосферски притисак, увођење воденог аеросола) добијени резултати се у извесној мери могу односити и на *ICP*.

## 2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

### 2.1 Критеријуми за постојање плазме

Плазма се дефинише као четврто агрегатно стање јер се разликује од гасовитог стања по просечној енергији коју поседује свака честица и просечним растојањем између честица. Термин плазма први је употребио Лангмир (*Langmuir*, 1929. године) описујући електрично пражњење у гасовима. Најновија дефиниција плазме каже да је то квазинеутралан гас у коме су присутне наелектрисане и неутралне честице између којих се јавља колективна интеракција заснована на Кулоновим (*Coulomb*) силама [1, 2], без обзира да ли је гас јонизован електричним пражњењем или на неки други начин (нпр. ударним таласима). У плазми су присутни сви типови честица истовремено: молекули, атоми, радикали, јони и електрони који међусобно реагују. Кулонове силе су силе дугог домета и посредством електростатичког поља, које потиче од свих честица плазме заједно, свака појединачна честица интерагује истовремено са свим осталим честицама. Овакав тип интеракције зове се колективна интеракција, која за последицу има тенденцију плазме ка електричној неутралности, тј. стање у коме је запреминска густина наелектрисања једнака нули.

### 2.2 Карактеристике гасне плазме

Гасну плазму карактеришу њене основне особине: састав, температура, степен јонизације, димензије и друго [2]. У гасној плазми су присутни молекули и атоми гаса у основном и различитим побуђеним стањима, једноструки и вишеструко наелектрисани позитивни јони у основном и побуђеним стањима, негативни јони и електрони. Квантитативни састав плазме одређен је густинама појединих компоненти, односно бројем честица дате компоненте у јединици запремине.

Свака присутна честица у плазми одликује се својом карактеристичном температуром која је одређена њеном средњом кинетичком енергијом која је сразмерна са  $kT$  ( $k$ -Болцманова константа).

Поред горе поменутих основних параметара плазме, велики значај имају и два изведена параметра: Дебајев (*Debye*) радијус и плазмена фреквенција. Локално нарушавање неутралности у плазми, које се јавља због термалног кретања честица плазме, ограничено је на мале запремине радијуса  $r_D$ , која представља карактеристичну димензију плазме – *Дебајев радијус*, дат релацијом:

$$r_D = \left( \frac{\epsilon_0 k T_e}{n_e e^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.1)$$

где је  $\epsilon_0$  пермитивност вакуума,  $k$  Болцманова константа,  $e$  наелектрисање електрона,  $T_e$  температура електрона и  $n_e$  број електрона по јединици запремине (бројчана густина електрона). Дакле, Дебајев радијус представља радијус сфере унутар које може доћи до раздвајања наелектрисања, тј. нарушавања електронеутралности. Свака запремина која је већа од запремине ове сфере биће електронеутрална. Јонизовани гас се сматра плазмом само ако је густина наелектрисаних честица довољно велика да је  $r_D \ll L$ , где  $L$  представља димензију система [2].

На локално електрично поље, које настаје због вишка позитивно или негативно наелектрисаних честица, најбрже реагују електрони (због мале масе и велике покретљивости) у тежњи да га пониште. Ова појава се назива *Дебајево заклањање* и одговорна је за квазинеутрални карактер плазме. Одговор електрона на формирано електрично поље испољава се у виду њиховог осциловања. Фреквенција ових електронских осцилација назива се *електронска плазмена фреквенција* или Лангмирова фреквенција [2, 3] и дата је релацијом:

$$\omega_p = \left( \frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.2)$$

Ова фреквенција представља брзину реаговања плазме на сопствено микроскопско електромагнетно поље које настаје због флукуација густине наелектрисања услед термалног кретања честица. Такође, представља и мерило брзине реаговања плазме на спољашње променљиво електрично поље. Ако је

фреквенција спољашњег поља много мања од плазмених фреквенција, плазма ће бити непропустљива за то поље. Међутим, уколико су ове фреквенције истог реда величине долазиће до јаке апсорпције или тоталне рефлексije.

Ефекат заклањања могућ је само ако у Дебајевој сфери има довољан број електрона. Зато је за колективну интеракцију важан број честица у Дебајевој сфери,  $N_D$ , који је дат релацијом:

$$N_D = \frac{4\pi}{3} n_e r_D^2 \quad (2.3)$$

Да би колективни ефекти били доминантни над сударним мора да буде испуњен услов  $N_D \gg 1$ , што је за делимично јонизоване гасове скоро увек испуњено. Да би  $N_D$  било мало, потребно је да густина електрона буде велика, а температура електрона мала, што је за гасове неспојиво [3].

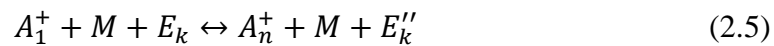
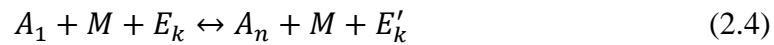
### 2.3 Механизми побуђивања и јонизације у плазми

Механизми који доводе до побуђивања или јонизације у плазми могу се поделити на физичке и хемијске [4, 5]. Код високотемпературних плазми преовлађују физички процеси побуђивања и јонизације који се одигравају нееластичним сударима различитих врста честица: атома у основном  $A_I$ , побуђеном  $A_n$  и метастабилном стању  $A_m$ , јона у основном  $A_I^+$ , побуђеном  $A_n^+$  и метастабилном стању  $A_m^+$ , фотона и слободних електрона.

Да би дошло до побуђивања сударом, кинетичка енергија честица  $E_k$  мора да буде већа од најниже енергије побуђивања атома, при чему примљена енергија може да повећа његову унутрашњу енергију (нееластичан судар прве врсте) [6]. Број нееластичних судара зависи од односа енергије побуђивања атома и кинетичке енергије честице, као и од разлике њихових маса. Најефикаснији нееластични судари јављају се између атома и електрона који, због мале масе, у судару губе практично сву своју кинетичку енергију на рачун повећања унутрашње енергије атома. Пренос енергије у нееластичним сударима варира у широком интервалу енергија и може да буде испод  $10^{-3}$  eV (ротациона ексцитација молекула), али и више од 10 eV (за јонизацију). Овде ће бити описани неки од важнијих физичких механизма побуђивања [5, 7].

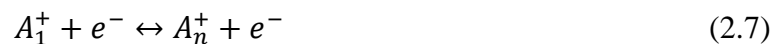


1) Побуђивање и деексцитација атома  $A$  и јона  $A^+$  при судару са тешким честицама  $M$ :



Овај процес није од великог значаја због мале ефикасности преноса енергије при нееластичном судару честица сличних маса. Међутим, ако је степен јонизације мали овај процес побуђивања може да буде преовлађујући. Нееластични судари при којима се део кинетичке енергије претвара у унутрашњу енергију означавају се као нееластични судари прве врсте (релације 2.4 и 2.5 при читању с лева на десно), а судари у којима се део унутрашње енергије претвара у кинетичку означавају се као нееластични судари друге врсте (релације 2.4 и 2.5 при читању с десна на лево) [8].

2) Побуђивање и деексцитација атома и јона у судару са електронима:



Ови процеси су веома ефикасни јер нееластични судар две честице великог односа маса има велики попречни пресек. Због односа броја атома у основном стању и неком од побуђених стања, процес ексцитације не може бити компензован процесом деексцитације при судару са електроном, односно, за ову равнотежу се тешко може испунити принцип детаљног баланса који подразумева постојање равнотеже на сваком степену или нивоу [1, 9, 10].

3) Јонизација нееластичним сударом са електронима и инверзни процес тројна рекомбинација (рекомбинација тројним сударом) истовремено су повезани са побуђивањем и деексцитацијом побуђених атомских нивоа:



Код плазми са довољно великом густином електрона јонизација и рекомбинација тројним сударом одређују јонизациону равнотежу атом–јон и контролишу насељеност побуђених атомских нивоа.

4) Радијациона деексцитација која представља спонтану емисију атома у побуђеном стању, односно емисију карактеристичних спектралних линија:

$$A_n \leftrightarrow A_1 + h\nu \quad (2.9)$$

$$A_n^+ \leftrightarrow A_1^+ + h\nu \quad (2.10)$$

Инверзан процес, побуђивање апсорпцијом фотона (самоапсорпција или фотоексцитација), код оптички танких линија је занемарљив, док код резонантних линија атома који су присутни у већим концентрацијама може да буде значајан. Код спектралних линија за које је плазма оптички дебела успоставља се потпуна равнотежа између атома и зрачења одговарајућих таласних дужина и важи Планков (*Planck*) закон зрачења. Међутим, код линија за које је плазма оптички танка радијациона деексцитација није уравнотежена себи инверзним процесом и самим тим представља извор неравнотеже у плазми.

5) Радијациона рекомбинација јона са слободним електроном:

$$A^+ + e^- \leftrightarrow A_n + h\nu \quad (2.11)$$

У плазмама са мањим густинама електрона радијациона рекомбинација јона са слободним електроном је доминантан процес рекомбинације. Инверзан процес (фотојонизација) има малу вероватноћу јер је мала густина континуалног зрачења и мали апсорпциони коефицијент.

б) Пенингова (*Penning*) јонизација и побуђивање:

$$Ar_m + M_1 \leftrightarrow Ar + M_n^+ + e^- \quad (2.12)$$

$$Ar_m + M_1 \leftrightarrow Ar + M^+ + e^- \quad (2.13)$$

У аргонским плазмама Пенингова јонизација и побуђивање могу бити од великог значаја. Енергија јонизације анализата  $M$ , односно збир енергија јонизације и побуђивања јонског нивоа  $n$ , мора бити мања од енергије побуђивања метастабилних стања аргона (11,55 eV и 11,71 eV).

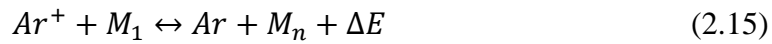
7) Размена наелектрисања између јона аргона и неутралног атома анализата у основном стању [11, 12], при чему настаје јон анализата у побуђеном стању:

$$Ar^+ + M_1 \leftrightarrow Ar + M_n^+ + \Delta E \quad (2.14)$$

Вероватноћа одигравања овог процеса зависи од разлике енергије јонизације аргона и суме енергије јонизације атома анализата и енергије побуђивања јона анализата ( $\Delta E$ ). Процес је вероватнији што је мања разлика  $\Delta E$ . Обрнут процес има

малу вероватноћу јер је мала концентрација побуђених јона анализата, тако да и овај процес изазива одступање од равнотеже у плазми. Осим у индуктивно спрегнутој плазми процес измене наелектрисања уочен је и у аргонској лучној плазми [13, 14].

8) Измена ексцитације:



Ово је процес чија ефикасност брзо опада са повећањем кинетичке енергије која се ослобађа при његовом одигравању. Измена ексцитације са атомима аргона је такође несиметричан процес јер је у плазми мала концентрација побуђених атома анализата. Због распореда енергијских нивоа измена ексцитације може да се оствари само код атома великих енергија јонизације. Овај начин побуђивања запажен је у аргонској *ICP* [15] и аргонској микроталасној плазми (*MIP-microwave induced plasma*) [16].

## 2.4 Стање термодинамичке равнотеже у плазми

Да би описали и представили процесе у термалним плазмама најједноставније је коришћење модела термодинамичке равнотеже. На тај начин је могуће макроскопско термодинамичко стање плазме описати познавањем само неколико параметара као што су температура, састав (концентрација различитих компоненти) и притисак, без детаљног познавања природе интеракција између честица плазме међусобно, односно микроскопских процеса који се одигравају у плазми [2, 3, 7, 17, 18]. За плазму у стању комплетне термодинамичке равнотеже, *CTE* (*CTE-Complete Thermodynamic Equilibrium*) сваки процес (сударни и радијативни) уравнотежен је себи инверзним процесом (принцип детаљног баланса) и не постоје градијенти концентрације и температуре [10]. Микроскопско термодинамичко стање плазме може се описати помоћу четири функције расподеле, изведене коришћењем закона статистичке механике. Брзине честица покорвају се Максвеловој (*Maxwell*) расподели, однос између густине насељености ексцитованих стања истог атомског система описује Болцманова (*Boltzmann*) једначина, однос концентрације јонизованих и нејонизованих атома одређује Саха-Егертова (*Saha-Eggert*) једначина, а спектрална расподела зрачења

одређена је Планковим законом зрачења. Плазма је у *STE* ако за различите врсте честица све четири расподеле карактерише иста температура. Модел *STE* је од фундаменталног значаја, али је неприменљив за реалне плазме јер нису испуњени сви неопходни предуслови.

Лабораторијске плазме су просторно ограничене и за њихово настајање и одржавање потребан је константан доток енергије. Последице тога су: на различите врсте честица делују различите силе, део зрачења напушта плазму без реапсорпције (што нарушава Планков закон зрачења) и постоје градијенти густине и температуре (што изазива транспорт честица и енергије).

Ако је у свим деловима плазме довољно честа интеракција између честица, односно довољно ефикасна размена енергије, може се десити да у сваком поједином елементу запремине расподеле Максвелла, Болцмана и Саха-Егерта буду очуване и да температура свих честица буде једнака. Такво стање плазме у којој је само Планков закон зрачења нарушен назива се стањем локалне термодинамичке равнотеже, *LTE* (*LTE-Local Thermodynamic Equilibrium*). За потпуни опис плазме у *LTE* потребно је знати просторне расподеле температуре, састава и притиска.

У неким случајевима када постоји додатно одступање од термодинамичке равнотеже, на пример ако постоји разлика између температуре електрона и температуре тешких честица, могуће је применити Болцманову и Саха-Егертову једначину, ако обе врсте честица и даље задржавају Максвелову расподелу брзина. Услов за то је да буде довољно велики степен јонизације тако да стање плазме у потпуности одређују нееластични судари електрона и тешких честица, с тим да температуру у Болцмановој и Саха-Егертовој једначини треба тумачити као температуру електрона ( $T_e$ ) уместо заједничке локалне температуре ( $T$ ) [9, 19].

Стање плазме у коме долази до пренасељености основног и нижих нивоа (за њих не важи Болцманов закон) назива се стањем делимичне или парцијалне локалне термодинамичке равнотеже, *pLTE* (*partial Local Thermodynamical Equilibrium, pLTE*). Због своје мале масе електрони су врло ефикасни у очувању Саха-Егертове расподеле код виших атомских нивоа, код којих је број прелаза спонтаном емисијом мали у поређењу са бројем прелаза сударима. Дакле, да би у потпуности описали насељеност побуђених нивоа у *pLTE* и јонизационо

рекомбинациону равнотежу помоћу Саха-Егертове једначине, потребно је да знамо температуру електрона, састав и притисак. Ако нивои нису у  $pLTE$  њихова насељеност се рачуна узимајући у обзир доприносе појединачних процеса.

Апсолутна насељеност појединачних атомских нивоа описује се атомском функцијом расподеле стања (*ASDF*–*Atomic State Distribution Function*) [20, 21, 22] ако је плазма у стању  $LTE$ . Ако је у плазми присутан велики температурски градијент и недовољна густина електрона, при транспорту наелектрисаних честица из средишње зоне ка периферији долази до дисторзије (деформације) *ASDF* функције. Основно стање атома у језгру плазме биће пренасељено што је карактеристично за јонизациону плазму која настаје брзим загревањем. У спољашњим зонама плазме јавља се поднасељеност основних стања атома у односу на плазму у  $LTE$  што је карактеристично за рекомбинациону плазму која настаје брзим хлађењем. До одступања појединих нивоа у односу на *ASDF* функцију може доћи због Пенинговог ефекта, измене наелектрисуња или измене ексцитације.

## 2.5 *Demixing* ефекат у плазми

Појмом *demixing* ефекат (ефекат раздвајања) обухваћени су процеси изазвани дифузијом, који доводе до просторног раздвајања различитих конституената плазме, а прво квантитативно тумачење дато је у раду [23]. Разлике у брзини дифузије различитих врста, изазване постојањем градијента температуре и притиска, или у присуству спољашњег или самоиндукованог електричног поља (нпр. амбиполарног електричног поља), могу да доведу до делимичног раздвајања почетно хомогене гасне смеше. На основу физичких процеса који доводе до раздвајања, *demixing* процеси се могу поделити у неколико категорија: *demixing* услед постојања градијента парцијалног притиска (молских фракција), услед постојања силе трења као последице релативног кретања појединих конституената плазме, услед термалне дифузије и услед постојања електричног поља.

*Demixing* процеси који су од значаја за слободногорећи лук детаљно су разматрани у раду [24]. Марфи (*Murphy*) је утврдио да је најважнији *demixing* процес у високо температурним областима  $Ar-N_2$  и  $Ar-O_2$  слободногорећег лука,

*demixing* услед сила трења, као и то да је ефекат израженији у смеси аргона са кисеоником. У подручјима са нижом температуром, где долази до дисоцијације молекулских гасова, доминантан процес је *demixing* услед постојања градијента молских удела. Међутим, упркос томе што *demixing* може довести до великих промена у саставу плазме, ефекат ових промена на температуру лука је мали. Процењено је да су промене температуре изазване *demixing* ефектом обично мање од 5 % [24]. Међутим, промене у саставу гасне смеше могу довести до значајних промена у транспорту енергије у плазми.

У раду [25] детаљно је разматран *demixing* ефекат у једносмерној аргонској лучној плазми цилиндричног облика изазван радијалним електричним пољем. Предложен је математички модел за квантитативни третман ефекта у радијалном електричном пољу. Модел даје прорачун за смешу два гаса: носећег гаса са високом енергијом јонизације и мале концентрације додатог гаса са ниском енергијом јонизације. Утврђено је да парцијални притисак лакојонизујуће компоненте (паре Ва, Fe, Са и Zn) опада од периферије ка оси лучне плазме. Величина смањења парцијалних притисака кретала се од занемарљивих вредности до четири редова величине, у зависности од енергије јонизације додатог гаса. Показано је добро слагање експерименталних вредности и вредности израчунатих коришћењем предложеног модела.

## **2.6 Аргонска лучна плазма на атмосферском притиску**

Плазма електричног лука је погодан ексцитациони извор за спектрохемијску анализу раствора. Висока температура плазме омогућава ефикасно побуђивање скоро свих елемената периодног система, осим оних који имају изузетно високе енергије побуђивања (азот, кисеоник, халогени елементи и племенити гасови). У зависности од тога да ли електрични лук гори слободно у атмосфери неког гаса, или је просторно стабилизован, уобичајена је подела лукова на слободногореће и стабилизоване.

Као ексцитациони извори у спектрохемији посебно су погодни стабилизовани лукови. Стабилизовани лукови обезбеђују просторну стабилизацију лучног стуба, што омогућава повећање репродуктивности одређивања у аналитичким мерењима. Постоји више начина стабилизације лучног

стуба, али се најчешће примењују стабилизација помоћу хлађених ограничавајућих дијафрагми (зидна стабилизација) и стабилизација вртложном струјом гаса. Код обе варијанте стабилизације лука, узорак се континуално уводи у међуелектродни размак у облику аеросола, где захваљујући високој температури врло брзо испарава, а затим се са високом ефикасношћу атомизује и побуђује [6].

У овој дисертацији коришћен је аргоном стабилизовани лук једносмерне струје *U*-облика. Овај тип лучног извора посебно се одликује ниским границама детекције и великом стабилношћу [26]. Коришћени извор има неколико важних карактеристика заједничких са индуктивно спрегнутом плазмом (*ICP-Inductively coupled plasma*). У оба извора, основни гас је аргон на атмосферском притиску, температуре и густине електрона у плазми су сличне, а аналит се у плазму уводи у облику воденог аеросола [27]. Ефикасност одређивања коришћеног лучног извора упоредива је са *ICP*-ом, нарочито када је у питању анализа тешких метала у воденим растворима [28].

Главни недостаци лучне плазме у односу на *ICP* су већи утицај лакојонизујућих елемената (*EIEs-easily ionized elements*) на интензитет емисије анализата, као и радијално раслојавање емисије, тзв. *demixing* ефекат (заједничко за све лукове) [29, 30]. Оба ефекта тесно су повезана преко утицаја *EIE* на радијално електрично поље, а могу се умањити додатком довољне количине спектрохемијског пуфера (соли алкалних и земноалкалних метала, најчешће је то  $KCl$ ). Утицај увођења спектрохемијског пуфера на параметре аргонске лучне плазме зависи од концентрације додатог пуфера. За сваку струју горења лука постоји критична концентрација пуфера која драстично мења карактеристике плазме, а пражњење прелази из режима рада аргонског лука (*AA*) у режим рада нискотемпературског лука (*LTA*). На пример, за јачину струје лука од 3 А критична концентрација је 2 %  $KCl$  [31]. При ниским концентрацијама, ефекат лакојонизујућих елемената се огледа пре свега у смањењу радијалног електричног поља, док је утицај на температуру плазме мали. Алкални метали у мањим концентрацијама (испод критичне вредности) мењају просторну расподелу емисије анализата тако што се максимуми померају ближе оси лука, док се облик расподеле не мења. Смањење радијалног електричног поља омогућава боље

продирање анализата у топлије зоне плазме што резултује повећањем спектралне емисије анализата. При концентрацијама већим од критичне долази до великог смањења јачине радијалног електричног поља као и снижавања температуре плазме. Када је концентрација  $EIE$  довољно велика, а струја лука довољно мала, градијенти температуре и густине електрона скоро потпуно нестају.

Карактеристично за лук коришћен у овој дисертацији је постојање релативно дугачког хоризонталног дела лучног стуба, што омогућава посматрање спектралне емисије у правцу паралелном оси лука (тзв. „*end-on*“ посматрање), као и просторно разложена мерења без неопходности коришћења Абелове (*Abel*) инверзије. Хоризонтални део лучног стуба је паралелан оптичкој оси монохроматора тако да су електроде и приелектродни делови плазме уклоњени са правца посматрања. Тиме је значајно смањена позадинска емисија, што додатно доприноси побољшању односа сигнала према позадини.

Упоређивањем граница детекције добијених коришћењем  $U$ -лука са границама детекције добијеним у  $ICP$ -у, утврђено је да су за већину елемената са високим и средњим вредностима потенцијала јонизације оне ниже у  $ICP$ -у [32, 33, 34]. Однос одговарајућих граница детекције знатно варира у зависности од елемента и спектралне линије. Међутим, за елементе са ниским потенцијалима јонизације, ниже границе детекције су добијене са једносмерним луком  $U$ -облика (на пример, за елементе чији је потенцијал јонизације око 6 eV границе детекције су око 100 пута ниже) [27].

Предност лука је знатно економичнија експлоатација у односу на  $ICP$  због мање потрошње аргона (око 10 пута), као и једноставнија геометрија и мања техничка ограничења лучног извора.

## 2.7 Енергетски биланс за лучну плазму

Лучна плазма се може описати моделом [35] према коме је плазма подељена у две зоне: централни део плазме ( $0 \leq r \leq r_a$ ) кроз који протиче највећи део струје  $\sigma \neq 0$  и спољашњи непроводни део плазме ( $r_a \leq r \leq R$ ) где је  $\sigma = 0$  ( $R$  је пречник лучне коморе,  $r$  је радијална координата, а  $\sigma$  је електрична проводљивост). Димензија језгра плазме зависи од јачине струје лука и брзине протока гаса.



Лучни извор је цилиндрично симетричан и униформан у аксијалном правцу, док у радијалном правцу постоји градијент температуре и наелектрисања. Вредности температуре и густине електрона су највеће на оси лука и постепено се смањују ка периферији. Ако се пренос топлоте конвекцијом може занемарити, односно ако се највећи део енергије у радијалном правцу преноси топлотном проводљивошћу и зрачењем, онда се укупан енергетски биланс у плазми може представити релацијом Мичнера и Кругера (*Mitchner and Kruger*) [19]:

$$\begin{aligned} \sigma E^2 = & 3 \frac{m_e}{m_a} n_e k (T_e - T_h) \sum_h \bar{v}_{eh} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \kappa_e \frac{\partial T_e}{\partial r} \right) - \\ & \left( \frac{5}{2} k T_e + I_p \right) D_a \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial n_e}{\partial r} \right) + W_{rad} \end{aligned} \quad (2.16)$$

где је  $E$  аксијално електрично поље у колони,  $\bar{v}_{eh}$  је фреквенција судара између електрона и тешких честица,  $m_e$  и  $m_a$  су масе електрона и тешких честица,  $\kappa_e$  је топлотна проводљивост електрона,  $I_p$  је енергија јонизације,  $D_a$  је коефицијент амбиполарне дифузије,  $W_{rad}$  представља радијационе губитке и  $T_e$  је температура електрона. Лева страна једначине (2.16) описује загревање услед аксијалног електричног поља, док су са десне стране представљени губици енергије у еластичним сударима електрона са тешким честицама, губитак енергије услед топлотне проводљивости електрона и амбиполарне дифузије и радијациони губици услед зрачења. Ако треба размотрити само радијалне губитке енергије услед топлотне проводљивости једначина за енергијски биланс се поједностављује [36]. Енергијски биланс за тешке честице одређује енергија која се добија у еластичним сударима са електронима и енергија која се губи топлотном проводљивошћу тешких честица ( $\kappa_h$ ):

$$3 \frac{m_e}{m_a} n_e k (T_e - T_h) \sum_h \bar{v}_{eh} = - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \kappa_h \frac{\partial T_h}{\partial r} \right) \quad (2.17)$$

У језгру лука степен јонизације је увек нешто већи од степена рекомбинације. Дакле, једначина биланса наелектрисаних честица у језгру лука подразумева да је јонизација у равнотежи са амбиполарном дифузијом и запреминском рекомбинацијом [37, 38]:

$$I(n_e, T_e) - \Gamma(n_e, T_e) = D_a \nabla n_e \quad (2.18)$$

где је  $I(n_e, T_e)$  степен јонизације, а  $\Gamma(n_e, T_e)$  степен рекомбинације.

## 2.8 Методе одређивања температуре у плазми

За одређивање температуре плазме постоје различите методе између којих је потребно направити оптималан избор у зависности од конкретног експерименталног задатка. Најчешће се примењују спектроскопске методе јер користе само зрачење из плазме и њиховом употребом не долази до било каквих поремећаја плазме. На овај начин могуће је одредити просторне расподеле реалних вредности температуре у стационарним или нестационарним пражњењима. Спектроскопске методе мерења температуре плазме могу се поделити у неколико група: одређивања из апсолутних интензитета линија, из релативних интензитета линија, из ширина линија и из односа интензитета линије према континууму [2].

### 2.8.1 Одређивање температуре побуђивања мерењем апсолутне емисивности спектралне линије

Температура побуђивања ( $T_{exc}$ ) може се одредити из апсолутних радијанција спектралних линија коришћењем следеће једначине:

$$B_{ij} = \frac{hc}{4\pi\lambda_{ij}} A_{ij} n_{ukup} l \frac{g_i}{Z} e^{-\frac{E_{exc}}{kT_{exc}}} \quad (2.19)$$

где је  $B_{ij}$  радијанција спектралне линије,  $A_{ij}$  вероватноћа прелаза,  $n_{ukup}$  укупан број честица посматране атомске врсте у јединици запремине (без обзира на побуђеност),  $l$  дужина плазме на правцу посматрања,  $g_i$  статистичка тежина побуђеног стања,  $Z$  сума стања посматране хемијске врсте и  $E_{exc}$  енергија побуђивања. Индексом  $i$  означено је стање више енергије, а индексом  $j$  стање ниже енергије. Релација (2.19) може се применити уколико је плазма хомогена на правцу посматрања, у противном се примењује поступак Абелове инверзије. Мултиплетност стања атома и јона може се наћи у већини спектралних таблица, а суме стања за велики број атома и њихових јона дате су у раду [39]. Вероватноће прелаза за спектралне линије аргона одређене су са малом тачношћу, само око 30 % и то представља отежавајућу околност за примену ове методе, за разлику од водоничне и хелијумске плазме. Међутим, захваљујући експоненцијалној зависности радијанције од температуре и високим енергијама побуђивања аргона,

за уобичајене температуре које се јављају у аргонској плазми грешка одређивања температуре биће само око 10 %.

Да би се интензитети спектралних линија повезали са вероватноћама прелаза, морају се разматрати интегрални интензитети. Проблем се јавља код линија са Лоренцовим (*Lorentz*) профилем јер се теже мери интегрални профил због спорог опадања интензитета на крилима профила. То је нарочито изражено код аргонових линија са енергијом побуђивања изнад 15 eV, због великог Штарковог (*Stark*) ширења које се код њих јавља. Проблем је могуће решити коришћењем криве за корекцију интегралног профила спектралне линије са Лоренцовим ширењем [5, 40]. Разлика се коригује уз претходно одређену полуширину посматране спектралне линије.

### 2.8.2 **Одређивање температуре побуђивања мерењем релативних интензитета спектралних линија**

Ако релацију (2.19) преуредимо тако да све величине које се односе на дату линију, осим енергије побуђивања, групишемо на леву страну једначине, а затим логаритмујемо једначину, добићемо:

$$\ln\left(\frac{B_{ij}\lambda}{g_i A_{ij}}\right) = \ln\left(\frac{hc n_i u_{ik} \rho l}{4\pi \lambda_{ij} Z}\right) - \frac{E_{exc}}{kT_{exc}} \quad (2.20)$$

Ако меримо интензитете више спектралних линија исте атомске или јонске врсте, први члан са десне стране једначине је константан. Ако између посматраних енергетских нивоа постоји Болцманова равнотежа, онда представљањем вредности члана са леве стране једначине у функцији енергије побуђивања ( $E_{exc}$ ) добијамо праву линију (тзв. Болцманов график) чији је нагиб једнак ( $-1/kT_{exc}$ ). Ако желимо да утврдимо релативни однос побуђених нивоа довољно је измерити само релативне интензитете. Ако желимо да утврдимо корелацију са основним атомским или јонским стањем, онда је неопходно цртати Болцманов график са апсолутним интензитетима, наносећи на у осу апсолутну густину стања  $\eta_i = (n_i/g_i)$ , где је  $n_i$  апсолутна насељеност  $i$ -тог стања коју рачунамо модификовањем једначине (2.19):

$$B_{ij} = \frac{hc}{4\pi \lambda_{ij}} A_{ij} n_i l \quad (2.21)$$

Болцманов график је могуће користити за одређивање температуре само ако је плазма у стању локалне термодинамичке равнотеже, јер ће само тада сви побуђени нивои лежати на правој линији. Експериментална примена методе је релативно лака јер се уместо апсолутне калибрације интензитета примењује релативна калибрација, а није неопходно познавати састав и дужину плазме у посматраном правцу.

### 2.8.3 Одређивање температуре електрона мерењем апсолутних интензитета спектралних линија

Ако претпоставимо да је неки побуђени атомски ниво  $i$  у равнотежи са слободним електронима (важи Саха-Егертов закон за тај ниво) онда се његова насељеност ( $n_i$ ) изражава једначином:

$$n_i = \frac{n_e n^+ g_i}{g^+} \frac{h^3}{2(2\pi m k T_e)^{3/2}} e^{-\frac{I_i - E_{exc}}{k T_{ei}}} \quad (2.22)$$

где је  $I_i$  енергија јонизације са основног атомског нивоа,  $E_{exc}$  енергија побуђивања посматраног нивоа,  $T_e$  права температура електрона и  $T_{ei}$  температура јонизације  $i$ -тог нивоа (ако је ниво у јонизационо-рекомбинационој равнотежи ове две температуре су једнаке). Ако заменимо бројчане вредности универзалних константи и насељеност нивоа прикажемо као густину стања добијамо:

$$\eta_i = \frac{n_i}{g_i} = \frac{2,07 \cdot 10^{-22}}{T_e^{3/2}} \frac{n_e n^+}{g^+} e^{-\frac{I_i - E_{exc}}{k T_{ei}}} \quad (2.23)$$

На основу ове релације можемо одредити  $T_e$  мерењем релативних насељености за више нивоа истог атома за које се претпоставља да су у  $pLTE$ . Овде се срећемо са истим потешкоћама као и код стандардне методе Болцмановог графика, уз ограничен опсег нивоа у равнотежи. Такође, можемо одредити  $T_{ei}$  мерењем апсолутне густине насељености нивоа  $i$  и уношењем вредности за густину електрона ( $n_e = n^+$ ) чиме добијамо праву температуру електрона ( $T_e$ ) [41, 42, 43].

Прецизније одређивање  $T_e$  могуће је одређивањем граничне апсолутне густине насељености нивоа атома,  $\eta^\infty$ . Апсолутне густине насељености више

нивоа блиских енергији јонизације екстраполишемо на енергију јонизације и добијамо:

$$\eta^{\infty} = 2,07 \cdot 10^{-22} \frac{n_e n^+}{g^+ T_e^{3/2}} e^{-\frac{I_i - E_{exc}}{k T_e}} \quad (2.24)$$

где је за аргон  $g_I=1$ , а  $g^+=6$ . Израз се додатно поједностављује за чисту аргонску плазму јер важи  $n_e=n^+$ . Ако претходно одредимо густину електрона, нпр. из Штарковог ширења водоникове  $H_{\beta}$  спектралне линије, користећи једначину (2.24) која не садржи температуру јонизације, можемо одредити праву температуру електрона уз помоћ граничне густине насељености. Пошто очекујемо да су високопобуђени нивои у равнотежи са електронима, температура добијена помоћу ове методе одређена је са тачношћу испод 10 %. Значи да је ова метода тачнија од претходно описане.

#### **2.8.4 Одређивање температуре из релативног односа интензитета спектралне линије и континуума**

Ако изразимо апсолутни интензитет спектралне линије, чији је побуђени ниво у равнотежи са слободним електронима, коришћењем једначина (2.21) и (2.23), а затим добијени израз поделимо једначином (2.30), добијамо однос емисивности спектралне линије и континуума, чиме смо елиминисали дужину плазме на правцу посматрања и густину електрона:

$$\frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_c}(\lambda) = 2,005 \cdot 10^{-5} \frac{A_{ij} g_i \lambda_c^2}{Z(T) \lambda_1 T_e \xi} e^{-\frac{I_i - E_{exc}}{k T_e}} \quad (2.25)$$

Калибрација спектралног система се не врши ако се посматра континуум у близини посматране спектралне линије. Тачност одређивања температуре из добијеног израза је боља од 10 % [44, 45]. Ако изаберемо спектралну линију која има довољно високу енергију побуђивања да се може сматрати да је тај ниво у равнотежи са слободним електронима, добијена температура ће одговарати температури електрона, нарочито ако је рекомбинациони континуум доминантан. У случају вишекомпонентних плазми метода се компликује и потребно је да знамо концентрације појединачних јонских врста. У том случају грешка одређивања је око 30 % [46].

### 2.8.5 **Одређивање температуре гаса мерењем Доплеровог профила спектралне линије**

Доплеров (*Doppler*) ефекат промене фреквенције у плазми настаје због хаотичног кретања емитујућих (и апсорбујућих) атома које изазива Доплерово ширење спектралних линија. Ако емитујуће честице имају Максвелову расподелу брзина, можемо израчунати [17, 40] расподелу профила спектралне линије:

$$I_\nu = I_0 e^{-\omega^2}, \quad \omega = \frac{c}{\alpha} \left( \frac{\nu - \nu_0}{\nu_0} \right) \quad (2.26)$$

где је  $\nu_0$  фреквенција на максимуму профила спектралне линије. Добијени профил је симетричан, Гаусовог (*Gauss*) типа, максимум профила се не помера, тј. независан је од ширења профила. Гаусов профил има оборена крила, са удаљавањем од максимума интензитет брже опада. Доплерова ширина спектралне линије ( $\Delta\lambda_0$ ) може се израчунати коришћењем релације (2.27):

$$\Delta\lambda_0 = \frac{2\lambda_0}{c} \sqrt{\frac{2RT \ln 2}{M}} = 7,16 \cdot 10^{-7} \lambda_0 \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (2.27)$$

где је  $M$  моларна маса (g/mol), а  $T$  температура (K). Добијена релација показује да Доплерово ширење спектралне линије зависи од таласне дужине максимума профила линије ( $\lambda_0$ ), средње температуре и моларне масе емитујуће честице. Ширење је веће на вишим температурама, за линије већих таласних дужина и за мање масе емитујућих честица. Релативна грешка одређивања температуре овом методом је два пута већу од релативне грешке мерења профила спектралне линије.

Овом методом одређујемо температуру гаса независно од услова равнотеже, уколико важи бар Максвелова расподела брзина, што је углавном испуњено у плазмама на атмосферском притиску. Проблем који може да се јави је могуће присуство других механизма ширења спектралне линије, што умањује тачност одређивања Доплере полуширине. То је посебно изражено у аргонској плазми јер се резонантне спектралне линије аргона налазе у вакуумској ултраљубичастој области где је мерење стандардним спектрохемијским инструментима врло тешко. Код тих линија доминантно је Доплерово ширење, док код линија са вишим главним квантним бројем преовлађује Штарково

ширење. За мерење Доплерових ширина спектралних линија неопходно је користити спектрални апарат велике моћи разлагања, јер су Доплерове полуширине мале. Такође је потребно да за коришћену спектралну линију плазма буде оптички танка, да би се избегла самоапсорпција која онемогућава мерење физичког профила линије.

## **2.9 Спектроскопске методе одређивања густине електрона у плазми**

Поред температуре, врло важан параметар плазме је густина (концентрација) електрона која се дефинише као број слободних електрона у јединици запремине плазме [2]. Густина електрона најближе одређује услове екситације, јонизације и стања термодинамичке равнотеже у плазми.

### **2.9.1 Одређивање густине електрона мерењем линијских профила**

Штарково ширење профила спектралне линије јавља се услед деловања наелектрисаних честица у плазми, односно локалног електричног поља кога наелектрисане честице стварају, на побуђене електронске нивое емитујућег атома. Најпре долази до цепања нивоа атома које даље условљава, због статистичких флукуација густине наелектрисаних честица, ширење спектралне линије [2, 3, 4, 6, 17, 40]. Ширење је највише изражено код водоника и јона водониковог типа (линеарни Штарков ефекат). Код линија аргона јавља се квадратни Штарков ефекат, који је у односу на водоник много мање изражен.

Веза између густине електрона и величине Штарковог ширења и померања спектралне линије била је предмет истраживања многих аутора. За одређивање густине електрона најчешће се користи спектрална линија водоника на 486,133 nm ( $H_{\beta}$  линија) јер се одликује великим интензитетом (чак и при веома малим концентрацијама водоника у плазми) и веома је проширена услед Штарковог ефекта, док су други узроци ширења слабо изражени. Налази се у веома згодној спектралној области и мала је могућност интерференције са другим линијама или тракама.  $H_{\beta}$  линија има карактеристичан профил, у средини профила има мали минимум око кога су распоређена два максимума од којих је онај ка већим

таласним дужинама мањи. Самоапсорпција се у већини случајева код  $H_{\beta}$  линије може занемарити. Минимум на средини профила линије се не јавља при електронским густинама мањим од  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Посматрање профила  $H_{\beta}$  линије омогућава одређивање густине електрона са тачношћу од 5 до 7 % у широком опсегу концентрација. Могу се користити и друге водоникове линије ( $H_{\alpha}$ ,  $H_{\gamma}$ ), али је тада много мања тачност одређивања. У многим радовима [37, 47, 48] експериментално је испитивана зависност ширења  $H_{\beta}$  линије од густине електрона и резултати су упоређивани са табличним вредностима добијеним теоријским израчунавањима, при чему је утврђено добро слагање.

