

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
Факултет за физичку хемију
Београд

НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ ФАКУЛТЕТА ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ

Предмет: Извештај комисије за оцену и одбрану докторске дисертације кандидата мастера физикохемичара Јелене Петровић.

Одлуком Наставно-научног већа Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду, са седнице одржане 12.05.2022. године, именовани смо за чланове Комисије за оцену докторске дисертације кандидата мастера физикохемичара Јелене Петровић, под насловом: „**Спектроскопско испитивање угљеничне плазме ТЕА СО₂ ласером**”. Израда докторске дисертације под наведеним насловом одобрена је одлуком Наставно-научног већа на III редовној седници, одржаној 10.12.2019. године.

На основу те одлуке, Веће научних области природних наука Универзитета у Београду је на својој седници од 26.12.2019. 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 Јелене Петровић представљена је на 119 страна куцаног текста. Дисертација је организована у 6 поглавља: *Увод* (3 стране), *Теоријски део* (31 страна), *Експериментални део* (12 страна), *Резултати и дискусија* (45 страна), *Закључак* (4 стране), *Литература* (3 стране). Поред наведених поглавља, дисертација садржи и: *Насловну страну* на српском (1 страна) и енглеском (1 страна) језику, *Сажетак* на српском (1 страна) и енглеском (1 страна) језику, *Страну са менторима и члановима комисије* (1 страна), *Захвалницу* (1 страна), *Садржај* (2 стране), *Биографију* кандидата (1 страна), *Списак објављених радова* кандидата који чине докторску дисертацију (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 4 слике у *Теоријском делу*, 9 слика и 2 табеле у *Експерименталном делу*, 39 слика и 12 табела у *Резултатима и дискусији*. Литература садржи списак од 177 референци.

У поглављу *Увод* дисертације је укратко описан значај истраживања интеракције ласерског зрачења са материјалима који садрже значајну концентрацију угљеника, као и одређивање параметара плазме.

Теоријски део садржи опис метода дијагностике плазме са посебним освртом на методе које су примењиване у експерименталном делу. Описана је и техника спектроскопија ласерски индуковане плазме као и процеси који се јављају приликом интеракције зрачења импулсних наносекундних ласера са различитим узорцима. Такође, описане су и друге различите методе елементарне анализе угљева. На крају поглавља је дат преглед литературе везане за проблематику ове дисертације.

Експериментални део описује експерименталну *LIBS* поставку на бази наносекундног ТЕА СО₂ ласера, заједно са карактеристикама најважнијих делова ласерског система, условима снимања и оптимизацијом спектра. Описана је и метода временски-интегралне просторно-разложене емисионе спектроскопије ласерски индуковане плазме. Укратко су описани детаљи примене *XRF* технике и оптичке профилометрије.

У делу *Резултати и дискусија* су приказани и дискутовани добијени резултати. У првом делу су представљени резултати одређивања параметара плазме применом различитих дијагностичких метода оптичке емисионе спектроскопије, уз употребу атомских и јонских линија као и молекулских трака С₂ и CN. Одређивани су параметри плазме настали приликом интеракције ТЕА СО₂ ласера и материјала који садржи значајну количину угљеника, као што су графит, тефлон и различите врсте угљева. У другом делу су приказани резултати примене *LIBS* технике за елементарну анализу угљева ниског квалитета (лигнита), као и резултати *XRF* анализе, помоћу којих су оцењене аналитичке перформансе *LIBS* технике за анализу угљева.

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

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 *LIBS*-а су минимална деструктивност и једноставна припрема узорка, могућност површинског и дубинског одређивања хемијског састава, као и анализа на даљину. Истраживања спроведена у оквиру ове дисертације показују могућност примене *LIBS* система засноване на примени ТЕА СО₂ ласера као извора побуђивања у различитим областима који укључују и

елементну анализу примеса графита. Најпре је извршена пажљива оптимизација експерименталних параметара како би се добила плазма са оптималном емисијом за спектроскопију: добијене су интензивне спектралне линија атома и једноструко јонизованих јона, са добрим односом сигнала према позадини и шуму, као и добро разложене молекулске траке Свановог система молекула C_2 и љубичастог система трака молекула CN. Приказана је примена *LIBS* система на бази TEA CO_2 ласера са ниском импулсном енергијом за елементну анализу узорака графита и његових нечистоћа. Такође, значајна пажња је посвећена одређивању најважнијих параметара плазме (концентрација електрона и температура) добијене на поменутој класи материјала помоћу TEA CO_2 ласера. Велики простор је дат унапређењу примене молекулских трака C_2 и CN за одређивање температуре тешких честица у периферним деловима плазме, односно за одређивање ротационе и вибрационе температуре.

