

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ

Факултет за физичку хемију

Београд

НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ ФАКУЛТЕТА ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ

Предмет: Извештај Комисије за оцену докторске дисертације кандидата мастера физикохемичара Милице Винић.

Одлуком Наставно-научног већа Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду, са седнице одржане 11.07.2022. године, именовани смо за чланове Комисије за оцену докторске дисертације кандидата мастера физикохемичара Милице Винић, под насловом: „Примена спектроскопије ласерски индуковане плазме за одређивање трагова метала у уљима”. Израда докторске дисертације под наведеним насловом одобрена је одлуком Наставно-научног већа на X редовној седници, одржаној 19.07.2021. године.

На основу те одлуке, Веће научних области природних наука Универзитета у Београду је на својој седници од 23.09.2021. године дало сагласност да се прихвати предложена тема докторске дисертације.

На основу прегледа и анализе докторске дисертације подносимо Већу следећи:

ИЗВЕШТАЈ

А. Приказ садржаја дисертације

Докторска дисертација Милице Винић представљена је на 100 страна куцаног текста. Дисертација је организована у 6 поглавља: *Увод* (3 стране), *Теоријски део* (22 стране), *Експериментални део* (12 страна), *Резултати и дискусија* (39 страна), *Закључак* (5 страна), *Литература* (7 страна). Поред наведених поглавља, дисертација садржи и: *Насловну страну* на српском (1 страна) и енглеском језику (1 страна), *Сажетак* на српском (1 страна) и енглеском језику (1 страна), *Страну са менторима и члановима комисије* (1 страна), *Захвалницу* (1 страна), *Садржај* (1 страна), *Биографију* кандидата и *Списак објављених радова* кандидата произишлих из докторске дисертације (1 страна), *Изјаву о ауторству* (1 страна), *Изјаву о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада* (1 страна) и *Изјаву о коришћењу* (2 стране).

Дисертација садржи 3 слике у *Теоријском делу*, 11 слика и 2 табеле у *Експерименталном делу*, 37 слика и 3 табеле у *Резултатима и дискусији*. Литература садржи списак од 91 референце.

У *Уводу* дисертације укратко је описан значај истраживања интеракције ласерског зрачења са уљима која садрже ниске концентрације метала, као и процедура одређивања параметара плазме која се при тој интеракцији формира. Истакнути су најважнији циљеви истраживања ове докторске дисертације.

У *Теоријском делу* описана је техника спектроскопије ласерски индуковане плазме, као и процеси који се јављају приликом интеракције зрачења импулсних наносекундних ласера са различитим узорцима. Детаљно су описане методе дијагностике плазме, које ће се примењивати у експерименталном делу. У овом

поглављу говорило се и о значају анализе уља, њиховом саставу и техникама које се најчешће користе у сврху њихове анализе. На крају поглавља дат је преглед литературе везане за проблематику изучавану у оквиру ове дисертације.

У *Експерименталном делу* дат је опис процедуре припреме узорака уља за спектроскопска испитивања. Описана је и експериментална ЛИБС поставка на бази наносекундног Nd:YAG ласера, заједно са карактеристикама најважнијих делова ласерског система, оптимизације параметара мерења и условима снимања спектра. На крају поглавља изложена је методологија синтезе молекулских спектра Свановог система C₂ и Љубичастог система CN, а затим је дискутована методологија поређења синтетисаних и експерименталних спектра у циљу евалуације температуре, заједно са описом одређивања експерименталних параметара неопходних за синтезу спектра молекулских трака.

У делу *Резултати и дискусија* приказани су и дискутовани добијени резултати. У првом делу су приказани резултати примене ЛИБС технике за елементну анализу уља, уз детаљан опис процедуре коју је неопходно спровести у циљу детекције ниских концентрација присутних метала, као и постигнуте границе детекције за испитиване елементе. У другом делу су представљени резултати одређивања параметара плазме применом различитих дијагностичких метода оптичке емисионе спектроскопије, уз употребу атомских и јонских линија, као и молекулских трака C₂ и CN. Одређивани су параметри плазме настале приликом интеракције Nd:YAG ласера и уља, као и утицај додатка метала и времена детекције спектра на параметре плазме.

Критички осврт на добијене резултате и најважнији закључци до којих се дошло током реализације ове докторске дисертације сумирани су у одељку *Закључци*.