Ако експериментално одредимо полуширину  $H_{\beta}$  линије у посматраној плазми, густину електрона можемо израчунати из релације коју су извели Чернишовски и Шапел (*Czernikowski, Chapelle*) [49]:

$$\log n_e = 22,578 + 1,478 \log \Delta\lambda - 0,144(\log \Delta\lambda)^2 - 0,1265 \log T \quad (2.28)$$

где су полуширине изражене у nm, густине електрона у  $\text{cm}^{-3}$ , а температура у K.

Ако у плазми није присутан водоник, довољно је додати око 1 % водоника да би се профил  $H_{\beta}$  линије успешно користио за одређивање густине електрона. Ако желимо да избегнемо додавање водоника, у аргонским плазмама је могуће одредити густину електрона на основу ширења аргонових линија (Ar I 549,5 и 565,0 nm). Међутим, ту се јавља доста проблема јер је то ширење знатно мање (потребан је монохроматор веће резолуције) и мора се водити рачуна о доприносу других механизма ширења на мерени профил линије. Нарочито је велики допринос Доплеровог ширења ако су густине електрона мање од  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Посматрање ширења аргонових спектралних линија омогућава одређивање густине електрона са тачношћу од 10 до 15 %.

Највећа предност ове методе је што се може примењивати за одређивање густина електрона без обзира на услове равнотеже у плазми. Додатна предност је што се мере релативни интензитети спектралних линија у уском спектралном интервалу и није потребно познавати релативну спектралну осетљивост. Зато се препоручује да при дијагностици аргонске плазме [20, 21] полазна тачка буде одређивање густине електрона помоћу Штарковог ширења водоникових линија.



### 2.9.2 **Остале спектроскопске методе одређивања густине електрона**

Постоји више спектроскопских метода одређивања густине електрона које се заснивају на претходном одређивању температуре [2, 50, 51, 52]. Одређивање густине електрона из односа интензитета јонске и атомске линије је непоуздано у случају одступања од *LTE*. Грешка одређивања износи око 40 %. Знатно тачнија је метода заснована на примени Саха једначине и мерењу апсолутних интензитета линија високо ексцитованих стања атома аргона, при чему је доминантна јонска врста јон аргона у основном стању. Однос граничне насељености атома  $\eta^\infty$  (екстраполација до енергије јонизације) и насељености основног јонског стања представља такозвани Саха скок (*Saha jump*) и представљен је релацијом:

$$\eta_e = \frac{\eta^\infty}{\eta_1^+} = \frac{n_e}{2} \frac{h^3}{(2\pi m_e k T_e)^{3/2}} = 2,07 \cdot 10^{-22} \frac{n_e}{T_e^{3/2}} \quad (2.29)$$

Ако су измерени Саха скок и температура електрона, из релације (2.29) лако се може израчунати густина електрона  $n_e$ , чија тачност одређивања зависи од степена одступања плазме од стања *LTE* (обично је око 10 % за аргонске плазме које се користе у спектрохемији).

Одређивање концентрације електрона мерењем апсолутног интензитета континуалног зрачења [2] применљиво је за једноставније системе који имају релативно чист континуум (без разних линија или трака), као што је нпр. чиста аргонска плазма без увођења аеросола. Густина електрона се одређује мерењем апсолутног интензитета емисије рекомбинационог континуума у спектралном интервалу од 400 до 500 nm коришћењем израза [45]:

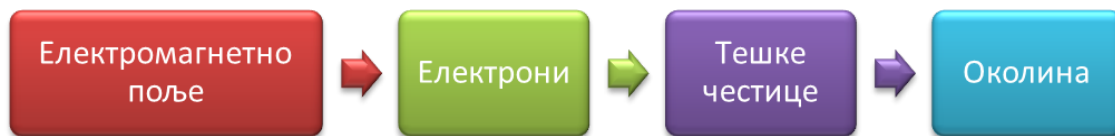
$$\varepsilon_c = 1,63 \cdot 10^{-34} n_e^2 \lambda^{-2} T_e^{-1/2} \xi \quad (W m^{-3} nm^{-1} sr^{-1}) \quad (2.30)$$

Предност ове методе је што резултат мало зависи од стања термодинамичке равнотеже, довољно је да важи Максвелова расподела брзина. Велика мана је потреба мерења апсолутних интензитета линија и тачно познавање геометрије плазме (дужине на правцу посматрања). Тачност одређивања  $n_e$  овом методом је нешто већа од 10 %. Код вишекомпонентних плазми метода се знатно компликује и углавном је мање погодна, јер је потребно познавати састав плазме, а грешка одређивања  $n_e$  је знатно већа него код једнокомпонентне плазме.

Инглиш–Телерова метода [2, 7] омогућава процену бројчане густине електрона на основу последње видљиве линије у серији, са главним квантним бројем  $n$ . Метода је применљива на водоник и алкалне метале.

## 2.10 Метода прекида напајања

Приликом прекида напајања лука прекида се ланац преноса енергије са електричног поља на честице у плазми, тј. престаје континуирана предаја енергије електронима [15]. Када се прекине електрично поље долази до промене температуре и густине честица присутних у плазми. Пренос енергије у плазми може се представити схематски, слика 2.1.



Слика 2.1 Схематски приказ преноса енергије у плазми

Понашање плазме при нагом прекиду напајања и касније поновно успостављање, зависи од процеса као што су хлађење, рекомбинација, јонизација, (де)ексцитација и транспорт, а сваки од ових процеса карактерише сопствени временски ток. При промени параметара плазме долази до промене у емисији плазме, односно до промене интензитета емисије атомских линија и молекулских трака. Експериментално проучавање тих промена даје информације о механизмима ексцитације, а праћење временске еволуције интензитета може да допринесе разумевању транспортних процеса.

Шта ће бити са пражњењем у случају наглог прекида електричног поља зависи од стања равнотеже у стационарном стању плазме. Када од стране поља престане предаја енергије електронима, престаје и разлог даљег постојања разлике температуре електрона ( $T_e$ ) и температуре тешких честица ( $T_g$ ). Показано је да до изједначавања ових температура долази у временском интервалу мањем од једне микросекунде [53, 54, 55] јер електрони предају вишак своје енергије тешким

честицама. Пошто температура тешких честица у ограниченom временском интервалу након прекида напајања остаје непромењена, а након фазе термализације имамо да је  $T_e^* = T_g$  ( $T_e^*$  је температура електрона након термализације), описани процес се у литератури назива хлађење електрона.

Након хлађења електрона долази до рекомбинације и опадања густине електрона до равнотежне вредности која одговара новој температури електрона. Брзина тог процеса зависиће од карактеристика конкретне плазме. Процес рекомбинације је углавном спорији од процеса термализације. Након поновног успостављања напајања долази до процеса супротног термализацији: за исти временски интервал ( $< 1 \mu s$ ) долази до успостављања разлике у температури електрона и температури тешких честица и при томе постепено расте и густина електрона до стационарне вредности.

### **2.10.1 Утицај прекида напајања на интензитете спектралних линија аргона**

У аргонској лучној плазми након прекида напајања долази до наглог пораста интензитета емисије свих аргонових линија (Саха скок), као последица хлађења електрона. Овакво понашање експериментално је потврђено за лук [56, 57, 58], индуктивно спрегнуту плазму [55, 59, 60, 61] и за микроталасно индуковану плазму [16, 62]. Након тога, услед дифузије и рекомбинације електрона долази до постепеног смањења интензитета. Ако експериментално одређујемо брзину опадања интензитета емитованих спектралних линија након прекида напајања, добићемо информације о процесима дифузије и рекомбинације у плазми [62]. Експериментално је утврђено да је време опадања густине електрона услед рекомбинације и дифузије у *ICP*-у око  $150 \mu s$  [59], а у аргонској лучној плазми око  $75 \mu s$  [57].

Када се напајање поново успостави, долази до повећања енергије електрона што изазива нагли пад интензитета спектралних линија, а услед пораста јонизације расте густина електрона.  $T_e$  достиже стационарну вредност за око  $200 \mu s$ , а густина електрона за око  $500 \mu s$  и плазма се полако приближи стационарној вредности [63].

Ако претпоставимо да се побуђени ниво  $p$  дате атомске врсте доминантно насељава у процесу тројне рекомбинације, а релаксира јонизацијом у судару са слободним електроном (важи Саха-Егертов закон) онда ће његова насељеност бити:

$$\eta^s(p) = \eta_+(1) \frac{n_e}{2} \frac{h^3}{(2\pi m_e k T_e)^{3/2}} e^{\frac{I_{jon} - E_{exc}}{k T_e}} \quad (2.32)$$

Пошто је термализација знатно бржи процес од рекомбинације, насељеност нивоа непосредно након прекида напајања и термализације може се представити истим изразом, али уместо  $T_e$  имамо  $T_e^* = T_g$  (концентрација електрона и јона се не мења у току термализације). Како је интензитет одређене спектралне линије у току времена пропорционалан густини насељености побуђеног нивоа, добијамо да је логаритам односа насељености посматраног нивоа после и пре прекида напајања једнак одговарајућем односу интензитета:

$$\ln \frac{\eta_{(p)}^s}{\eta_{(p)}^s} = \ln \frac{I}{I_0} = \frac{\gamma - 1}{k T_e} (I_{jon} - E_{exc}) + \frac{3}{2} \ln \gamma \quad (2.33)$$

где је  $\gamma = T_e / T_e^* = T_e / T_g$ . Из израза (2.33) видимо да интензитет спектралне линије након прекида напајања нагло расте иако се температура електрона смањила, јер је јонизација са датог нивоа у равнотежена супротним процесом рекомбинације на дати ниво. Процес депопулације се нагло успорава са смањењем температуре, а процес насељавања тече несмањеном брзином и тако долази до наглог повећања насељености нивоа, одн. интензитета спектралне линије. Што је већа разлика температуре електрона и температуре тешких честица и што је посматрани ниво даљи од границе континуалних стања, биће већи релативни скок интензитета. Дакле, уколико постоји разлика температура електрона и тешких честица, а побуђивање контролише Саха-Егертова једначина, при прекиду напајања јавља се нагли скок интензитета одговарајуће спектралне линије.

Подмошенскиј (*Podmoshenskii I.V.*) са сарадницима је први применио методу прекида напајања за одређивање температуре гаса у аргонској лучној плазми уз помоћ претходно измерене температуре електрона [64, 65]. Иста метода касније је примењена и на *ICP* [15, 55]. Примена методе ограничена је на нивое који су у *pLTE* [66], Када су у питању високо ексцитовани нивои аргона, примена

релације (2.33) је оправдана јер су ови нивои близу Саха равнотеже (при густинама електрона већим од  $5 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$  [67, 68, 69]), а процеси контролисани Болцмановом расподелом су скоро занемарљиви због велике енергије екситације.

Дужина трајања прекида напајања такође утиче на промену интензитета спектралних линија, што је показано у експериментима који су рађени у једносмерном аргонском луку [57]. Посматране су две линије аргона са различитим енергијама екситације и утврђено је да са продужењем трајања прекида напајања иста спектрална линија показује промену понашања, тј. типичан Саха скок грејања прелази у типичан Болцман скок. При дужем прекиду напајања смањује се густина електрона и допринос Саха механизма скоку грејања опада брже. Када густина електрона достигне довољно ниску вредност преовладава Болцманов механизам. Промена смера скока грејања дешава се најпре код нижих нивоа.

## **2.11 Преглед литературе о утицају лакојонизујућих елемената и молекулских гасова на параметре аргонске плазме**

Ефекти дејства лакојонизујућих елемената на аналитичке карактеристике спектрохемијских екситационих извора детаљно су проучавани у једносмерном слободногорећем луку [70, 71], микроталасно индукованој плазми [72, 73] и индуктивно спрегнутој плазми [74, 75, 76, 77, 78]. Међутим, иако бројни, радови посвећени овој теми нису резултирали јединственом теоријом о механизму деловања *EIE* на услове екситације у плазми. Разлог томе делом је последица разлика у конструкцији коришћених извора као и експерименталних услова, а делом је условљен комплексном природом испитиваног утицаја. У ревијалном раду [79], Тодоли (*Todoli*) и сарадници сумирали су резултате бројних истраживања утицаја лакојонизујућих и тешкојонизујућих елемената на услове екситације у *ICP*-у. Показано је да у *ICP*-у лакојонизујући елементи доводе до промене топлотних карактеристика плазме, ефикасности побуђивања анализата, као и просторне расподеле емитијућих врста. За разлику од *ICP-a*, утврђено је да у

изворима за пражњење под сниженим притиском, присуство *EIE* у основи узорка (матриксу) нема утицаја на интензитет емисије анализита [80].

Велики број радова посвећен је објашњењу механизма утицаја *EIE* на лучну плазму, пре свега на њене аналитичке особине [70, 71, 81]. Утицај *EIE* на емисију анализита у аргонском луку једносмерне струје *U*-облика је детаљно испитиван у радовима [29, 82, 83]. Резултати ових истраживања показали су да се утицај додатка *EIE* огледа пре свега у смањивању градијената температуре и густине електрона, нарочито на периферији лука. Присуство *EIE* у лучној плазми доводи до смањења “потенцијалне баријере” коју успоставља радијално електрично поље и омогућава боље продирање делимично јонизованог анализита у топлије зоне лука, што доводи до појачавања спектралне емисије анализита [25].

Поред већ описаних истраживања, у литератури се може наћи и велики број радова у којима се са различитих аспеката разматра утицај молекулских гасова на карактеристике спектрохемијских плазми. Највећи број радова односи се на *ICP*. У аргонску индуктивно спрегнуту плазму увођени су различити гасови, као азот [84, 85, 86], водоник [86], хелијум [87], кисеоник [84, 85, 88] и ваздух [84], са циљем да се испита могућност побољшања аналитичких карактеристика (побољшање односа сигнал/шум или смањење интерференције). Показало се да се главна предност плазме која гори у смеси гасова у односу на чисту аргонску плазму огледа, пре свега, у бољој разградњи рефракторних оксида и мањем утицају великих концентрација растварача и испитиваног анализита на параметре плазме [89], а под одређеним условима добијене су и ниже границе детекције [90].

У новијој литератури, највише радова бави се проучавањем аргонске индуктивно спрегнуте плазме којој се додаје азот [91, 92, 93, 94]. У ревијском раду [95] приказани су најважнији резултати истраживања и сумиране предности, ограничења и примена *Ar-N<sub>2</sub> ICP*-а. Поред експерименталних, у литератури се може пронаћи и изван број теоријских радова у којима је моделован утицај молекулских гасова на карактеристике аргонске плазме [96].

Када је у питању плазма једносмерног лука свакако треба поменути радове Вукановића и сарадника [97, 98, 99, 100, 101]. Ови радови посвећени су проучавању утицаја састава плазме слободногорећег лука на његове карактеристике, а пре свега на радијалну расподелу температуре. Проучаван је

лук који гори у чистом атомском гасу (Ar), у чистом молекулском гасу ( $N_2$ ,  $CO_2$ ) као и у смешама ( $N_2$ -водена пара,  $N_2$ -Li, Ar- $I_2$ ,  $N_2$ - $I_2$ ). Експериментално одређене радијалне расподеле температуре упоређене су са теоријским кривама добијеним решавањем Еленбас-Хелерове (*Elenbaas-Heller*) [102] једначине за енергетски баланс у луку. Резултати поменутих истраживања могу се сумирати на следећи начин. Хемијске реакције (јонизација-рекомбинација, дисоцијација-рекомбинација) имају велики утицај на радијалну расподелу температуре, а тиме и на све параметре плазме (транспорт честица, расподелу честица, њихову дисоцијацију, јонизацију и ексцитацију). У зони плазме у којој се нека од поменутих хемијских реакција одвија (област коју карактерише велика топлотна проводљивост) радијални градијент температуре се смањује. Радијална расподела температуре зависи од две карактеристичне температуре: температуре на оси лука ( $T_0$ ) и температуре  $T_{kmax}$  где услови равотеже и енергија хемијских реакција одређују максимум топлотне проводљивости. Што је мања разлика између ове две температуре то ће језгро лука бити шире, а градијент температуре у радијалном правцу мањи.

Поред поменутих радова, за тему којом се бави ова теза од великог су значаја и радови Марфија (*Murphy*) и сарадника [24, 103, 104]. Један од поменутих радова [103] односи се на прорачун транспортних коефицијената (вискозности, топлотне проводљивости и електричне проводљивости) у Ar,  $N_2$  и  $O_2$  плазми као и у плазми смеше Ar- $N_2$  и Ar- $O_2$ . Друга два рада [24, 104] односе се на нумеричко моделовање плазме у смеси Ar са He,  $N_2$ ,  $O_2$  и  $H_2$  узимањем у обзир допринос различитих *demixing* процеса на састав плазме и температуру слободногорећег лука. Показало се да у свим испитиваним смешама *demixing* доводи до промене састава лучне плазме, а највеће промене регистроване су у смеси аргона са хелијумом и аргона са водоником. У високо температурским областима плазме најважнији *demixing* процес је *demixing* услед силе трења, док је *demixing* који је последица постојања градијената молских удела од значаја у оним зонама плазме у којима долази до дисоцијације молекулског гаса. Са друге стране показано је да *demixing* услед термалне дифузије има мали утицај на састав испитиваних плазми као и то да *demixing* нема велики утицај на температуру лука.

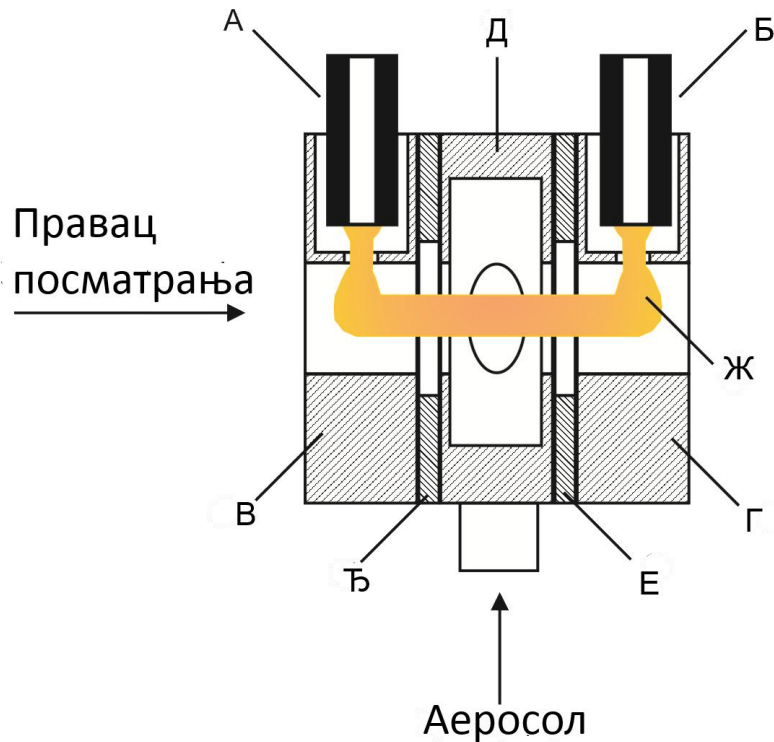
## 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

### 3.1 Стабилизовани хоризонтални лук једносмерне струје

У овој дисертацији као ексцитациони извор коришћен је аргонем стабилизовани лук једносмерне струје  $U$ -облика са континуалним дотоком аеросола, конструисан у Институту Винча од стране *Маринковића* и сарадника [105, 106]. Овај тип лука је првобитно направљен за потребе апсорпционих мерења и представља модификацију вертикалног аргонског лука са комбинованом стабилизацијом [107, 108]. Захваљујући примењеној комбинацији зидне стабилизације и стабилизације вртложном струјом гаса постигнуто је смањење флукуација плазме. Конструкција лучне коморе је таква да су катодна и анодна пега уклоњене са правца посматрања чиме је смањен интензитет континуалног зрачења, а самим тим повећан је однос интензитета линије и позадине. Из тог разлога овај лук се одликује ниском границом детекције за већину елемената [30] и веома је погодан за анализу елемената у траговима. Захваљујући великој дужини лучног стуба у правцу посматрања, овај лук је погодан и за мерења у атомској апсорпцији, нарочито код елемената који граде рефракторне оксиде [14, 30, 105].

На слици 3.1. дат је схематски приказ попречног пресека коришћене лучне коморе, а на слици 3.2 дата је фотографија лука. Лук се пали коришћењем помоћних волфрамових електрода које се провлаче кроз цилиндричне електроде (А и Б), а електрични контакт се успоставља помоћу треће помоћне електроде која се провлачи кроз хоризонтални канал. Након паљења лука помоћне волфрамове електроде се извлаче, а лучни стуб поприма облик латиничног слова  $U$ . Дужина лучног стуба је око 33 mm.





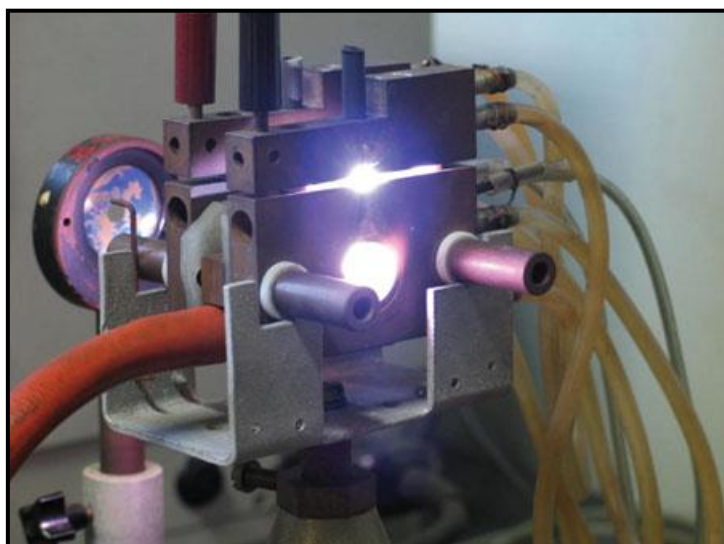
**Слика 3.1** Схематски приказ стабилизованог лучног извора U-облика: А и Б–угљенична и графитна цилиндрична електрода, В и Г–електрично изоловани водом хлађени метални сегменти, Д–централни нехлађени метални сегмент, Ђ и Е–изолаторски сегменти и Ж–лучни стуб.

Лук гори између угљеничне катоде (А) и графитне аноде (Б). Угљеник и графит се разликују по физичким особинама, као нпр. густини, чврстоћи, електричној отпорности и термалној проводљивости. Коришћење комбинације графитне и угљеничне електроде обезбеђује бољу стабилност горења и отклања шуштање лука. Уски отвори (око 4 mm) у сегментима (В) и (Г) елиминишу утицај шетања катодне и анодне пеге на централни део лучног стуба. У овим сегментима остварена је зидна стабилизација лучног стуба континуалним протоком хладне воде. Сегменти су од месинга, а међусобно су изоловани тефлонским плочицама (Ђ) и (Е).

Обе електроде се обливају струјом аргона протока око  $0,5 \text{ dm}^3/\text{min}$ , да би се спречио контакт са ваздухом и избегло брзо трошење електрода, као и да би се додатно редуковао континуум и емисија цијанских трака. У спектру нискострујног аргонског лука (при увођењу воденог аеросола) јављају се интензивне ОН траке око 281,13 и 306,36 nm и слабе CN, N<sub>2</sub> и CO траке. Електроде су постављене тако да је анодна страна лука окренута ка улазном

разрезу монохроматора, јер је самоапсорпција много већа на катодној страни [109].

Централни сегмент (Д) има шупљину пречника 32 mm и ширине 8 mm у коју се тангенцијално уводи струја аргона, која носи аеросол испитиваног раствора. Вртложна струја гаса обезбеђује додатну стабилизацију средишњег дела лучног стуба. У току горења лука овај сегмент је на повишеној температури (кроз њега не протиче вода за хлађење), што не дозвољава кондензацију капљица аеросола у његовој унутрашњости. При раду са струјама изнад 12 А потребно је хладити и централни сегмент.



**Слика 3.2** Фотографија стабилизованог лучног извора

Минималан проток аргона за стабилно горење лука је  $1,8 \text{ dm}^3/\text{min}$  [105]. Лук се гаси при протоку аргона већем од  $6 \text{ dm}^3/\text{min}$ . Оптималан проток аргона са становишта стабилности пражњења и ефекта меморије је око  $2,7 \text{ dm}^3/\text{min}$  и сва мерења у овој дисертацији углавном су вршена са тим протоком. Промена протока струје аргона изазива мало померање лучног стуба у односу на осу отвора централног сегмента. Услед постојања мале асиметрије у расподели интензитета емисионих максимума радијалне положаје на истој страни са које се тангенцијално уводи струја гаса означавамо знаком (+) док је супротна страна обележена знаком (-) [110].

Може се сматрати да је лучни стуб инваријантан у аксијалном правцу, док у радијалном правцу постоји градијент температуре и наелектрисаних честица. Притисак и електрично поље су константни и униформни. Под претпоставком да је конвекција толико слаба да можемо занемарити утицај протока на температуру, температура плазме је функција радијалног растојања. У том случају, биланс енергије посматраног пражњења може се представити једноставним једнодимензионалним моделом стабилизованог лука [35, 111]. Енергија коју лук добија Дуловим загревањем одводи се ка периферији топлотном проводљивошћу и зрачењем.

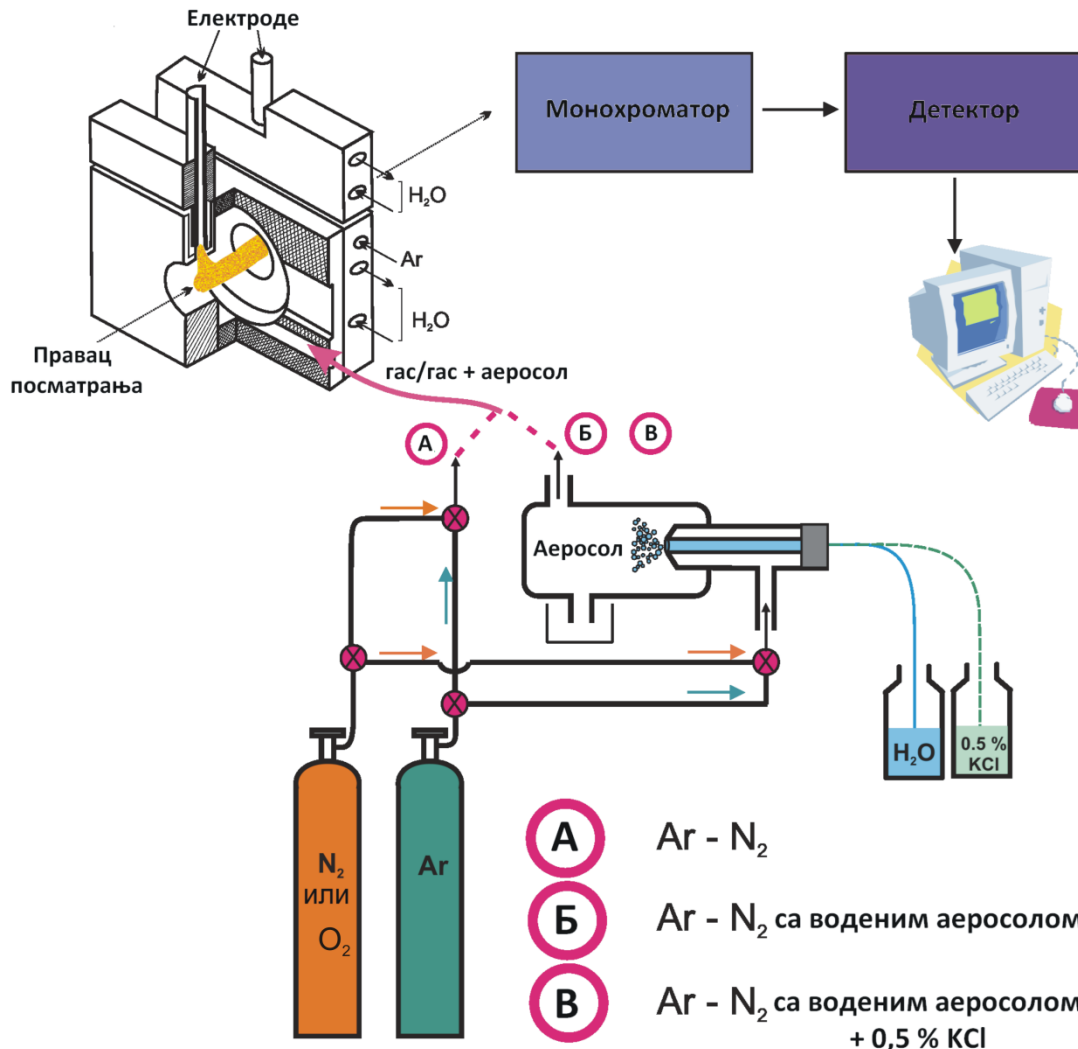
### **3.2 Увођење воденог аеросола и молекулских гасова у плазму**

Аналит се у плазму може уводити на неколико начина. Течни узорци се углавном уводе у облику воденог аеросола. Осим тога, узорак је могуће увести у облику сувог аеросола (ласерска или варнична аблација), у облику паре (електротермална атомизација) или у облику хидрида (хидридна техника).

За увођење воденог аеросола у овој дисертацији коришћен је пнеуматски стаклени Мајнхардов распршивач концентричног типа (*J. E. Meinhard Associates, Type 50-C1*) и распршивачка комора са двоструким пролазом Скотовог (*Scott*) типа, помоћу које су елиминисане крупније капљице аеросола. За правилан рад распршивача потребан је проток аргона од  $1 \text{ dm}^3/\text{min}$  при чему је потрошња анализираног раствора  $1,25 \text{ cm}^3/\text{min}$ . Ефикасност распршивача је око 5,2 %. Струја аргона уводи аеросол у плазму нормално на лучни стуб. Пошто је оптималан проток аргона за стабилно горење лука око  $2,7 \text{ dm}^3/\text{min}$ , при раду са чистим аргоном, директно у распршивачку комору довођена је додатна струја аргона од  $1,7 \text{ dm}^3/\text{min}$ . Увођење различитих количина молекулских гасова (азота или кисеоника) у плазму вршено је путем ове додатне струје аргона.

Плазма се увек успоставља у чистом аргону. Када се успостави стабилно гасно пражњење, постепено је додаван молекулски гас (азот или кисеоник) у концентрацији од 1, 3, 5, 10 и 20 %. Додатак молекулског гаса се изводи повећањем протока  $\text{N}_2$  (или  $\text{O}_2$ ) и истовременим смањењем протока аргона, тако да је укупан проток гасне смеше одржаван константно на  $2,7 \text{ dm}^3/\text{min}$ . Проток гаса

је контролисан помоћу мерача протока (ротаметара). На слици 3.3 дат је схематски приказ експерименталне поставке.

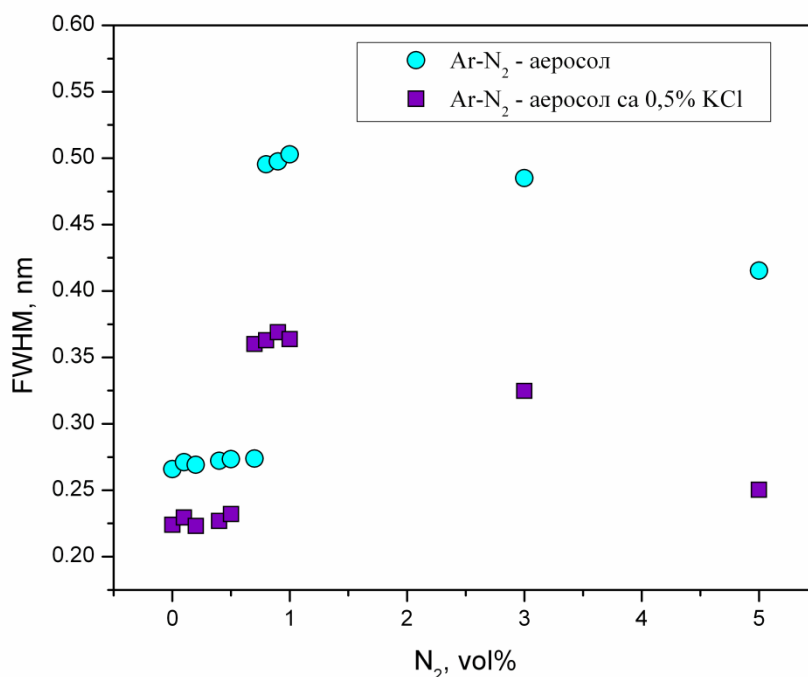


Слика 3.3 Схематски приказ експеримента

Азот је у плазму увођен на три различита начина, на слици 3.3 приказано са А, Б и В. У првом случају (А) уводи се само гас - аргон или смеша аргона и азота. У другом случају (Б) аргон или смеша аргона и азота носи водени аеросол. Садржај воде, због испаравања честица аеросола износи  $0,0034 \text{ cm}^3$  воде по  $1 \text{ dm}^3$  аргона (или смеше аргона и молекулског гаса). Због распршивања воде, носећи гас је садржао 0,08 молских удела водоника и 0,04 молска удела кисеоника. У трећем случају (В) аргон или гасна смеша је носила водени аеросол који је

садржао 0,5 % калијум хлорида, односно настали аеросол је пре јонизације садржао око  $5 \cdot 10^{-5}$  молских удела калијума.

Како је већ речено, концентрација молекулског гаса (азота или кисеоника) која је увођена у плазму кретала се у опсегу од 1 % до 20 %. Као доња граница концентрације изабрана је вредност при којој долази до значајније промене густине електрона. У ту сврху мерена је полуширина  $H_{\beta}$  спектралне линије у функцији концентрације азота. Резултати су приказани на слици 3.4.



**Слика 3.4** Утицај додатка малих концентрација азота на  $FWHM$  (ширина на половини максимума интензитета) за воденикову  $H_{\beta}$  спектралну линију у  $Ar-N_2$  плазми, са и без додатка калијум хлорида

Као што се са слике може видети, гранична концентрација азота при којој долази до наглог пораста густине електрона је 0,8 % за плазму без KCl и 0,7 % за плазму која садржи 0,5 % KCl. Горња граница концентрације била је ограничена недовољном стабилношћу пражњења до које долази при великим концентрацијама молекулског гаса у плазми.

### 3.3 Монохроматори

Као монохроматор за мерење  $H_{\beta}$  линијских профила, интензитета аргонских спектралних линија као и сва остала емисиона мерења (изузев методе прекида напајања) коришћен је спектрограф *PGS-2* фирме *Carl Zeiss Jena*. Апарат је опремљен са две измењиве оригиналне дифракционе решетке површине  $5 \times 5 \text{ cm}^2$ , са 651 уреза/mm, једна са максимумом рефлексије на 330 nm (угао максималног сјаја  $6,17^\circ$ ), а друга на 590 nm (угао максималног сјаја  $10,3^\circ$ ), дисперзије око  $0,7 \text{ nm/mm}$  у првом дифракционом реду. Захваљујући посебном носачу решетке коришћене су и решетке других произвођача. Тако је за мерење профила  $H_{\beta}$  линије коришћена решетка фирме *Bausch&Lomb* површине  $10 \times 14 \text{ cm}^2$ , са 600 уреза/mm, која има угао максималног сјаја од  $48,9^\circ$  и дисперзију од око  $0,11 \text{ nm/mm}$  у петом дифракционом реду за  $\lambda=486 \text{ nm}$ . Осветљавање улазног разреза монохроматора вршено је UV ахроматским сочивом жичне даљине 150 mm које је постављено на растојању 335 mm од улазног разреза спектрографа и 273 mm од средине лука. Отвор бленде сочива био је маскиран тако да је максимална ширина области посматрања била мања од 0,5 mm. При коришћењу решетке са 600 уреза/mm јавља се преклапање спектралних редова, а то се може елиминисати на два начина: коришћењем раздвајача редова или коришћењем одговарајућих апсорпционих оптичких филтера. У овом раду је коришћен други начин јер је оптималнији (коришћењем раздвајача редова смањује се светлосна моћ монохроматора).

Да би у спектрограф уводили зрачење само малог издвојеног дела плазме, у свим мерењима висина улазног разреза била је 2 mm. Померањем лука у правцу нормалном на оптичку осу спектрографа добијена је просторна расподела зрачења на различитим растојањима од осе лука („*end-on*“ начин посматрања). Пошто лучни стуб није потпуно хомоген (због појаве плазмених пера на оба краја лучног стуба), добијена просторна расподела емисије се разликује од стварне расподеле. У плазменим перима је нижа температура него у лучном стубу, што има за резултат повећану апсорпцију зрачења. Ова појава се може избећи анализом зрачења плазме из правца нормалног на лучни стуб и применом Абелове инверзије, или коришћењем модификованог лука *U*-облика код кога се, помоћу додатних хлађених сегмената, постиже „разбијање“ плазмених пера [109].

Међутим, пошто је већина квантитативних мерења у овој дисертацији вршена на растојању од неколико милиметара од осе лука, примена било које од претходно наведених метода не би дала приметно побољшање у односу на примењени начин мерења.

За мерења методом прекида напајања коришћен је монохроматор *SPM-2* фирме *Carl Zeiss Jena*, са дифракционом решетком површине  $70 \times 60 \text{ mm}^2$  и 650 уреза/mm. Максимум рефлексије је на 570 nm, а реципрочна линерана дисперзија у првом реду је 4 nm/mm.

### **3.4 Одређивање густине електрона у плазми**

#### **3.4.1 Густина електрона из Штарковог ширења спектралне линије водоника**

За одређивање густине електрона у плазми користили смо методу мерења радијалних профила водоникове  $H_{\beta}$  спектралне линије. Из експериментално добијених профила  $H_{\beta}$  линије густина електрона се израчунава коришћењем рачунарског програма описаног у раду [112]. Програм омогућава одређивање густине електрона поређењем експериментално добијених емисионих профила  $H_{\beta}$  линије са теоријским профилима, а применљив је и у одсуству термалне равнотеже у плазми ( $T_e \neq T_g$ ). Овим теоријским прорачунима се не узима у обзир фина структура атома и цепање спектралних линија водоника (и због тога се не могу применити за  $n_e < 10^{20} \text{ m}^{-3}$ ), нити се узима у обзир асиметрија проузрокована квадратним Штарковим ефектом (која се мора узети у обзир за  $n_e > 10^{23} \text{ m}^{-3}$ ) [112]. У нашим радним условима (атмосферски притисак и не превисоке вредности густине електрона и температуре) најважнији узрок ширења спектралних линија водоника је Штарково ширење. Ширина линије на полувисини (*FWHM*) услед Штарковог ширења износи од  $4 \cdot 10^{-1}$  до  $4 \cdot 10^{-2} \text{ nm}$ , док су инструментална и Доплерова ширина знатно мање ( $FWHM < 10^{-2} \text{ nm}$ ). Тачност одређивања густине електрона процењена је на 5–7 %.