Други део резултата се односи на примену *LIBS* технике за квантитативну елементну анализу угља лигнита, односно за одређивање садржаја примеса метала (Al, Si, Ca, Fe и Mn) који су од значаја за оцену квалитета угља за његову примену у термоелектранама, као и за оптимизацију процеса сагоревања. Припремљени су одговарајући концентрациони стандарди за добијање аналитичке криве. Спектри анализата из концентрационих стандарда снимљени су методом временски-интеграљене просторно-разложене спектроскопије ласерски индуковане плазме. Након избора оптималних услова снимања, анализирани су узорци шест различитих врста лигнита и одређени параметри плазме. За све анализиране елементе добијене су калибрационе криве добре линеарности и задовољавајућег опсега линеарности, посебно након нормализације са интензитетима линија угљеника. Одређиване су и границе детекције за поменуте елементе анализата и добијене су вредности у опсегу од 2,4 ppm (за Mg) до 63 ppm (за Si). Упоредном анализом добијених резултата са вредностима концентрација одређених XRF техником, показано је добро слагање, што је потврда тачности анализе угљева помоћу *LIBS* технике. У циљу оцене услова побуђивања елемената метала у ласерски индукованој плазми на угљевима, одређиване су температуре и концентрације електрона помоћу атомских и јонских линија гвожђа.

Трећи део резултата се односи на примену *LIBS* технике за анализу органских материјала, као што је тефлон. Плазма добијена из мете политетрафлуороетилена емитује јаке атомске и јонске угљеничне линије, као и молекулске траке C_2 и CN које су погодне за дијагностику плазме. Концентрација електрона и јонизациона температура су израчунате применом спектроскопских метода. У условима ниског флуенса, као што је показано и код графитне мете, C_2 и CN молекулске траке су погодније за *LIBS* анализу садржаја угљеника у чврстим узорцима. Поређењем експерименталних и синтетисаних молекулских C_2 и CN спектра добијају су ротациона и вибрациона температура.

Добијени резултати у овој дисертацији показују могућност примене *LIBS* техника са TEA CO_2 ласером за анализу материјала као што су графит, угљеви

или пластичне масе. Показана је и примена спектралних линија угљеника као и молекулских трака C_2 и CN за дијагностику плазме.

V. Упоредна анализа резултата кандидата са резултатима из литературе

Због јединствених особина ласера и ласерског зрачења, *LIBS* техника представља извор великог интересовања и опсежних истраживања за примене у различитим областима. Предности *LIBS*-а у односу на друге аналитичке технике, брза анализа и могућност детекције на лицу места омогућава примену ове технике за одређивање састава угља. У литератури су заступљени бројни прикази различитих експерименталних поставки *LIBS* технике, предности и недостаци [1,2]. Иако *LIBS* анализа хетерогених материјала попут угља представља изазов, показана је примена за квантификацију главних, споредних и елемената у траговима у угљу [3–6]. *LIBS* техника се такође успешно може применити за анализу пепела и садржаја испарљивих материја. Публиковане примене *LIBS* технике за анализу угљева углавном подразумевају примене компликованих статистичких метода за анализу недовољно разложених емисионих спектра плазме [7]. У овој дисертацији је успешно демонстрирана универзијантна метода квантитативне анализе угљева помоћу *LIBS* технике за чију примену је неопходно имати спектре довољно добре резолуције.

Такође, до сада публиковани резултати у вези *LIBS* технике за анализу угљева су углавном добијени применом ласера из оптичке и блиске инфрацрвене спектралне области, док је у овој дисертацији демонстрирана примена ласера таласне дужине из средње инфрацрвене области, са свим предностима које тај ласер доноси (анализа релативно механих узорака, већа апсорпција на неким класама материјала, мања аблација).

Молекулски системи који су коришћени у овој тези за одређивање параметара плазме имају примену у различитим областима: анализи материјала који садрже различиту количину угљеника и азота, изотопском обележавању и изотопској анализи ласерском аблацијом, идентификацији и класификацији полимерних материјала уз помоћ C_2 и CN емисије. Показано је да се C_2 може користити приликом класификације различитих врста полимера [8–10]. Такође, детекција C_2 и CN у плазми може се користити као индикатор присуства неких опасних материја, као што је експлозив.