Поглавље *Литература* садржи приказ научних радова и књига који су коришћени при изради дисертације.

Б. Приказ постигнутих резултата

Спектроскопија ласерски индуковане плазме је популарна аналитичка техника за брзу и осетљиву анализу већине елемената, укључујући и оне са нижим атомским бројем. Неке од предности ЛИБС-а су минимална деструктивност и једноставна припрема узорка, могућност површинског и дубинског одређивања хемијског састава, као и анализа узорака на даљину. Истраживања спроведена у оквиру ове дисертације презентују могућност примене ЛИБС технике на бази Nd:YAG ласера у различитим областима који укључују и елементну анализу састава уља. С обзиром на чињеницу да је употреба различитих врста уља широко распрострањена у исхрани, козметици и машинској индустрији, јасно је зашто је провера њиховог квалитета врло важна. Значај елементног састава уља која се користе у исхрани и козметици огледа се у метаболичкој функцији неких елемената у организму човека, али и у чињеници да поједини елементи могу бити штетни или потенцијално опасни по људско здравље и живот. Квалитет машинског уља значајно утиче на рад и дуготрајност машина, посебно мотора, генератора, турбина и сл. Стога је одређивање садржаја метала у машинским уљима веома значајно, како због одржавања самих уређаја, тако и због контроле загађења животне средине које наступа као последица испаравања таквих уља.

Велика пажња посвећена је развијању процедуре за формирање филмова уља одговарајуће дебљине. Потом се приступило одабиру адекватне енергије ласера и оптималног времена за аквизицију спектра. Након пажљиве оптимизације експерименталних параметара у циљу добијања плазме са оптималном емисијом за

спектроскопију, у спектрима су детектоване интензивне спектралне линије атома и једноструко јонизованих јона конституената узорака, са добрим односом сигнала према позадини, као и добро разложене молекулске траке Свановог система молекула C_2 и Љубичастог система трака молекула CN.

Први део резултата односи се на примену ЛИБС технике за квантитативну елементну анализу уља, односно за одређивање садржаја метала примеса (Cd, Cu, Cr и Zn) који спадају у групу токсичних елемената и чији је садржај важан параметар за оцену квалитета уља. Припремљени су одговарајући концентрациони стандарди за конструисање аналитичке криве за сваки од побројаних елемената, мешањем базног уља (са 0 ppm додатих метала) и уља у којој је концентрација додатих елемената била 100 ppm. Спектри анализата из концентрационих стандарда снимљени су методом просторно и временски интегралне спектроскопије ласерски индуковане плазме. Хром показује линеарну зависност интензитета у целом опсегу концентрација, док интензитети осталих елемената показују линеарни пораст до концентрације од 60 ppm, након чега долази до успорења раста интензитета са даљим порастом концентрације. Нормализацијом интензитета спектралних линија елемената од интереса на линију силицијума (288,16 nm), која потиче од супстрата, постигнута је линеарна зависност интензитета од концентрације уља (уз смањење релативне стандардне девијације мерења), за цинк, кадмијум и бакар. Примена исте процедуре на линију хрома није дала задовољавајуће резултате – пораст интензитета са концентрацијом више није линеаран, а РСД је знатно погоршана. Коефицијент линеарности за све испитиване елементе налази се у опсегу од 0,9929 до 0,9972. Показано је да одабир оптималног приступа за конструкцију калибрационих кривих зависи од енергије ексцитације анализираног елемента, те се за елементе са вишим енергијама ексцитације примењује нормализација добијених сигнала на линију силицијума, док за елементе са нижим енергијама ексцитације нормализација није пожељна јер је разлика у енергијама ексцитације велика. Применом описаног приступа, границе детекције за Cd, Cu и Cr су за ред величине ниже од до сада објављених у литератури и крећу се у опсегу од 0,08 - 0,49 ppm. У случају цинка, процењена је граница детекције од 3,9 ppm. На основу презентованих резултата може се закључити да је предложена метода анализе погодна за одређивање садржаја тешких метала у машинским уљима, док је за анализу јестивог уља неопходно додатно повећати осетљивост методе нпр. применом додатног ласерског импулса. Описани приступ омогућава контролу количине уља неопходног за анализу, ЛИБС сигнали су интензивни и стабилни, мерења репродуктивна, утицај матрикс ефекта минимизиран, те је на овај начин могућа брза карактеризација висозних течности попут уља.