### 3.4.2 Густина електрона из емисивности континуума

У чистој аргонској плазми није присутан водоник и из тог разлога није било могуће користити Штарково ширење профила  $H_{\beta}$  спектралне линије за одређивање густине електрона. Због тога је, у овој дисертацији, густина електрона у чистој аргонској плазми одређивана мерењем апсолутног интензитета емисије рекомбинационог континуума и применом једначине 2.30 дате у поглављу 2.9.2. Ова метода је ефикасна за чисте аргонске плазме јер у спектралном интервалу од 435 до 450 nm нема линија аргона, водоника и кисеоника. Као стандард радијанције коришћен је угљенични лук [17]. Да би се елиминисао ефекат расутог зрачења коришћен је селективни филтер за посматрану спектралну област. При мерењу су коришћени шири разреди (200  $\mu\text{m}$ ) јер се тиме добија већи број фотона на детектору, што смањује „сачма“ шум и побољшава прецизност мерења.

## 3.5 Одређивање температуре у плазми

### 3.5.1 Одређивање температуре из претходно одређене густине електрона

Претпостављајући да је плазма у стању  $LTE$  и коришћењем претходно израчунате густине електрона, добијене из Штарковог ширења профила  $H_{\beta}$  спектралне линије, одређена је  $T_{LTE}$  из познатог састава плазме [38, 113].

За чисту аргонску плазму може се претпоставити да се плазма састоји само од неутралних ( $n_{Ar}$ ) и јонизованих ( $n_{Ar^+}$ ) честица аргона и електрона ( $n_e$ ). Ако је притисак познат, температура и густина електрона су повезани серијама једначина, дефинисаних на принципу локалне електричне неутралности ( $n_{Ar^+} = n_e$ ), Далтоновим законом (једначина 3.1) и Саха-Егертовом једначином (једначина 3.2):

$$P = (n_{Ar} + n_{Ar^+} + n_e)kT \quad (3.1)$$

$$\frac{n_{Ar^+}n_e}{n_{Ar}} = \frac{2Z_{Ar}^+(T)}{Z_{Ar}(T)} \left( \frac{2\pi kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_i'}{kT}} \quad (3.2)$$

где је  $P$  је притисак плазме (у нашем случају  $1,01 \cdot 10^5$  Pa),  $E_i'$  је ефективни потенцијал јонизације ( $E_i' = E_i - \Delta E_i$ ),  $E_i$  је енергија јонизације аргона (15,75 eV), а



$\Delta E_i$  је снижење јонизационог потенцијала које се јавља услед интеракције атома са околним наелектрисаним честицама [114],  $Z_{Ar}(T)$  и  $Z_{Ar^+}(T)$  су статистичке суме (партиционе функције) атома и јона аргона респективно.

У присуству воденог аеросола, лакојонизујућих елемената или молекулских гасова, састав плазме је далеко сложенији него за чисту аргонску плазму. У том случају, поред атома и јона аргона и електрона у плазми постоје и друге атомске и јонске врсте настале дисоцијацијом и/или јонизацијом присутних атома и молекула, а могуће су и хемијске реакције између различитих конституената плазме. Равнотежни састав плазме израчунат је минимизацијом Гибсове (*Gibbs*) слободне енергије. Плазма је третирана као идеална плазма у стању *LTE* чије су све компоненте у идеалном гасном стању. Концентрације честица у плазми израчунате су у функцији температуре (у опсегу од 2000 до 9000 К), притиска ( $10^5$  Pa) и датог стехиометријског односа. За израчунавање је коришћен NASA програм „Хемијска равнотежа са апликацијама“ – *CEA (Chemical Equilibrium with Applications)* [115]. Програм је повезан са базама података у којима се налазе транспортне и термодинамичке особине за преко 2000 врста.

### **3.5.2 Одређивање температуре електрона мерењем односа интензитета спектралне линије и континуума**

У чистој аргонској плазми, најпогоднији и најједноставнији метод за одређивање температуре електрона је из односа апсолутног интензитета емисионе спектралне линије и интензитета зрачења континуума, што је описано у поглављу 2.8.4. Интензитет континуума је мерен у близини изабране спектралне линије што омогућава коришћење поједностављене једначине 2.25 за одређивање температуре електрона. За мерење је коришћена спектрална линија аргона Ar I 430,01 nm и континуум у непосредној близини линије. Интензитети линије и континуума су мерени при истој ширини разреза.

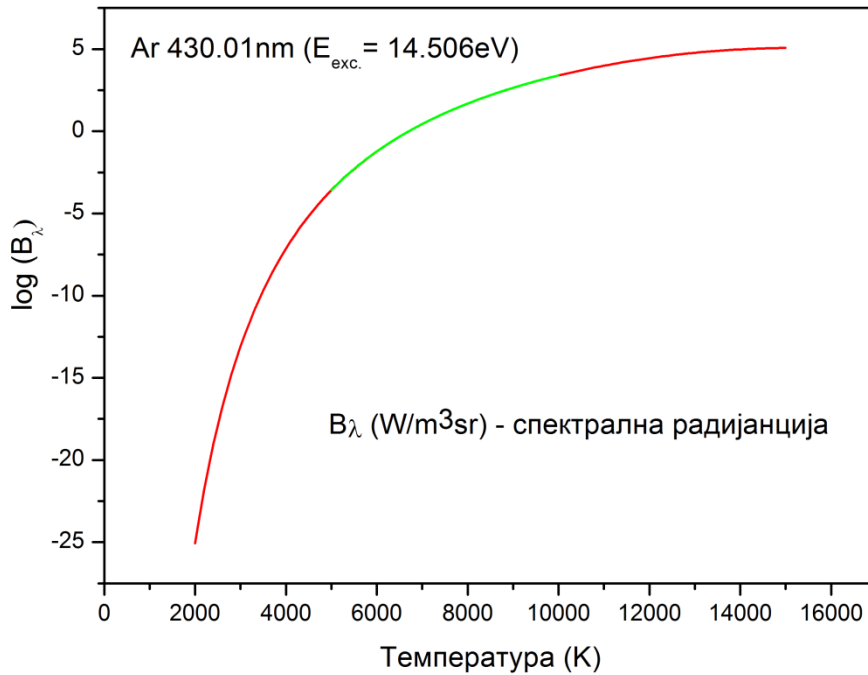
### 3.5.3 **Одређивање температуре мерењем апсолутних интензитета спектралне линије аргона**

Екситациона температура ( $T_{exc}$ ) је одређена из мерења апсолутних интензитета (емисивности) линије Ar I 430,01 nm, узимајући у обзир састав плазме. Апсолутни интензитети линије аргона су одређени помоћу угљеничног лука као стандарда радијације [17]. У обе серије мерења одржавани су идентични експериментални услови (у погледу оптике, углава, растојања итд). Вредност вероватноће емисионог прелаза посматране аргонове линије одређена је са задовољавајућом тачношћу ( $3,77 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ) [116]. У току експеримента вршена су мерења интегралног интензитета узимајући у обзир спектралну ширину разреза ( $\Delta\lambda$ ) [117]. Спектрална ширина разреза се одређује из односа ширине разреза и дисперзије на датој таласној дужини. У нашем експерименту спектрална ширина разреза била је 0,27 nm, а апсолутна емисивност аргонове линије је рачуната из једначине:

$$B_l = \frac{I_l}{I_c} B_c l \Delta\lambda \quad (\text{Wm}^{-3}\text{sr}) \quad (3.3)$$

где су  $B_l$  и  $B_c$  апсолутне емисивности линијског и континуалног извора, а  $I_l$  и  $I_c$  измерени интегрални релативни интензитети линијског и континуалног извора. Апсолутна емисивност спектралне линије аргона је одређена за неколико вредности јачина струје лука, у интервалу од 4 до 12 А [110].

Ако су познате вредности апсолутних емисивности аргонове линије, коришћењем једначине (2.19) може се нацртати теоријска крива зависности апсолутне емисивности у функцији температуре екситације (слика 3.5). Из добијене теоријске криве, на основу измерених вредности апсолутне емисивности линије, добијају се вредности екситационе температуре.



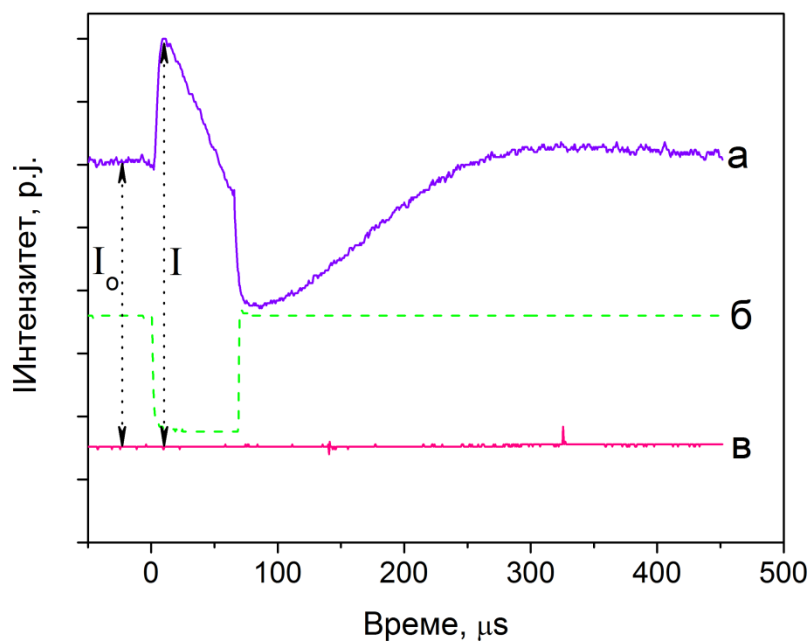
Слика 3.5 Теоријска зависност апсолутне емисивности линије Ar I 430,01 nm у функцији температуре ексцитације

### 3.5.4 Одређивање температуре тешких честица

Метода прекида напајања се примењује за одређивање  $T_g$ , ако је  $T_e$  претходно одређена неком другом методом. Упркос ограничењима која су наведена у раду [61], разумљива је примена ове методе ако се узму у обзир недостаци или тешкоће других доступних метода за одређивање  $T_g$  (из емисије молекулских трака, мерењем Доплерових профила или из ласерског расејања), као и због једноставности и очигледности. Метода прекида напајања је нарочито погодна за проучавање одступања од *LTE* јер је однос  $I/I_0$  (једначина 2.33) веома осетљива индикација да разлика између  $T_e$  и  $T_g$  постоји.

У овој дисертацији за напајање лука коришћен је напонски извор који се састоји од трофазног исправљача и кондензаторске батерије која филтрира напон. При отвореном колу лука напон је био 320 V. За примену методе прекида напајања било је потребно обезбедити периодично напајање лука. У ту сврху је

коришћен модулатор напајања који је омогућавао периодично прекидање струје у интервалу од 4,5 до 11,5 А [5]. Дужина трајања и период прекида задаје се електронском колу које управља прекидачем. У нашим мерењима дужина трајања прекида била је 70  $\mu\text{s}$  са фреквенцијом од 30 Hz, слика 3.6. Оваквим одабиром параметара пражњењу се оставља довољно времена између узастопних поремећаја да достигне стационарно стање. Регистровање јачине струје у колу у временском домену вршено је помоћу осцилоскопа преко одговарајућих сонди (напонске и струјне).



**Слика 3.6** Временски одговор интензитета спектралне линије Ag I 430,01 nm при прекиду напајања лука (траг а); промена јачине струје лука са временом, где горњи ниво струје представља вредност 0 А, а доњи ниво одговара вредности од 7 А (траг б) и еволуција интензитета позадине у близини посматране спектралне линије (траг в).

При коришћењу методе прекида напајања за одређивање  $T_g$  температура електрона апроксимирана је са  $T_{LTE}$ . Мерањем је однос  $I/I_0$  за линију Ag I 430,01 nm на коју може да се примени Саха релација. Због високе енергије ексцитације ове линије разумљиво је претпоставити да је овај ниво у равнотежи са слободним електронима.

### 3.6 Уређаји за детекцију светлости

Највећи део мерења интензитета спектралних линија вршен је фотомултипликатором *R 928 (Hamamatsu TV Co.)* који има велику ефикасност у широком опсегу таласних дужина (од 200 до 850 nm). Да би се повећала брзина реаговања фотомултипликатора, између аноде и масе постављен је отпорник од 200 k $\Omega$  (*RC* константа). Када је било потребно пратити брзе промене интензитета спектралних линија коришћено је посебно постоље (тј. разделник напона) за фотомултипликатор (*EGI*).

Добијени сигнал на фотомултипликатору је мали и потребно му је додатно појачање пре упућивања на аквизицију. Да би се сигнал заштитио од сметњи, непосредно уз фотомултипликатор постављен је брзи предпојачавач у оклопљеном кућишту, који појачава сигнал 50 пута, има офсет сигнал на -2,7 V, а линеарно појачава улазни сигнал до 40 mV, односно до 2 V излазног сигнала. У оклопљеном кућишту су такође смештене и две Ni-Cd батерије од по 1,3 V, које служе за компензовање офсет сигнала. Након појачања и компензације сигнал се коаксијалним каблом води на систем за регистрацију, тј. осцилоскоп.

Пошто је у оваквим мерењима највећи извор шума сам фотомултипликатор („сачма“ шум који брзо опада са порастом количине светлости) [5], потребно је у току рада тежити довођењу што веће количине светлости у монохроматор. Такође, потребно је да напон на фотомултипликатору буде што је могуће нижи (од 400 до 650 V), а величину сигнала контролисати појачањем сигнала на осцилоскопу.

Мерење интензитета спектралних линија вршено је и *CCD (charge coupled device)* камером *ALTA F1007*, фирме *Apogee (CCD* детектор *Hamamatsu S10140-1007)*, резолуције 1024 $\times$ 122, 12 $\times$ 12  $\mu\text{m}/\text{pixel}$ , активне површине 18 mm<sup>2</sup> (12,3 mm $\times$ 1,46 mm). Камера се одликује великом квантном ефикасношћу (*QE*) у ултраљубичастој области (*QE* је 58 % на таласној дужини од 400 nm) и видљивој области (*QE* је 89 % на таласној дужини од 600 до 650 nm). На температури чипа од - 30 °C спектрална осетљивост је у опсегу од 200 до 1100 nm, а тамна струја је типично 0,2 e<sup>-</sup>/pixel $\cdot$ s. За управљање *CCD* камером и обраду добијених спектра коришћен је комерцијални програм *MSB AstroArt 5.0*.

### 3.7 Аквизиција података

У овој дисертацији вршена су снимања лучног спектра, мерења интензитета појединачних спектралних линија и позадине, као и мерење временски разложеног сигнала фотоелектричном детекцијом. Комуникација између фотомултипликатора и рачунара, као и осцилоскопа и рачунара, постигнута је преко *GPIB 488* интерфејса, а програми за управљање интерфејсом развијени су за потребе израде докторске дисертације М. Кузмановића [5]. Програми су написани у програмском језику *Microsoft basic QB 45* и омогућавају максималне могућности искоришћавања интерфејса и лакоћу рада.

При коришћењу методе прекида напајања мерења временски разложеног сигнала вршена су помоћу осцилоскопа са катодном цеви, фирме *Gold*, тип *4050*. Осцилоскоп поседује пропусни опсег од 650 MHz и има могућност меморисања до шест трагова (*storage* мод). Осцилоскоп је двоканални. Сигнал са фотомултипликатора праћен је преко једног канала, а други канал је коришћен за праћење јачине струје која протиче кроз лук. Синхронизација осцилоскопа вршена је помоћу тригер сигнала генерисаног од стране електронског кола за управљање и модулацију струје. Све еволуције сигнала су усредњаване 32 пута чиме се постиже смањење шума.

Када је као детектор коришћена *CCD* камера интензитет линије и интензитет позадине бележе се на истом снимку. Камера снима спектралну област од око 9 nm, а време експозиције може бити у опсегу од 20 ms до 183 минута. У овој дисертацији експозиције су се кретале у интервалу од 0,2 до 5 s. При снимању спектра, снимана је и тамна струја за конкретну вредност дужине експозиције.

## 4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Истраживања приказана у овој дисертацији односе се на испитивање утицаја лакојонизујућих елемената и молекулских гасова на температуру, густину електрона и стање термодинамичке равнотеже аргонске лучне плазме. Као лучни извор коришћен је аргонем стабилизван лук једносмерне струје *U*-облика.

Када се *U*-лук користи као спектрохемијски извор, аналит се у плазму уводи у облику аеросола. Надаље, уобичајена спектрохемијска пракса је да се у плазму додаје спектрохемијски пуфер (уједначаваач) у циљу смањења ефекта основе. Као спектрохемијски пуфер најчешће се користи калијум хлорид. Осим из раствора, аналит се у плазму може увести и као суви аеросол (ласерском аблацијом) или у облику паре (електротермалном атомизацијом). Због тога је утицај додатка молекулских гасова испитиван за чисту аргонску плазму, аргонску плазму у присуству воденог аеросола и аргонску плазму са додатком спектрохемијског пуфера (слика 4.1).



**Слика 4.1** Схематски приказ различитих састава плазме у којима су мерени параметри лучне плазме

За све испитиване саставе плазме, параметри плазме одређивани су коришћењем метода оптичке емисионе спектроскопије. Мерења су била ограничена на централну зону плазме, од осе лука до 2 mm. Као молекулски гасови коришћени су азот и кисеоник у концентрацији од 1 % до 20 %. Првобитна идеја је била да се, поред ових гасова, испита и утицај водоника. Међутим, добијени резултати за водоник минимално су се разликовали у односу на резултате за кисеоник због чега су, да би се избегла понављања, изостављени.

Редослед истраживања у овој тези био је условљен сложеним саставом испитиване плазме и могућим међусобним утицајем различитих конституената који су истовремено присутни у плазми. На пример, када се молекулски гас уводи у плазму у којој су већ присутни водени аеросол и/или KCl, било је неопходно познавати утицај воденог аеросола и лакојонизујућих елемената (*EIE*) на параметре плазме да би се раздвојио њихов утицај од утицаја молекулског гаса. Због тога су најпре приказани резултати одређивања параметара аргонске плазме без аеросола, а затим утицај воденог аеросола на параметре плазме. Након тих резултата, приказани су резултати испитивања утицаја додатка лакојонизујућег елемента (калијума), а затим резултати везани за утицај додатка молекулских гасова на параметре чисте аргонске плазме, као и на параметре аргонске плазме са воденим аеросолом и KCl.

#### **4.1 Параметри плазме у чистој аргонској плазми без увођења аеросола**

Основна намена *U*-лука је спектрохемијска анализа, а раствор анализата се у плазму уводи у облику аеросола. Сходно томе, досадашња проучавања плазме *U*-лука била су фокусирана на одређивање услова ексцитације у аргонској плазми у присуству воденог аеросола [57, 120]. Када *U*-лук гори у чистом аргону стабилност пражњења је задовољавајућа, али се на основу података из литературе [111, 119] може очекивати да стање термалне равнотеже није достигнуто. Да би се разјаснио утицај воденог аеросола на стање термалне равнотеже у плазми *U*-лука, за потребе ове дисертације, мерене су температура електрона ( $T_e$ ) и температура тешких честица ( $T_g$ ) у чистој аргонској плазми [118]. Разлика ових температура узета је као мера одступања од *LTE*.

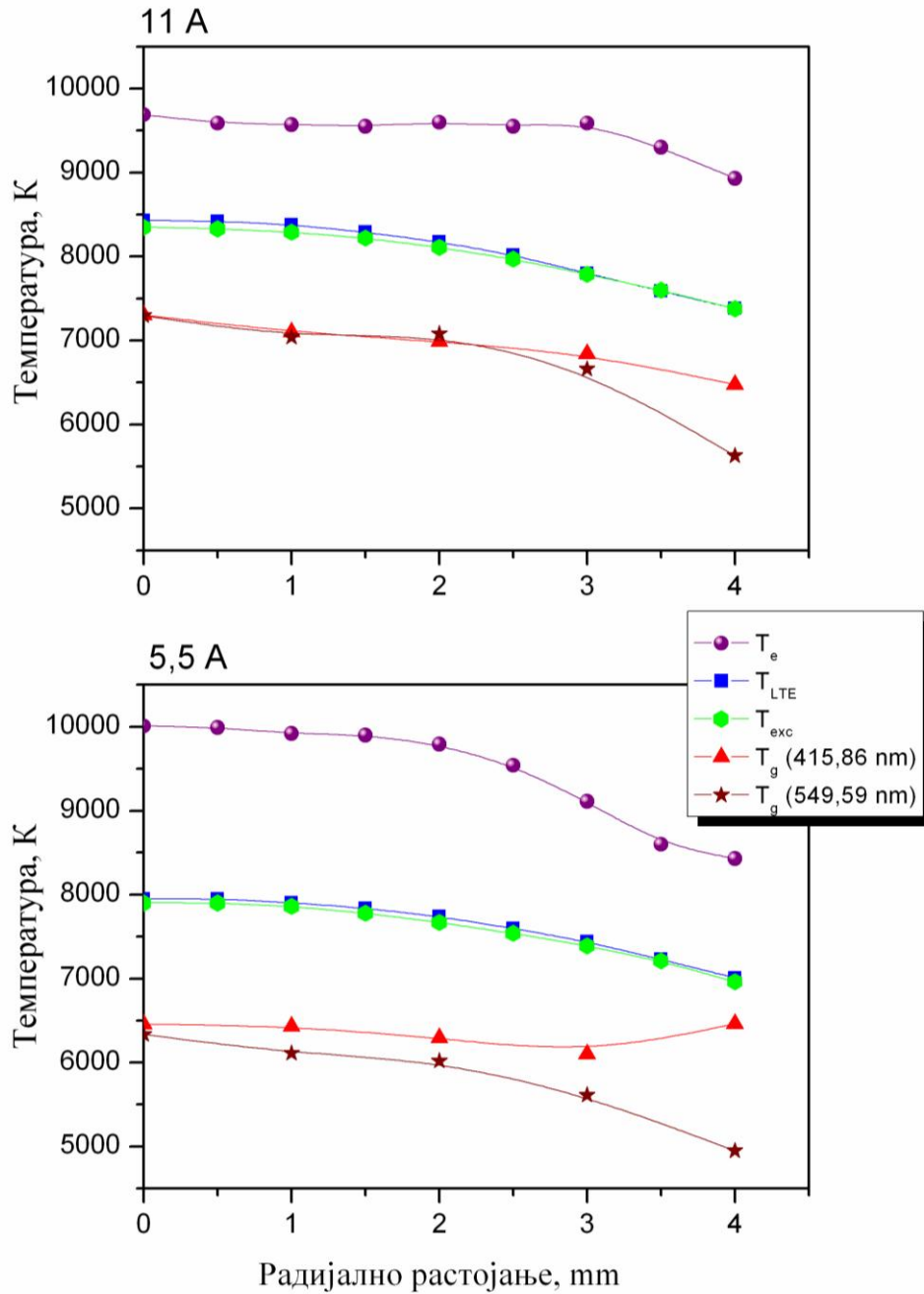


Температура електрона одређена је из односа апсолутне емисивности спектралне линије аргона и интензитета континуалног зрачења (поглавље 2.8.4, једначина 2.25). Такође, израчуната је температура  $T_{LTE}$ , која одговара температури плазме која је у стању *LTE*. За одређивање  $T_{LTE}$  неопходно је познавати густину електрона. Због одсуства водоника у чистој аргонској плазми, за одређивање густине електрона није било могуће користити Штарково ширење  $H_{\beta}$  спектралне линије, па је густина електрона одређена мерењем апсолутног интензитета емисије рекомбинационог континуума (једначина 2.30). Густина електрона добијена на овај начин не зависи од стања *LTE*. Температура екситације одређена је мерењем апсолутне емисивности линије аргона Ar I 430,01 nm (једначина 2.19). За одређивање температуре тешких честица коришћена је метода прекида напајања (једначина 2.33) коришћењем предходно одређених вредности температуре електрона. Коришћене су две линије аргона, 415,86 nm и 549,59 nm. Температура у плазми мерена је за различите струје горења лука у интервалу од 3 до 11 А. Измерени апсолутни интензитети спектралне линије аргона и континуума, као и вредности густине електрона добијене мерењем апсолутног интензитета емисије рекомбинационог континуума дати су у прилогу I.

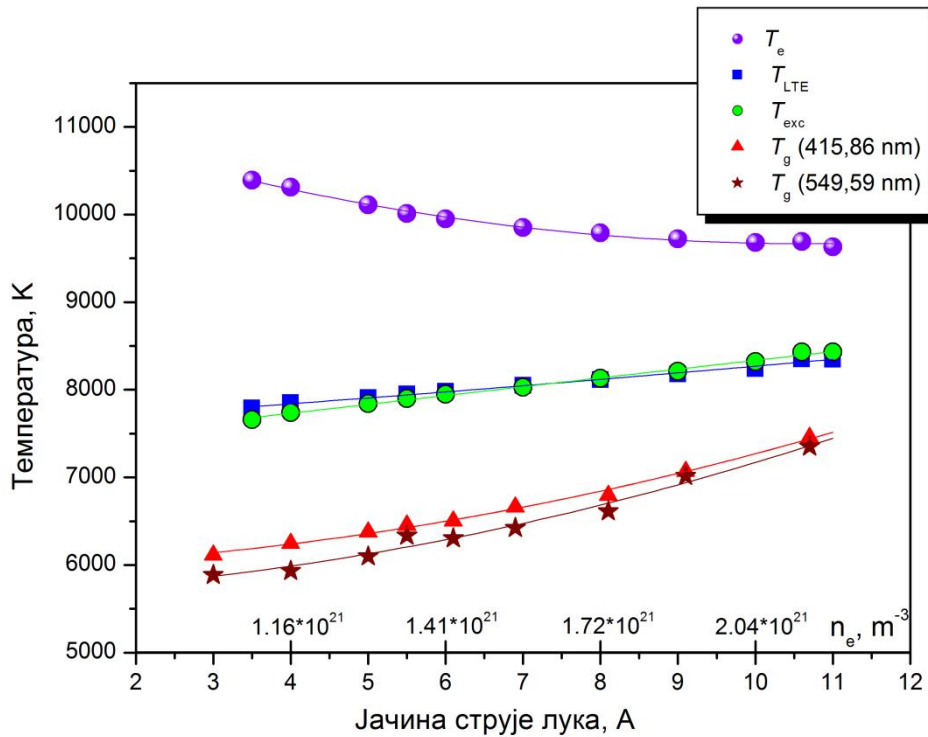
На слици 4.2 приказане су радијалне расподеле температуре за две јачине струје 5,5 и 11 А. На први поглед се види да је систематски нижа  $T_g$  вредност добијена мерењем емисивности аргонове линије 549,59 nm (при струји лука од 5,5 А) у односу на вредност одређену коришћењем линије 415,86 nm. Са слике видимо да се ова разлика повећава са порастом удаљености од осе лука. При вишој струји, у централној зони лука (до 2 mm), обе линије дају исту вредност  $T_g$ . Исти тренд види се и на слици 4.3, где су приказане различите температуре на осе лука (као и одговарајуће вредности густине електрона) у функцији јачине струје. Са слике 4.3 је јасно да се са порастом јачине струје разлика  $T_g$  вредности, добијених коришћењем две поменуте линије аргона, смањује.

Претходне чињенице могу се објаснити већим одступањем од јонизационо-рекомбинационе равнотеже аргонове линије са нижом енергијом побуђивања ( $E_{exc}=14,53$  eV за 415,86 nm;  $E_{exc}=15,33$  eV за 549,59 nm) [15, 57]. Побуђени ниво линије Ar I 549,59 nm је много ближи енергији јонизације аргона (15,755 eV), тако

да се може претпоставити да ће остати у равнотежи са слободним електронима чак и при нижим јачинама струје. Из тог разлога, вредности  $T_g$  добијене коришћењем линије Ar I 549,59 nm треба сматрати поузданијим.



Слика 4.2 Радијалне расподеле температура у аргонској лучној плазми за јачину струје од 5,5 и 11 А



**Слика 4.3** Температуре на оси лука при различитим јачинама струје лука

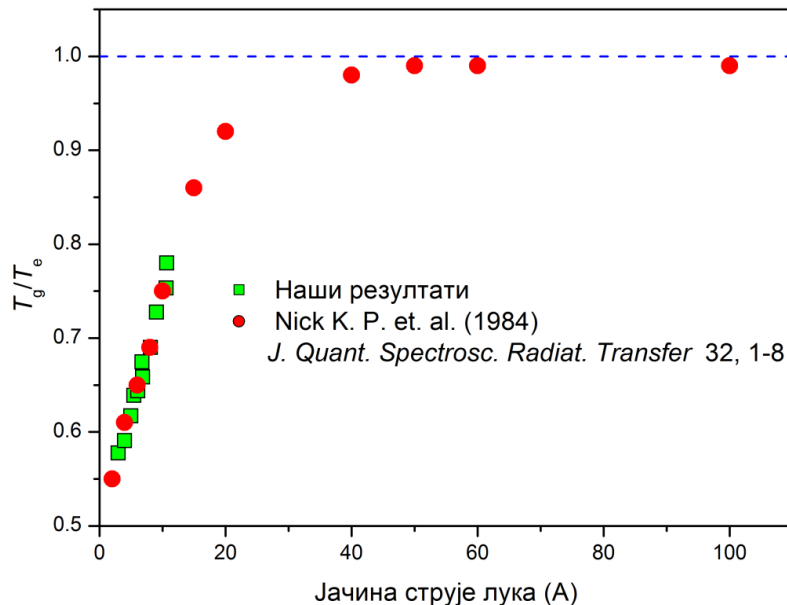
На слици 4.3 се види да је, у испитиваном интервалу струја, добијено добро слагање између  $T_{LTE}$  и  $T_{exc}$ . Измерене температуре крећу се у интервалу од 7700 К за струју од 3 А до 8400 К за струју од 11 А. Са слике се такође види да је  $T_{LTE}$  нижа од  $T_e$ . Разлика између ове две температуре може се приписати одступању плазме од стања  $LTE$ . Као последица амбиполарне дифузије густина електрона је нижа од вредности која одговара датој температури електрона. Због тога је и температура одређена на основу вредности  $n_e$  нижа од стварне температуре електрона. Одступање од  $LTE$ , као последица поднасељености ексцитованих нивоа, разлог је за добијање ниже вредности  $T_{exc}$  у односу на  $T_e$ . За најинтензивније линије аргона, поднасељеност ексцитованих (побуђених) нивоа настаје као последица ниске фреквенције судара и радијативних губитака спонтаном емисијом.

Разлика температура ( $T_e - T_g$ ) смањује се са порастом јачине струје лука. Такво понашање је очекивано, јер пораст густине електрона обезбеђује већи број судара, а тиме и ефикаснији пренос енергије са електрона на тешке честице, што доприноси смањењу  $T_e$  и повећању  $T_g$ . Разлика температура ( $T_e - T_g$ ) износи 4500 К

за јачину струје од 3 А, а 2300 К за струју од 11 А [118]. Из наведеног закључујемо да је стабилизована аргонска лучна плазма на атмосферском притиску двотемпературска плазма. Зидно стабилизована аргонска лучна плазма на атмосферском притиску је у кинетичкој равнотежи тек при струји изнад 40 А [119], када је критична густина електрона  $6 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$ .

У раду Кузмановића и сарадника [120] приказани су резултати за аргонску плазму  $U$ -лука са увођењем воденог аеросола (резултати дати у прилогу II). Показано је да се разлика ( $T_{exc} - T_g$ ) креће од 1850 К за јачину струје 3 А, до 600 К за 10,5 А. Из наведених резултата и резултата добијених у овој дисертацији може се закључити да увођење воденог аеросола у аргонску плазму повећава ефикасност преноса кинетичке енергије са електрона на тешке честице, чиме се плазма приближава стању  $LTE$ .

На слици 4.4 упоређени су резултати добијени у овој дисертацији са подацима из литературе [119], где је приказан однос  $T_g/T_e$ . У наведеном раду коришћен је каскадни аргонски лук, а мерења су вршена за јачине струје до 100 А. Са слике се види веома добро слагање добијених резултата са вредностима из наведеног рада, за јачине струје до 12 А.



**Слика 4.4** Упоредни приказ односа температура  $T_g/T_e$  добијених у овој дисертацији са подацима из литературе

## 4.2 Утицај лакојонизујућих елемената на параметре лучне плазме

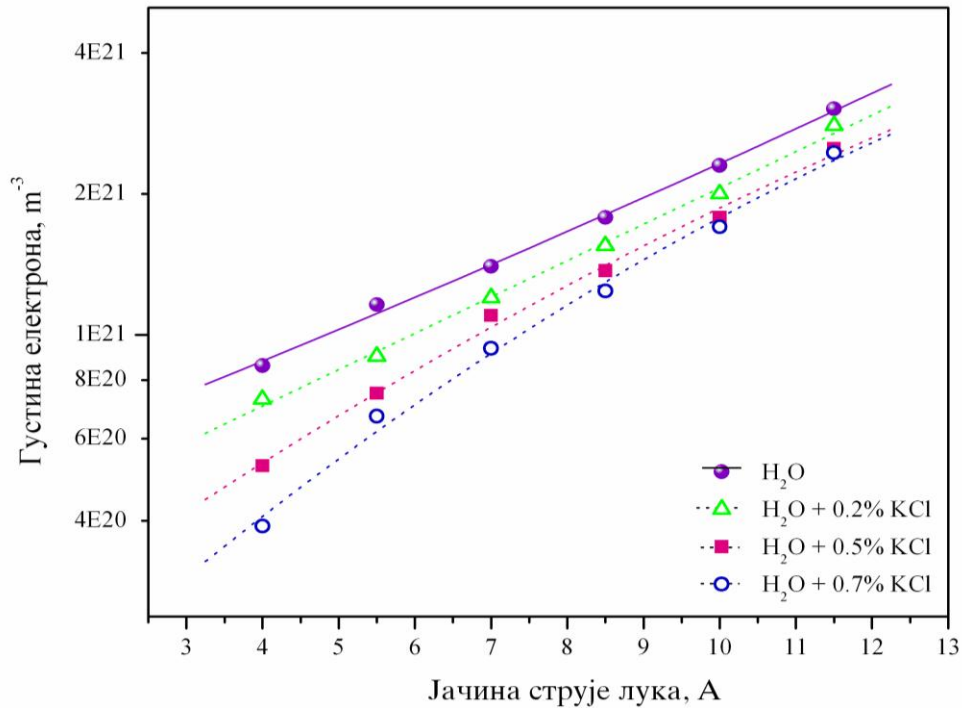
Утицај лакојонизујућих елемената (*EIE*) на ексцитацију/јонизацију атома анализата у плазми је добро познат и интензивно проучаван, али до данас није дато опште прихваћено објашњење тог утицаја. Једна од најзначајнијих манифестација ефекта основе код аргонске лучне плазме је управо утицај *EIE* на интензитет емисије анализата као и интензитет позадине. Утицај *EIE* на емисију анализата у аргонском луку једносмерне струје *U*-облика детаљно је испитиван у радовима [29, 82, 83]. Већина претходних истраживања односи се на периферију плазме, где је утицај *EIE* на параметре плазме највећи. Истраживања која су предмет ове дисертације везана су за језгро плазме (радијална растојања од осе лука до 3 mm), а имала су за циљ да се испита у којој мери присуство *EIE* утиче на температуру и густину електрона у језгру лука. У овој дисертацији је, између осталог, испитиван и утицај додатка молекулског гаса који се уводи у плазму која садржи 0,5 % KCl. Због тога су резултати приказани у овом поглављу од значаја за разумевање и раздвајање појединачних утицаја различитих конституената плазме (*EIE* и молекулског гаса) на параметре плазме.

### 4.2.1 Утицај *EIE* на густину електрона

Густина електрона ( $n_e$ ) одређена је мерењем радијалних профила  $H_{\beta}$  спектралне линије, за различите јачине струје лука, за плазму без додатка KCl као и за плазму са додатком 0,2; 0,5 и 0,7 % KCl. Добијена зависност  $n_e$  на оси лука од јачине струје приказана је на слици 4.5 [121]. На слици 4.6 приказане су радијалне расподеле густине електрона (на радијалним положајима  $\pm 2,5$  mm) за јачину струје лука од 7 A.

Са слике 4.5 види се да је густина електрона аргонске плазме која не садржи водени аеросол приближно пропорционална струји лука: за јачину струје од 5 A густина електрона је приближно два пута мања од густине електрона за јачину струје од 10 A. На свим испитиваним струјама, увођење лакојонизујућег елемента у плазму доводи до промене густине електрона, тако да  $n_e$  на оси лука опада са порастом концентрације пуфера. Тренд пораста густине електрона са

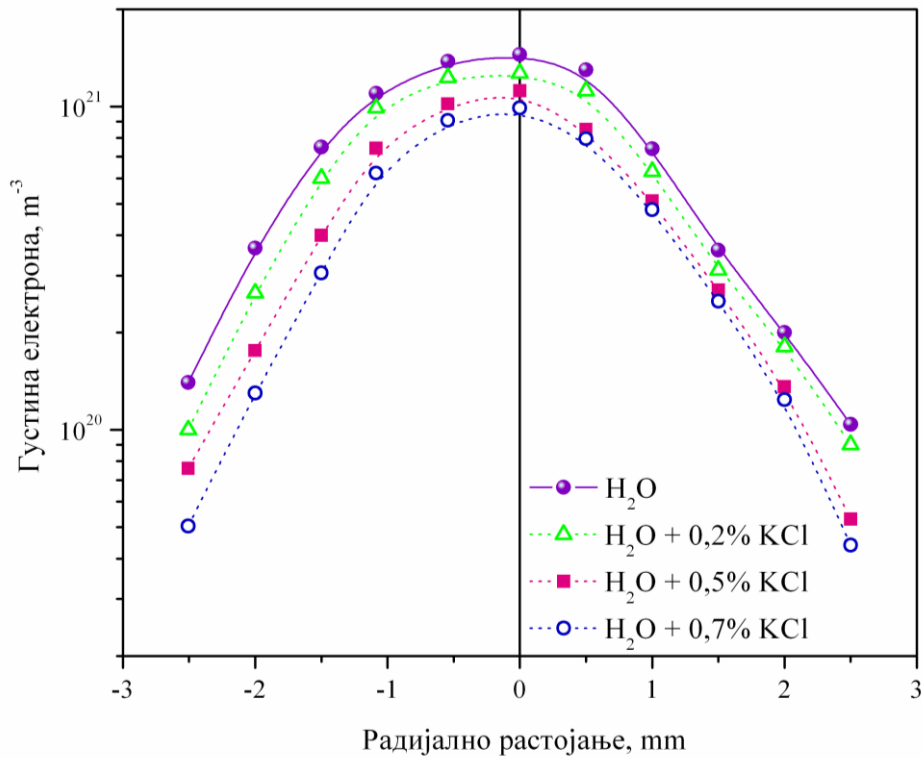
порастом јачине струје присутан је за све испитиване концентрације калијум хлорида, а утицај калијума је већи при нижим јачинама струје.