- [1] K. Liu, C. He, C. Zhu, J. Chen, K. Zhan, X. Li, A review of laser-induced breakdown spectroscopy for coal analysis, Trends Anal. Chem. 143 (2021) 116357. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0165993621001801>.
- [2] W. Yuan, T., Wang, Z., Lui, S. L., Fu, Y., Li, Z., Liu, J., & Ni, Coal Property Analysis Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, J. Anal. At. Spectrom. 28 (2013) 1045–1053. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2013/ja/c3ja50097g>.
- [3] T. Ctvrtnickova, M.P. Mateo, A. Yañez, G. Nicolas, Characterization of coal fly ash

- components by laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 64 (2009) 1093–1097. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0584854709002420>.
- [4] L. Zhang, Y. Gong, Y. Li, X. Wang, J. Fan, L. Dong, W. Ma, W. Yin, S. Jia, Development of a coal quality analyzer for application to power plants based on laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 113 (2015) 167–173. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0584854715002347>.
- [5] X. Li, Z. Wang, Y. Fu, Z. Li, J. Liu, W. Ni, Application of a spectrum standardization method for carbon analysis in coal using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), *Appl. Spectrosc.* 68 (2015) 955–962. <https://journals.sagepub.com/doi/10.1366/13-07345>.
- [6] T. Zhang, C. Yan, J. Qi, H. Tang, H. Li, Classification and discrimination of coal ash by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) coupled with advanced chemometric methods, *J. Anal. At. Spectrom.* 32 (2017) 1960–1965. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/ja/c7ja00218a>.
- [7] W. Song, Z. Hou, W. Gu, H. Wang, J. Cui, Z. Zhou, G. Yan, Q. Ye, Z. Li, Z. Wang, Industrial at-line analysis of coal properties using laser-induced breakdown spectroscopy combined with machine learning, *Fuel*. 306 (2021) 121667. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0016236121015489>.
- [8] J.L. Gottfried, F.C. De Lucia, C.A. Munson, A.W. Miziolek, Laser-induced breakdown spectroscopy for detection of explosives residues: A review of recent advances, challenges, and future prospects, *Anal. Bioanal. Chem.* 395 (2009) 283–300. <https://link.springer.com/article/10.1007/s00216-009-2802-0>.
- [9] J. Kaiser, Laser-Induced Breakdown Spectroscopy analysis of polymers in three different atmospheres, 96 (2021). <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142941821000295>.
- [10] Q. Zeng, J. Sirven, J.P. Gabriel, C. Yong, J. Lee, Trends in Analytical Chemistry Laser induced breakdown spectroscopy for plastic analysis, *Trends Anal. Chem.* 140 (2021) 116280. <https://journals.sagepub.com/doi/10.1366/13-07230>.

Г. Објављени радови и саопштења који чине део тезе

Радови објављени у врхунским међународним часописима - M21

1. M. Kuzmanovic, D. Rankovic, M. Trtica, J. Ciganovic, **J. Petrovic**, J. Savovic, Optical emission of graphite plasma generated in ambient air using low-irradiance carbon dioxide laser pulses, *Spectrochimica Acta B*, 157, (2019), 37-46. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0584854719300849>
2. **J. Petrovic**, J. Savovic, D. Rankovic, M. Kuzmanovic, Quantitative Analysis of Coal by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Using TEA CO₂ Laser as the Excitation Source, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 42(3), (2022), 519-533. <https://link.springer.com/article/10.1007/s11090-022-10234-6>

Саопштење са међународног скупа штампано у целини - М33

1. **J. Petrovic**, M. Kuzmanovic, D.Rankovic, M. Trtica, J. Savovic, LIBS technique based on TEA CO₂ laser for elemental analysis of impurities in graphite, 30th Summer School and International Symposium on the Physics of Ionized gases, Belgrade, 24-28 August 2020, pp 185-188.

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 20 %. 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.

Б. Закључак комисије

На основу изложеног комисија закључује да резултати кандидата Јелене Петровић, мастера физикохемичара, представљају оригиналан и значајан научни допринос у области физичке хемије, посебно у ужој научној области Физичка хемија - спектрохемија. Делови тезе кандидата публиковани су у два научна часописа од међународног значаја (категорије М21) и једном саопштењу на међународном скупу (категорије М33).

На основу изложеног, Комисија позитивно оцењује дисертацију мастера физикохемичара Јелене Петровић под насловом: „Спектроскопско испитивање угљеничне плазме ТЕА СО₂ ласером” 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, 12. Мај 2022. године

Чланови комисије

Проф. др Јасмина Димитрић Марковић, редовни професор
Факултет за физичку хемију, Универзитет у Београду

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

др Милош Момчиловић, виши научни сарадник
Институт за нуклеарне науке „Винча“, Универзитет у Београд
