

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ

Факултет за физичку хемију

Београд

**НАСТАВНО – НАУЧНОМ ВЕЋУ ФАКУЛТЕТА ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ
УНИВЕРЗИТЕТА У БЕОГРАДУ**

Предмет: Извештај Комисије за оцену и одбрану докторске дисертације кандидата Драгана П. Ранковића, магистра физичкохемијских наука

Одлуком Наставно-научног већа Факултета за физичку хемију, на VIII редовној седници одржаној 14. V 2015. године, именовани смо за чланове Комисије за оцену и одбрану докторске дисертације кандидата *Драгана Ранковића*, магистра физичкохемијских наука, под насловом: „**Утицај молекулских гасова и лакојонизујућих елемената на услове побуђивања у аргонској плазми на атмосферском притиску**“.

Кандидат *Драган Ранковић* је израду докторске дисертације пријавио на Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду 15.11.2010. године. Израда дисертације под наведеним насловом је одобрена одлуком Наставно-научног већа са IV редовне седнице одржане 24.01.2011. године, а сагласност на предлог теме докторске дисертације мр Драгана Ранковића дата је на V редовној седници Већа научних области природних наука Универзитета у Београду која је одржана 31.3.2011. године. Кандидат Драган Ранковић је урађену докторску дисертацију предао Факултету за физичку хемију 7. маја 2015. године.

На основу прегледа и анализе дисертације подносимо Научно-наставном већу следећи:

ИЗВЕШТАЈ

1. Општи подаци о докторској дисертацији

Докторска дисертација мр **Драгана П. Ранковића** написана је на 123 стране и садржи седам поглавља: **Увод** (2 стране), **Теоријски део** (26 страна), **Експериментални део** (15 страна), **Резултати и дискусија** (48 страна), **Закључци** (5

страна), **Литература** (13 страна) и **Прилози** (14 страна). У Прилозима је дата кратка биографија аутора и списак до сада објављених научних радова из области тезе. Такође, Прилози садрже и Изјаву о ауторству, Изјаву о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада и Изјаву о коришћењу, како је прописано правилима Универзитета о подношењу докторских теза на одобравање.

Рад садржи укупно 52 слике и једну табелу. Списак литературе садржи 135 референци које су поређане по редоследу појављивања у тексту.

У уводу је дат кратак приказ значаја и актуелности проблематике рада и предмет и циљ урађених истраживања.

У теоријском делу описане су карактеристике гасне плазме, механизми побуђивања и јонизације у плазми, стање термодинамичке равнотеже, *demixing* ефекат у плазми, као и методе за одређивање температуре и густине електрона у плазми. Такође, дат је и преглед резултата из литературе који се односе на утицај лакојонизујућих елемената и молекулских гасова на карактеристике аргонских плазми.

У експерименталном делу детаљно је описана реализована експериментална поставка. Наведене су основне карактеристике коришћеног лучног извора, монохроматора и уређаја за детекцију светлости. Описани су експериментални детаљи у вези примењиваних метода за одређивање температуре и густине електрона у плазми.

У делу резултати и дискусија, приказани су и дискутовани добијени резултати. Ово поглавље се састоји од три целине. У првом делу су приказани резултати одређивања температуре и густине електрона за чисту аргонску лучну плазму, без увођења аеросола. Други део приказује резултате утицаја лакојонизујућих елемената на параметре аргонске лучне плазме. У трећем делу описан је утицај молекулских гасова (азота и кисеоника) на параметре и аналитичке карактеристике аргонске лучне плазме.

У закључцима су сумирани резултати докторске дисертације.

2. Приказ постигнутих резултата

Најпре су приказани и дискутовани резултати испитивања 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 на различитим струјама. Добијени резултати су упоређени са већ постојећим резултатима из литературе за аргонску плазму U – лука са увођењем воденог аеросола. Показано је да је плазма ван термалне равнотеже, али да се са повећањем јачине струје разлика између температуре електрона и температуре тешких честица смањује.

Увођење воденог аеросола у аргонску лучну плазму побољшава размену кинетичке енергије између електрона и тешких честица и доводи плазму ближе стању термалне равнотеже. На пример, за струју лука од 4 А, разлика између температуре електрона и температуре тешких честица у чистој аргонској плазми износи око 2800 К, а у присуству воденог аеросола 600 К.

Испитиван је и ефекат додатка различитих концентрација лакојонизујућег елемента (калијума) на радијалну расподелу температуре и густине електрона у језгру лука. Присуство лакојонизујућег елемента калијума снижава температуру и густину електрона у језгру аргонске лучне плазме. На пример, на оси лука за струју од 7А додаток 0,5% КСl 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 КСl 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.

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 утицају 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, 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. Присуство кисеоника у плазми врло мало утиче на промену границе детекције за све испитиване елементе.

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*.

3. Упоредна анализа резултата кандидата са резултатима из литературе

Аргонска плазма на атмосферском притиску је врло актуелан ексцитациони извор који се и даље интензивно проучава. Због једноставније геометрије саме плазме и економичније експлоатације, аргонска лучна плазма U облика представља погодну средину за испитивање и моделовање утицаја различитих параметара на њене ексцитационе особине, а резултати испитивања се у доброј мери могу применити и на остале типове аргонских плазми на атмосферском притиску.