**Слика 4.5** Промена густине електрона на оси лука за различите јачине струје (рачунато из Штарковог ширења профила  $H_\beta$  спектралне линије)

Ако погледамо радијалну расподелу  $n_e$  за струју лука од 7 А, слика 4.6, очигледно је да на периферији лука расте утицај додатка KCl на густину електрона. Асиметрична радијална расподела густине електрона, која се може уочити на слици 4.6, последица је асиметричног увођења аеросола у плазму. Наиме, струја аргона која носи водени аеросол тангенцијално се уводи са једне стране шупљине централног сегмента лука и доводи до малог помераја лучног стуба у супротном смеру [122].

Очигледно је да  $n_e$  зависи од концентрације KCl, јачине струје лука и посматране зоне плазме. Пре покушаја тумачења добијених резултата биће приказани резултати мерења утицаја  $EIE$  на температуру плазме (електрона -  $T_e$  и тешких честица -  $T_g$ ). Разлог томе је што сва три основна параметра плазме ( $n_e$ ,  $T_e$  и  $T_g$ ) утичу на ексцитационе, јонизационе и транспортне процесе у плазми (електричну проводљивост, амбиоплану дифузију и топлотну проводљивост).

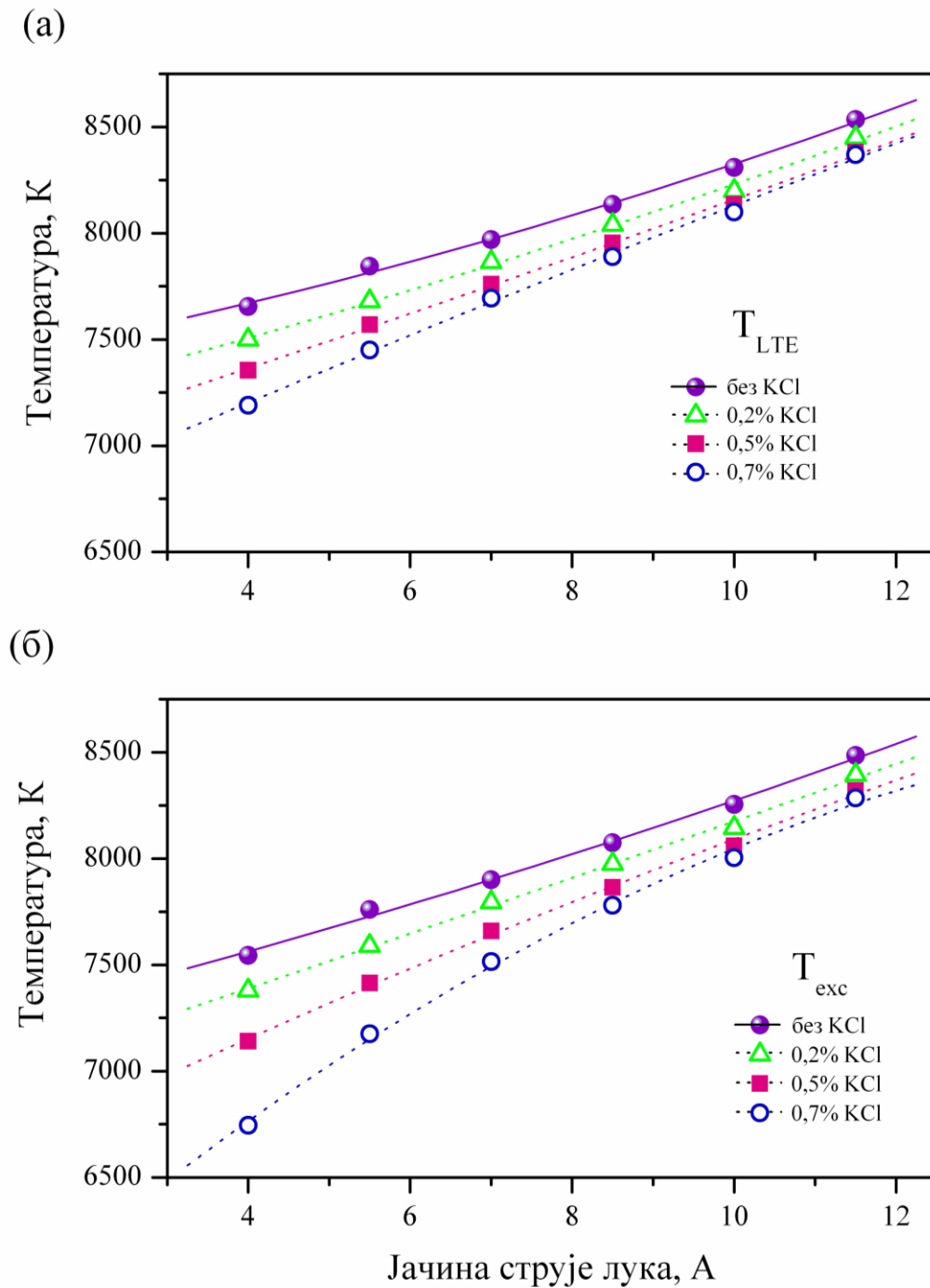


**Слика 4.6** Радијална расподела густине електрона за различите концентрације KCl, при јачини струје лука од 7 А (рачунато из Штарковог ширења профила  $H_{\beta}$  спектралне линије)

#### 4.2.2 Утицај EIE на температуру

Да би се проценио утицај KCl на параметре плазме мерене су три карактеристичне температуре у плазми:  $T_{LTE}$ ,  $T_{exc}$  и  $T_g$ . Термодинамичка температура ( $T_{LTE}$ ) одређена је коришћењем претходно израчунате густине електрона, добијене из Штарковог ширења профила  $H_{\beta}$  спектралне линије, претпостављајући да је плазма у стању *LTE* и узимајући у обзир састав плазме. Екситациона температура ( $T_{exc}$ ) је одређена из мерења апсолутних интензитета (емисивности) линије Ag I 430,01 nm, узимајући у обзир састав плазме. За одређивање температуре тешких честица ( $T_g$ ) коришћена је метода прекида напајања.

Добијене вредности  $T_{exc}$  и  $T_{LTE}$  на оси лука, за различите струје лука за плазму са различитим садржајем KCl приказане су на слици 4.7. Са слике се види да додатак KCl доводи до смањења температуре на оси лука. Опадање температуре је веће за веће концентрације пуфера и ниже струје лука.



**Слика 4.7** Утицај додатка  $KCl$  на: а) термодинамичку ( $T_{LTE}$ ) и б) температуру ексцитације ( $T_{exc}$ ), на оси лука, при различитим јачинама струје лука

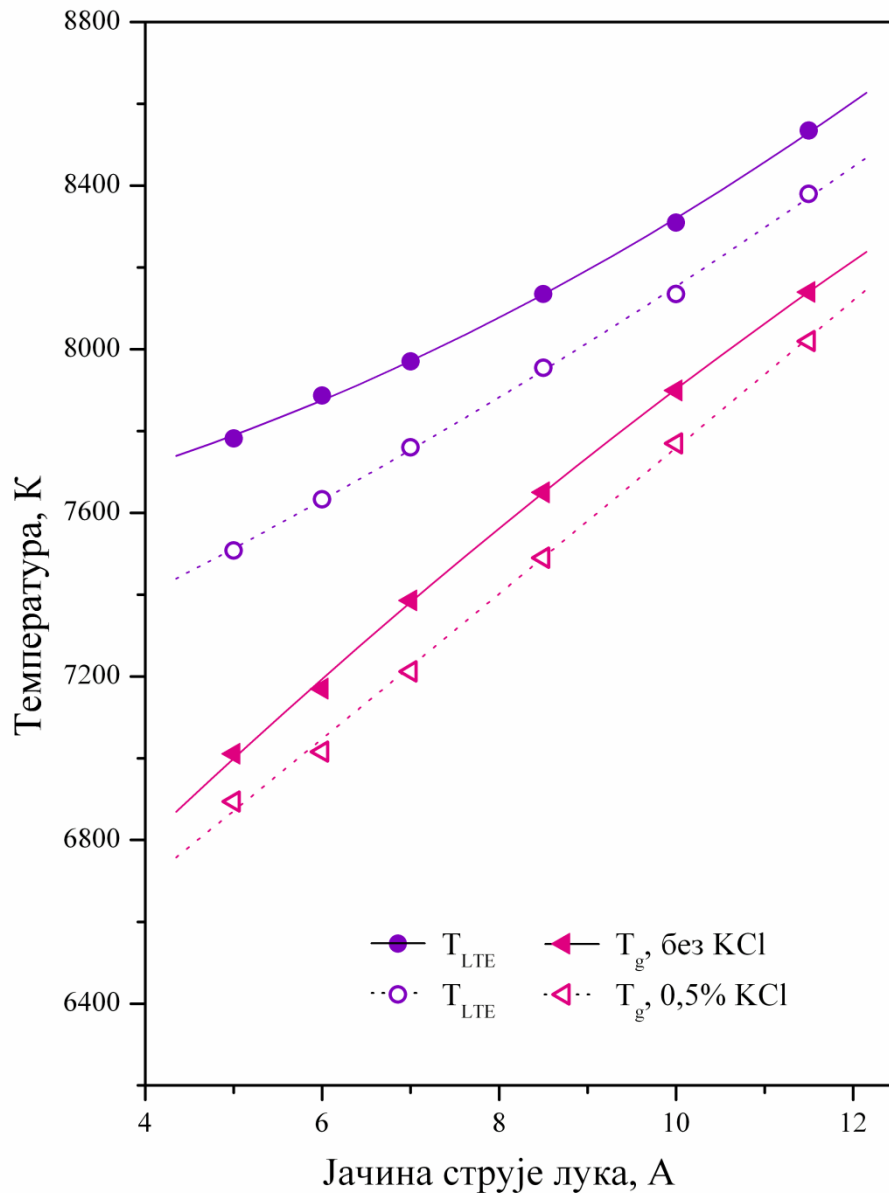
На пример, за струју од 4 А, разлика између  $T_{LTE}$  за плазму без  $KCl$  и плазму са 0,7 %  $KCl$  износи око 500 К. Са порастом струје ова разлика постепено опада и на 12 А износи 150 К. Нешто већа разлика добијена је за  $T_{exc}$ , на 4 А она износи око 800 К, а на 12 А око 200 К.



Термодинамичка температура одређена је коришћењем мерене вредности густине електрона и ако одступање плазме од стања *LTE* није велико, добијена вредност блиска је температури електрона ( $T_e$ ). Међутим, у централним зонама плазме, услед транспорта електрона под дејством амбиполарне дифузије, постоји поднасељеност електрона у односу на  $T_e$ . Због тога ће  $T_{LTE}$  увек бити нешто нижа од праве  $T_e$ .

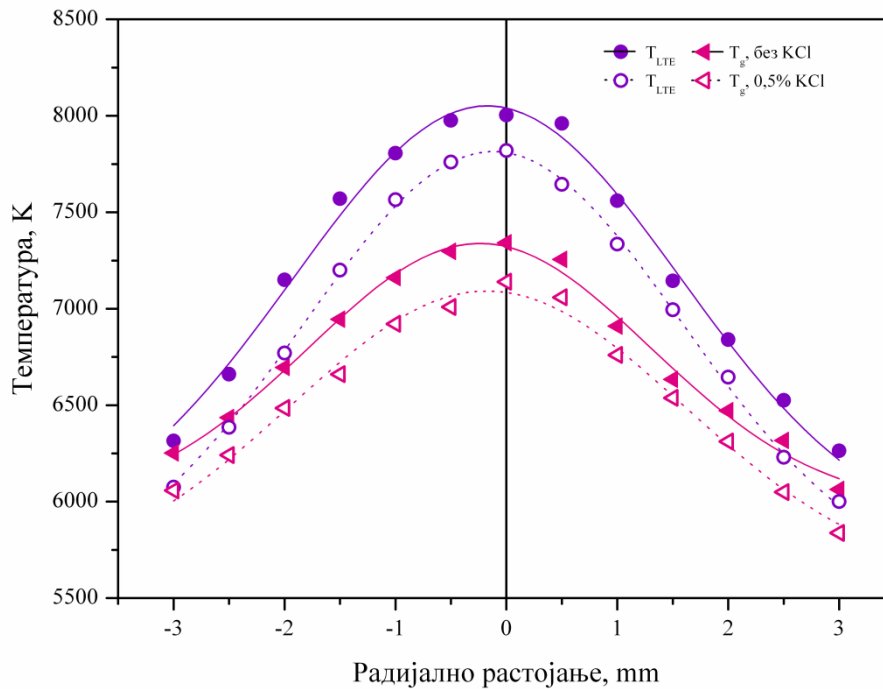
Са слике 4.7 може се уочити да је  $T_{exc}$  систематски нижа од  $T_{LTE}$ . Са порастом струје разлика између те две температуре се смањује.  $T_{exc}$  је увек мања од  $T_e$  јер значајан део фотона на посматраној спектралној линији није реапсорбован, што доводи до поднасељености тог побуђеног нивоа. Са друге стране,  $T_{exc}$  је мања од  $T_{LTE}$  зато што је (због непотпуне апсорпције фотона) одступање насељености побуђеног нивоа од равнотежне вредности веће него што је смањење  $n_e$  у односу на равнотежну вредност за дату  $T_e$  (услед амбиполарне дифузије). На вишим струјама густина електрона је већа и плазма је ближа стању *LTE* у коме су све температуре једнаке. За константну струју, додатак КСI утиче на опадање  $n_e$  тако да се очекује пораст разлике између  $T_{LTE}$  и  $T_{exc}$ . У случају значајнијег одсупања од *LTE*, ексцитациона температура одражава само релативну насељеност побуђених стања.

Метода прекида напајања коришћена је да се процени температура тешких честица. За ова мерења коришћена је линија аргона на 430,01 nm, за коју разлика енергија јонизације и ексцитације износи  $(E_{jon} - E_{exc}) = 1,725$  eV. У једначини 2.29,  $T_e$  је апроксимирана са  $T_{LTE}$ , што је оправдано само ако је плазма близу стања *LTE*. Утицај додатка КСI на температуру тешких честица ( $T_g$ ) на оси лука, при различитим јачинама струје приказан је на слици 4.8. Додатак КСI утиче на  $T_g$  практично на исти начин као што утиче на  $T_{LTE}$  и  $T_{exc}$ . Смањење  $T_g$  са порастом концентрације КСI је веће при нижим струјама лука. Са друге стране, добијени резултати указују да додатак КСI нема утицаја на однос  $T_g/T_e$ , или у нашем случају  $T_g/T_{LTE}$ . Ово је донекле неочекивано јер је утицај КСI на  $n_e$  очигледан (слика 4.5).



**Слика 4.8** Утицај додатка KCl на термодинамичку температуру ( $T_{LTE}$ ) и температуру тешких честица ( $T_g$ ) на оси лука, при различитим јачинама струје лука

На слици 4.9 представљена је радијална расподела температуре тешких честица при додатку KCl, за јачину струје од 7 А. Уочава се да додаток 0,5 % KCl смањује и  $T_{LTE}$  и  $T_g$  у централној зони плазме ( $\pm 3$  mm од осе лука), док однос  $T_g/T_{LTE}$  остаје непромењен.



**Слика 4.9** Утицај додатка КСI на радијалну расподелу ( $T_{LTE}$ ) и температуру тешких честица ( $T_g$ ), при јачини струје од 7 А

Кад се све сагледа, можемо рећи да додаток КСI утиче и на температуру плазме и на густину електрона у језгру плазме. Утицај је већи при нижим јачинама струје. Повећање концентрације КСI снижава температуру плазме у најтоплијим зонама и смањује густину електрона. Утицај калијума на параметре плазме може се приписати *demixing* ефекту. У централним зонама плазме (до  $\pm 3$  mm) густина електрона потиче углавном од јонизације аргона, чак и када је пуфер потпуно јонизован. Као последица амбиполарне дифузије у луку постоји радијално електрично поље које је усмерено ка периферији плазме. Радијална расподела овог поља зависи од радијалне расподеле парцијалног притиска електрона и температуре електрона [25]. За елементе са ниском енергијом јонизације (као што је калијум,  $E_i = 4,34$  eV) *demixing* ефекат доводи до великог смањења парцијалног притиска тог елемента на осни лука. За ниже јачине струје температура на осни лука је нижа, тако да су градијенти температуре и густине електрона у радијалном правцу мањи. Ово значи да је радијално електрично поље слабије, што дозвољава калијуму да продре ближе осни лука. Већа концентрација калијума у топлијим зонама плазме, за ниже струје лука објашњава већи утицај додатка КСI на параметре плазме. Постоји више начина на које електрони могу да

изгубе кинетичку енергију: еластичним сударима са тешким честицама, термалном проводљивошћу, амбиполарном дифузијом и посредно радијативним губицима (једначина 2.16). Присуство калијума може, преко промена у саставу плазме, утицати на све ове процесе. У посматраном луку најважнији доприноси одвођењу енергије из језгра су радијални пренос енергије кроз топлотну проводљивост електрона и тешких честица и губици зрачењем. Како лук гори у пари КСl губици енергије услед зрачења резонантних линија калијума могу да буду велики.

#### **4.3 Утицај молекулског гаса на карактеристике лучне плазме**

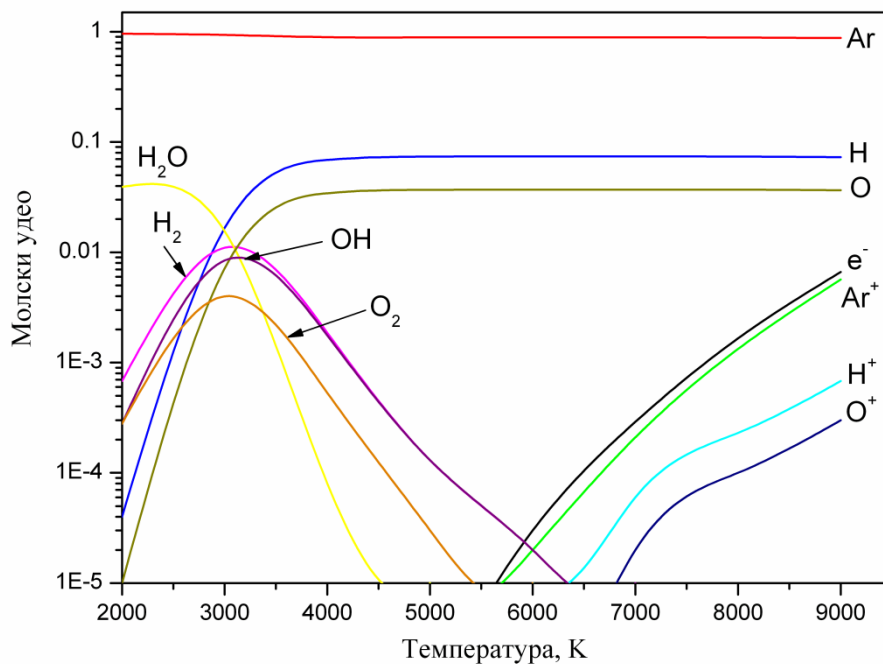
Особине аргонске плазме могу се модификовати увођењем молекулских гасова. Утицај молекулског гаса на услове побуђивања и јонизације у плазми зависи од врсте и концентрације додатог гаса. У овом поглављу биће приказани резултати испитивања утицаја додатка различитих количина азота и кисеоника на параметре аргонске лучне плазме. Азот и кисеоник увођени су у три различита почетна састава плазме: чисту аргонску плазму, аргонску плазму са воденим аеросолом и аргонску плазму са воденим аеросолом који је садржао и 0,5 % КСl (слика 4.1).

У овом поглављу разматрани су ефекти додатка молекулског гаса, у концентрацији од 1 % до 20 %, на температуру и густину електрона у језгру лука (од осе до 2 mm). Утицај молекулских гасова проучаван је за три струје лука (5, 7 и 9 А), али се највећи део резултата односи на струју лука од 7 А јер се у пракси та струја најчешће користи. Како стабилност интензитета емисионих линија и емисија позадине зависе од протока гаса, у свим мерењима одржаван је константан проток. Мерене вредности параметара плазме послужиле су за процену утицаја молекулског гаса на стање термодинамичке равнотеже у аргонској плазми. На крају, разматран је утицај молекулског гаса на аналитичке карактеристике *U*-лука.

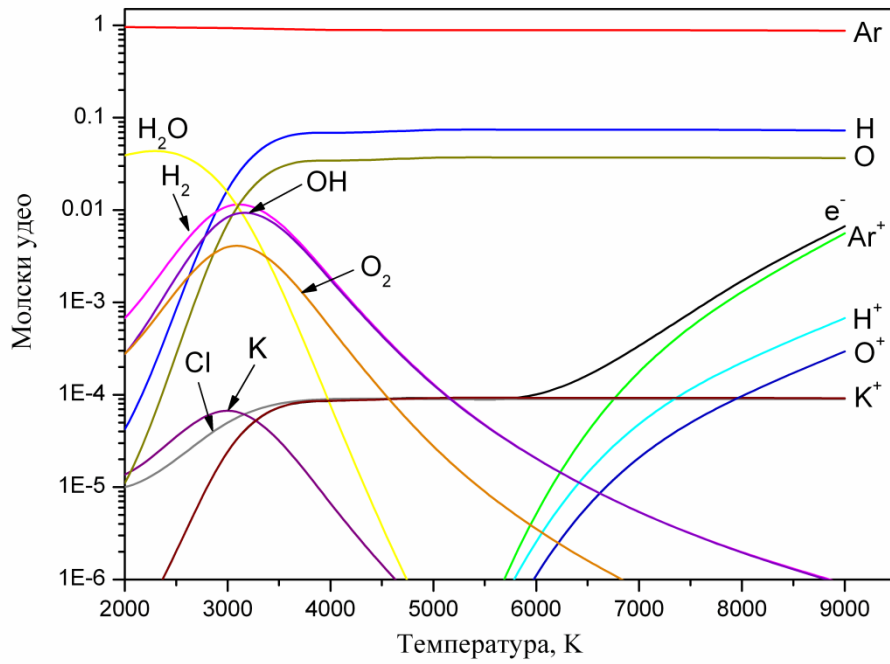
### 4.3.1 Састав плазме

За одређивање параметара плазме неопходно је познавање састава плазме. Састав плазме, за коју се претпоставља да је у стању термодинамичке равнотеже и да су компоненте у идеалном гасном стању, израчунат је минимизацијом Гибсове слободне енергије у температурском опсегу од 2000 до 9000 K, узимајући у обзир све присутне хемијске врсте у гасу [115].

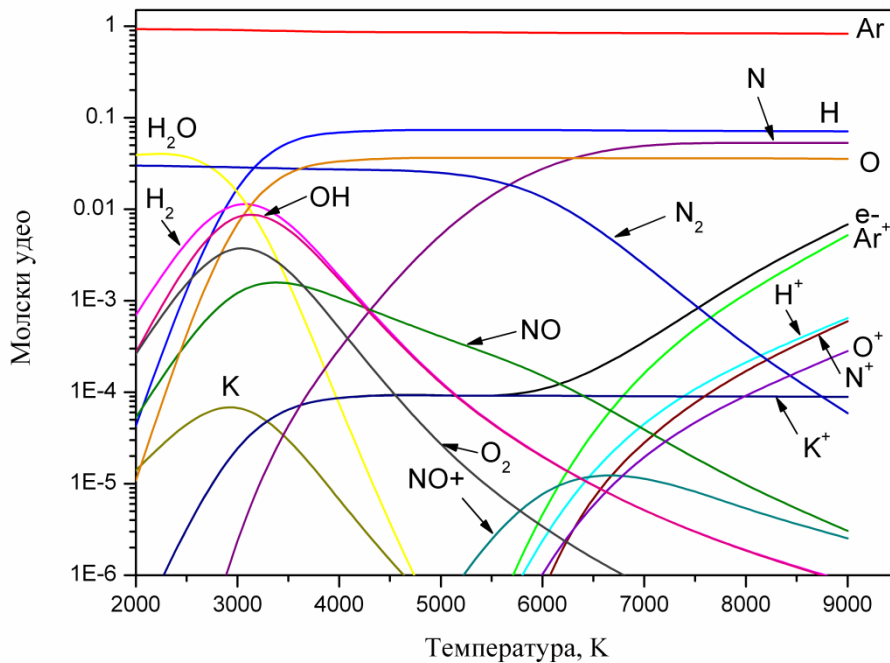
Чиста аргонска плазма састоји се од неутралних ( $n_{Ar}$ ) и јонизованих ( $n_{Ar+}$ ) честица аргона и електрона ( $n_e$ ). Плазма која поред аргона садржи и водени аеросол, лакојонизујући елемент или молекулски гас (или све њих заједно) има и сложенији састав. На сликама 4.10 до 4.15 приказани су резултати израчунавања за неке од проучаваних састава плазме. Приказане су само врсте са молским уделом већим од  $10^{-6}$ .



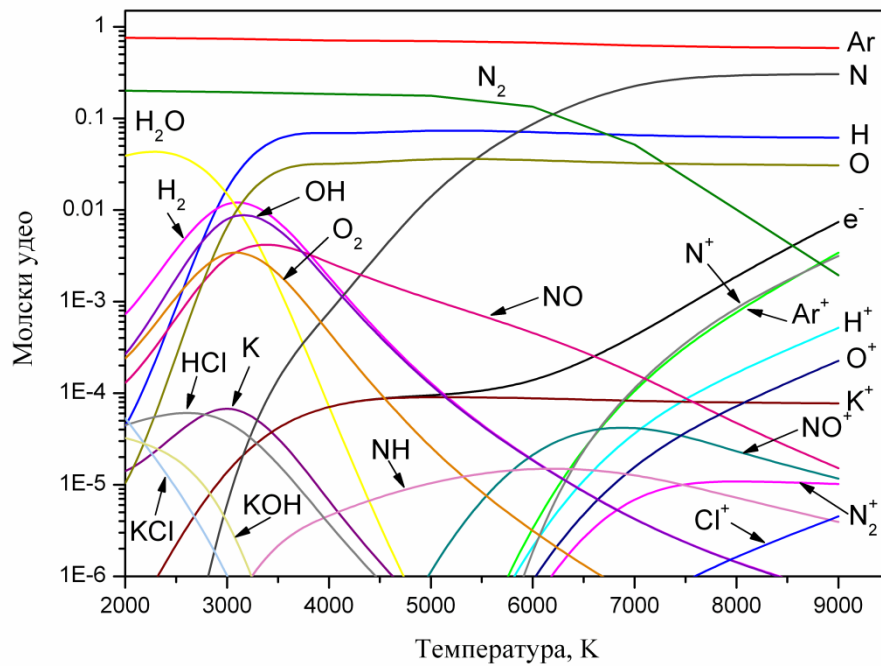
**Слика 4.10** Температурска зависност молских удела присутних врста у аргонској плазми са воденим аеросолом



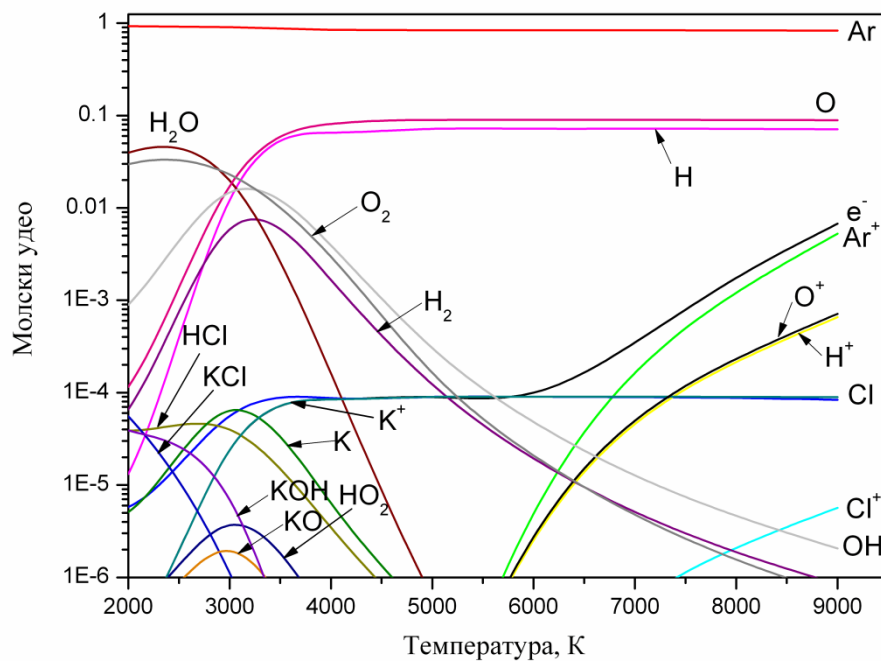
Слика 4.11 Температурска зависност молских удела присутних врста у аргонској плазми у присуству воденог аеросола и 0,5 % KCl.



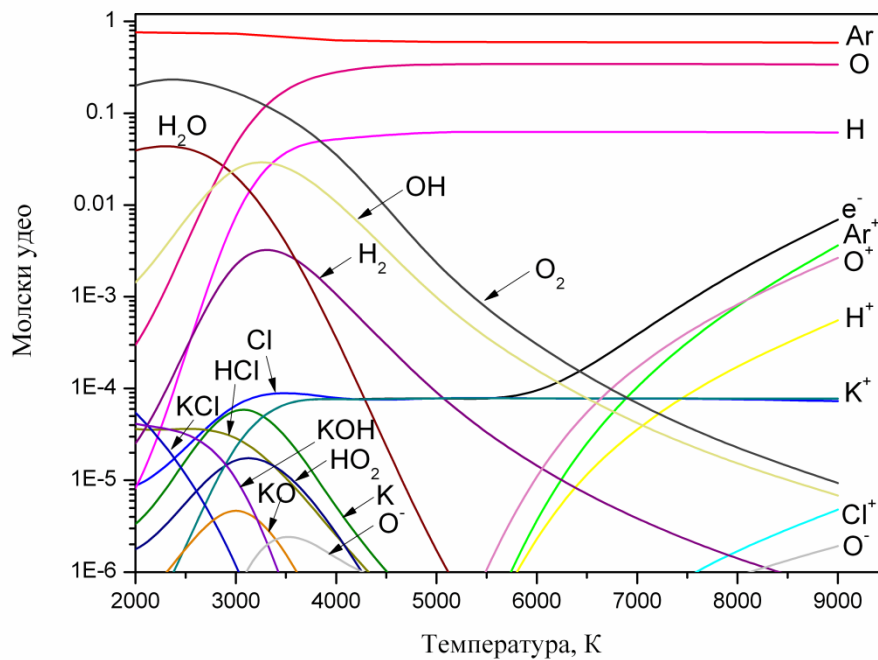
Слика 4.12 Температурска зависност молских удела присутних врста у смеси Ar-N<sub>2</sub>-водени аеросол са KCl. Састав (молски %): 92,995 Ar, 3 N<sub>2</sub>, 4 H<sub>2</sub>O и 0,005 KCl.



**Слика 4.13** Температурска зависност молских удела присутних врста у смеси Ar-N<sub>2</sub>-водени аеросол са KCl. Састав (молски %): 75,995 Ar, 20 N<sub>2</sub>, 4 H<sub>2</sub>O и 0,005 KCl.



**Слика 4.14** Температурска зависност молских удела присутних врста у смеси Ar-O<sub>2</sub>-водени аеросол са KCl. Састав (молски %): 92,995 Ar, 3 O<sub>2</sub>, 4 H<sub>2</sub>O и 0,005 KCl.



**Слика 4.15** Температурска зависност молских удела присутних врста у смеси Ar-O<sub>2</sub>-водени аеросол са KCl. Састав (молски %): 75,995 Ar, 20 O<sub>2</sub>, 4 H<sub>2</sub>O и 0,005 KCl.

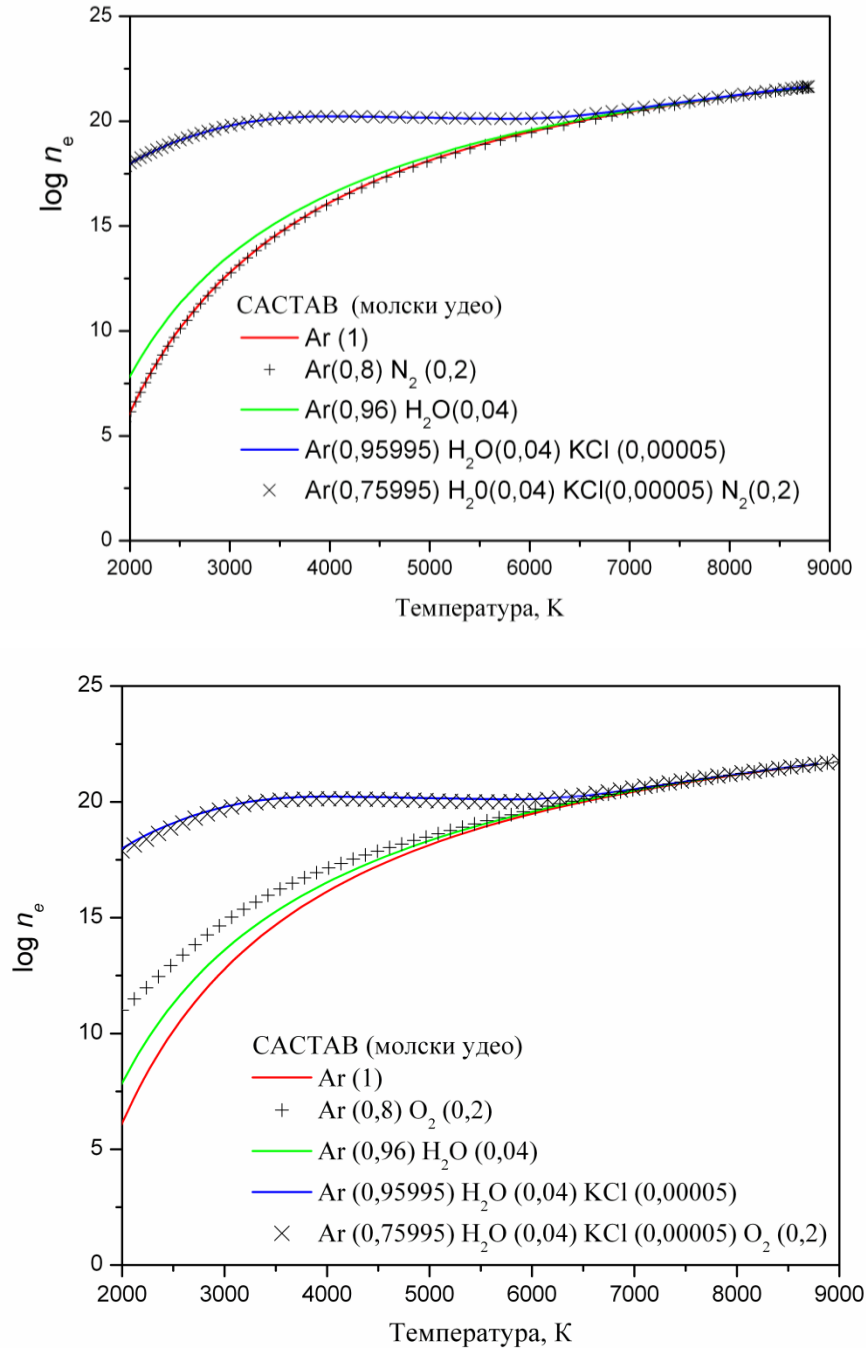
Иако се на претходним сликама види да је састав плазме врло сложен, посебно за плазму која поред воденог аеросола и калијума садржи и молекулски гас, температурска зависност густине електрона, на температурама изнад 6500 K, практично је независна од састава за све посматране гасне смеше, што је приказано на слици 4.16.

Са слике се види да на температурама испод 6000 K (на периферији плазме) густина електрона веома зависи од састава плазме. Највећу промену  $n_e$ , у односу на чисту аргонску плазму, изазива додаток KCl. У нискотемпературским зонама плазме аргон је слабо јонизован, па присуство лакојонизујућег елемента (калијума) доводи до значајног пораста  $n_e$ . Са друге стране, присуство азота и кисеоника нема велики утицај на густину електрона у плазми. Мали пораст  $n_e$ , у периферним зонама плазме у присуству азота и кисеоника, последица је нешто ниже енергије јонизације азота и кисеоника у односу на чист аргон. Из истог разлога (нижа енергија јонизације водоника и кисеоника у односу на аргон) и присуство воденог аеросола доводи на периферији до малог повећања  $n_e$ .

Овде треба напоменути да је температурска зависност молског удела појединих компонената гасне смеше рачуната не узимајући у обзир *demixing*



ефекат. Другим речима, израчунати састав представља састав који би имала гасна смеша при загревању, у одсуству утицаја градијената параметара плазме и спољашњих сила.