У другом делу резултата приказано је одређивање најважнијих параметара плазме (концентрације електрона и температуре), односно рађена је дијагностика плазме која се формира у интеракцији Nd:YAG ласера са уљима која су садржала различите концентрације додатих метала. Најпре су презентовани резултати просторно и временски интегралних мерења спектралне емисије. Како би се извукли подаци о изгледу временски разложене спектралне емисије, вршена је аквизиција спектра са променљивим временима кашњења детекције, а потом су одузимани интензитети спектралних линија добијени за различита (узастопна) времена кашњења. Параметри плазме су рачунати и за временски интегрална и за временски разложена мерења. Концентрација електрона процењена је на основу ширине профила H_α линије, док је за процену јонизационе температуре поређен однос интензитета јонске и атомске линије магнетијума, који је присутан у анализираним узорцима уља. Спектри трака Свановог система молекула C_2 и

Љубичастог система молекула CN коришћени су за одређивање температуре тешких честица у периферним деловима плазме, односно за одређивање ротационе и вибрационе температуре. За одабрано оптимално време кашњења мерени су концентрација електрона и јонизациона температура за узорке уља са различитим укупним концентрацијама метала, при чему је показано да додаток метала има мали, али мерљив утицај на вредности параметара плазме. Утицај концентрације анализата на параметре плазме треба третирати као ефекат основе, који се мора узети у обзир ако се желе избећи систематске грешке у мерењу, чак и при овим, релативно ниским, концентрацијама метала у уљу. Показано је и да дебљина слоја уља такође утиче на вредности концентрације електрона и јонизационе температуре. Додатак метала у уљу, пак, не доводи до значајних промена вредности вибрационе и ротационе температуре. С друге стране, процењена вредност температуре тешких честица зависи од времена кашњења детекције сигнала и благо опада са повећањем времена кашњења са 3 μ s на 10 μ s.

Резултати добијени у оквиру ове дисертације презентују могућност примене ЛИБС технике са Nd:YAG ласером за анализу састава уља. Такође, демонстрирана је и примена спектралних линија водоника и магнезијума, као и молекулских трака C₂ и CN, за дијагностику плазме.

В. Упоредна анализа резултата кандидата са резултатима из литературе

Примена ЛИБС технике за анализу течних узорака, укључујући и водене растворе, значајно је компликованија у односу на анализу чврстих узорака. Без обзира на то, постоји интерес да се ЛИБС техника прилагоди анализи течних узорака - превођењем течности у прах, па пресовањем у пастилу, као и иницирањем плазме унутар течности, у распршеном аеросолу или течности депонованој у облику танког слоја на чврстој подлози, са или без претходног сушења [1-4]. Применом ЛИБС технике може се вршити директна анализа течних узорака уколико се плазма иницира фокусирањем ласерског снопа унутар течности. Такав приступ дао је задовољавајуће резултате једино у ДП режиму, где је додатни ласерски импулс био неопходан како би било могуће детектовати елементе присутне у траговима. Код овог приступа главни проблем је прскање уља због чега се велика количина узорка губи, а притом долази и до замашћивања околних делова, што је посебно проблематично за оптички систем који је неопходно чистити током рада [1].

Како би се избегли проблеми скопчани са анализом уља, методе узорковања које су неки од аутора примењивали укључују превођење уља у гел [5], млаз [6], аеросол [4], или директну аблацију капи уља [7]. У раду који пореди резултате добијене анализом уља у облику течности и уља у облику млаза, аутори наводе да су приликом анализе узорка уља у течном облику за Cd, Cu и Zn постигнуте границе детекције од 22 ppm, 6,1 ppm и 11,4 ppm, редом. Када је исто уље преведено у млаз, анализа је трајала знатно краће, а границе детекције за Cd и Cu су смањене 2-3 пута, док је хром детектован у концентрацији од 43 ppm [6]. Проблем код оваквог приступа јесте што је потребна велика количина узорка за анализу (>10 ml) и неопходно је детаљно чишћење система пре увођења следећег узорка.