У аргонској плазми U – лука без увођења аеросола, на основу разлике у измереним температурама електрона и тешких честица, закључено је да је плазма на умереним струјама ван стања термалне равнотеже. Са повећањем јачине струје лука, разлика између температуре електрона и температуре тешких честица се смањује. Квантитативно слични резултати су добијени у раду (Nick K.-P., Richter J and Helbig V *J. Quant. Spectrosc. Transfer* 32, (1984)1) у коме су мерења вршена на каскадном аргонском луку једносмерне струје. Увођење воденог аеросола у аргонску лучну плазму побољшава размену кинетичке енергије и доводи плазму ближе стању термалне равнотеже, јер водени аеросол повећава густину електрона. Сличан закључак је у

литератури дат за *ICP* (Grotti M., Lagomarsino C. and Mermet J. M. *J. Anal. At. Spectrom.* 21 (2006) 963).

Ефекти дејства лакојонизујућих елемената (*EIE*) на аналитичке карактеристике плазме детаљно су проучавани за најчешће спектрохемијске ексцитационе изворе као што су индуктивно спрегнута плазма, микроталасно индукована плазма и слободногорећи лук. Међутим, иако бројни, радови посвећени овој теми нису резултирали јединственом теоријом о механизму деловања *EIE* на услове ексцитације 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 (Todoli J. L., Gras L., Hernandis V. and Mora J., *J. Anal. At. Spectrom.* 17 (2002) 142–169) сумирани су резултати бројних истраживања утицаја лакојонизујућих и тешкојонизујућих елемената на услове ексцитације у *ICP*-у. Показано је да у *ICP*-у лакојонизујући елементи доводе до промене топлотних карактеристика плазме, ефикасности побуђивања анализата, као и просторне расподеле емитујућих 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 анализата (Venzie J. L. and Marcus R. K., *Spectrochim. Acta* 61B (2006) 715–721).

Утицај *EIE* на емисију анализата у аргонском луку једносмерне струје *U*-облика је детаљно испитиван у радовима (Malović G., Tripković M. and Holclajtner-Antunović I., *Contrib. Plasma Phys.* 34 (1994) 773–785; Kuzmanović M., Savović J., Pavlović M., Stoiljković M., Antić-Jovanović A. and Marinković M., *J. Serb. Chem. Soc.* 70 (2005) 1033–1040; Pavlović M. S., Kuzmanović M. M., Pavelkić V., Marinković M., *Spectrochim. Acta* 55B (2000) 1373–1384). Резултати ових истраживања показали су да се утицај додатка *EIE* огледа пре свега у смањивању градијената температуре и концентрације 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 анализата у топлије зоне лука, што доводи до појачавања спектралне емисије анализата (Pavlović M. S. and Marinković M., *Spectrochim. Acta* 53B (1998) 81–94). Добијени резултати из ове дисертације показују да присуство лакојонизујућег елемента калијума снижава температуру и густину електрона у језгру аргонске лучне плазме. Ефекат је израженији за веће концентрације калијум хлорида и при нижим јачинама струје лука.

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. У новијој литератури, највише радова бави се проучавањем аргонске индуктивно спрегнуте плазме којој се додаје азот (Balsanek W. J., Ertas G., Holcombe J.A., *Spectrochim. Acta* **61B** (2006) 732-742; Agatemor C., Beauchemin D., *Spectrochim. Acta* **66B** (2011) 1–11; Makonnen Y., Beauchemin D., *Spectrochim. Acta* **99B** (2014) 87-93). У ревијском раду (Scheffler G. L., Dressler V. L., Pozebon D., *Food Analyt. Methods* **7** (2014) 1415-1423) приказани су најважнији резултати истраживања и сумиране предности, ограничења и примена *Ar-N₂ ICP*-а. Поред експерименталних, у литератури се може пронаћи и изванредан број теоријских радова у којима је моделован утицај молекулских гасова на карактеристике аргонске плазме (Girshick S.L, Yu W., *Plasma Chem. Plasma Proc.* **10** (1990) 515-529). Резултати из ове дисертације показују да присуство азота у аргонској лучној плазми изазива промене параметара плазме - температуре и густине електрона. Повећање садржаја азота доводи плазму ближе термалној равнотежи. У односу на утицај азота, утицај додатка кисеоника на параметре аргонске лучне плазме је готово занемарљив.

4. Објављени радови који чине део тезе

Рад у врхунском међународном часопису (M₂₁):

1. **D. Ranković**, M. Kuzmanović, J. Savović, M. S. Pavlović, M. Stoiljković 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).

Рад у истакнутом међународном часопису (M₂₂):

1. **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*, рад је прихваћен за штампу 2015. године

Рад у међународном часопису (M₂₃):

1. M.M. Kuzmanović, J.J. Savović, **D.P. Ranković**, M. Stoiljković, 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).

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. Stoiljković 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.

5. Закључак комисије

На основу материјала изложеног у овом извештају сматрамо да резултати кандидата мр Драгана Ранковића представљају оригиналан и значајан научни допринос области физичке хемије плазме како у смислу разумевања фундаменталних процеса у аргонској лучној плазми тако и у њеној ефикаснијој примени у аналитичкој атомској спектрометрији. Делови докторске дисертације кандидата публиковани су у виду **три рада у међународним часописима** (један рад у врхунском међународном часопису категорије M_{21} , један рад у истакнутом међународном часопису категорије M_{22} и један рад у међународном часопису категорије M_{23}), као и у виду три саопштења на међународним скуповима и једног саопштења на домаћем скупу.

Због свега наведеног предлажемо Научно-наставном већу Факултета за физичку хемију, Универзитета у Београду, да докторску дисертацију кандидата мр Драгана Ранковића под насловом „Утицај молекулских гасова и лакојонизујућих елемената на услове побуђивања у аргонској плазми на атмосферском притиску“ прихвати и одобри њену одбрану, чиме би били испуњени сви услови да кандидат стекне звање доктора физичкохемијских наука.

У Београду, 18.06.2015.

Комисија

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

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

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

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

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