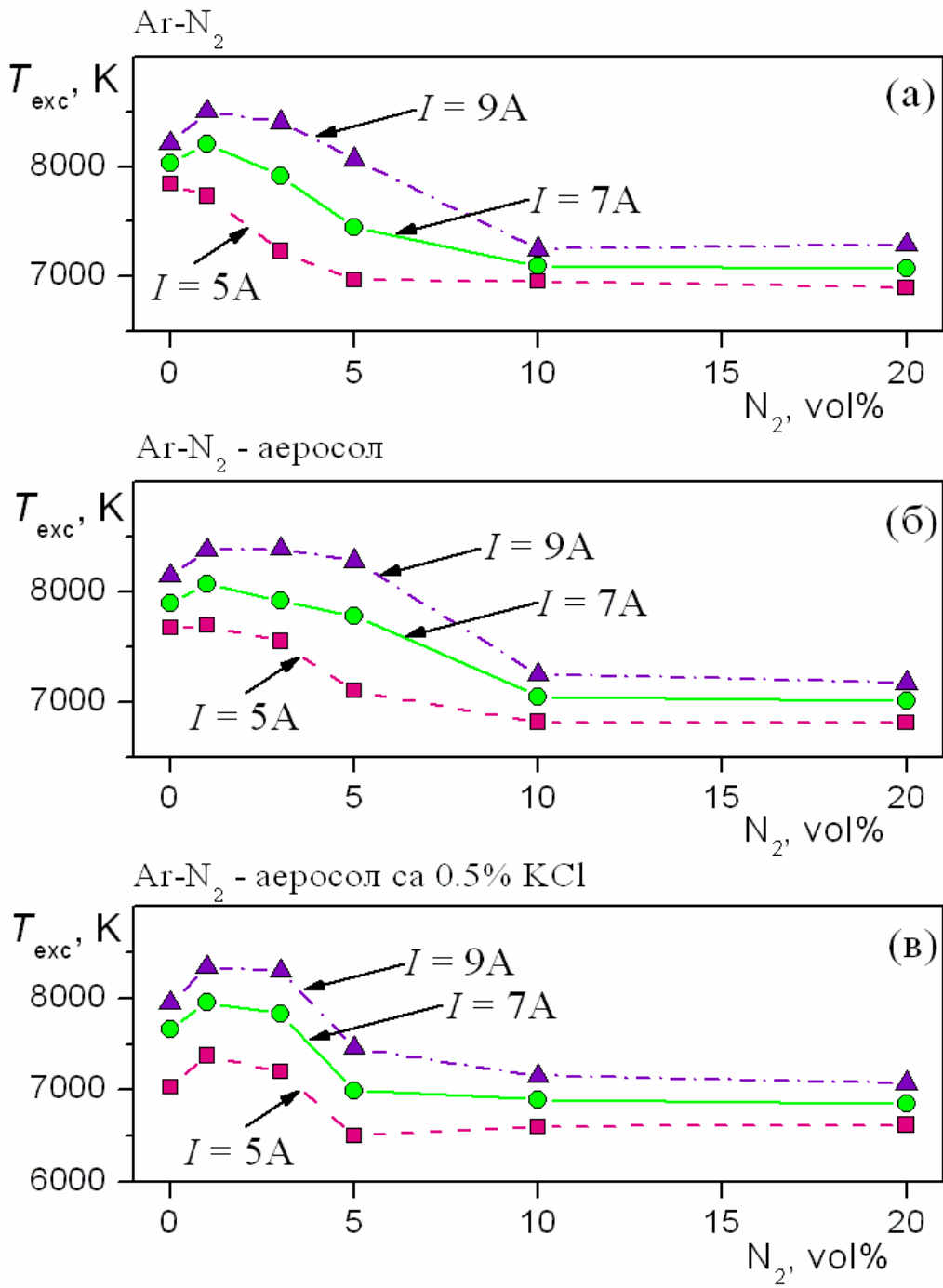


**Слика 4.16** Температурска зависност густине електрона за различите саставе плазме.

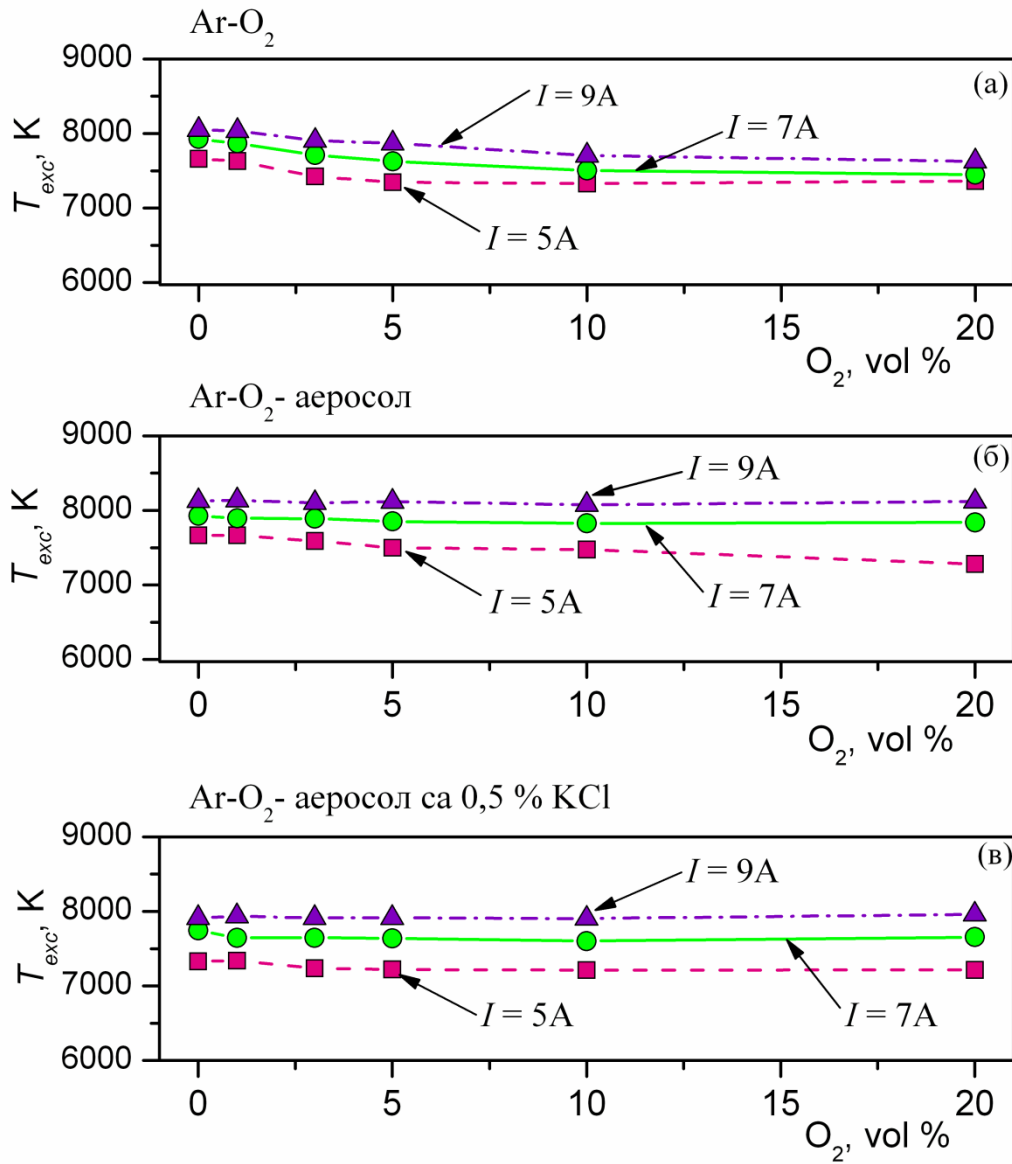
### 4.3.2 Утицај молекулског гаса на параметре лучне плазме на оси лука при различитим јачинама струје

Различите концентрације (1 % до 20 %) молекулског гаса (азота или кисеоника) увођене су у плазму након што се плазма успоставила у чистом аргону (слика 3.3). У првом случају (А) у плазму се уводила смеша аргона и молекулског гаса. У другом случају (Б) смеша аргона и молекулског гаса уводила је у плазму водени аеросол. У трећем случају (В) смеша аргона и молекулског гас уводила је у плазму водени аеросол са 0,5 % KCl. Температура на оси лука мерена је за три вредности јачине струје 5, 7 и 9 А. Као што је раније описано, термодинамичка температура плазме ( $T_{LTE}$ ) процењена је на основу измерене густине електрона уз претпоставку важења  $LTE$ . Овај метод одређивања температура је лако применити на плазму која садржи водени аеросол (састав Б и В), јер је због дисоцијације воде у плазми присутан елементарни водоник. Да би могли мерити Штарково ширење линија водоника у плазми без аеросола, потребно је у плазму уводити малу количину гасовитог водоника. Међутим, да би се избегле промене састава плазме, у плазми аргона и молекулског гаса (састав А), температура плазме је одређивана мерењем апсолутне емисивности спектралне линије аргона Ag I 430,01 nm. Температура добијена на овај начин је ексцитациона температура ( $T_{exc}$ ). Може се поставити питање шта уноси већу грешку: промена састава плазме при увођењу мале количине водоника или коришћење друге методе за одређивање  $T_{exc}$ ? Пошто претпостављамо да је плазма у стању  $LTE$ , а увођење водоника у лучну плазму може довести до додатних експерименталних потешкоћа, погодније је да се примени друга метода која у датим условима даје задовољавајуће резултате.

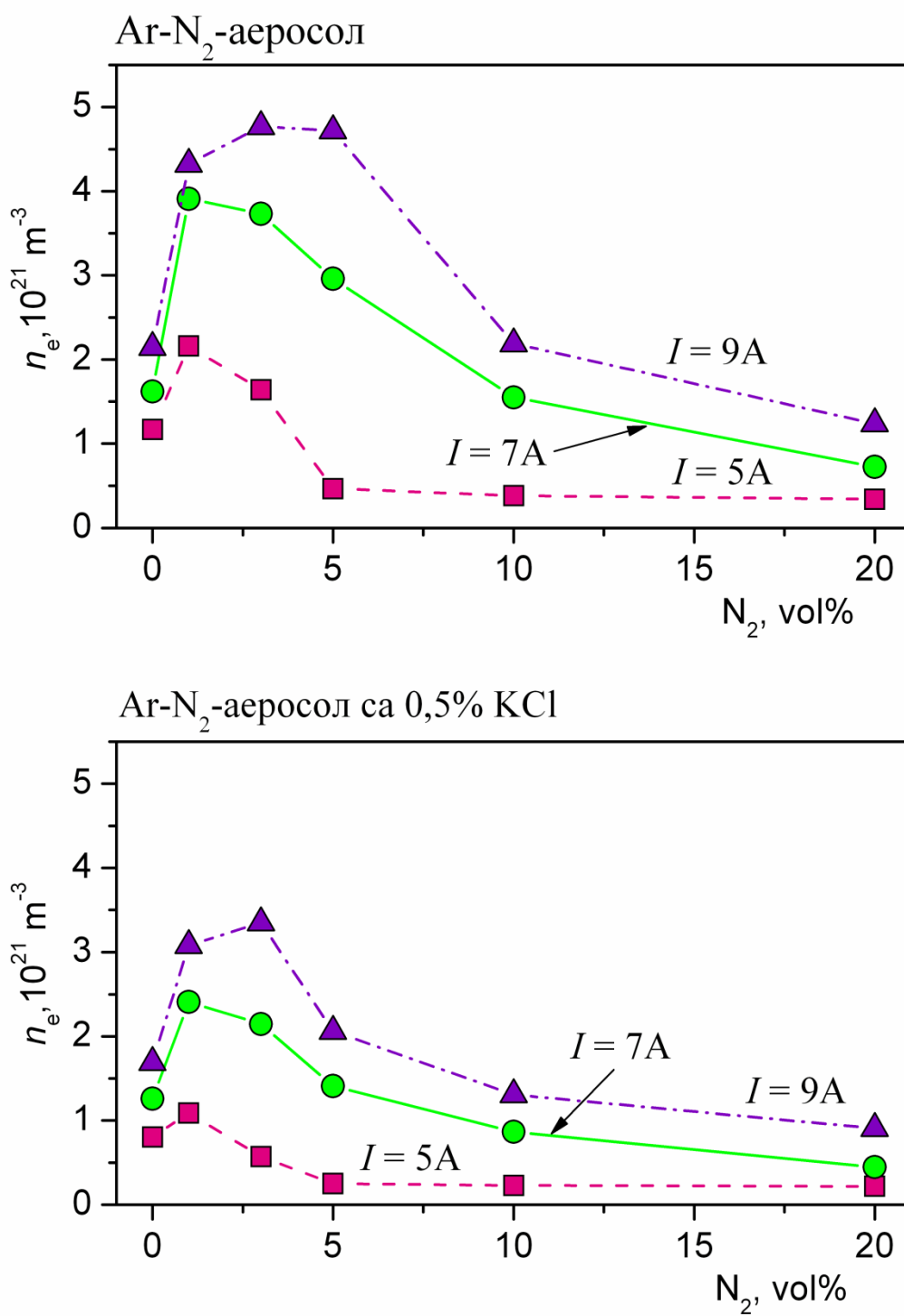
На сликама 4.17 и 4.18 приказана је добијена зависност ексцитационе температуре од концентрације азота односно кисеоника за три јачине струје. На сликама 4.19 и 4.20 приказане су вредности густине електрона мерене из Штарковог ширења профила  $H_{\beta}$  линије у функцији концентрације молекулског гаса, на основу којих је израчуната термодинамичка температура приказана на сликама 4.21 и 4.22.



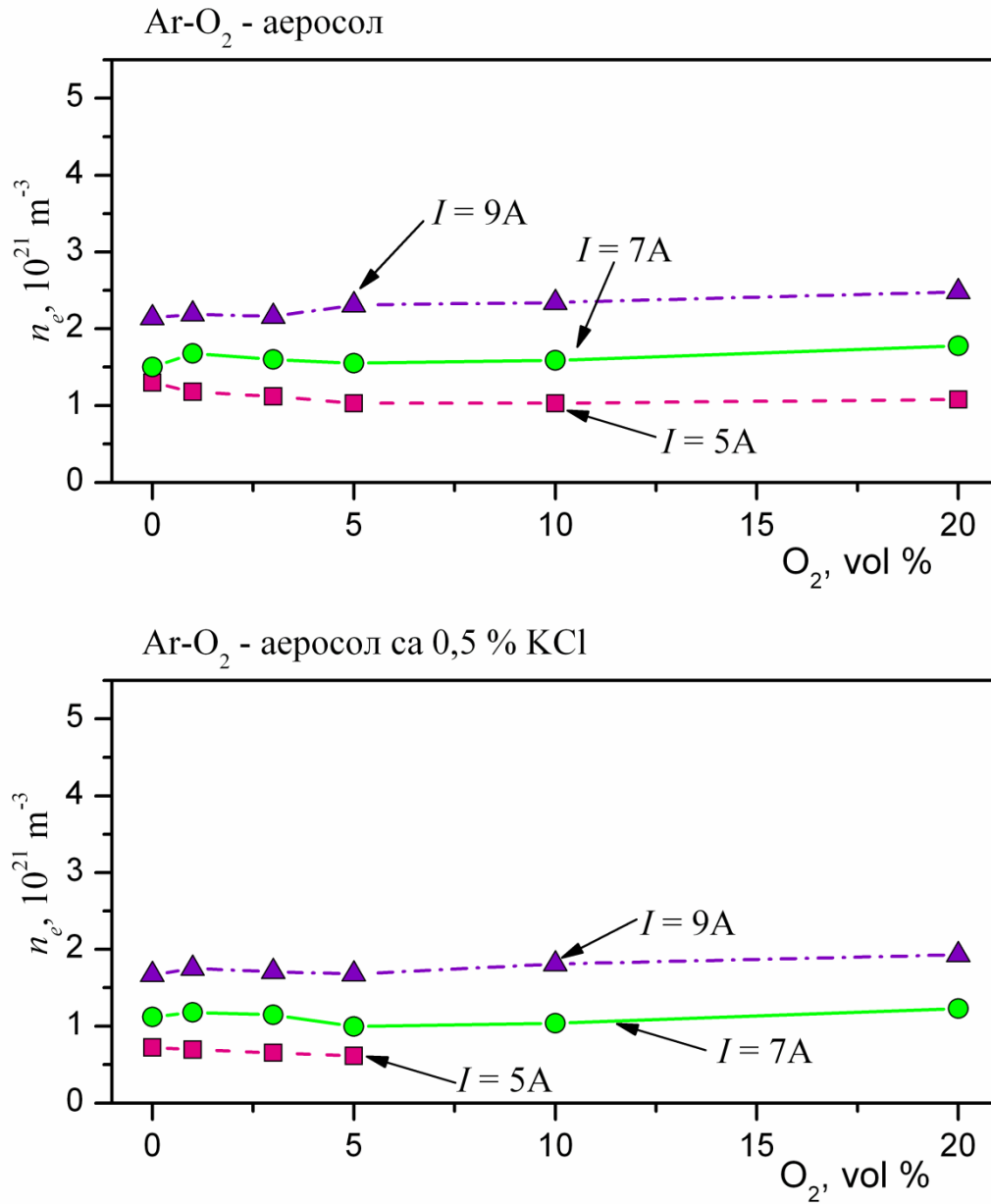
Слика 4.17 Утицај додатка азота на ексцитациону температуру на оси лука за различите јачине струје.



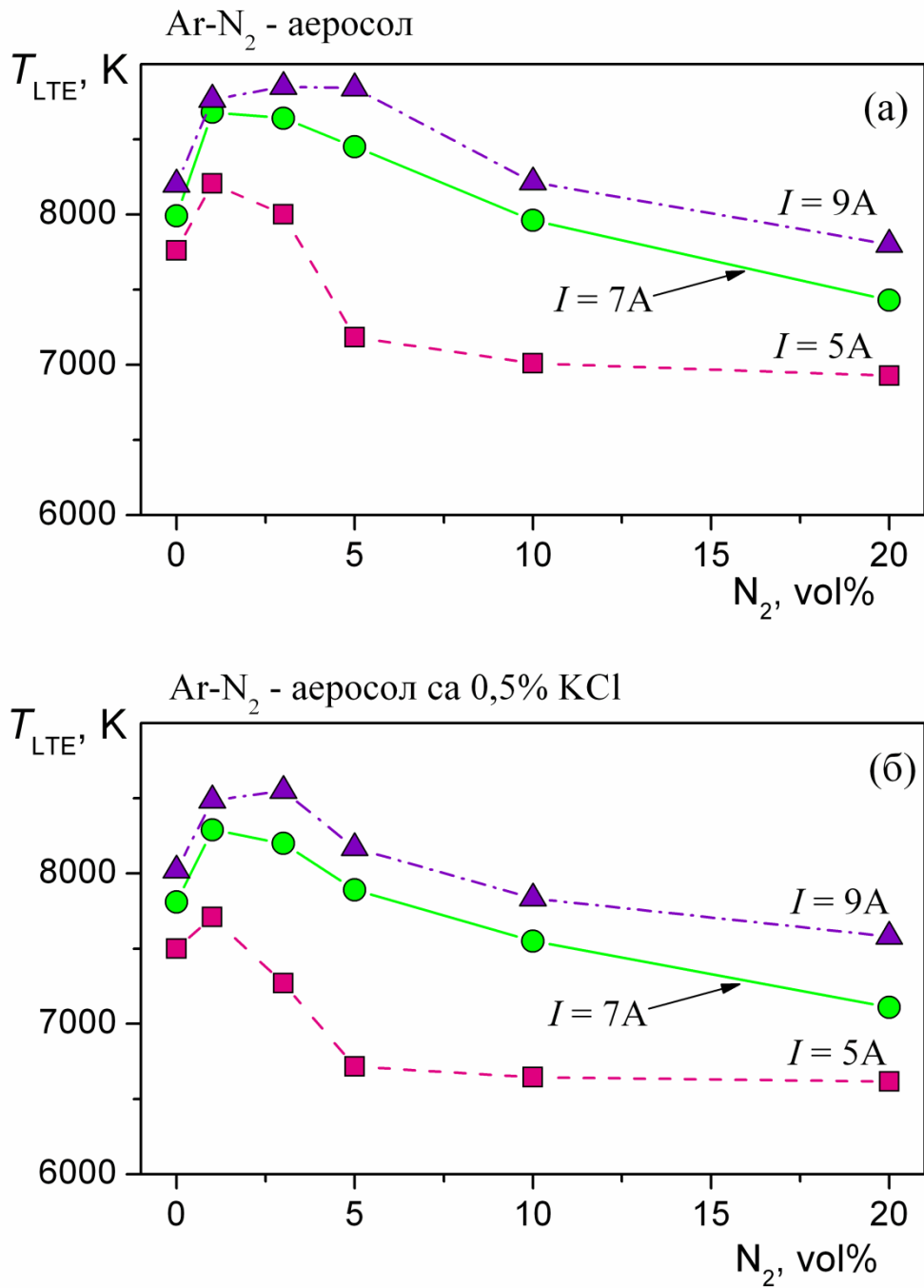
Слика 4.28 Утицај додатка кисеоника на ексцитациону температуру у оси лука за различите јачине струје.



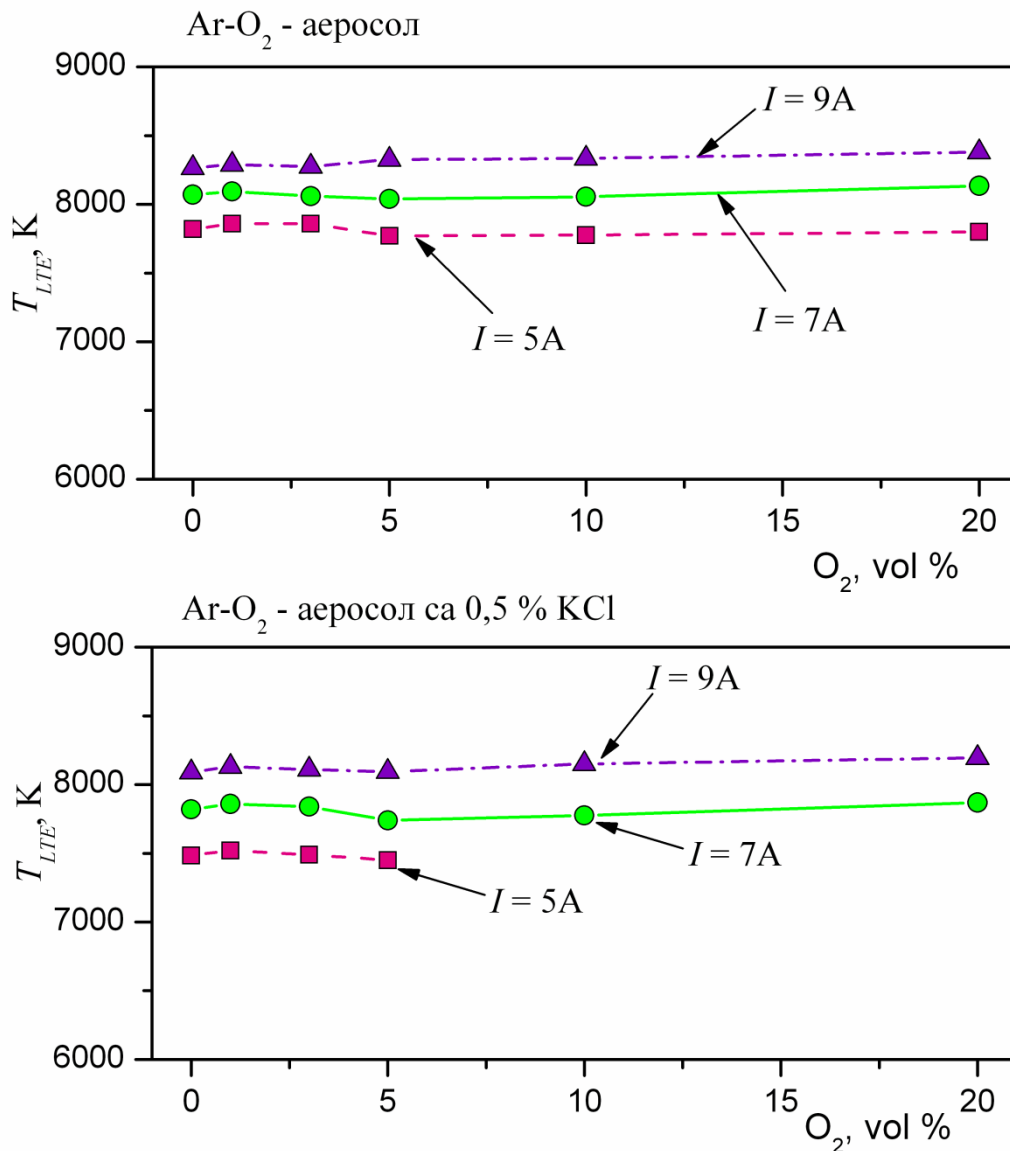
Слика 4.19 Утицај додатка азота на промену густине електрона на оси лука, за различите јачине струје.



Слика 4.20 Утицај додатка кисеоника на промену густине електрона на оси лука, за различите јачине струје.



Слика 4.21 Утицај додатка азота на промену термодинамичке температуре на оси лука, за различите јачине струје.



**Слика 4.22** Утицај додатка кисеоника на промену термодинамичке температуре на оси лука, за различите јачине струје.

Са слика 4.17, 4.18, 4.21 и 4.22 види се да су ексцитационе температуре систематски ниже од термодинамичких температура. Разлози за уочену разлику детаљно су дискутовани у поглављу 4.2. За све саставе аргонских плазми без додатка молекуског гаса, повећање струје лука изазива повећање температуре на оси лука. Због боље прегледности, добијени резултати су приказани и у табели 4.1, где су дате и грешке одређивања ексцитационе и термодинамичке температуре ( $\Delta T_{exc}$  и  $\Delta T_{LTE}$ ).



**Табела 4.1** Утицај додатка молекулског гаса на промену ексцитационе и термодинамичке температуре на оси лука, за различите саставе плазме и различите јачине струје

Молекулски гас			N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	
Гасна смеша	Температура	I (A)	Запреминска концентрација молекулског гаса										
			0%	1%	3%	5%	10%	20%					
Ar – N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	T <sub>exc</sub>	5	7840	7735	7630	7230	7425	6969	7345	6955	7330	6900	7360
		7	8030	8205	7867	7915	7710	7445	7625	7095	7505	7070	7450
		9	8210	8500	8035	8405	7903	8065	7870	7250	7705	7290	7625
	ΔT <sub>exc</sub>	5	392	387	382	362	372	349	368	348	367	345	368
		7	402	410	394	396	386	372	382	355	375	354	373
		9	411	425	402	420	395	403	393	362	385	365	382
Ar – N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> – аеросол	T <sub>exc</sub>	5	7670	7695	7665	7550	7590	7100	7500	6815	7475	6810	7280
		7	7900	8070	7895	7915	7890	7775	7850	7050	7825	7005	7840
		9	8147	8377	8135	8390	8100	8280	8115	7250	8075	7175	8120
	ΔT <sub>exc</sub>	5	384	385	383	378	380	355	375	341	374	341	364
		7	395	404	395	396	395	389	393	355	392	350	392
		9	407	419	407	420	405	414	406	363	404	359	406
	T <sub>LTE</sub>	5	7760	8205	7860	8000	7860	7183	7770	7010	7775	6928	7800
		7	7990	8680	8095	8640	8060	8450	8040	7960	8055	7430	8135
		9	8200	8765	8290	8850	8275	8840	8325	8215	8335	7800	8380
	ΔT <sub>LTE</sub>	5	776	821	786	800	786	718	777	701	778	693	780
		7	799	868	810	864	806	845	804	796	806	743	814
		9	820	877	829	885	828	884	833	822	834	780	838
Ar – N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> – аеросол са 0,5 % KCl	T <sub>exc</sub>	5	7036	7375	7340	7200	7235	6505	7220	6605	7210	6620	7215
		7	7658	7955	7645	7830	7645	6995	7640	6895	7600	6845	7655
		9	7948	8340	7935	8300	7915	7460	7915	7155	7905	7075	7960
	ΔT <sub>exc</sub>	5	352	369	367	360	362	325	361	330	361	331	361
		7	383	398	382	392	382	350	382	345	380	342	383
		9	398	417	397	415	396	373	396	358	395	354	398
	T <sub>LTE</sub>	5	7500	7710	7520	7270	7490	6715	7450	6645	-	6615	-
		7	7810	8290	7860	8200	7840	7890	7740	7550	7775	7110	7870
		9	8020	8485	8130	8550	8110	8170	8095	7835	8150	7580	8195
	ΔT <sub>LTE</sub>	5	750	771	752	727	749	672	745	665	-	662	-
		7	781	829	786	820	784	789	774	755	778	711	787
		9	802	849	813	855	811	817	810	784	815	758	820

При константној јачини струје лука, додаток азота изазива повећање или смањење температуре на оси лука, у зависности од количине додатог азота. За плазму са воденим аеросолом, азот у концентрацији мањој од 5 % изазива повећање, а у концентрацијама већим од 5 % смањење температуре на оси. Ако упоредимо плазму без азота и плазму са различитим додатком азота уочавамо да је, за све испитиване струје лука, иста концентрација азота изазивала мањи пораст и већи пад температуре на оси лука у присуству воденог аеросола и 0,5 % KCl. Досадашњи резултати истраживања [98, 121] су показали да присуство водене паре изазива мало смањење температуре и густине електрона у централној зони плазме. У присуству ниских концентрација калијума ово смањење је нешто израженије. На основу претходног разматрања може се рећи да у присуству малих концентрација азота (до 5 %), азот и вода (са или без KCl) имају супротне ефекте

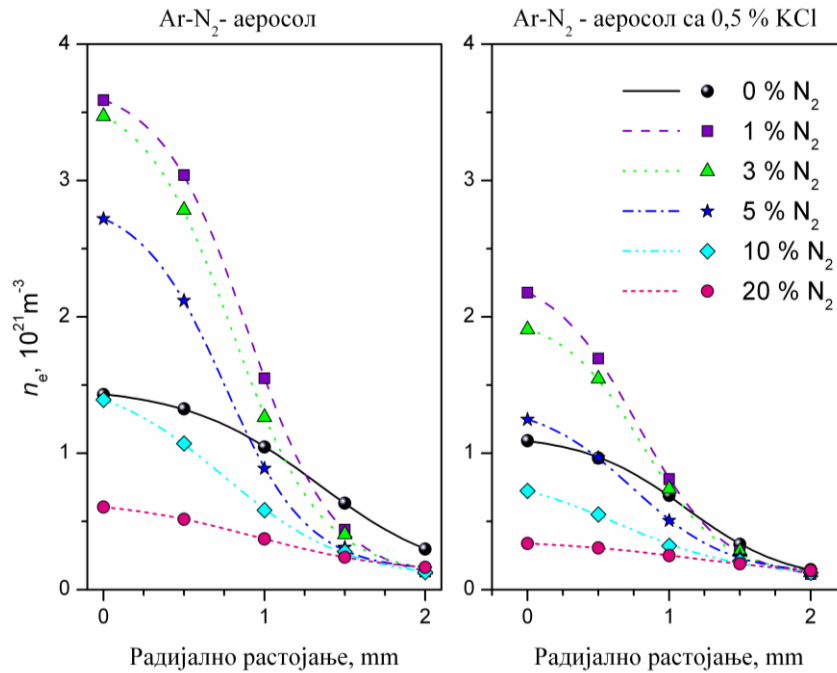
на температуру плазме. Веће концентрације азота теже да смање температуру на оси лука, а у присуству КСl пад температуре је већи.

Додатак кисеоника у гасну смешу при константној јачини струје лука има врло мало утицаја на температуру осе лука (слике 4.18 и 4.22). Ефекат је нешто израженији за најнижу струју лука од 5 А, где додатак кисеоника изазива мало смањење температуре. У сваком случају, у поређењу са азотом, ефекти додатка кисеоника на температуру осе лука су безначајни.

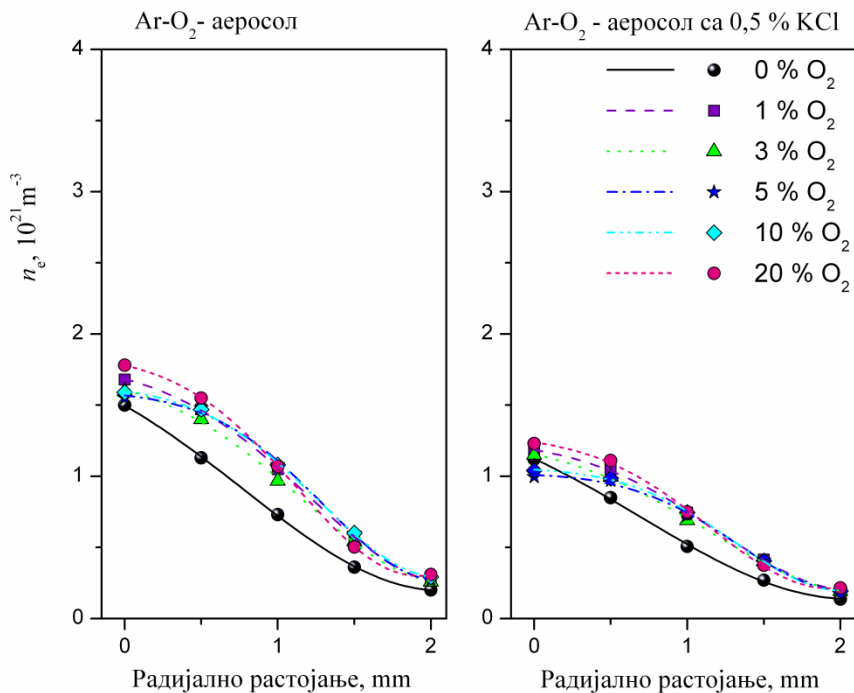
### **4.3.3 Утицај молекулског гаса на радијалну расподелу параметара плазме**

Да би се разјаснио утицај додатка азота на параметре аргонске лучне плазме мерене су радијалне расподеле густине електрона и температуре [123]. Радијалне расподеле густине електрона, за струју лука од 7 А, добијене су мерењем радијалних профила воденикове  $H_{\beta}$  спектралне линије (486,13 nm). На сликама 4.23 и 4.24 приказан је утицај додатка азота и кисеоника (у концентрацијама од 1 до 20 %) на густину електрона у плазми са аеросолом и аеросолом и КСl.

Додатак азота у аргонску плазму изазива промене у радијалној расподели густине електрона у централној зони (језгру) плазме. Највећа промена густине електрона уочена је на оси лука. У плазми са воденим аеросолом, на растојањима до 1 mm, азот у концентрацији до 5 % повећава густину електрона, док веће концентрације азота изазивају смањење  $n_e$ . На растојањима већим од 1 mm азот доводи до смањења  $n_e$  са повећањем растојања од осе лука, а након 2 mm од осе лука  $n_e$  остаје практично непромењена. Утицај додатка азота на облик радијалне расподеле густине електрона у плазми која садржи КСl сличан је расподелама без КСl. Разлика је једино у томе што је у присуству калијума густина електрона у језгру плазме нижа.



Слика 4.23 Утицај додатка различитих концентрација азота на радијалну расподелу густине електрона у аргонској лучној плазми.

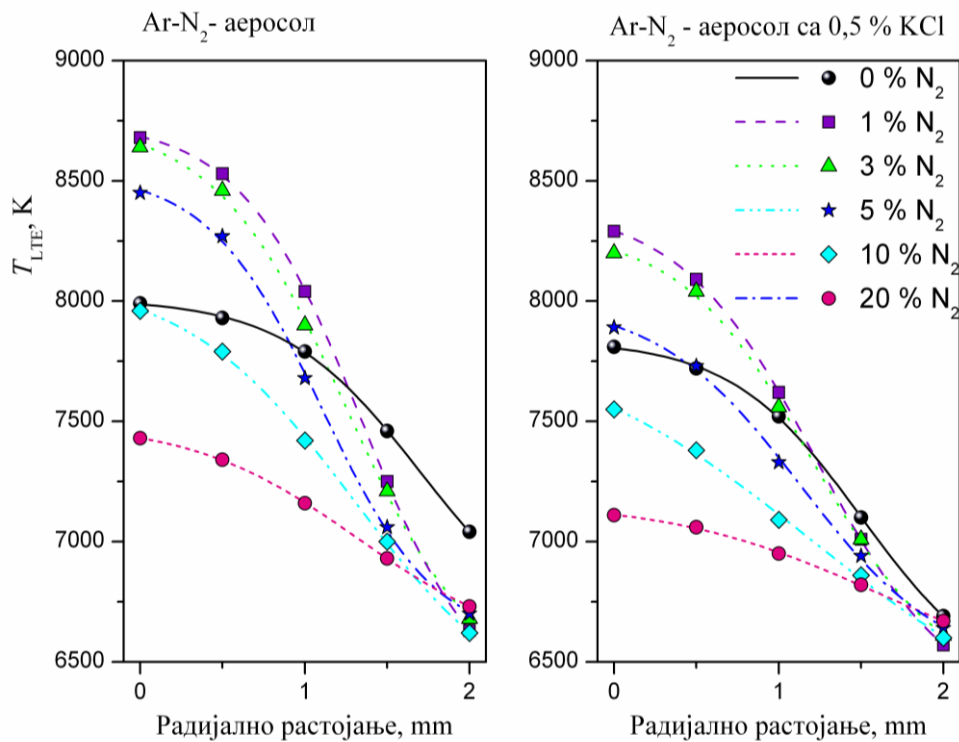


Слика 4.24 Утицај додатка различитих концентрација кисеоника на радијалну расподелу густине електрона у аргонској лучној плазми.

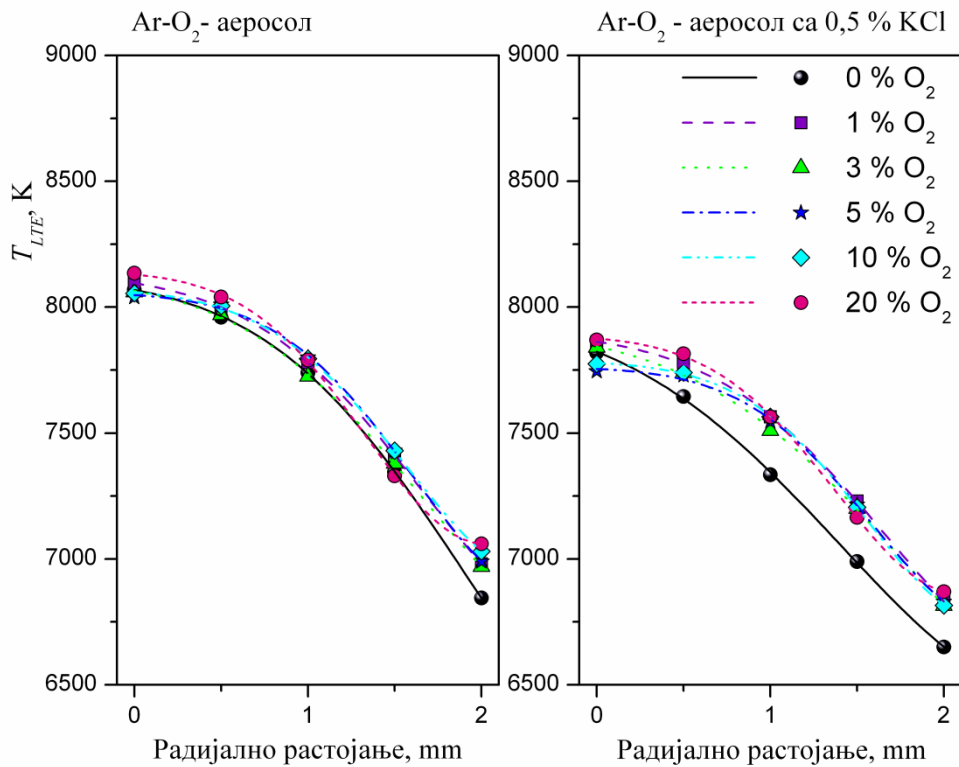
Додатак кисеоника у аргонску плазму са воденим аеросолом изазива занемарљиво мале промене у радијалној расподели густине електрона у

централној зони плазме (слика 4.24). Највећа промена (повећање) густине електрона уочена је на растојању од 0,5 до 1 mm од осе лука. На већим растојањима, густина електрона је нешто већа него за плазму без кисеоника, али не зависи од концентрације кисеоника. Исто важи и за плазму са калијум хлоридом, с тим што је у присуству калијума густина електрона у језгру плазме мања него без KCl.

Из измерених вредности радијалних расподела густина електрона (слике 4.23 и 4.24) одређени су радијални профили термодинамичке температуре ( $T_{LTE}$ ) за различите саставе плазме, а резултати су приказани на сликама 4.25 и 4.26.