Мале запремине уља (<1 ml) могуће је анализирати уколико се узорак анализира у облику аеросола [4] или падајуће капљице [4,7]. Аблацију појединачних капљица могуће је извести спрезањем ЛИБС технике са течним хроматографом (*High Pressure Liquid Chromatography*, HPLC). На овај начин обезбеђује се константан ток малих капљица (дијаметра 50-100 μ m, запремине 65-500 pl). Поред тога што је мала количина узорка потребна за анализу, предност ове

хибридне технике је што нема додатног третирања узорка, већ се компонента од значаја, која је већ издвојена у хроматографској колони, анализира директно. Међутим, детекција појединачних капљица може представљати доста комплексан задатак, уз неопходну примену додатне апаратуре, како би се тригероване ласера извршило у правом тренутку. Постигнуте границе детекције су у опсегу од 1-10 ppm [7]. Аутори рада [4] пријављују још ниже границе детекције када се узорак анализира у облику капљице, а код анализе аеросола пријављене границе детекције су реда величине 1 ppm. Међутим, и анализа узорка у облику аеросола захтева често чишћење и прање компонената система.

Први пут је употреба чврстог супстрата за анализу уља објављена у [8] где је као супстрат коришћен филтер папир. Аблација је рађена са два ласерска импулса и постинуте границе детекције за Cd, Cr, Cu и Zn биле су, редом: 4 ppm, 12 ppm, 1 ppm и 2 ppm. У другом експерименту, уље је ручно наносено на подлогу од алуминијума и остављено да одстоји 20 минута како би се уједначио слој, при чему је постигнута дебљина филма од $15 \pm 5 \mu\text{m}$ [9]. Граница детекције за хром измерена на овај начин износи 1,5 ppm, а као главни резултат експеримента наводи се да је матрикс ефекат занемарљив. Аутори наводе да је проблем овог приступа компликована контрола дебљине филма, па је тешко могуће постићи репродуктивност мерења. Време потребно за уједначавање слоја такође отежава ефикасну анализу већег броја узорака. Брза припрема узорака овог типа уз контролисану дебљину филма уља може се постићи уколико се супстрат ротира фиксном брзином приликом наносења уља [10]. Показано је да се са стањивањем филма смањују флукуације ЛИБС сигнала, што омогућава репродуктивна мерења састава уља. Пажљивим подешавањем фокуса ласерског снопа постиже се формирање плазме на самом уљу, која потом заклања супстрат, чиме се спречавају потенцијалне сметње услед спектралне интерференције која може настати као последица аблације супстрата.

На основу до сада објављених резултата може се закључити да анализа уља у облику филма нанесеног на супстрат, применом ЛИБС технике демонстриране у оквиру ове дисертације, представља најједноставнији приступ – метода је брза и контролабилна, при чему је потребна изузетно мала количина узорака за анализу (0,3 μl). Припрема узорака је врло једноставна и подразумева превођење уља у филм, што се постиже наносењем капљице уља на средину супстрата (силицијумска плочица) који се потом ротира 30 s, у циљу уједначавања дебљине филма уља. Пажљивим оптимизовањем параметара снимања постиже се задовољавајућа осетљивост, детектовани ЛИБС сигнали су интензивни и стабилни, мерења репродуктивна, а утицај матрикс ефекта минимизиран. Применом описаног приступа, границе детекције за Cd, Cu и Cr су за ред величине ниже од до сада објављених у литератури и крећу се у опсегу од 0,08 - 0,49 ppm. У случају цинка, процењена је граница детекције од 3,9 ppm, што је упоредиво са резултатима добијеним применом ДП ЛИБС на узорке уља нанесене на филтер папир.