**Слика 4.25** Утицај додатка различитих концентрација азота на радијалну расподелу термодинамичке температуре у аргонској лучној плазми.



**Слика 4.26** Утицај додатка различитих концентрација кисеоника на радијалну расподелу термодинамичке температуре у аргонској лучној плазми.

Промена радијалне расподеле термодинамичке температуре при додатку различитих концентрација азота у гасну смешу је сагласна променама густине електрона што је и разумљиво. Мала концентрација додатог азота повећава температуру у централној зони плазме, док већа концентрација изазива смањење температуре. Као што је већ поменуто, присуство 0,5 % KCl смањује температуру у језгру аргонског лука. У присуству KCl, у зависности од концентрације додатог азота, утицај азота на температуру плазме био је у малој мери или повећан или смањен. На пример, за плазму која садржи 1 % азота пораст температуре на оси лука је 480 K у присуству KCl и 690 K за плазму са воденим аеросолом. За плазму која садржи 20 % азота смањење температуре на оси лука је 700 K у присуству KCl и 560 K без KCl. Разлика температура на оси лука и на 2 mm од осе лука за плазму која садржи 1 % азота је 2050 K за плазму без KCl и 1720 K у присуству KCl. За плазму која садржи 20 % азота разлика температура на оси лука и на 2 mm од осе лука је 700 K за плазму без KCl и 440 K у присуству KCl.

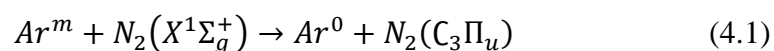
Са слике 4.26 се види да за плазму са воденим аеросолом додаток кисеоника доводи до незнатне промене термодинамичке температуре. Промена радијалне расподеле температуре при додатку различитих концентрација кисеоника нешто је израженија за плазму са калијум хлоридом. На оси лука температура се незнатно мало мења са додатком кисеоника. На растојањима већим од 0,5 mm долази до повећања температуре за око 20 %. Међутим, промена температуре не зависи од концентрације кисеоника.

#### 4.3.4 Утицај молекулског гаса на ширину језгра лука

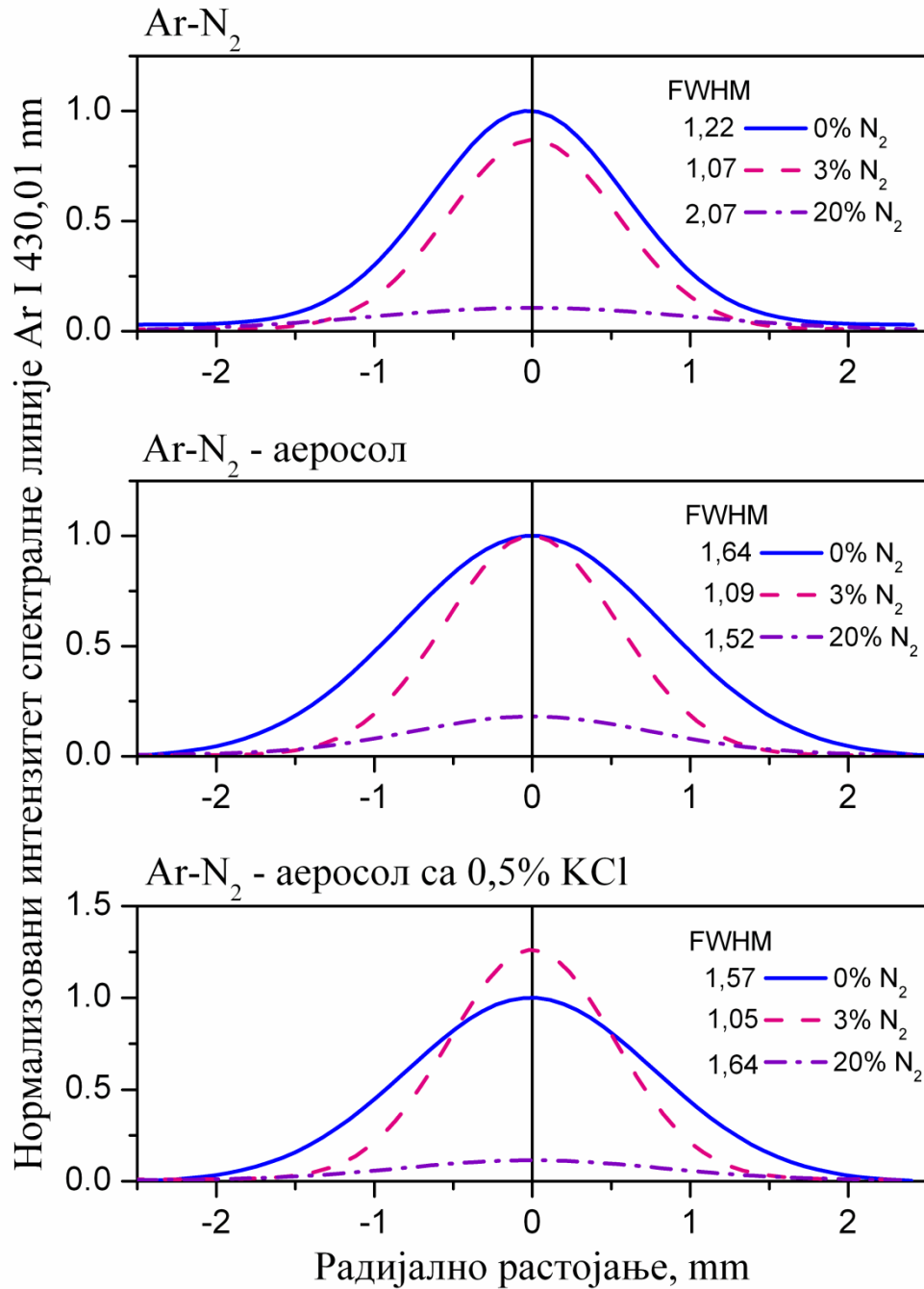
Поред промене параметара плазме, додаток молекулског гаса (азота) изазива и промене у ширини језгра лучне плазме, што се може видети на слици 4.27 која показује радијалну расподелу интензитета спектралне линије аргона Ar I 430,01 nm при увођењу азота у плазму. Увођење кисеоника у плазму није имало запаженог утицаја на радијалну расподелу интензитета спектралне линије аргона, као ни на ширину језгра лучне плазме, па ови резултати нису ни приказани.

Интензитет емисије аргонских линија указује на ексцитациону и јонизациону зону плазме, док интензитет континуума указује на проводну зону плазме [37]. У случају аргонске плазме, између ове две зоне готово да нема разлике, јер је за побуђивање линија аргона неопходна велика густина електрона. Дакле, можемо претпоставити да радијални профил емисионе линије аргона визуелно дефинише језгро лука.

Са слике 4.27 се види да додаток 3 % азота утиче на смањење ширине језгра, док 20 % азота изазива ширење језгра. Поред тога, у присуству 20 % азота интензитет емисије аргона се значајно смањује. То може да буде последица смањења концентрације метастабилног аргона у присуству великих концентрација азота. Енергија метастабилног стања аргона ( $Ar^m$ ) је око 11,5-11,8 eV, што је близу енергије ексцитације другог позитивног система азота (11,1 eV) због чега су могуће реакције ексцитационог трансфера (са метастабилног стања аргона на основно стање молекулског азота) [124, 125]:

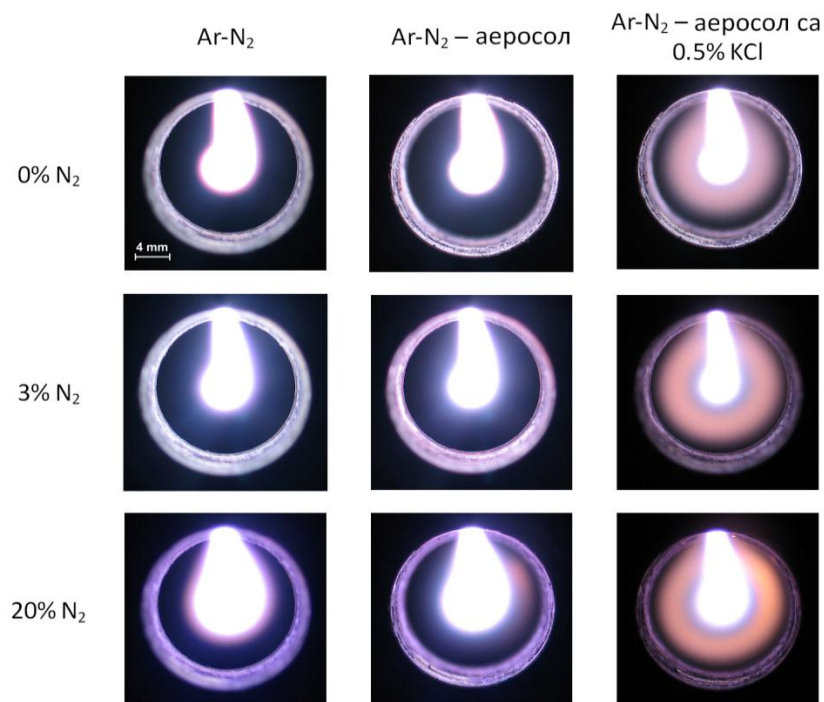


У плазми на атмосферском притиску, судари између атома и молекула могу постати значајни. Стога, реакција (4.1) може постати значајан процес депопулације аргона, посебно при великом садржају азота у плазми. Ово би могло објаснити опадање интензитета емисије аргона у плазми са 20 % азота.



**Слика 4.27** Радијална расподела емисије спектралне линије Ar I 430,01 nm у функцији састава гасне плазме, за јачину струје лука од 7 А.

Утицај концентрације додатог азота на ширину језгра плазме аргонског лука приказан је на слици 4.28, где су дате фотографије лучног пражњења снимљене за различите саставе лучне плазме. На фотографијама се јасно види веома светла зона, која представља језгро лука. Интензивна емисија потиче од континуалног зрачења и емисионих линија елемената са високим потенцијалом јонизације. Због преекспонираности приказане фотографије нису погодне за прецизно одређивање полупречника језгра лука. Међутим, општи тренд промене пречника језгра лука је очигледан. У сваком реду пречник језгра лука смањује се с лева на десно, а у свакој колони пречник се повећава за 20 % додатог азота (за додатак 3 % азота нема промене у пречнику језгра, али је периферија лучног стуба знатно више осветљена). Другим речима, аргонски лук са воденим аеросолом и 0,5 % KCl је најужи, док је аргонски лук са 20 % азота најшири, што је у сагласности са приказаним резултатима радијалне расподеле емисије аргонске линије.



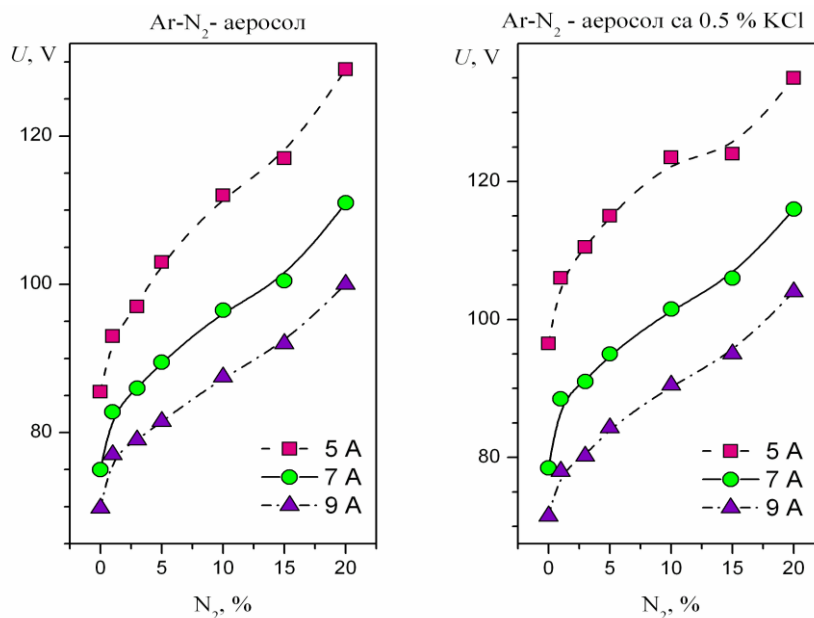
**Слика 4.28** Фотографије лучног пражњења једносмерног аргонског лука за различите саставе гасне плазме, при јачини струје од 7 А.



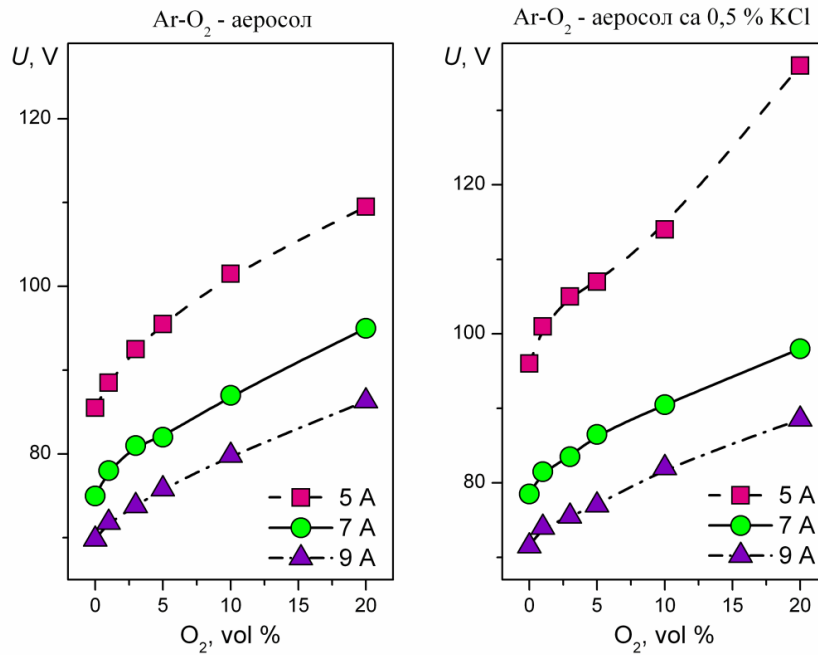
На основу приказаних резултата можемо закључити да додатак азота од 1 до 10 % (за плазму са воденим аеросолом) или од 1 до 5 % (за плазму са 0,5 % KCl), доводи до контракције пражњења, што за резултат има повећање градијента густине електрона и температуре у односу на плазму без додатка молекулског гаса. Гасне смеше које садрже 20 % азота имају супротан ефекат на пражњење. У том случају језгро лука је проширено и има равнији радијални профил густине електрона и температуре у поређењу са аргонском плазмом без додатка азота.

#### 4.3.5 Утицај молекулског гаса на напон пражњења

Повећање енталпијског садржаја смеше аргона и молекулског гаса у односу на чист аргон значи да ће, за дату струју лука, бити потребно јаче електрично поље да се одржи пражњење у присуству молекулског гаса. Такође, додатак молекулског гаса доводи до додатних губитака енергије електрона због ексцитације вибрационих нивоа молекула, па је према једначини (2.16) потребан већи доток енергије да би се ови губици енергије надокнадили јонизацијом. Да би се ово показало мерене су вредности напона пражњења у функцији концентрације молекулског гаса (азота и кисеоника), за три вредности струје лука, а резултати су приказани на сликама 4.29 и 4.30.



Слика 4.29 Утицај додатка различитих концентрација азота на промену напона пражњења, за различите јачине струје лука



**Слика 4.30** Утицај додатка различитих концентрација кисеоника на промену напона пражњења, за различите јачине струје лука.

Добијена зависност је у потпуној сагласности са теоријом. Поред тога, за константан садржај молекулског гаса, јавља се смањење напона пражњења са повећањем струје пражњења, што значи да је очувана негативна волт-амперска карактеристика пражњења. При додатку кисеоника губици енергије су мањи него при додатку азота и због тога је пораст напона пражњења при додатку кисеоника мањи, али је тренд пораста исти као при додатку азота. Разлика напона пражњења добијена за азот и кисеоник је већа за већу вредност јачине струје лука.

#### 4.3.6 **Анализа утицаја молекулског гаса на параметре аргонске лучне плазме**

Ово поглавље посвећено је анализи процеса који могу бити одговорни за уочене промене у карактеристикама и параметрима плазме аргонског лука  $U$ -облика, а које су изазване додатком азота или кисеоника. Како се показало да је утицај азота на карактеристике плазме далеко већи од утицаја кисеоника, већи део дискусије односи се на утицај азота.

##### 4.3.6.1 *Demixing* ефекат у лучној аргонској плазми

Аргон и молекулски гас (азот или кисеоник) су потпуно помешани пре увођења у лучну плазму. Међутим, услед појаве *demixing* ефекта може доћи до делимичног раздвајања компонената почетно хомогене гасне смеше [103].

За испитивани лучни извор сви раније поменути *demixing* процеси (поглавље 2.5) немају исти значај. На пример, притисак, термална и принудна дифузија неће имати велики утицај на састав гасне плазме, због тога што је радијална расподела притиска прилично униформна, разлика у масама између аргона и азота или кисеоника није велика, а енергије јонизације су им сличне ( $E_{ion} = 15,76$  eV за Ar; 14,53 eV за N; 15,57 eV за  $N_2$ ; 13,62 eV за O и 12,07 eV за  $O_2$ ). Насупрот томе, *demixing* услед постојања градијента молских удела као и *demixing* због сила трења може имати велики утицај на састав плазме. У принципу, *demixing* услед градијента молских удела велики је само када хемијски елементи присутни у плазми имају различите енергије јонизације. У том случају, *demixing* због градијента молских удела доводи до повећања концентрације хемијског елемента са већом енергијом јонизације у високотемпературној области (језгру) плазме [24, 29, 104]. Будући да на сличним температурама долази до јонизације аргона, азота и кисеоника, очекује се да ће *demixing* због градијента молских удела бити мали. Међутим, дисоцијација азота (или кисеоника) доводи до повећања његовог молског удела. *Demixing* због постојања градијента молских удела покреће дифузију из области више ка области ниже температуре, што доводи до смањења масеног удела азота (или кисеоника) у области у којој долази до дисоцијације.

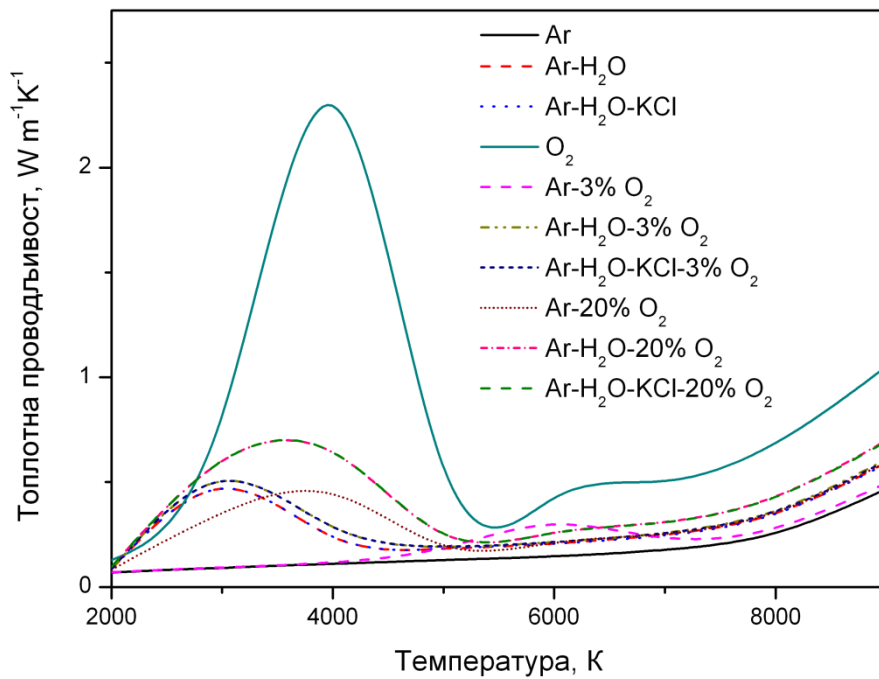
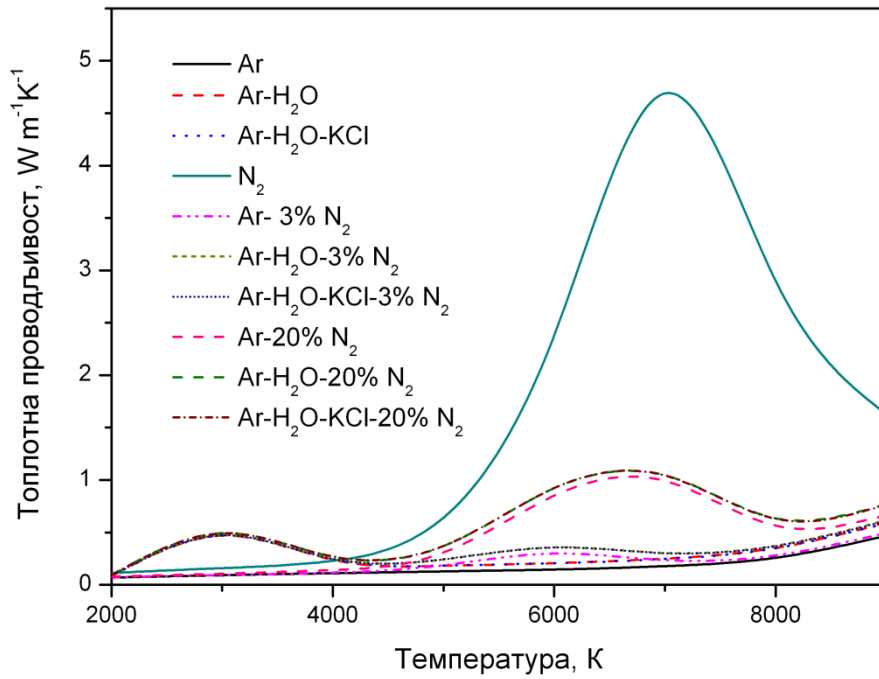
У посматраном лучном извору, температура која одговара температури дисоцијације молекулског кисеоника је у области 3000-3500 К. Због тога ће за кисеоник, *demixing* услед постојања градијента молских удела имати значаја само на периферији плазме. За разлику од кисеоника, температура која одговара температури дисоцијације молекулског азота (6500-7000 К) налази се у зони од 1,5 до 2 mm од осе лука.

У испитиваној зони плазме (0 до 2 mm од осе лука) аргон, азот и кисеоник су делимично јонизовани, а азот и кисеоник су и делимично дисосовани. Плазма се састоји од електрона, неутралних и јонизованих атома и неутралних и јонизованих молекулских врста (слике 4.12-4.15). Сударне интеракције између ових врста могу довести до делимичног раздвајања гасова (*demixing* услед силе трења). Типично, овај *demixing* процес доводи до повећања масеног удела лакшег хемијског елемента у областима са високом температуром. Ако ово важи за проучавани лучни извор, то ће значити да ће у случају азота *demixing* због градијента молских удела и *demixing* услед сила трења имати супротне ефекте на састав плазме у централним зонама лука. То такође значи да ће резултујући ефекат зависити од концентрације азота. У случају кисеоника *demixing* услед сила трења довешће до пораста масеног удела кисеоника у језгру плазме.

И поред тога што *demixing* може довести до промене састава у високо температурским областима плазме, подаци из литературе указују на то да је његов утицај на температуру и густину електрона релативно мали. На пример, показало се да у слободногорећем луку који гори у смеши аргона и различитих гасова (хелијум, водоник, азот, кисеоник) утицај демиксинга на параметре плазме не прелази 5 % [24]. Изузетак је смеша аргона и хелијума за коју је процењено да утицај демиксинга на температуру језгра лука износи око 10 %.

#### 4.3.6.2 Топлотна проводљивост

На слици 4.31 приказана је температурска зависност топлотне проводљивости за различите саставе плазме. За ова израчунавања коришћен је већ поменути NASA програм *CEA* [115].



Слика 4.31 Температурска зависност топлотних проводљивости за различите саставе плазме

Топлотна проводљивост плазме не зависи само од транспорта честица већ на њу утичу и хемијске реакције као и процеси у којима долази до промене унутрашње енергије честица. Хемијске реакције (као што су дисоцијација, јонизација и рекомбинација) представљају додатни канал за пренос топлоте. Топлотна проводљивост ( $\kappa$ ) зависи од температуре, а максималну вредност има на температури  $T_{\text{max}}$  која је одређена енергијом хемијске реакције. На слици 4.31 не види се максимум топлотне проводљивости на око 15000 К, који одговара јонизацији аргона. Због сличних енергија јонизације на приближно истој температури максимум топлотне проводљивости имају и кисеоник и азот.

У поређењу са аргоном, топлотни капацитет кисеоника је двоструко, а азота двадесет пута већи ( $C_{\text{pt}}$  на 7500 К износи 43 J/molK за O<sub>2</sub>; 440 J/molK за N<sub>2</sub> и 20 J/molK за Ar) [116]. Азот је најстабилнији двоатомски молекул, енергија везе износи 956 kJ/mol (9,8 eV), док је енергија дисоцијације кисеоника скоро двоструко нижа и износи 495 kJ/mol (5,2 eV) [126, 127].

Истог реда величине су и енергије дисоцијације воде и њених продуката (енергије дисоцијације за H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub> и OH су 5,2; 4,6 и 4,5 eV, респективно). Због тога ће у присуству воде, као и у присуству кисеоника, пренос топлоте у виду енталпије дисоцијације довести до пораста топлотне проводљивости плазме на периферији лука. Са друге стране, дисоцијација азота има директан утицај на топлотну проводљивост плазме у области 1,5 до 2 mm од осе лука. Наравно, утицај молекула на промену топлотне проводљивости плазме зависи од концентрације молекулског гаса.

Утицај молекулског гаса на топлотну проводљивост плазме може делом да објасни промене параметара плазме приказаних на сликама 4.23 и 4.25. Ако привремено занемаримо радијалну расподелу ових параметара за плазму без додатка азота, можемо закључити да се температура и густина електрона постепено смањују када се концентрација додатог азота повећава од 1 до 20 %. Такво понашање може се објаснити повећаним доприносом енталпије хемијске реакције на топлотну проводљивост плазме [103]. У раду Вукановића и сарадника показано је да за исту јачину струје лука, плазма лука у чистом азоту има нижу температуру на оси лука и равнији радијални профил у односу на чисту аргонску плазму [97]. Додатак малих концентрација азота у аргонску плазму може имати

велики утицај на енергијски биланс у језгру лука. Топлотна проводљивост азота има максималну вредност на око 7000 K, па ће додаток азота утицати на смањење градијента температуре у језгру плазме. Сходно томе, формираће се шире језгро, а температура на оси лука ће се смањити. Са повећањем садржаја азота, топлотна проводљивост смеше Ar-N<sub>2</sub> се повећава и  $T_{max}$  се помера ближе оси лука. Теоријски, ако се температура на оси изједначи са  $T_{max}$  језгро плазме се уопште неће ни формирати.

Као што је већ речено, топлотна проводљивост кисеоника има максимум на 3000 до 4000 K [97]. У аргонском луку ова температура је присутна на периферији лучног стуба где су градијенти температуре велики. У присуству кисеоника, повећање топлотне проводљивости довешће до смањења градијента температуре у периферним зонама плазме [128] док ће утицај на температуру језгра бити мали. Истовремено, могуће је да је у језгру лука, због високе температуре, степен дисоцијације кисеоника велики, па се смеша кисеоника и аргона понаша као смеша атомских гасова. То би могло да објасни мали утицај кисеоника на параметре језгра плазме.

#### 4.3.6.3 Јонизациона равнотежа

Промена топлотне проводљивости плазме у великој мери може да објасни запажено смањење температуре на оси лука, смањење температурског градијента у језгру лука и повећање пречника језгра са повећањем концентрације додатог азота од 1 до 20 %. Укратко, може се рећи да повећање топлотне проводљивости доводи до смањења неуниформног загревања гаса и због тога доводи до ширења лучног стуба. Међутим, приказани резултати показују да су у присуству малих количина азота температура и густина електрона на оси веће, а лучни стуб ужи него у случају чисте аргонске плазме.

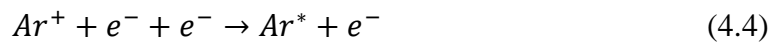
Присуство азота може довести до промена у јонизационим балансима у плазми јер омогућава постојање додатног канала за губитак наелектрисаних честица. Због сличних потенцијала јонизације аргона и азота, квази-резонантни пренос наелектрисања (*charge transfer – CT*) у коме учествују јони аргона може постати значајан [129]:



Ова реакција праћена је реакцијом дисоцијативне рекомбинације (*DR*):



Молекулски катјон рекомбинује се са електроном и формира високо побуђен молекул, који затим ослобађа вишак енергије фрагментацијом на неутралне продукте. Енергија рекомбинације се трансформише у кинетичку и потенцијалну енергију продукта дисоцијације. У *CT* и *DR* реакцијама укључени су судари две честице. Са друге стране, рекомбинација аргона је трочестични судар.



У односу на трочестичне, двочестични судари мање зависе од густине електрона и због тога имају знатно већу вероватноћу [129]. Поред тога, присуство молекулских јона утиче на дифузију – коефицијент дифузије молекулског јона већи је од коефицијента дифузије атомског јона [130].

Реакције (4.2) и (4.3) могу да постану значајне у Ar-N<sub>2</sub> плазмама. Радијална контракција лучног стуба при високим притисцима гаса је добро познат феномен. Примећена је у различитим типовима пражњења, као што су пражњења једносмерне струје, високофреквентна и микроталасна пражњења која се одигравају у инертним и молекулским гасовима. У литератури постоје различита тумачења овог феномена (често контрадикторна), али се може рећи да су највише прихваћена два модела. Према првом моделу (модел Голубовског), ефекат електрон-електрон судара на функцију расподеле енергије електрона има одлучујући утицај на контракцију лучног стуба [37, 131]. Други модел претпоставља да је неуниформно загревање гаса од суштинског значаја за контракцију позитивног лучног стуба [37, 131]. Такође, опште је прихваћено да до контракције долази када губици наелектрисаних честица услед запреминске рекомбинације превазилазе губитке услед амбиполарне дифузије [132]. У језгру лука, јонизација је увек нешто већа од рекомбинације. Једначина за баланс наелектрисаних честица у језгру лука (2.18) подразумева да је јонизација у равнотежи са амбиполарном дифузијом и запреминском рекомбинацијом [128, 133].



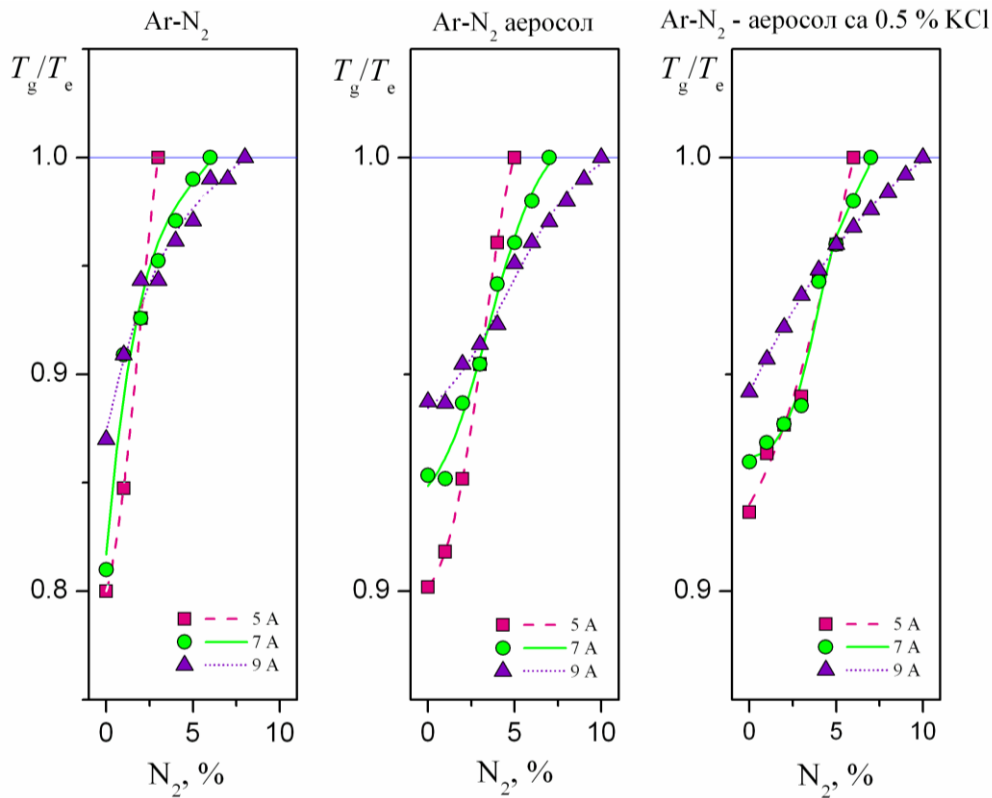
У једносмерној лучној плазми, температура гаса се повећава идући од периферије ка оси лука. Пошто је притисак гаса константан, постоји супротно усмерен градијент концентрације атома (молекула)  $N$ , који одговара градијенту температуре гаса. Смањење концентрације азота на оси пражњења резултује повећањем параметра  $E/N$ , где је  $E$  интензитет електричног поља, за које се претпоставља да је константно у радијалном правцу. Наиме, идући од осе лука ка периферији  $N$  расте,  $E/N$  се смањује, а тиме и јонизација (јонизација зависи експоненцијално од  $E/N$ ), док се губици наелектрисаних честица повећавају. Пораст рекомбинације у радијалном правцу услед дисоцијативне рекомбинације ( $DR$  повећава густину гаса) може проузроковати да се радијални положај, на коме губици наелектрисаних честица нису компензовани јонизацијом, помера ближе оси лука. Другим речима, повећана рекомбинација због  $DR$  изазива контракцију лучног стуба. Резултат контракције лука је повећање температуре на оси лука. У централном делу лука (језгру) и даље се одржава топлотна равнотежа, док је ван језгра рекомбинација уравнотежена дифузијом.

#### **4.3.7 Утицај молекулског гаса на стање термалне равнотеже у лучној плазми**

Постоји значајна разлика у начину преноса енергије сударима између електрона и неутралних атома и електрона и неутралних молекула. За разлику од атома, молекули имају додатне степене слободе, а услед тога се кинетичка енергија електрона може пренети на вибрационе и ротационе нивое молекула. Пошто је типична вибрациона енергија реда величине 0,2 до 0,5 eV, дакле упоредива са температуром електрона у лучној плазми (~0,7 eV), велики део енергије електрона може се утрошити на побуђивање вибрационих нивоа молекула, а затим на температуру гаса у процесу вибрационо-транслационе релаксације. Пошто је овакав вид преноса енергије знатно ефикаснији од процеса преноса кинетичке енергије у сударима електрона и атома, молекулски гасови обично се лакше загревају и лакше термализују од атомских гасова [129]. Као што је већ поменуто, присуство молекулских врста утиче и на процесе рекомбинације електрона. Реакције  $CT$  и  $DR$  су много брже и равнотежа се брже успоставља него у

трочестичним реакцијама рекомбинације електрона, тако да ове реакције промовишу уједначавање температуре наелектрисаних и неутралних честица [17].

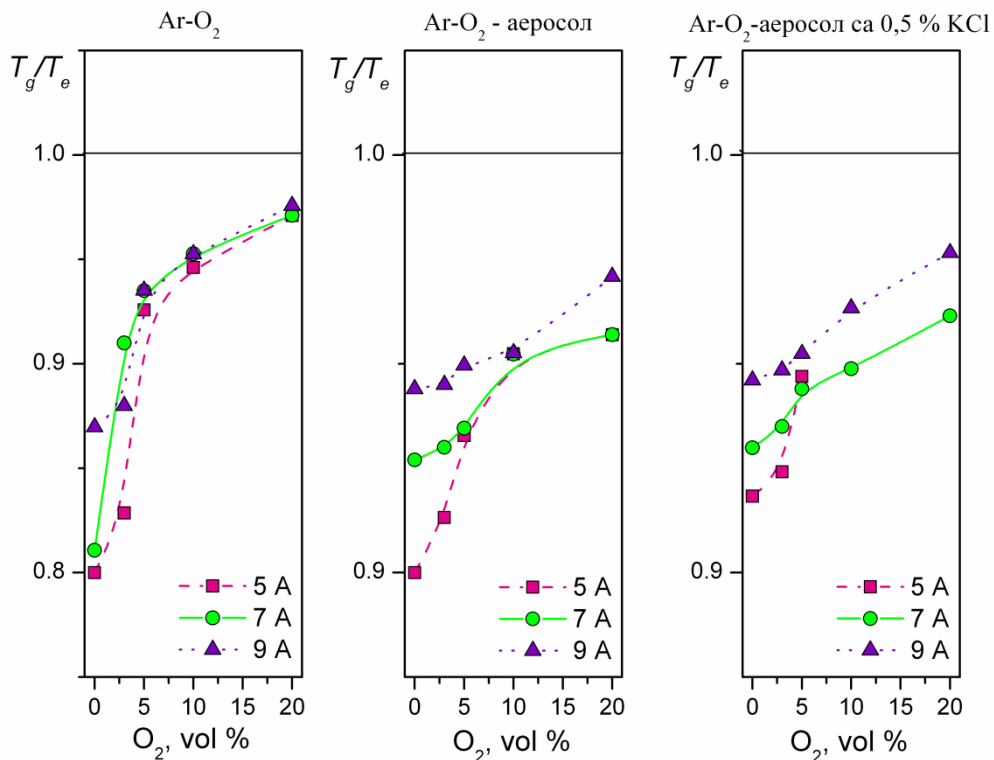
Са слике 4.32 се може видети да повећање садржаја азота од 1 до 10 % доводи плазму ближе термалној равнотежи. У зависности од јачине струје лука и присуства или одсуства воде и/или калијум хлорида, термална равнотежа се достиже при различитим концентрацијама азота. При вишим јачинама струје лука потребне су веће концентрације азота да би довеле плазму у термалну равнотежу. Чиста аргонска плазма ближа је термалној равнотежи на вишим струјама. Међутим, пораст температуре и густине електрона који прате пораст струје подразумевају да је потребна већа концентрација молекулског гаса да би се плазма приближила термалној равнотежи.



**Слика 4.32** Утицај додатка азота на однос температуре тешких честица и температуре електрона у аргонској лучној плазми

На слици 4.33 приказан је однос температуре тешких честица и температуре електрона у аргонској лучној плазми при додатку различитих концентрација кисеоника, за три различите јачине струје лука (5, 7 и 9 А). Са слике се може видети да повећање садржаја кисеоник од 5 до 20 % плазму

приближава термалној равнотежи за све саставе гасне смеше, али не доводи до потпуне равнотеже и изједначавања ових температура. Разлог за то може бити чињеница да се кисеоник у плазми не понаша као молекулски гас, јер је на температурама које владају у језгру лука кисеоник скоро потпуно дисосован (за разлику од азота). Разлике у ефектима присуства азота и кисеоника на термалну равнотежу у плазми могу се приписати разликама у начину преноса енергије у плазми која је смеша два атомска гаса у односу на плазму која је смеша атомског и молекулског гаса.



**Слика 4.33** Утицај додатка кисеоника на однос температуре тешких честица и температуре електрона у аргонској лучној плазми.

#### 4.3.8 Утицај молекулског гаса на аналитичке карактеристике лучне плазме

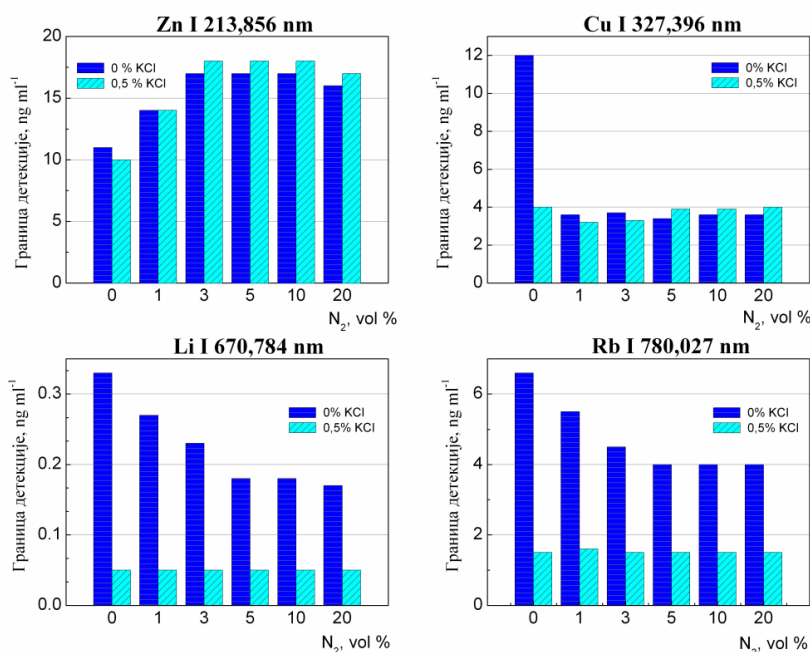
У циљу утврђивања утицаја додатка молекулског гаса на аналитичке карактеристике испитиваног лучног извора, одређене су границе детекције за неколико елемената. Одабрани елементи су Zn, Cu, Li и Rb, чије су прве енергије јонизације 9,39 eV, 7,73 eV, 5,39 eV и 4,18 eV, респективно. Изабране су само

атомске спектралне линије, јер је у лучној плазми ефикасност екситације обично већа за атомске него за јонске линије. Границе детекције ( $GD$ ) израчунате су коришћењем једначине:

$$GD = 3 \times (RSD)_B \times BEC \quad (4.5)$$

где је  $(RSD)_B$  релативна стандардна девијација позадине, а  $BEC$  је еквивалентна концентрација позадине [2]. Границе детекције добијене за аргонску лучну плазму са увођењем воденог аеросола и са додатком 0,5 % калијум хлорида, за различите концентрације азота, приказане су на слици 4.34. Увођење кисеоника у плазму нема значајног утицаја на промену границе детекције за све испитиване елементе, па стога ови резултати нису ни приказани.

У плазми без додатка KCl, додаток азота (од 1 до 20 %) доводи до снижавања границе детекције за Cu, Li и Rb, и повећања границе детекције за Zn. Са слике 4.34 очигледно је да су највеће промене у границама детекције добијене додатком малих концентрација азота (од 1 до 5 %, зависно од елемента). Са даљим повећањем концентрације азота  $GD$  остају скоро непромењене. У присуству KCl додаток азота (од 1 до 20 %) није имао утицај на  $GD$  за Cu, Li и Rb, док је  $GD$  за Zn готово непромењена у односу на плазму без KCl.



Слика 4.34 Ефекат додатка азота на границу детекције елемената у плазми, са и без додатка KCl.

У посматраном лучном извору, због *demixing* ефекта [29], емисиони максимуми испитиваних елемената налазе се на различитим растојањима од осе лука, који углавном зависе од јонизационог потенцијала одговарајућег елемента. У чистој аргонској плазми, за елементе обухваћене овим радом, максимуми емисије распоређени су у доста широкој области (од 1 до 4 mm од осе лука). Као последица постојања радијалних градијената густине електрона и температуре, услови побуђивања у периферним и централним зонама плазме су различити. Ово може објаснити зашто промене интензитета емисије, изазване присуством азота, зависе од региона плазме из којег се линија анализата претежно емитује.

Због високе прве енергије јонизације, линије Zn имају максимум емисије у језгру плазме. У овој зони плазме добијен је већи шум и мањи однос линије према позадини за Ar-N<sub>2</sub> плазму у односу на чисту аргонску плазму. Погоршање границе детекције може се објаснити променом главних параметара плазме изазваних присуством азота. У зони плазме где се емитује линија Zn, мали додатак азота (од 1 до 3 %) изазива повећање густине електрона и температуре, док већа концентрација азота (од 5 до 20 %) изазива смањење ових параметара, слике 4.23 и 4.25. У првом случају, пораст интензитета позадине већи је него повећање емисије спектралне линије Zn. У другом случају, сигнали анализата и позадине су промењени у приближно истом односу, што може да објасни непромењене вредности границе детекције. Укратко, без обзира на концентрацију азота, у Ar-N<sub>2</sub> плазми добијене су веће *GD* за Zn у односу на аргонску плазму без додатка азота.

У периферним зонама плазме, где се емитују спектралне линије елемената који имају низак или средњи потенцијал јонизације, присуство азота довело је до значајног повећања интензитета спектралних линија и односа сигнала према позадини као и до смањења шума. Азот може бити ефикасан преносилац енергије из топлијих ка хладнијим зонама плазме што може бити главни фактор повећања интензитета емисије спектралних линија Cu, Li и Rb. Такође, са повећањем концентрације азота очекује се повећање преноса енергије у периферне делове плазме. Поред тога, у периферним зонама плазме емисија позадине је слаба и за чисту аргонску плазму и за плазму са додатком азота, што се може приписати занемарљивој јонизацији аргона и азота у хладнијим зонама плазме (слике 4.12 и

4.13). Сходно томе у присуству азота  $GD$  за Cu, Li и Rb су ниже него у чистој аргонској плазми.

Утицај  $EIE$  на параметре плазме у језгру лука је мали [121]. Због тога се погоршање  $GD$  добијено за Zn може приписати утицају азота на густину електрона и температуру у језгру плазме. Насупрот томе, присуство  $EIE$  у аргонској плазми доводи до појачања интензитета емисије елемената са средњим и ниским енергијама јонизације [134]. У присуству KCl, границе детекције за Cu, Li и Rb ниже су 3 до 6 пута него у плазми без додатка калијума. Увођење азота нема утицаја на границе детекције у плазми која саржи KCl. Може се закључити да је, у присуству KCl, утицај азота на ексцитационе карактеристике плазме у периферним зонама занемарљив.

На основу досадашњих резултата, тешко је дати детаљно објашњење утицаја молекулског гаса на ексцитацију анализата и просторни распоред емитирујућих врста у плазми. У овом раду, мерења густине електрона и температуре ограничена су на централну зону плазме, док веродостојно објашњење захтева познавање промене параметара плазме, изазваних присуством молекулског гаса, на свим просторним положајима у плазми. И поред тога, добијени резултати посредно указују на степен утицаја молекулског гаса на ексцитационе карактеристике периферије плазме.

Испитивани спектрохемијски извор је најефикаснији за елементе са средњом и ниском енергијом јонизације. За ове елементе, у плазми која гори у смеси аргона и азота добијене су ниже границе детекције у односу на чисту аргонску плазму. Међутим, осим за бакар, ово побољшање је било мање него оно које се постиже додавањем KCl. Сем тога, показало се да је у зонама плазме у којима ови елементи имају максимални интензитет емисије, утицај  $EIE$  на параметре плазме много већи од ефекта додатка азота. То је у супротности са оним што се очекивало на основу претходно добијених резултата за  $ICP$  [135].

---

## 5. ЗАКЉУЧЦИ

---

У овој тези приказани су резултати испитивања утицаја додатака: воденог аеросола, лакојонизујућег елемента (калијума) и молекулских гасова (азота и кисеоника) на ексцитационе услове и стање термодинамичке равнотеже у аргонској плазми  $U$ -лука на атмосферском притиску. Добијени резултати су од значаја за спектрохемијску примену аргонске лучне плазме. Поред тога, резултати ових истраживања могу бити од интереса и за друге плазмене изворе на атмосферском притиску.

На основу анализе добијених експерименталних резултата може се закључити следеће:

- У аргонској плазми  $U$ -лука без увођења аеросола на основу разлике у измереним температурама закључено је да је плазма ван стања термалне равнотеже. Претпоставља се да је разлог за то недовољно ефикасан пренос кинетичке енергије са електрона на тешке честице. Са повећањем јачине струје разлика између температуре електрона и температуре тешких честица се смањује.
- Увођење воденог аеросола у аргонску лучну плазму побољшава размену кинетичке енергије и доводи плазму ближе стању термалне равнотеже. На пример, за струју лука од 4 А, разлика између ексцитационе температуре и температуре тешких честица у чистој аргонској плазми износи око 1800 К, а у присуству воденог аеросола 1600 К. За струју лука од 7 А, разлика у чистој аргонској плазми износи око 1400 К, а у присуству воденог аеросола 900 К. За струју лука од 9 А, разлика у чистој аргонској плазми износи око 1200 К, а у присуству воденог аеросола 700 К и за 11 А разлика у чистој аргонској плазми износи око 900 К, а у присуству воденог аеросола 600 К.

---

Очигледно је да додатак воденог аеросола има већи утицај на стање плазме при већим јачинама струје лука, изнад 7 А.

- Присуство лакојонизујућег елемента калијума снижава температуру и густину електрона у језгру аргонске лучне плазме. На пример, на оси лука за струју од 7 А додатак 0,5% KCl изазива смањење густине електрона са 1,4 на  $1,1 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ . У исто време ексцитациона температура опада са 8135 К на 7955 К, а температура тешких честица са 7650 К на 7490 К. Ефекат је израженији за веће концентрације калијум хлорида и при нижим јачинама струје лука. Добијени резултати могу се објаснити утицајем KCl на пренос енергије из топлијих зона плазме ка хладнијој периферији. Другим речима, атоми калијума утичу на транспорт енергије из језгра лука иако их *demixing* ефекат спречава да продру у језгро. Већа концентрација калијума у топлијим зонама плазме, за ниже струје лука објашњава већи утицај додатка KCl на параметре плазме. Присуство калијума, преко промена у саставу плазме, може утицати на процесе преноса кинетичке енергије са електрона на тешке честице еластичним сударима, термалном проводљивошћу, амбиполарном дифузијом и посредно радијативним губицима. У посматраном луку најважнији доприноси одвођењу енергије из језгра су радијални пренос енергије кроз топлотну проводљивост електрона и тешких честица и губици зрачењем. Такође, могу да буду велики губици енергије услед зрачења резонантних линија калијума.
- На температурама испод 6000 К (на периферији плазме) густина електрона веома зависи од састава плазме. Највећу промену  $n_e$ , у односу на чисту аргонску плазму, изазива додатак KCl. У нискотемпературским зонама плазме аргон је слабо јонизован, па присуство лакојонизујућег елемента (калијума) доводи до значајног пораста  $n_e$ . Са друге стране, присуство азота и кисеоника нема велики утицај на густину електрона у плазми. Мали пораст  $n_e$  у периферним зонама плазме са додатком азота или кисеоника, последица је нешто ниже енергије јонизације азота и кисеоника у односу на чист аргон. Из истог разлога (нижа енергија јонизације водоника и



---

кисеоника у односу на аргон) и присуство воденог аеросола доводи на периферији до малог повећања  $n_e$ .

- Присуство азота у аргонској лучној плазми изазива промене параметара плазме - температуре и густине електрона. Додатак азота у аргонску плазму изазива промене у радијалној расподели густине електрона у централној зони (језгру) плазме. Највећа промена густине електрона уочена је на оси лука. У плазми са воденим аеросолом, на растојањима до 1 mm, азот у концентрацији до 5 % повећава густину електрона, док веће концентрације азота изазивају смањење  $n_e$ . На растојањима већим од 1 mm азот доводи до смањења  $n_e$  са повећањем растојања од осе лука, а након 2 mm од осе лука  $n_e$  остаје практично непромењена. Додатак кисеоника у аргонску плазму са воденим аеросолом изазива занемарљиво мале промене у радијалној расподели густине електрона у централној зони плазме. Највећа промена (повећање) густине електрона уочена је на растојању од 0,5 до 1 mm од осе лука. На већим растојањима, густина електрона је нешто већа него за плазму без кисеоника, али не зависи од концентрације кисеоника. Исто важи и за плазму са калијум хлоридом, с тим што је у присуству калијума густина електрона у језгру плазме мања него без KCl.
- Мале концентрације азота (од 1 до 10 % у случају плазме са воденим аеросолом, одн. од 1 до 5 % за плазму са воденим аеросолом и 0,5 % калијум хлорида) изазивају сужавање језгра лука и повећање градијента температуре и густине електрона. Када се 20 % аргона у плазми замени азотом, језгро лука се шири, а радијални профили густине електрона и температуре су равнији него код чисте аргонске плазме. Повећање садржаја азота доводи плазму ближе термалној равнотежи. За плазму са воденим аеросолом додатак кисеоника доводи до незнатне промене термодинамичке температуре. Промена радијалне расподеле температуре при додатку различитих концентрација кисеоника нешто је израженија за плазму са калијум хлоридом. На оси лука температура се незнатно мења са додатком кисеоника. На растојањима већим од 0,5 mm долази до повећања

---

температуре за око 20 %. Међутим, промена температуре не зависи од концентрације кисеоника.

- Поред промене параметара плазме, додаток молекулског гаса (азота) изазива и промене у ширини језгра лучне плазме. Увођењу кисеоника у плазму није имало запаженог утицаја на радијалну расподелу интензитета спектралне линије аргона, као ни на ширину језгра лучне плазме. Додатак азота од 1 до 10 % (за плазму са воденим аеросолом) или од 1 до 5 % (за плазму са 0,5 % KCl), доводи до контракције пражњења, што за резултат има повећање градијента густине електрона и температуре у односу на плазму без додатка молекулског гаса. Гасне смеше које садрже 20 % азота имају супротан ефекат на пражњење. У том случају језгро лука је проширено и има равнији радијални профил густине електрона и температуре у поређењу са аргонском плазмом без додатка азота.
- За константан садржај молекулског гаса, јавља се смањење напона пражњења са повећањем струје пражњења. При додатку кисеоника губици енергије су мањи него при додатку азота и због тога је пораст напона пражњења при додатку кисеоника мањи, али је тренд пораста исти као при додатку азота. Разлика напона пражњења добијена за азот и кисеоник је већа за већу вредност јачине струје лука.
- Добијени резултати указују да увођење азота у аргонску плазму доводи до побољшања граница детекције за елементе са средњом и ниском првом енергијом јонизације (4–7 eV). Додатак азота не утиче на границу детекције за елементе са високим енергијама јонизације. У плазми без калијум хлорида, додаток азота снижава границе детекције за Cu, Li и Rb, а повећава за Zn. У присуству KCl додаток азота имао је мало или нимало утицаја на границу детекције за Cu, Li и Rb, док је за Zn граница детекције готово непромењена у односу на плазму без KCl.
- У односу на утицај азота, утицај додатка кисеоника на параметре аргонске лучне плазме је готово занемарљив. Додатак кисеоника веома мало утиче

---

на промену границе детекције за све испитиване саставе аргонске лучне плазме, па су приказани резултати само за додатак азота.

- На основу добијених резултата, може се закључити да је у присуству КСI утицај молекулског гаса (азота и кисеоника) на ексцитационе карактеристике плазме у периферним зонама занемарљив.

---

## 6. ЛИТЕРАТУРА

---

1. **Милић** Б. С., Основе физике гасне плазме, Научна књига, Београд, **1977**.
2. **Холцлајтнер-Антуновић** И., Индуктивно спрегнута плазма – карактеристика и примена, Факултет за физичку хемију, Београд, **2000**.
3. **Venugopalan** М., The Plasma State, in *Reactions under plasma conditions*, Vol. I, Ed. Venugopalan М., Wiley-Intersciences, New York, **1971**.
4. **Alkemade** С. Th. J., Hollander Tj., Snelleman W. and Zeegers P. J. Th., *Metal Vapours in Flames*, Pergamon Press Ltd., Oxford, **1982**.
5. **Кузмановић** М., „Спектроскопско испитивање нестационарних појава у плазми лука са континуалним дотоком аеросола при модулисању струје напајања“, *Докторска дисертација*, Универзитет у Београду, **2002**.
6. **Антић-Јовановић** А., Атомска спектроскопија – спектрохемијски аспект, Факултет за физичку хемију, Београд, **1999**.
7. **Blades** М. W., Excitation Mechanismes and Discharge Characteristics – Recent developments, in Boumans P. W. J. M., ed., *Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy*, Pt. 2, Wiley Interscience, New York **1987**.
8. **Mitchell** А. С. G. and Zemansky М. W., *Resonance Radiation and Excited Atoms*, Cambridge **1971**.
9. **Mullen** J. A. M. van der, „On the atomic state distribution function in inductively coupled plasmas – II. The stage of local thermal equilibrium and its validity region“, *Spectrochim. Acta* **45B**, 1-13 (**1990**).
10. **Mullen** J. A. M. van der, „Excitation Equilibria in plasmas, a clasification“, PhD Thesis, Eindhoven University of Tehnology, The Netherlands, **1986**.
11. **Mullen** J. A. M. van der, Raaijmakers I. J. M. M., van Lammeren А. С. А. P., Schram D. C., van der Sijde B. and Schenkelaars H. J. W., „On the charge transfer

- 
- in an inductively coupled argon plasma“, *Spectrochim. Acta* **42B**, 1039-1051 (1987).
12. **Goldwasser** A. and Mermet J. M., „Contribution of the charge-transfer process to the excitation mechanisms in inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy“, *Spectrochim. Acta* **41B**, 725-739 (1986).
  13. **Павловић** М. С., „Експериментално истраживање и моделирање процеса увођења и транспорта пробе у плазму једносмерног лука U-облика“, *Докторска дисертација*, Универзитет у Београду, **1995**.
  14. **Pavlović** M. S., Pavlović N. Z., Marinković M., „Excitation and ionization characteristics of a DC argon plasma evaluated by means of emission and absorption of iron lines, and by broadening of the hydrogen H<sub>β</sub> line-experimental facts“, *Spectrochim. Acta* **46B**, 1487-1498, (1991).
  15. **Fey** F. H. A. G., Stoffels W. W., van der Mullen J. A. M., van der Sijde B. and Schram D. C., „Instantaneous and delayed responses of line intensities to interruption of the RF power in an argon inductively coupled plasma“, *Spectrochim. Acta* **46B**, 885-900, (1991).
  16. **Garsia** M. C., Rodero A., Sola A. and Gamero A., „Spectroscopic study of a surface-wave-sustained argon plasma column at atmospheric pressure by means of a power interruption technique“, *Spectrochim. Acta* **55B**, 1611-1621, (2000).
  17. **Lochte-Holgreven** W., Richter J., *Quantitative Spectroscopy and Spectral Photometry, in Plasma Diagnostics*, Ed. Lochte-Holgreven W., Nort-Holland Publishing Company, Amsterdam **1968**.
  18. **Mullen** J. A. M. van der, „Excitation equilibria in plasmas; a classification“, *Phys. Rep.* **191**, 109-220 (1990).
  19. **Mitchner** M. and Kruger C. H., Editors, *Partially Ionized Gases*, Wiley & Sons, New York, **1973**.
  20. **Raaijmakers** I. J., Boumans P. W. J. M., van der Sijde B. and Schram D. C., „A theoretical study and experimental investigation of non-LTE phenomena in an inductively-coupled argon plasma—I. Characterization of the discharge“, *Spectrochim. Acta* **38B**, 697-706 (1983).

- 
21. **Schram** D. C., Raaijmakers I. J. M. M., van der Sijde B., Schenkelaars H. J. W., Boumans P. W. J. M., „Approaches for clarifying excitation mechanisms in spectrochemical excitation sources”, *Spectrochim. Acta* **38B**, 1545-1557 (1983).
  22. **Jonkers** J., de Regt J. M., van der Sijde B. and van der Mullen J. A. M., „Spectroscopic techniques for the characterisation of spectrochemical plasma sources“, *Physica Scripta* **T83**, 146-149 (1999).
  23. **Frie** W. and Maecker H., „Demixing effects in mixtures of ionizing atomic gases“, *Z. Phys.* **172**, 99-117 (1963).
  24. **Murphy** A.B., „Demixing in free-burning arcs“, *Phys. Rev. A (Part B)* **55**, 7473–7494 (1997).
  25. **Pavlović** M. S. and Marinković M., „Demixing effect induced by the radial electric field in the cylindrically shaped d.c. plasma. Modeling and experimental investigation“, *Spectrochim. Acta* **53B**, 81–94 (1998).
  26. **Kuzmanović** M., Savović J., Pavlović M.S., Stoiljković M., Ranković D. and Momčilović M., „Delayed responses of analyte emission in a pulse-modulated direct current argon arc at atmospheric pressure“, *Plasma Sources Sci. Technol.* **19**, 065019 (12pp) (2010).
  27. **Tripković** M., Holclajtner-Antunović I., Marinković M., Marković D., „The improvement of the detection power of U-shaped DC plasma“, *J. Serb. Chem. Soc.* **66**, 249-258 (2001).
  28. **Boumans** P. W. J. M., „Conversion of „Tables of Spectral-Line Intensities“ for NBS copper arc into table for inductively coupled argon plasmas“, *Spectrochim. Acta* **36B**, 169-203 (1981).
  29. **Pavlović** M. S., Kuzmanović M. M., Pavelkić V., Marinković M., „The role of demixing effect in analyte emission enhancement by easily ionized elements in d.c. plasma“, *Spectrochim. Acta part B* **55**, 1373-1384 (2000).
  30. **Кузмановић** М., „Неке аналитичке особине аргонем стабилисаног лука једносмерне струје U-облика“, *Магистарска теза*, Универзитет у Београду, **1997**.
  31. **Стоилковић** М., „Одређивање параметара плазме вертикалног ниско-струјног аргонем стабилисаног електричног лука у присуству калијум хлорида;

- 
- могућности спектрометријске примене“, *Магистарска теза*, Универзитет у Београду, **1995**.
32. **Kuzmanović M.**, Pavlović M. S., Marinković M., „Emission spectrometric analysis of fresh waters with U-shaped d.c. arc with aerosol supply“, *Spectrosc. Lett.* **29**, 205-215 (**1996**).
33. **Marković D. M.**, Novović I., Vilotić D. and Ignjatović Lj., „Determination of As in tree-rings of poplar (*Populus alba* L.) by U-shaped dc arc“, *Environ. Monit. Assess.* **151**, 377–382 (**2009**).
34. **Tripković M.**, Holclajtner-Antunović I., Marinković M. and Marković D., „The improvement of the detection power of a U-shaped dc plasma“, *J. Serb. Chem. Soc.* **66**, 249–258 (**2001**).
35. **Zhovtyansky V.A.**, Lelyukh Yu.I., Ppatriyuk V.M., „Modeling of contracted and free-burning electric arcs between consumable electrodes. 1. Assumption of equilibrium state of plasma“, *Ukr. J. Phys.* **53**, 763-769 (**2008**).
36. **Boumans P.W.J.M.**, *Theory of Spectrochemical Excitation*, Hilger and Watts LTD, London **1966**.
37. **Vidal C. R.**, Cooper J., Smith E. W., „Hydrogen Stark-broadening tables“, *Astrophys. J. Suppl. Series* **25**, 37-136 (**1973**).
38. **Blades M. W.**, Caughlin B. L., Walker Z. H. and Burton L. L., „Excitation, ionization and spectral line emission in the inductively coupled plasma“, *Prog. Anal. Spectrosc.* **10**, 57–109 (**1987**).
39. **Tamaki S.** and Kuroda T., „The electronic partition functions of atoms and ions between 7000 and 12000 K“, *Spectrochim. Acta* **42B**, 1105-1111 (**1987**).
40. **Wiese W. L.**, *Line Broadening*, in *Plasma Diagnostic Techniques*, Huddlestone R. H. and Leonard S. L., ed., Academic Press, New York **1965**.
41. **Eddy T. L.**, „Electron temperature determination in LTE and non-LTE plasmas“, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **33**, 197-211 (**1985**).
42. **Mullen J. A. M.** van der, Nowak S., van Lammeren A. C. A. P., Schram D. C. and van der Sijde B., „Non equilibrium characterization and spectroscopic analysis of an inductively coupled argon plasma“, *Spectrochim. Acta* **43B**, 317-324 (**1988**).

- 
43. **Nowak S.**, van der Mullen J. A. M. and Schram D. C., „Electron density and temperature determination in an ICP using a non-equilibrium concept“, *Spectrochim. Acta* **43B**, 1235-1245 (1988).
44. **Batal, A.**, Jarosz J. and Mermet, J. M., „A Spectrometric Study of a 40 MHz Inductively Coupled Plasma. VI. Argon Continuum in the Visible Region of the Spectrum“, *Spectrochim. Acta* **36B**, 983-992 (1981).
45. **Bastiaans, G.J.**, Mangold, R.A. „The calculation of electron density and temperature in argon spectroscopic plasmas from continuum and line spectra“, *Spectrochim. Acta* **40B**, 885-892 (1985).
46. **Batal, A.**, Jarosz J. and Mermet, J. M., „A Spectrometric study of a 40 MHz inductively coupled plasma. VII. Continuum of a binary mixture in the visible region of the spectrum“, *Spectrochim. Acta* **37B**, 511-516 (1982).
47. **Helbig V.** and Nick K-P, „Investigation of the Stark broadening of Balmer beta“, *J. Phys. B: Mol. Phys.* **14**, 3573-3583 (1981).
48. **Preston R. C.**, „Spectroscopic studies of a plasma temperature and radiation standard based on a wall-stabilized arc“, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **18**, 337-360 (1977).
49. **Czernikowski A.** and Chapelle J., „Experimental-study of Stark-broadening of the Ar I 430,01 nm line“, *Acta Phys. Pol. A.* **63**, 67-75 (1983).
50. **Boumans P. W. J. M.**, *Theory of Spectrochemical Excitation*, Hilger and Watts LTD, London **1966**.
51. **Cabannes F.**, „Spectrometric plasma diagnostics“, *Pure Appl. Chem.* **39**, 381-394 (1974).
52. **Kornblum G.R.** and de Galan L., „Spatial distribution of the temperature and the number densities of electrons and atomic and ionic species in an inductively coupled RF argon plasma“, *Spectrochim. Acta* **32B**, 71-96 (1977).
53. **Kafrouni H.**, Bagneux J. M., Gleizes A. and Vackuie S., „Temporal changes of particle densities and temperatures in a decaying arc discharge“, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **21**, 457-473 (1979).
54. **Garsia, M. C.**, Rodero A., Sola A. and Gamero A., „Spectroscopic study of a surface-wave-sustained argon plasma column at atmospheric pressure by means of a power interruption technique“, *Spectrochim. Acta* **55B**, 1611-1621 (2000).



- 
55. **Bydder** E. L. and Miller G. P., „A relaxation method for determining state of equilibrium and temperature ratio  $T_e/T_h$  in an argon ICPT“, *Spectrochim. Acta* **43B**, 819-829 (1988).
56. **Gleizes** A., Kafrouni H., Dang Duc H. and Maury C., „The difference between the electron temperature and the gas temperature in a stationary arc plasma at atmospheric pressure“, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **15**, 1031-1045 (1982).
57. **Kuzmanović** M., Pavlović M. S., Savović J. J., Marinković M., „Temporal responses of spectral line intensities emitted by dc arc plasma with aerosol supply studied by power interruption technique“, *Spectrochim. Acta* **58B**, 239-248, (2003).
58. **Bouaziz** M., Gleizes A. and Razafinimanana M., „Departures from equilibrium near the copper anode of an argon transferred arc“, *J. Appl. Phys.* **84**, 4128-4136 (1998).
59. **Fey** F. H. A. G., „Excitation balances and transport in an inductively coupled plasma“, *PhD Thesis*, Eindhoven University of Tehnology, The Netherlands, 1993.
60. **Fey** F. H. A. G., de Regt J. M., Van der Mullen J. A. M., and Schram D. C., „The effect of evaporation on the analyte emission intensities during power interruption in an ICP“, *Spectrochim. Acta* **47B**, 1447-1459, (1992).
61. **De Regt** J. M., Van der Mullen J. A. M and Schram D. C. „Response of the electron density and temperature to the power interruption measured by Thomson scattering in an ICP“, *Phys. Rew.* **E 52**, 2982-2987 (1995).
62. **Timmermans** E. A. H., Thomas I. A. J., Jonkers J. and Van der Mullen J., „Excitation balances and transport properties in atmospheric microwave-induced plasmas studied by power interruption experiments“, *Plasma Sources Sci. Technol.* **9**, 625-637 (2000).
63. **Van de Sande** M. J., Van Eck P., Sola A., Gamero A. and Van der Mullen J. A. M., „Electron production and loss processes in a spectrochemical inductively coupled argon plasma“, *Spectrochim. Acta* **58B**, 783-795 (2003).
64. **Alexandrov** V. Ya., Gurevich D. B., Podmoshenskii I. V., „A Study of the mechanism of excitation and ionization in the plasma of an argon arc“, *Opt. Spectrosc.* **23**, 282-286 (1967).
65. **Gurevich** D. B. and Podmoshenskii I. V., „The relationship between the excitation temperature and gas temperature in the positive column of an arc discharge“, *Opt. Spectrosc.* **15**, 319-322 (1963).

- 
66. **Richter J.**, Proc. Xth Int. Conf. Phenoma in Ionized Gases, Oxford, **37 (1971)**.
67. **Bacri J.**, Gomes A. M., Benzaid S., „Departures from local thermodynamic equilibrium in an argon arc ( $P = 760$  torr)“, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **9** (12), 1743-1755 (1976).
68. **Hasegawa T.**, Haraguchi H., „Magnesium excitation mechanisms and electronic-state populations in an argon inductively coupled plasma“, *Anal. Chem.* **59** (23), 2789-2794 (1987).
69. **Benoy D. A.**, Van der Mullen J. A. M., Van der Sijde B. and Schram D. C., „A novel collisional radiative model with a numerical bottom and an analytical top“, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **46** (3), 195-210 (1991).
70. **Miller G. P.**, Eastwood E. K. D. and Hendrik M. S. „Excitation of analytes and enhancement of emission intensities in a d.c. plasma jet: a critical review leading to proposed mechanistic models“, *Spectrochim. Acta* **39B**, 13–56 (1984).
71. **Miller M.**, Eastwood E. K. D. and Hendrik M. S., „Measured and modeled enhancement of transition metal emissions in the d.c. plasma jet“, *Spectrochim. Acta* **40B**, 593–616 (1985).
72. **Krzysztof J.** and Dreger M., „Study of an effect of easily ionizable elements on the excitation of 35 elements in an Ar–MIP system coupled with solution nebulization“, *J. Anal. At. Spectrom.* **15**, 269–276 (2000).
73. **Selby M.**, Rezaaiyaan R. and Hieftje G. M., „Effect of easily ionized elements upon the spatial emission properties of microwave-induced plasmas“, *Appl. Spectrosc.* **41**, 761–771 (1987).
74. **Blades M. W.** and Horlick G., „Interference from easily ionizable element matrices in inductively coupled plasma emission spectrometry – a spatial study“, *Spectrochim. Acta* **36B**, 881–900 (1981).
75. **Galley P. J.**, Glick M. and Hieftje G. M., „Easily ionizable elements interferences inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy: I. Effect on radial analyte emission pattern“, *Spectrochim. Acta* **48B**, 769–787 (1993).
76. **Wu M.** and Hieftje G. M., „The effect of easily ionized elements on analyte emission efficiency in inductively coupled plasma spectrometry“, *Spectrochim. Acta* **49B**, 149–161 (1994).

- 
77. **Tripković M.** and Holclajtner-Antunović I., „Study of the matrix effect of easily and non-easily ionizable elements in an inductively coupled argon plasma: I. Spectroscopic diagnostics“, *J. Anal. At. Spectrom.* **8**, 349–357 (1993).
78. **Lehn S. A.**, Warner K. A., Huang M. and Hieftje G. M., „Effect of sample matrix on the fundamental properties of the inductively coupled plasma“, *Spectrochim. Acta* **58B**, 1785–1806 (2003).
79. **Todoli J. L.**, Gras L., Hernandis V. and Mora J., „Elemental matrix effects in ICP-AES“, *J. Anal. At. Spectrom.* **17**, 142–169 (2002).
80. **Venzie J. L.** and Marcus R. K., „Effects of easily ionizable elements on the liquid sampling-atmospheric pressure glow discharge“, *Spectrochim. Acta* **61B**, 715–721 (2006).
81. **Johnson G. W.**, Taylor H. E. and Skogerboe R. K., „Characterization of an interelement enhancement effect in a dc plasma atomic emission spectrometry system“, *Appl. Spectrosc.* **34**, 19–24 (1980).
82. **Malović G.**, Tripković M. and Holclajtner-Antunović I., „Optical emission diagnostics of an U-shaped argon stabilized d.c. arc“, *Contrib. Plasma Phys.* **34**, 773–785 (1994).
83. **Kuzmanović M.**, Savović J., Pavlović M., Stoiljković M., Antić-Jovanović A. and Marinković M., „Influence of easily ionized elements on the delayed responses of the emission intensities of an analyte in a power modulated U-shaped argon stabilized dc arc plasma with an aerosol supply“, *J. Serb. Chem. Soc.* **70**, 1033–1040 (2005).
84. **Raeymaekers B.**, Broekaert J.A.C., Leis F., „Radially resolved rotational temperatures in nitrogen-argon, oxygen-argon, air-argon and argon ICPs“, *Spectrochim. Acta* **43**, 941-949, (1988).
85. **Evans H.E.**, Ebdon L., „Simple approach to reducing polyatomic ion interferences on arsenic and selenium in inductively coupled plasma mass spectrometry“, *J. Anal. At. Spectrom.* **4**, 299–300, (1989).
86. **Louie H.**, Yoke-Peng S.S., „Use of nitrogen and hydrogen in inductively coupled plasma mass spectrometry“, *J. Anal. At. Spectrom.* **7**, 557–563, (1992).

- 
87. **Lindner** H., Bogaerts A., „Multi-element model for the simulation of inductively coupled plasmas: Effects of helium addition to the central gas stream“, *Spectrochim. Acta* **66**, 421-431, (2011).
88. **Hutton** R.C., „Application of inductively coupled plasma source mass spectrometry (ICP-MS) to the determination of trace metals in organics“, *J. Anal. At. Spectrom.* **1**, 259–263, (1986).
89. **Montaser** A., Van Hoven R.L., Barnes R.M., „Mixed-Gas, Molecular-Gas, and Helium Inductively Coupled Plasmas for Analytical Atomic Spectrometry: A Critical Review“, *C R C Critical Reviews in Analytical Chemistry* **18**, 45-103, (1987).
90. **Montaser** A., Golightly D. W., „Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry“, Second Edition, 984 pp VCH Publishers, New York, 1992.
91. **Agatemor** C., Beauchemin D., „Towards the reduction of matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry without compromising detection limits: The use of argon–nitrogen mixed-gas plasma“, *Spectrochim. Acta* **66B**, 1–11 (2011).
92. **Makonnen** Y., Beauchemin D., „An argon–nitrogen–hydrogen mixed-gas plasma as a robust ionization source for inductively coupled plasma mass spectrometry“, *Spectrochim. Acta* **99B**, 87-93 (2014).
93. **Balsanek** W. J., Ertas G., Holcombe J.A., „The use of concomitant elements to evaluate an Ar–N<sub>2</sub> mixed-gas plasma by electrothermal vaporization inductively coupled plasma orthogonal time-of-flight mass spectrometry“, *Spectrochim. Acta* **61B**, 732-742 (2006).
94. **Vacher** D., Faure G., Andre P., „Thermodynamic considerations and optical emission diagnostics of a N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> mixture in an inductively coupled air plasma, *Spectrochim. Acta* **56B**, 309-330 (2001).
95. **Scheffler** G. L., Dressler V. L., Pozebon D., „Rice slurry analysis using mixed-gas plasma and axially viewed ICP OES“, *Food Analyt. Methods* **7**, 1415-1423 (2014).
96. **Girshick** S.L, **Yu** W., „Radio-frequency induction plasmas at atmospheric pressure: Mixtures of hydrogen, nitrogen, and oxygen with argon“, *Plasma Chem. Plasma Proc.* **10**, 515-529 (1990).

- 
97. **Vukanović V.**, Ikonomov N., Pavlović B., „The effect of the plasma composition on characteristics of the d.c. arc - I: General discussion of the effect of the chemical reactions“, *Spectrochim. Acta* **26B**, 95-108 (1971).
  98. **Pavlović B.**, Vukanović V., Ikonomov N., „The effect of the plasma composition on characteristics of the d.c. arc - II: Arc in argon and arc in nitrogen with water vapour“, *Spectrochim. Acta* **26B**, 109-115 (1971).
  99. **Ikonomov N.**, Pavlović B., Vukanović V., Rakićević N., „The effect of the plasma composition on characteristics of the d.c. arc - III: Arc in carbon dioxide“, *Spectrochim. Acta* **26B**, 117-121 (1971).
  100. **Pavlović B.**, Ikonomov N., Vukanović V., Todorović M., „The effect of the plasma composition on characteristics of the d.c. arc - IV: Influence of lithium on an arc in nitrogen“, *Spectrochim. Acta* **26B**, 123-126 (1971).
  101. **Ikonomov N.**, Pavlović B., Vukanović V., „The effect of the plasma composition on characteristics of the d.c. arc - V: The influence of iodine vapour on the radial temperature distribution of the arc burning in the atmosphere of nitrogen and argon“, *Spectrochim. Acta* **26B**, 127-129 (1971).
  102. **Maecker H.**, „On the characteristics of cylindrical arcs“, *Z. Phys.* **157**, 1-29 (1959).
  103. **Murphy A. B.**, Arundelli C. J., „Transport coefficients of argon, nitrogen, oxygen, argon-nitrogen, and argon-oxygen plasmas“, *Plasma Chem. Plasma Process* **14**, 451-490 (1994).
  104. **Murphy A.B.**, „Modelling and diagnostics of plasma chemical processes in mixed-gas arcs“, *Pure App. Chem.* **68**(5), 1137-1142 (1996).
  105. **Marinković M.**, Vickers T., „Free atom production in a stabilized dc arc device for atomic absorption spectrometry“, *Appl. Spectrosc.* **25**, 319-324, (1971).
  106. **Marinković M.**, Antonijević V., „Evaluation of the detection capability of a U-shaped d.c. arc for spectrometric analysis of solutions“, *Spectrochim. Acta* **35B**, 129-138, (1980).
  107. **Маринковић М.**, „Плазмени ексцитатор и његова примена у спектрохемијске сврхе“, *Докторска дисертација*, Универзитет у Београду, ПМФ, Катедра за физичку хемију, Београд **1968**.

- 
108. **Marinković M.**, Dimitrijević B., „Low-temperature arc as light source for emission spectrometric analysis of solutions“, *Spectrochim. Acta* **23B**, 257-264, (1968).
109. **Павловић Н. З.** и Маринковић М., „Дијагностика плазме каскадног лука U-облика при реалним спектроаналитичким условима“, *Гласник хемијског друштва*, Београд **49**, 707-713 (1984).
110. **Савовић Ј. Ј.**, „Проучавање временских еволуција интензитета спектралних линија анализата при брзим променама струје напајања у плазми једносмерног аргонном стабилисанога U-лука“, *Докторска дисертација*, Универзитет у Београду, **2009**.
111. **Gleizes A.**, Gonzalez J.J, Freton P., „Thermal plasma modeling“, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38**: R153–R183 (2005).
112. **Žikić R.**, Gigosos M. A., Ivković M., Gonzalez M. A. and Konjević N. A., „Program for the evaluation of electron number density from experimental hydrogen balmer beta line profiles“, *Spectrochim. Acta* **57B**, 987–998 (2002).
113. **Baronnet J-M.**, Ershov-Pavlov E.A., Megy S., „Plasma parameters of an argon DC arc with graphite electrodes“, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **32**, 2552–2559 (1999).
114. **Olsen N. H.**, „Partition function cutoff and lowering of the ionization potential in an argon plasma“, *Phys. Rev.* **124**(6), 1703-1708 (1961).
115. **McBride B.J.**, Gordon S., „Chemical Equilibrium with Applications (CEA)“, Available: <http://www.grc.nasa.gov/WWW/CEAWeb/> (2014).
116. **Ralchenko Yu.**, Kramida A. E. and Reader J., „NIST *Atomic Spectra Database*“ (version 3.1.5), NIST ASD Team 2008, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. (Online). Available: <http://physics.nist.gov/asd3> (2010, January 14)
117. **Wiese W. L.**, *Line Broadening. In Plasma Diagnostic Techniques*, Huddleston L., Eds.; Academic Press: New York, **1965**; 265-317.
118. **Kuzmanović M. M.**, Savović J. J., Ranković D. P., Stoiljković M., Antić-Jovanović A., Pavlović M. S. and Marinković M., „A power interruption technique for investigation of temperature difference in stabilized low current DC arc burning in pure argon on atmospheric pressure“, *Chin. Phys. Lett.* **25**, 1376-1379 (2008).

- 
119. **Nick K.-P.**, Richter J and Helbig V., „Non-LTE diagnostic of an argon arc plasma“, *J. Quant. Spectrosc. Transfer* **32**, 1-8 (1984).
120. **Kuzmanović M.**, Antić-Jovanović A., Stoiljković M., Pavlović M., Marinković M., „A power interruption technique for determining the difference between electron and gas temperature in the argon d.c. arc supplied with aqueous aerosol“, *Spectrosc. Lett.* **36**, 303-312 (2003).
121. **Ranković D.**, Kuzmanović M., Savović J., Pavlović M. S., Stojiljković M. and Momčilović M., „The effect of potassium addition on plasma parameters in argon dc plasma arc“, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43**, 335202 (8 pp) (2010).
122. **Savović J.J.**, Kuzmanović M.M., Pavlović M.S., Stoiljković M., Momčilović M.D., „A spectroscopic investigation of stabilized DC argon arc at atmospheric pressure by power modulation technique“, *Eur. Phys. J.* **50**(3), 289-297 (2008).
123. **Ranković D.**, Kuzmanović M., Pavlović M.S., Stoiljković M., Savović J., „Properties of argon-nitrogen atmospheric pressure dc arc plasma“, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, rad je prihvaćen za štampu 2015. godine
124. **Timmermans E. A. H.**, Jonkers J., Thomas I. A. J., Rodero A., Quintero M. C., Sola A., Gamero A., van der Mullen J. A. M., „The behavior of molecules in microwave induced plasmas studied by optical emission spectroscopy. 1. Plasmas at atmospheric pressure“, *Spectrochim. Acta* **53B**, 1553–1566 (1998).
125. **Yu Q. S.**, Yasuda H. K., „An optical emission study on expanding low-temperature cascade arc plasmas“, *Plasma Chem. Plasma. Process* **18**, 461-485 (1998).
126. **Kian E-F.**, Hameed M., James K., „Thermodynamic properties of ionized gases at high temperatures“, *J. Energ. Resour.-ASME* **133**, 22011-22016 (2011).
127. **Wilkinson P. G.**, „Diatomic molecules of astrophysical interest: Ionization potentials and dissociation energies“, *Astrophysic. Journal* **138**, p.778 (1963).
128. **Golubovskii Yu. B.**, Nekuchaev V., Gorchakov S., Uhrlandt D., „Contraction of the positive column of discharges in noble gases“, *Plasma Sources Sci. Technol.* **20**, 053002 (29pp) (2011).
129. **Timmermans E. A. H.**, Thomas I. A. J., Jonkers J., Hartgers E., van der Mullen J. A. M., Schram D. C., „The influence of molecular gases and analytes on

- 
- excitation mechanisms in atmospheric microwave sustained argon plasmas“, *Fresenius J. Anal. Chem.* **362**, 440–446 (1998).
130. **Jonkers J.**, van de Sande M., Sola A., Gamero A., Rodero A., van der Mullen J., „The role of molecular rare gas ions in plasmas operated at atmospheric pressure“, *Plasma Sources Sci. Technol.* **12**, 464-474 (2003).
131. **Petrov G. M.**, Ferreira C. M., „Numerical modeling of the constriction of the dc positive column in rare gases“, *Phys. Rev.* **E 59**, 3571-3582 (1999).
132. **Eletskii A. V.**, Smirnov B. M., „Nonuniform gas discharge plasma“, *Phys.-Usp.* **39**, 1137-1156 (1996).
133. **Benilov M.S.**, „Modeling of a nonequilibrium cylindrical column of a low-current arc discharge“, *IEEE T Plasma Sci.* **27**, 1458-1463 (1999).
134. **Marinković M.**, Antonijević V.G., „Evaluation of the detection capability of a U-shaped d.c. arc for spectrometric analysis of solutions“, *Spectrochim. Acta B* **35**, 129-138 (1980).
135. **Agatemor C.**, Beauchemin D., „Towards the reduction of matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry without compromising detection limits: The use of argon–nitrogen mixed-gas plasma“, *Spectrochim. Acta B* **66**, 1-11 (2011).

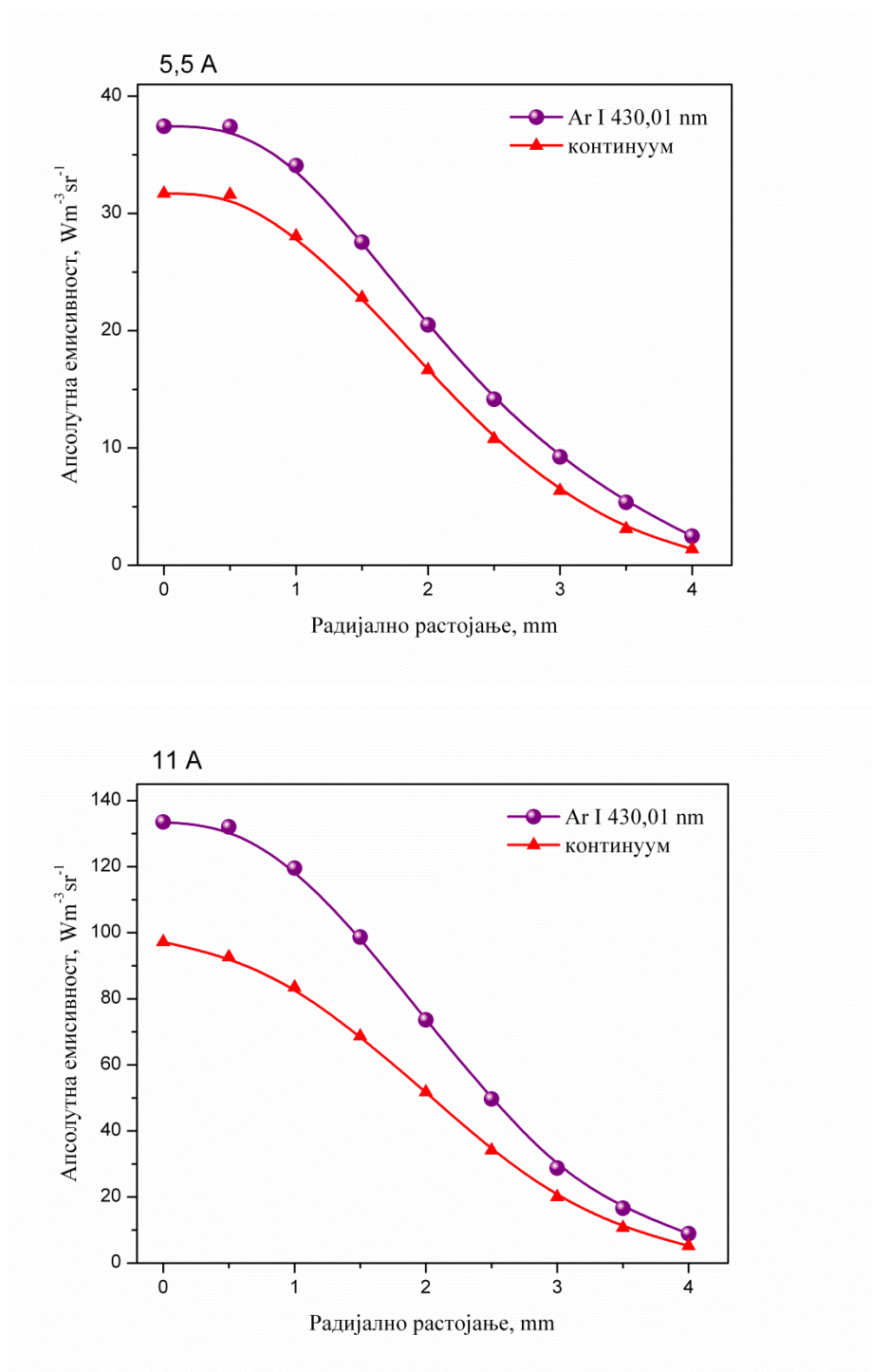


---

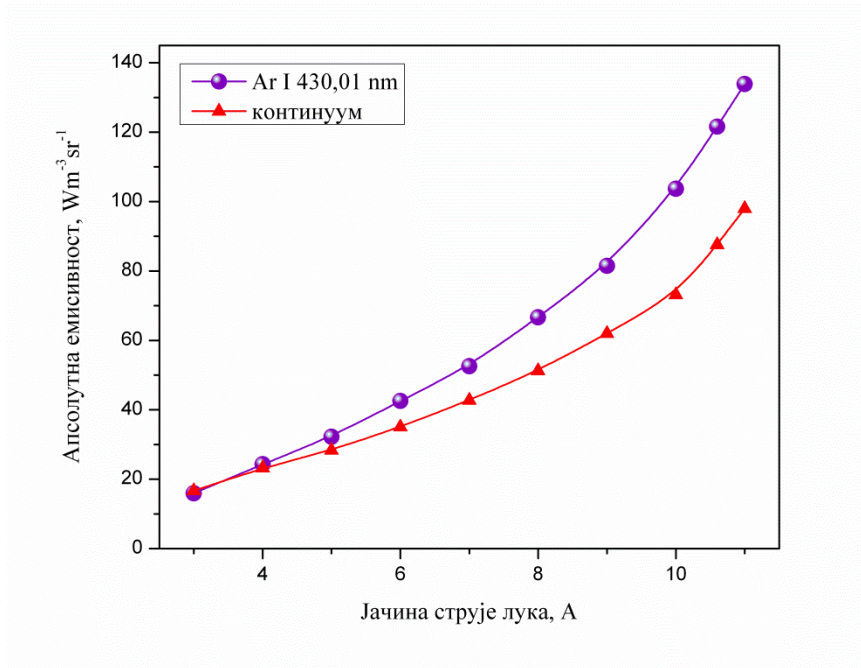
## **7. ПРИЛОЗИ**

---

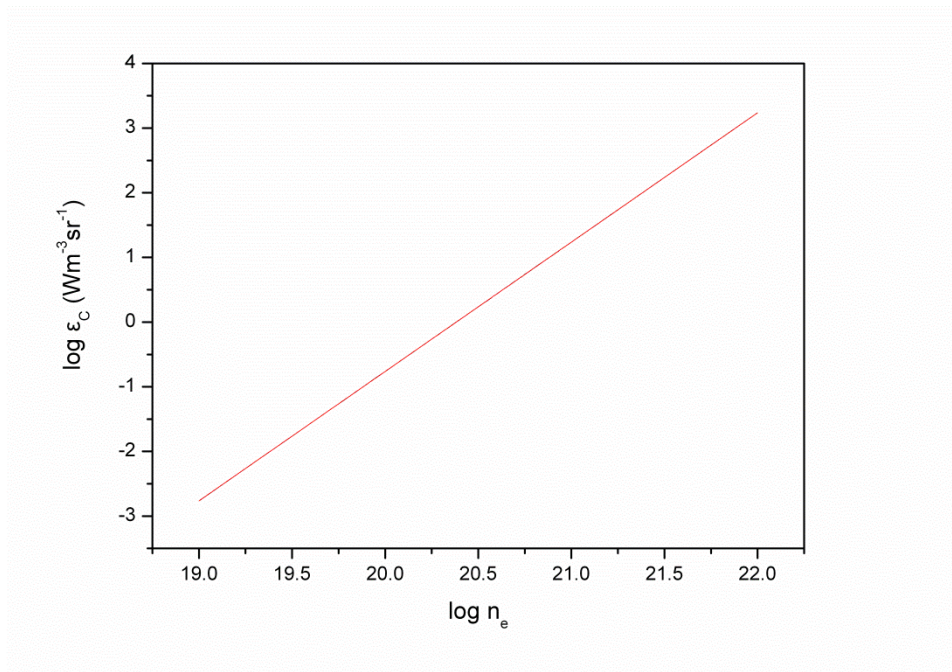
## 7.1 Прилог I



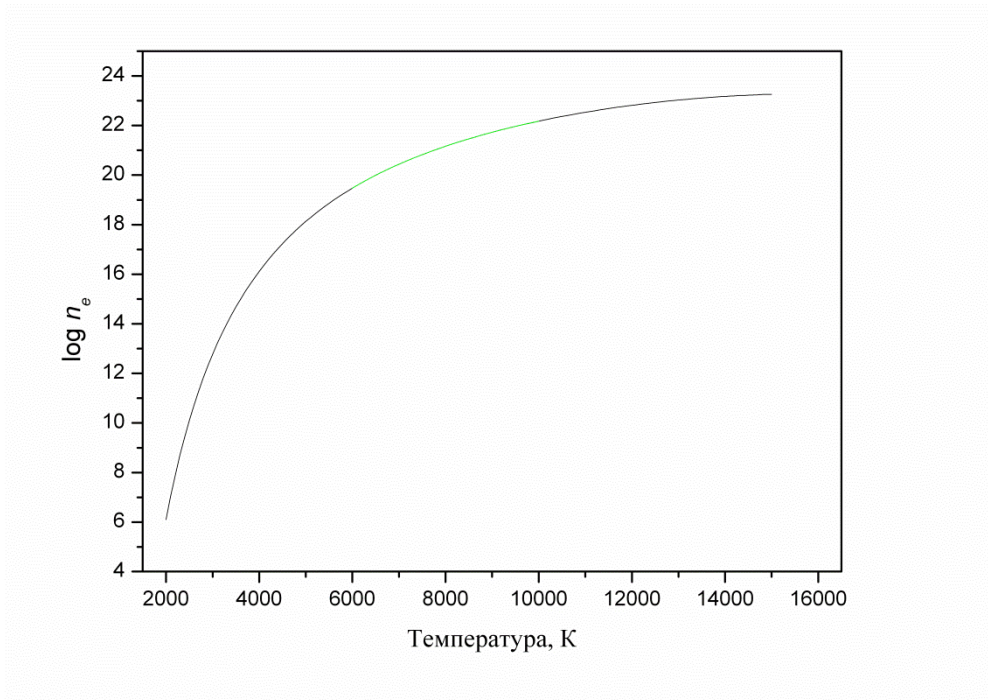
Слика 7.1 Радијална расподела апсолутне емисивности спектралне линије аргона Ar I 430,01 nm и континуума у близини линије за чисту аргонску плазму, за две различите јачине струје лука



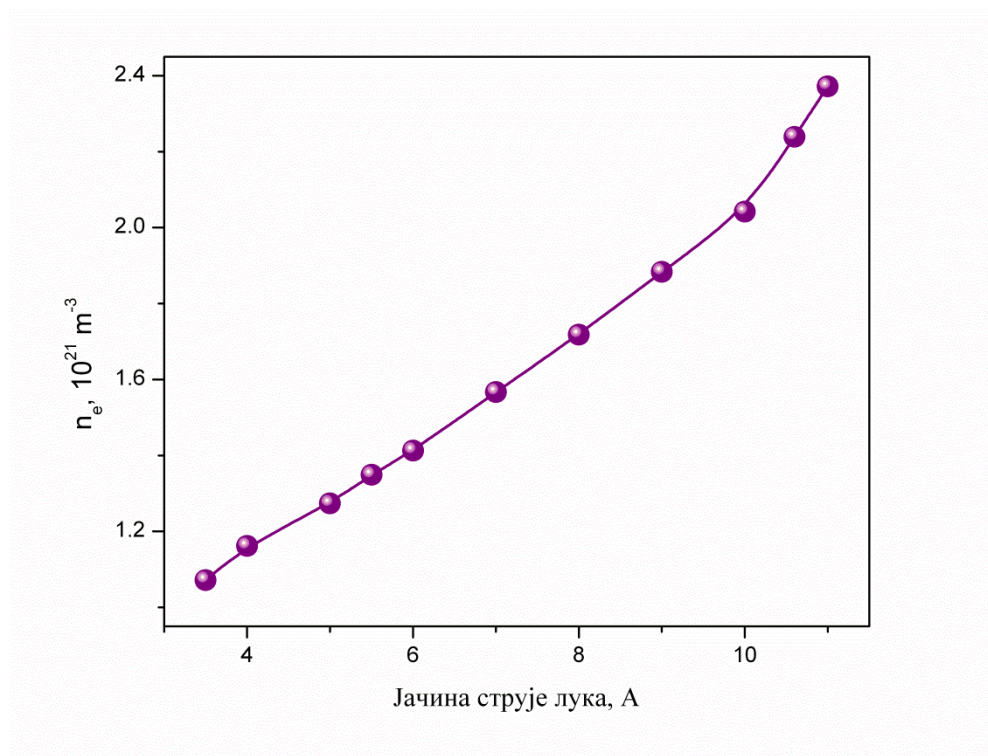
**Слика 7.2** Апсолутна емисивност спектралне линије аргона Ar I 430,01 nm и континуума у близини линије за чисту аргонску плазму на оси лука, у зависности од јачине струје



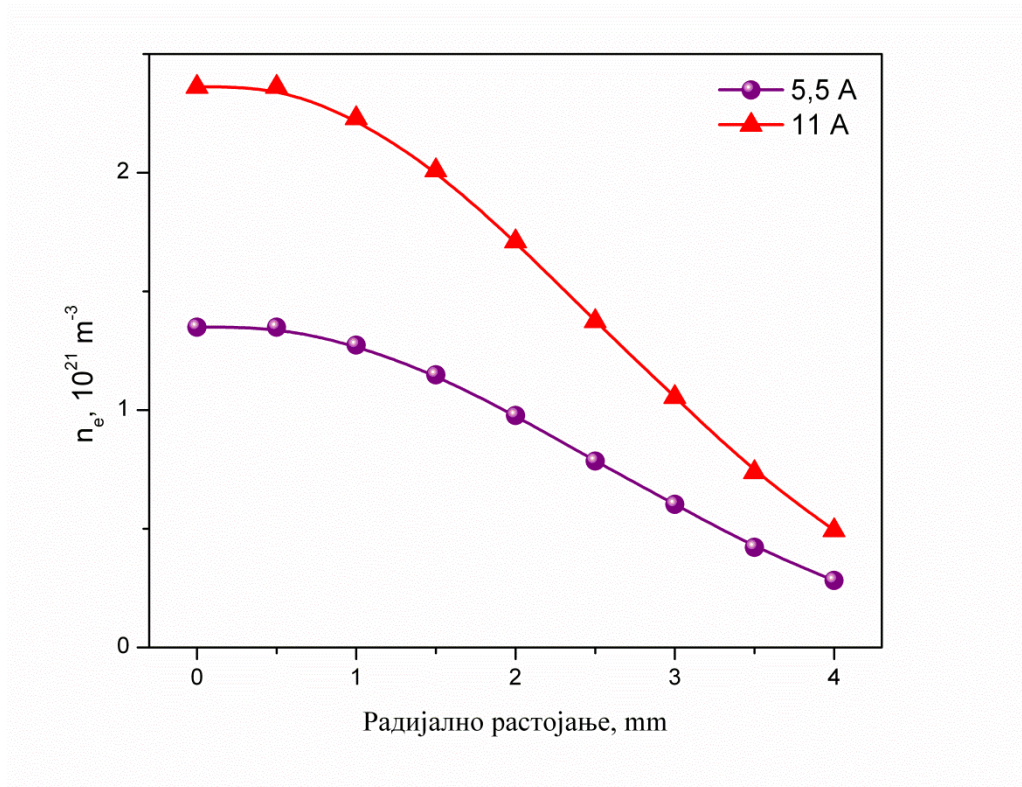
**Слика 7.3** Теоријска зависност апсолутне емисивности континуума од густине електрона за чисту аргонску плазму



**Слика 7.4** Теоријска зависност густине електрона од температуре ( $T_{LTE}$ ) за чисту аргонску плазму

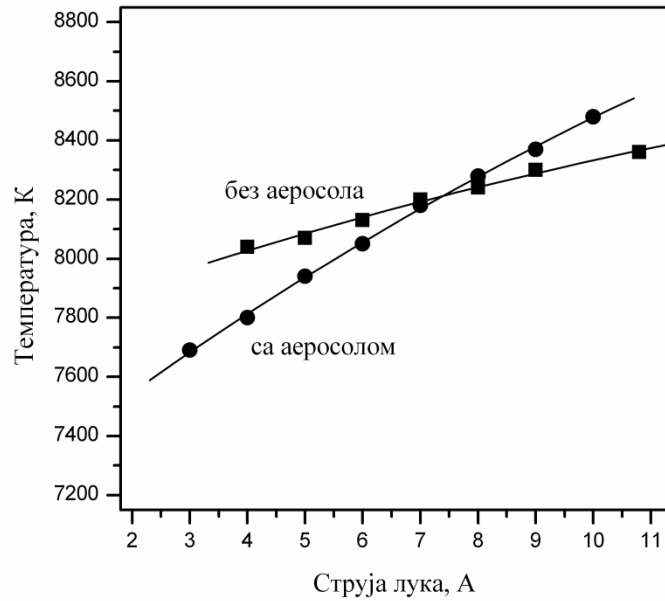


**Слика 7.5** Густина електрона одређена мерењем апсолутног интензитета емисије рекомбинационог континуума за чисту аргонску плазму на оси лука, у зависности од јачине струје

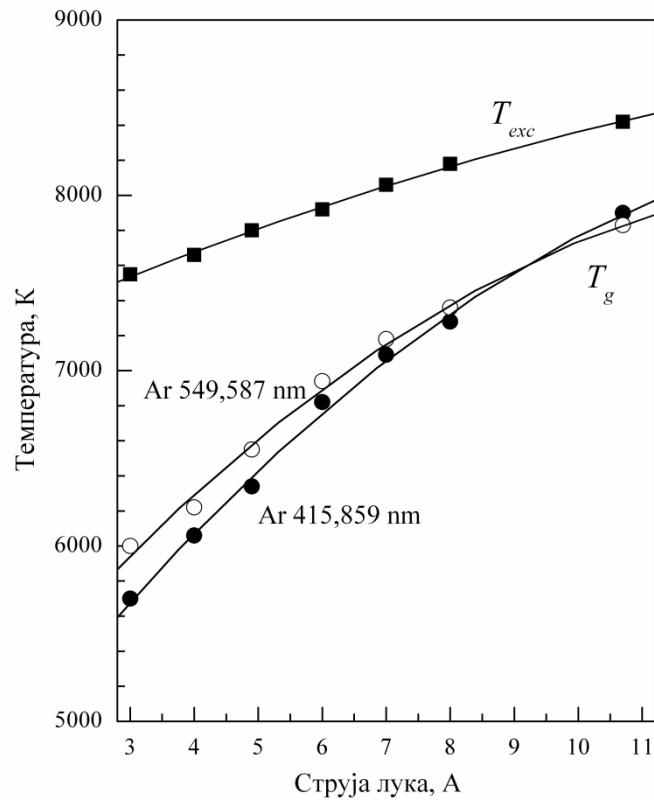


**Слика 7.6** Радијална расподела густине електрона одређена мерењем апсолутног интензитета емисије рекомбинационог континуума за чисту аргонску плазму за две различите јачине струје лука

## 7.2 Прилог II

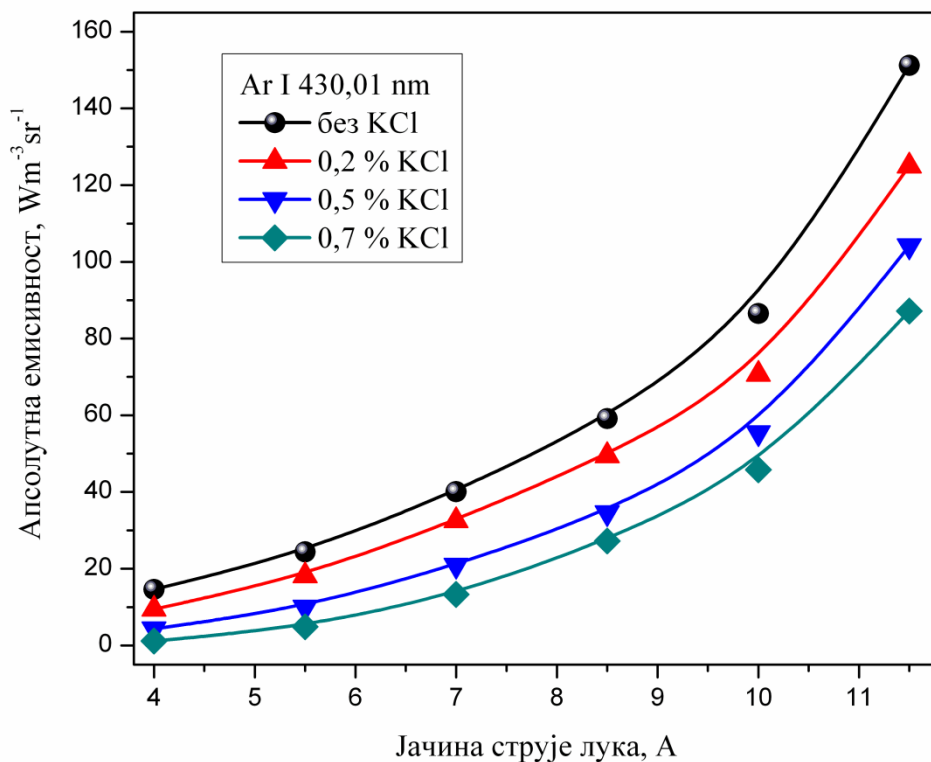


Слика 7.7 Зависност термодинамичке температуре ( $T_{LTE}$ ) од јачине струје за аргонску плазму  $U$ -лука, са и без увођења воденог аеросола, преузето из рада [5]



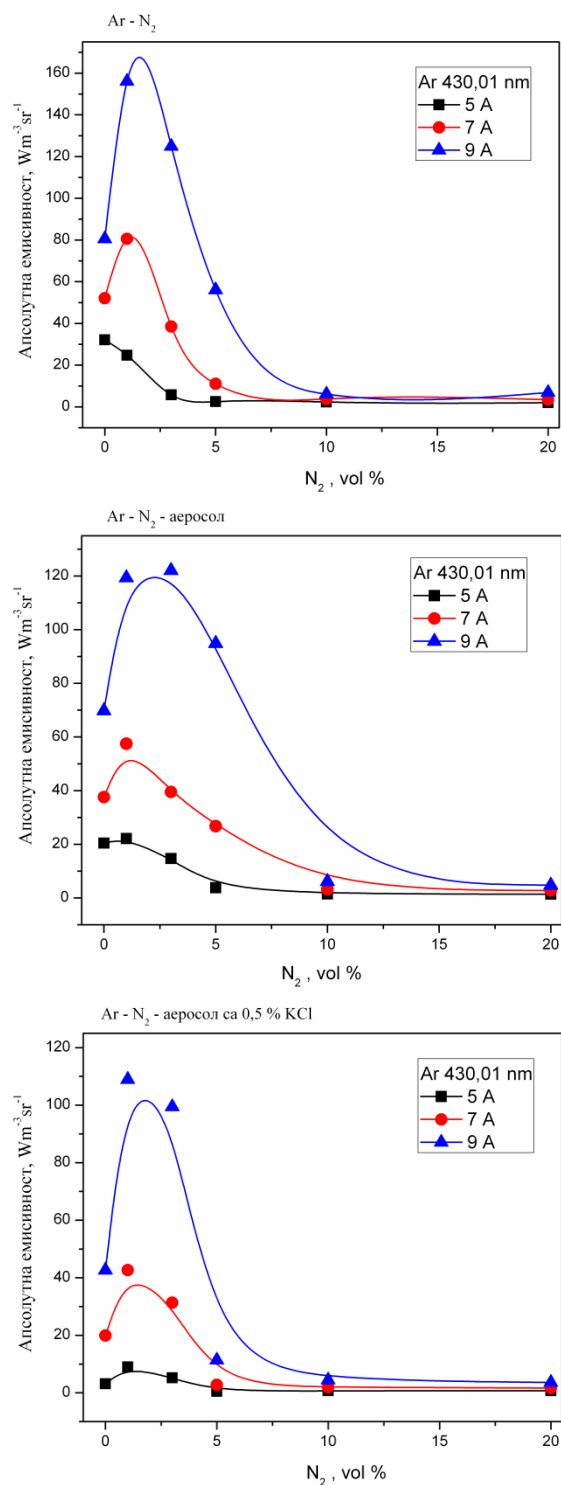
Слика 7.8 Зависност температуре ексцитације и температуре тешких честица од јачине струје за аргонску плазму  $U$ -лука са увођењем воденог аеросола, преузето из радова [5, 120]

### 7.3 Прилог III



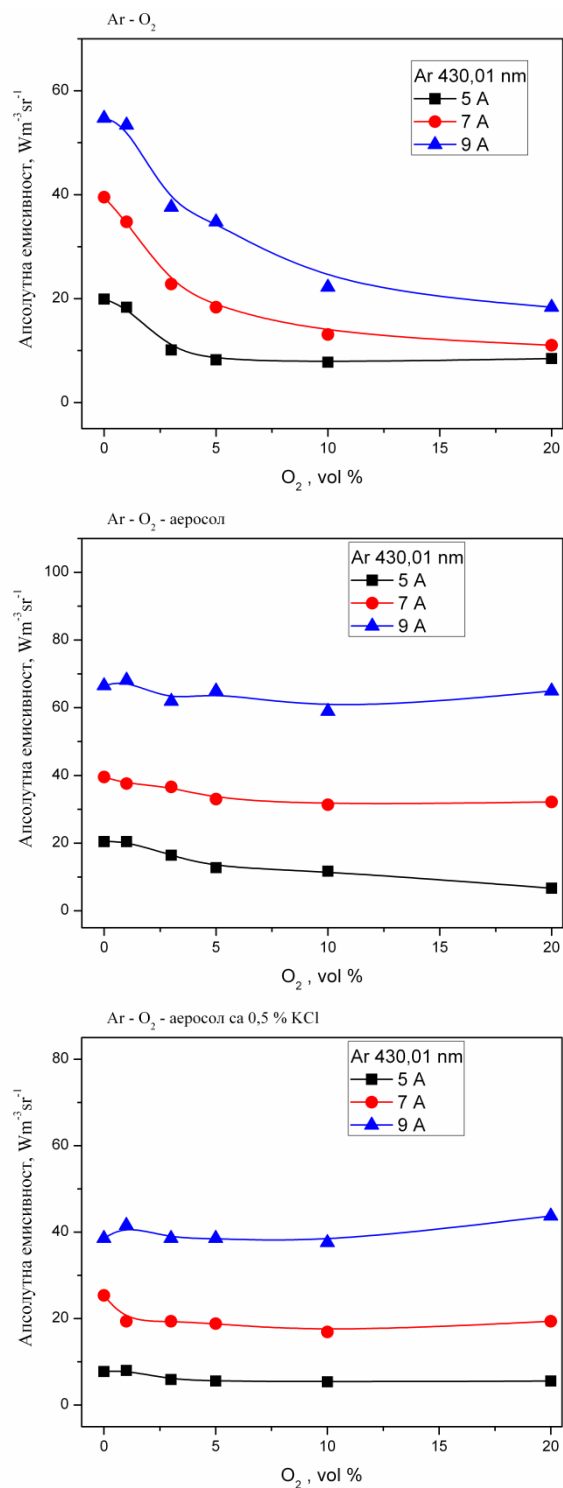
**Слика 7.9** Апсолутна емисивност спектралне линије аргона Ar I 430,01 nm за аргонску плазму  $U$ -лука са увођењем воденог аеросола који је садржао различите концентрације KCl, на оси лука, у зависности од јачине струје

## 7.4 Прилог IV



**Слика 7.10** Апсолутна емисивност спектралне линије аргона Ar I 430,01 nm за аргонску плазму  $U$ -лука у зависности од концентрације додатог азота, на оси лука, за различите јачине струје





**Слика 7.11** Апсолутна емисивност спектралне линије аргона Ar I 430,01 nm за аргонску плазму  $U$ -лука у зависности од концентрације додатог кисеоника, на оси лука, за различите јачине струје

## Биографија

Драган Ранковић је рођен 01.10.1975. године у Смедереву. Дипломирао је на Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду 2003. године са просечном оценом 8,90. Дипломски рад под насловом "Физичка хемија индукционих и осцилаторних процеса закаснеле флуоресценције хлорофила" одбранио је са оценом 10 код проф др Слободана Анића.

Магистарску тезу под насловом "Мултифункционални систем адсорбер/каталитички реактор за уклањање испарљивих органских загађујућих материја" одбранио је на Факултету за физичку хемију 2007. године код проф др Вере Дондур.

Од октобра 2003. године запослен је као асистент на Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду. Од 2003. до 2005. године био је ангажован на пројекту Министарства науке и заштите животне средине „Истраживање феномена преноса релевантних за развој процеса и опреме у области контактора флуид-честице и сепарационих процеса“ у Центру за катализу и хемијско инжењерство на ИХТМ-у.

Од 2006. до 2010. године био је ангажован на пројекту Министарства просвете и науке „Спектроскопска и ласерска истраживања површина, плазме и животне средине“ у групи за атомску спектроскопију Института за нуклеарне науке „Винча“, где је тренутно ангажован на пројекту „Ефекти дејства ласерског зрачења и плазме на савремене материјале при њиховој синтези, модификацији и анализи“. Члан је Друштва физикохемичара Србије и Српског хемијског друштва.

Резултати досадашњег научно истраживачког рада Драгана Ранковића објављени су у 9 радова у међународним часописима са SCI листе, од тога 3 рада у врхунским часописима, 2 рада у истакнутим часописима и 4 рада у часописима међународног значаја.

Научни радови и саопштења у којима су публиковани резултати из докторске дисертације

#### Радови у међународним часописима

1. M.M. Kuzmanović, J.J. Savović, **D.P. Ranković**, M. Stoilković, A. Antić-Jovanović and M. S. Pavlović, A power interruption technique for investigation of temperature difference in stabilized low direct-current arc burning in pure argon on atmospheric pressure, *Chin. Phys. Lett.* **25** (4), 1376-1379 (2008).
2. **D. Ranković**, M. Kuzmanović, J. Savović, M. S. Pavlović, M. Stoilković and M. Momčilović, The effect of potassium addition on plasma parameters in argon dc plasma arc, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43**, 335202 (8pp) (2010).
3. **Ranković D.**, Kuzmanović M., Pavlović M.S., Stoilković M., Savović J., „Properties of argon-nitrogen atmospheric pressure dc arc plasma“, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, рад је прихваћен за штампу **2015**. године

#### Саопштења на међународним скуповима

1. M. Kuzmanović, M. Momčilović, **D. Ranković** and A. Ždrakanović, Effect of EIE Addition on the Argon DC Arc Plasma Parameters Relevant for Analyte Atom Excitation, VI Aegean Analytical Chemistry Days, Denizli – Turkey, October 9-12, 335, 2008.
2. M. Pavlović, **D. Ranković**, M. Kuzmanović and J. Savović, The Effect of Spectrochemical Buffer on Plasma Parameters in Argon DC Arc, VII Aegean Analytical Chemistry Days, Mytilene, Lesvos – Greece, September 29 - October 3, 270, 2010.
3. **D. P. Ranković**, M. M. Kuzmanović, B. M. Gaković, M. S. Pavlović, M. M. Stoilković and J. J. Savović, The Electron Number Density of Argon – Nitrogen Atmospheric Pressure Plasma, XI International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade – Serbia, September 24 – 28, 79, 2012.

#### Саопштење са скупа националног значаја

1. М. Момчиловић, М. Рапајић, **Д. Ранковић**, Ј. Савовић, М. Стоиљковић и М. Кузмановић, Радијална расподела утицаја лако јонизујућих елемената на појачање интензитета емисије анализата у аргонској плазми лука једносмерне струје, XLVI саветовање српског хемијског друштва, 21. фебруар 2008., Београд, Изводи радова, 59.

---

Прилог 1.

- **Изјава о ауторству**

Потписани \_\_\_\_\_

број уписа \_\_\_\_\_

**Изјављујем**

да је докторска дисертација под насловом

\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

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

**Потпис докторанда**

У Београду, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

---

Прилог 2.

- **Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада**

Име и презиме аутора: \_\_\_\_\_

Број уписа \_\_\_\_\_

Студијски програм \_\_\_\_\_

Наслов рада: \_\_\_\_\_

Ментор: \_\_\_\_\_

Потписани \_\_\_\_\_

изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања 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 докторанда**

У Београду, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

---

**Прилог 3.**

- **Изјава о коришћењу**

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

---

---

која је моје ауторско дело.

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

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

**Потпис докторанда**

У Београду, \_\_\_\_\_

---