- [1] V. Lazic, LIBS analysis of liquids and of materials inside liquids, Laser Induced Breakdown Spectroscopy: Theory and Applications, Springer & Verlag, Germany, 2014.
- [2] D. M. Diaz Pace, C. A. D'Angelo, D. Bertuccelli, G. Bertuccelli, Analysis of heavy metals in liquids using Laser Induced Breakdown Spectroscopy by liquid-to-solid matrix conversion, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 61 (8), 929 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.sab.2006.07.003>
- [3] V. Lazic, R. Fantoni, A. Palucci, M. Ciaffi, Sample Preparation for Repeated Measurements on a Single Liquid Droplet Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, *Applied Spectroscopy* 71, 670 (2017). <https://doi.org/10.1177/0003702816685096>
- [4] M. Cahoon, J. R. Almirall, Quantitative analysis of liquids from aerosols and microdrops using laser induced breakdown spectroscopy, *Analytical Chemistry* 84, 2239 (2012). <https://doi.org/10.1021/ac202834j>
- [5] J. Xiu, X. Bai, E. Negre, V. Motto-Ros, J. Yu, Indirect laser-induced breakdown of transparent thin gel layer for sensitive trace element detection, *Applied Physics Letters* 102, 244101 (2013). <https://doi.org/10.1063/1.4811245>
- [6] P. Yaroshchyk, R. J. S. Morrison, D. Body, B. L. Chadwick, Quantitative determination of wear metals in engine oils using laser-induced breakdown spectroscopy: a comparison between liquid jets and static liquids, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 60, 986 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.sab.2005.03.011>
- [7] C. Janzen, R. Fleige, R. Noll, H. Schwenke, W. Lahmann, J. Knoth, P. Beaven, E. Jantzen, A. Oest, P. Koke, Analysis of small droplets with a new detector for liquid chromatography based on laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 60, 993 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.sab.2005.05.033>
- [8] P. Yaroshchyk, R. J. S. Morrison, D. Body, B. L. Chadwick, Quantitative determination of wear metals in engine oils using LIBS: The use of paper substrates and a comparison between single- and double-pulse LIBS, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 60, 1482 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.sab.2005.09.002>
- [9] L. Zheng, F. Cao, J. Xiu, X. Bai, V. Motto-Ros, N. Gilon, H. Zeng, J. Yu, On the performance of laser induced breakdown spectroscopy for direct determination of trace metals in lubricating oils, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 99, 1 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.sab.2014.06.005>
- [10] V. Lazic, M. Ciaffi, Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Applied on Liquid Films: Effects of the Sample Thickness and the Laser Energy on the Signal Intensity and Stability, *Journal of Spectroscopy* 2017, 1 (2017). <https://doi.org/10.1155/2017/7872504>

Г. Објављени радови и саопштења који чине део тезе

Радови објављени у врхунским међународним часописима - M21

1. **M. Vinić**, E. Aruffo, F. Andreoli, M. Ivković, V. Lazic, "Quantification of heavy metals in oils with μl volume by laser induced breakdown spectroscopy (libs) and minimazing of the matrix effect, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 164, 105765 (2019).
<https://doi.org/10.1016/j.sab.2020.105765>

Радови објављени у међународним часописима - M23

1. **M. Vinić**, M. Kuzmanović, J. Savović, M. Ivković, "Diagnostics of laser-induced plasma from a thin film of oil on a silica wafer", *Journal of the Serbian Chemical Society*, Accepted Manuscript (2022).
<https://doi.org/10.2298/JSC211228028V>

Д. Провера оригиналности докторске дисертације

Оригиналност докторске дисертације је проверена на начин прописан Правилником о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду („Гласник Универзитета у Београду“ број 201/18 од 22.06.2018).

Помоћу програма iThenticate утврђено је да количина подударана текста износи испод 1%. Овај степен подударности последица је коришћења уобичајених термина и кратких фраза типичних за област у коју спада ова дисертација, затим навођења библиографских података, личних имена и претходно публикованих резултата кандидата, који су проистекли из његове докторске дисертације, што је све у складу са чланом 9. поменутог Правилника.

На основу свега изнетог, Комисија сматра да извештај указује на оригиналност докторске дисертације, те се прописани поступак припреме за њену одбрану може наставити.

Ђ. Закључак комисије

На основу изложеног комисија закључује да резултати кандидата Милице Винић, мастера физикохемичара, представљају оригиналан и значајан научни допринос у области физичке хемије, посебно у области физичке хемије материјала. Делови тезе кандидата публиковани су у два рада у научним часописима од међународног значаја (категорије М21 и М23).

На основу изложеног, Комисија позитивно оцењује дисертацију мастера физикохемичара Милице Винић под насловом: „**Примена спектроскопије ласерски индуковане плазме за одређивање трагова метала у уљима**” и предлаже Наставно – научном већу Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду да прихвати оцену Комисије и одобри јавну одбрану дисертације, чиме би били испуњени сви услови да кандидат стекне звање доктор физикохемијских наука.

Београд, 29. јул 2022. године

Чланови комисије

др Јелена Савовић,
научни саветник Института за нуклеарне науке „Винча“, Београд

др Ивана Стојковић Симатовић,
ванредни професор Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду

др Мирослав Ристић,
доцент Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду
