

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
ФАКУЛТЕТ ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ

Милица Винић

**Примена спектроскопије ласерски индуковане
плазме за одређивање трагова метала у уљима**

докторска дисертација

Београд, 2022. године

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Milica Vinić

**Application of Laser-Induced Breakdown
Spectroscopy for the determination of trace metals
in oils**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2022.

Ментори:

др Миливоје Ивковић, научни саветник,
Институт за физику, Земун

др Мирослав Кузмановић, редовни професор,
Факултет за физичку хемију, Универзитет у Београду

Чланови комисије:

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

др Ивана Стојковић Симатовић, ванредни професор,
Факултет за физичку хемију, Универзитет у Београду

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

Датум одбране докторске дисертације: _____

Захвалница

Велику захвалност дугујем свом ментору др Миливоју Ивковићу, који ме је увео у свет експерименталне науке и ЛИБС технике. Хвала што сте несебично преносили своје знање, увек били на располагању и уложили огроман труд како би Ваши студенти постали самостални истраживачи.

Најлепше хвала мом ментору проф. др Мирославу Кузмановићу на несебичној помоћи приликом израде ове докторске дисертације. Хвала на бројним саветима и сугестијама, на безрезервној подршци, на сваком телефонском позиву, на томе што нисте дозволили да одустанем када је било тешко.

Део изложених истраживања урађен је у Лабораторији за ЛИБС Института ЕНЕА, Фраскати, Италија, под руководством др Виолете Лазић. Велико хвала на конципирању и помоћи у изради експерименталног дела тезе, као и при тумачењу прикупљених резултата. Хвала на свем пренесеном знању, а посебно на гостопримству током мог боравка у Италији.

Своју захвалност дугујем и комисији - др Јелени Савовић, др Ивани Стојковић Симатовић и др Мирославу Ристићу, чији су корисни савети и сугестије допринели побољшању квалитета ове докторске дисертације.

Хвала мојим колегама – Станку, Неши, Маријани, Биљи, Ивану, Марку, Влади, Зокију, Дулету, Весни... који су се увек трудили да помогну, разумеју и утеше када је то потребно.

Највећу захвалност дугујем својој породици и пријатељима, на безусловној љубави и несебичној подршци, на томе што сте уз мене без обзира на све. Без вас ово не би било могуће. Посебно хвала Дуњи, која увек нађе начин да ми измами осмех, захваљујући којој живот лепше изгледа. Волим вас.

Милица Винић

Примена спектроскопије ласерски индуковане плазме за одређивање трагова метала у уљима

Апстракт

Предмет проучавања ове докторске дисертације је методологија припреме и анализе састава уља применом Спектроскопије ласерски индуковане плазме (ЛИБС). Циљ рада је минимизирање ефекта основе, уз малу потрошњу узорка, али задовољавајућу осетљивост и репродуктивност мерења. Описана процедура припреме узорака је врло једноставна - узорци уља се анализирају у облику филма нанесеног на силицијумску плочицу - супстрат. Како би ово било могуће постићи, уље је наносено у облику капљице на средину супстрата, након чега је супстрат ротиран фиксном брзином. На овај начин се формирају слојеви уља униформне дебљине, која зависи од примењене брзине ротације.

Добијени резултати показују да се ЛИБС техника, уз предложену процедуру формирања танког слоја уља на супстрату, врло успешно може применити за квантитативну анализу присутних елемената - метала. Добијене су врло ниске границе детекције (у опсегу од 0,1 до 5 ppm) уз добру линеарност калибрационих кривих у опсегу од 0 до 60 ppm за све испитиване елементе.

При изабраним оптималним условима снимани су спектри узорака у просторно и временски интегралном режиму. Временски разложене вредности интензитета спектралних линија, концентрације електрона и температуре плазме, добијене су одузимањем временски интегралних спектра сниманих са различитим (узастопним) временима кашњења. Концентрација електрона процењена је на основу Штарковог профила H_{α} линије. Температура јонизације одређена је из односа интензитета јонске и атомске линије магнезијума. Емисиони спектри молекула C_2 и CN послужили су за одређивање вибрационе и ротационе температуре тешких честица. Показано је да параметри плазме зависе од укупне концентрације метала у уљу: иако је ефекат мали, он ипак мора бити узет у обзир при квантитативном одређивању трагова метала у уљу применом ЛИБС технике.

Кључне речи: Спектроскопија ласерски индуковане плазме; ЛИБС; уље; квантитативна анализа; дијагностика плазме; ефекат основе; Nd:YAG.

Научна област: Физичка хемија

Ужа научна област: Физичка хемија - спектрохемија

UDK број:

Application of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for the determination of trace metals in oils

Abstract

The subject of research of this doctoral dissertation is a method for preparation and analysis of oils by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), aimed to minimize the necessary sample volume and the matrix effect while maximizing the detection sensitivity and measurement's repeatability. The preparation procedure consists in stabilizing the oil sample and silica wafer substrate at a fixed temperature (40°C) and in delivering an oil droplet on the wafer rotated by a spin coater. In this way, an uniform oil film is obtained, which thickness is controlled through the rotational speed.

The obtained results show that the LIBS, with the proposed procedure of forming a thin layer of oil, can be very successfully applied for the quantitative analysis. Very low detection limits (in the range of 0.1 to 5 ppm) were obtained with good linearity of calibration curves in the range of 0 to 60 ppm for all tested elements.

Spatially and temporally integrated spectral measurements were performed under experimental conditions optimized for elemental analysis of trace metals in oil. Time-resolved values of the spectral line intensities, electron number density, and plasma temperature were obtained by subtracting averaged spectra recorded at different time delays. The electron number density was estimated using the Stark broadened profile of the H α line. Ionization temperatures were derived from Mg ionic to atomic line intensity ratios. Spectra of C₂ and CN molecules were used to evaluate the rotational and vibrational temperature of heavy particles. It is shown that the plasma parameters depend on the total metal concentration in the oil: although the effect is small, it must be taken into account in the quantitative determination of trace metals in the oil using the LIBS technique.

Key words: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy; LIBS; oil; quantitative analysis; plasma diagnostics; matrix effect; Nd:YAG.

Scientific field: Physical chemistry

Scientific subfield: Physical chemistry – spectrochemistry

UDK number:

Садржај

1. Увод.....	1
2. Теоријски део.....	4
2.1. Спектроскопија ласерски индуковане плазме.....	4
2.2. Дијагностика плазме.....	9
2.2.1. Примена Доплерових профила спектралних линија за дијагностику плазме.....	9
2.2.2. Примена Штаркових профила спектралних линија за дијагностику плазме.....	11
2.2.2.1. Примена линеарног Штарковог ефекта.....	12
2.2.3. Одређивање температуре из апсолутних интензитета спектралних линија.....	13
2.2.4. Одређивање параметара плазме мерењем релативних интензитета спектралних линија.....	13
2.2.4.1. Одређивање ексцитационе температуре из релативних интензитета атомских линија.....	14
2.2.4.2. Одређивање температуре методом Болцманове праве.....	14
2.2.4.3. Одређивање температуре из односа јонске и атомске линије елемента.....	15
2.2.5. Примена оптичких емисионих спектра молекула за дијагностику плазме.....	16
2.3. Значај уља и њихова примена.....	20
2.3.1. Хемијски састав масти и уља.....	20
2.3.2. Технике елементне анализе масти и уља.....	22
2.4. Примена ЛИБС технике за анализу уља – преглед литературе.....	23
3. Експериментални део.....	26
3.1. Припрема узорака.....	26
3.2. Одређивање дебљине филма уља.....	26
3.3. ЛИБС поставка.....	28
3.4. Молекулски спектри C_2 и CN	31
4. Резултати и дискусија.....	38
4.1. Спектрохемијска анализа уља.....	38
4.1.1. Оптимизација параметара мерења.....	38
4.1.2. Спектри уља са додатим металима.....	49
4.1.3. Калибрационе криве.....	51
4.2. Дијагностика плазме.....	58
4.2.1. Утицај времена кашњења детекције на изглед атомских и јонских линија и молекулских трака.....	58
4.2.2. Одређивање концентрације електрона.....	62
4.2.3. Одређивање температуре плазме.....	66
4.2.3.1. Одређивање јонизационе температуре.....	66
4.2.3.2. Одређивање температуре гаса помоћу молекулских трака CN и C_2	70
5. Закључак.....	77
6. Литература.....	82

1. Увод

Спектроскопија ласерски индуковане плазме (ЛИБС, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*) представља релативно нову технику која се интензивно развија у последњих 20 година и налази све ширу примену у анализи узорака различите врсте, због својих бројних предности у односу на друге аналитичке технике. Пре свега, најчешће не постоји потреба за било каквом припремом узорка, или је процедура припреме врло једноставна, а могуће је анализирати узорке у сва три агрегатна стања. Захваљујући малој површини фокусираног снопа постиже се одлична резолуција за површинско мапирање хемијског састава, а због фине аблације материјала током узастопних импулса, ЛИБС техника пружа могућност и дубинског мапирања хемијског састава узорка. Брза вишеелементна анализа узорака без компликоване процедуре припреме постиже се и применом конкурентске технике - Рентгенске флуоресцентне спектрометрије (XRF, *X-Ray Fluorescence Spectrometry*), али се предност ЛИБС-а у односу на XRF огледа у бољој осетљивости, често и за један ред величине, а постоји и могућност одређивања лаких елемената. Још једна од предности ЛИБС технике је њена микродеструктивност, због чега се узорци готово не оштећују и потребна је врло мала количина за анализу. Ово је чини идеалном техником за карактеризацију узорака велике вредности (уметничке слике, артефакти), али и за анализе у индустријским постројењима где је брзина пресудна за несметано одвијање производних процеса.

Ипак, примена ЛИБС у анализи течних узорака често је скопчана са разним потешкоћама. Узорци се неретко морају разблаживати, а с обзиром на мали интензитет детектоване емисије и слабу репродуцибилност резултата, одређивање елемената присутних у мањим концентрацијама може представљати велики изазов. Поред тога, приликом интеракције ласерског зрака са површином анализиране течности долази до прскања течности, па је прљање околне опреме, попут сочива и огледала, још један проблем који компликује анализу и продужава њено време трајања због чешћег чишћења оптике. Као последица аблације, настају и таласи на површини течности, што је један од узрочника нерепродуцибилности резултата. Са друге стране, за многе течне узорке не постоји могућност увођења у распршивач, што је предуслов за примену неких спектрохемијских техника. Стога ЛИБС представља идеалну технику за анализе емулзија, дисперзија и течности велике вискозности које се тешко преводе у раствор, што је управо случај са уљима.

У оквиру ове докторске дисертације испитивана је интеракција зрачења импулсног Nd:YAG ласера са филмом уља нанесеним на супстрат (силицијумска плочица), односно плазма која се приликом те интеракције формира. Примарни предмет истраживања било је зрачење емитовано из плазме (оптичка област), које потиче од конституената узорка. Спектри уља су, по правилу, богати линијама, поготово ако испитивано уље садржи значајне количине елемената - метала, па је поред атомских линија, могуће детектовати и јонске, али и молекулске траке које су незаобилазне код анализе узорака са органским садржајем.

Поред проучавања спектралне емисије у циљу одређивања садржаја анализата, односно у циљу елементне анализе узорка који интерагује са ласером, одређивани су и параметри плазме, укључујући и најважније - температуру и концентрацију електрона. Познавање ових параметара као и њихова оптимизација варирањем експерименталних услова, блиско је повезано са добијањем најбољих аналитичких особина ласерски индуковане плазме, поготово у погледу граница детекције и прецизности.

У вези предмета истраживања ове докторске дисертације, као испитивана класа узорака одабрано је уље, због своје широке примене у индустрији, исхрани и козметици, али и чињенице да су отпадна уља неугодан загађивач. Такође, уље је незгодан узорак за спектрохемијске технике које се најчешће користе за елементну анализу (Оптичка емисиона спектроскопија индуктивно спрегнуте плазме - ИСП ОЕС, Масена спектрометрија индуктивно спрегнуте плазме - ИСП МС, Пламена атомска апсорпциона спектрометрија - FAAS) јер захтева релативно компликовану процедуру припреме. Због велике вискозности уља проблематично је увођење узорака у систем за анализу, а висок органски садржај уља углавном изазива интерференције сигнала. Како би се омогућила анализа састава, узорак уља се припрема на неки од следећих начина: мокрим и сувим жарењем, растварањем, дигестијом, емулзификацијом, микроемулзификацијом, екстракцијом итд. Применом наведених техника уље се заправо преводи у разблажени водени раствор, чиме се елиминише доминантан органски део, те постоји ризик од губитка одређене масе анализата, што онемогућава прецизно квантитативно мерење састава узорака.

Основни циљ истраживања постављен пред ову докторску дисертацију био је испитивање могућности примене технике спектроскопије ласерски индуковане плазме за квантитативно одређивање ниских концентрација метала у уљима. Постављени циљ подразумевао је оптимизацију експерименталних параметара, како би се постигле што ниже границе детекције и што већа прецизност одређивања, уз минимизацију ефекта основе, за репрезентативне елементе - анализите којима је допирано уље (Ag, Al, B, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Si, Sn, Ti, V, Zn).

Од експерименталних потешкоћа које је требало решавати на самом почетку истраживања, може се издвојити развијање процедуре за добијање танког филма уља хомогене расподеле дебљине по површини, а потом одређивање дебљине филма уља који даје максималне аналитичке перформансе. Узимајући у обзир проблем репродуктивности енергије ласерског импулса, али и друге изворе нестабилности регистрованог сигнала, било је неопходно пронаћи критеријуме за контролу појединачних регистрованих спектра, како би се пре усредњавања (у циљу добијања бољег односа сигнала према шуму) елиминисали спектри који доприносе лошијој прецизности укупног мерења. Поред наведеног, оптимизација параметара мерења подразумевала је подешавање енергије и фокуса ласера, као и одабир времена кашњења снимања спектра, а све у циљу постизања истовремене детекције свих конституената плазме (атома, јона, молекула) са задовољавајућим интензитетом спектралних линија и трака.

Значајна пажња посвећена је дијагностици плазме формиране на уљу (односно одређивању температуре и концентрације електрона). Познавање параметара плазме пружа детаљнији увид у механизме екситације и јонизације, што је неопходан услов за планирање оптимизације спектралне емисије у аналитичке сврхе. Специфичност узорка (доминантни органски садржај, мале концентрације метала) ограничава број дијагностичких метода које би могле бити примењене, те су у оквиру ове дисертације концентрације електрона рачунате из штарковске ширине H_{α} линија, јонизационе температуре су одређиване коришћењем методе односа интензитета спектралних линија јонске и атомске линије, а температуре на периферији плазме процењене су анализом изгледа молекулских трака и њиховим поређењем са одговарајућим синтетисаним спектрима.

Узорци уља су испитивани коришћењем типичне експерименталне поставке за ЛИБС, при чему је аблација вршена наносекундним Nd:YAG ласером уз примењену енергију импулса до 165 mJ. Аквизиција спектра вршена је просторном интеграцијом емисије, у временски интегралном режиму (1,050 ms). Време кашњења детекције спектра фиксирано је на 3 μ s, како би се избегла интензивна емисија континуума, карактеристична за иницијално време живота плазме, чиме је побољшан однос сигнала према позадини, а самим тим и границе детекције и прецизност. Важно је истаћи да је велики спектрални интервал (200-800 nm) сниман одједном, са задовољавајућом резолуцијом, применом више малих спектрометара који су делили исти извор светлости помоћу оптичких каблова. Велика светлосна моћ примењених спектрометара омогућила је добар однос сигнала према позадини.

Експериментални део, чији детаљан приказ ће бити дат у поглављу 3, делом је урађен у Лабораторији за спектроскопију плазме и ласере Института за физику у Земуну, а делом у Лабораторији за ЛИБС Института ЕНЕА, Фраскати, Италија.

2. Теоријски део

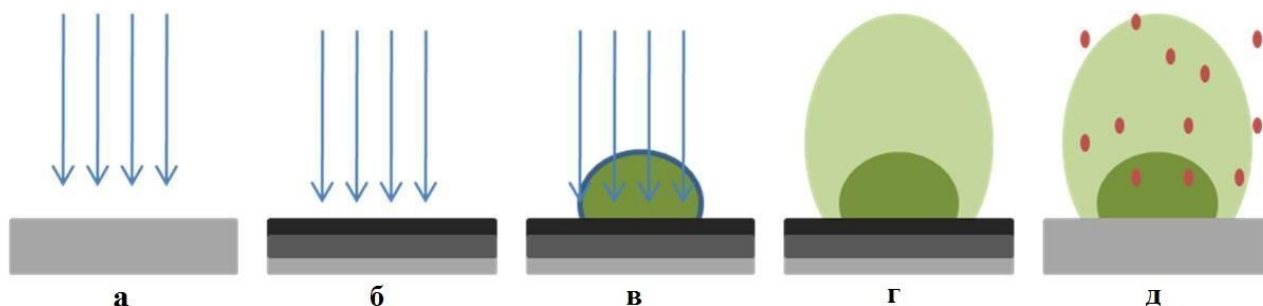
У овом поглављу ће најпре бити речи о аналитичкој техници примењеној за елементну анализу - Спектроскопији ласерски индуковане плазме. У наставку ће бити дат општи приказ метода одређивања параметара плазме, са фокусом на емисионе спектроскопске методе које се најчешће користе за дијагностику ласерски индуковане плазме. Затим ће укратко бити дате најважније напомене о предмету истраживања ове дисертације - о уљима. Поглавље се завршава прегледом литературе у вези примене ЛИБС технике за елементну анализу састава уља, у циљу позиционирања теме истраживања ове докторске дисертације у односу на публикације других аутора.

2.1. Спектроскопија ласерски индуковане плазме

Спектроскопија ласерски индуковане плазме представља једну од техника атомске емисионе спекроскопије која даје могућност квалитативног и квантитативног одређивања елементног састава испитиваних материјала. Погодна је за анализу чврстих, течних и гасовитих узорка. Приликом интеракције ласерског импулса са узорком, долази до формирања плазме на мети, при чему састав формиране плазме треба верно да осликава састав испитиваног узорка. Тако је анализом емитованог зрачења плазме могуће прецизно дефинисати састав узорка. Поред дискретних атомских и јонских линија, емисиони спектар ласерски индуковане плазме може садржати и молекулске траке стабилних молекулских врста, што пружа додатне могућности за анализу присутних неметала, али и за одређивање температуре плазме. Уколико се анализа врши при оптималним и контролисаним условима, формирана плазма би требало да буде оптички танка и у стању локалне термодинамичке равнотеже. Када су ови услови испуњени, интензитети спектралних линија у детектованим спектрима одговарају релативним коцентрацијама елемената присутних у узорку [1].

Ласерска аблација је процес испаравања мале количине материјала са површине узорка озраченог ласерским снопом. Применом довољних интензитета ласерског зрачења, озрачена површина мете се загрева и наступа испаравање материјала. Повећање интензитета зрачења доводи до јонизације испареног материјала при чему се формира плазма.

Интеракција ласерског зрачења са метом одвија се у три фазе. У првој фази озрачена површина узорка се загрева до температуре при којој долази до испаравања материјала. У другој фази се испарени материјал шири у окружујући гас и долази до формирања плазме у испареном материјалу. Трећа фаза је ширење плазме из паре материјала у околни гас, Слика 2.1. Услови при којима ће се формирати плазма у пари аблираног материјала одређени су карактеристикама мете, док је сам пробој у гасу одређен карактеристикама гаса око мете. Минимална енергија импулса потребна за формирање плазме (праг енергије импулса) у близини мете одређена је фреквенцијом упадног зрачења, дужином трајања ласерског импулса, као и врстом материјала мете и величином површине на коју се фокусира ласерско зрачење.



Слика 2.1. Фазе процеса ласерске аблације мете: а) интеракција ласер-мета; б) загревање и топљење озрачене површине; в) интеракција ласер-паре материјала; г) ширење плазме; д) интеракција плазма-окужујући гас.

Као што је већ поменуто, прва фаза развоја плазме је загревање мете, када се упадно зрачење ласера апсорбује у интеракцији са електронима у материјалу. Електрон у материјалу апсорбује квант електромагнетног зрачења, односно фотон, и на тај начин повећава своју енергију, чиме се побуђује на виша енергетска стања. Електрони затим кроз интеракцију са атомима у кристалној решетки предају део апсорбоване енергије, услед чега се материјал брзо локално загрева. Када температура на површини достигне одговарајућу вредност, испаравање материјала постаје значајно.

Због термоелектронске емисије и других ефеката, паралелно испаравању материјала, у простору изнад мете повећава се и број слободних електрона. У интеракцији слободних електрона, аблираног материјала и ласерског зрачења долази до стварања плазме. Током трајања ласерског импулса, плазма се додатно загрева због интеракције ЕМ зрачења са електронима присутним у плазми [1-3].

Због великог броја судара између различитих честица, може се сматрати да се плазма налази у стању локалне термодинамичке равнотеже (ЛТР), односно да је у довољно малом делу пламичка плазме успостављена термална равнотежа између електрона, јона и неутралних атома, односно да су они окарактерисани истом температуром. То значи да су, у сваком елементу запремине плазме, функције расподеле брзине честица, насељености побуђених стања и степена јонизације различитих врста, одређене Максвеловом, Болцмановом и Саха-Егертовом једначином. Плазма која се налази у стању ЛТР по дефиницији није хомогена, односно постоји градијент параметара плазме, укључујући и температуру. Другим речима, вредност температуре се мења од једног до другог елемента запремине [4].

До пробоја у гасу долази када су испуњена два кључна услова. Први услов је постојање слободних електрона у фокалној запремини ласерског зрака. Електрони могу бити ослобођени од стране космичког зрачења или природне радиоактивности Земље. Такође, електрони се ослобађају након првих неколико фотона самог импулса ласера - из прашине, негативних јона, органских пара, или кроз мултифотонску јонизацију атома или молекула из атмосфере. Генерисање довољно велике електронске и јонске густине представља други услов за појаву пробоја. За зрачења која се најчешће користе у ЛИБС-у (10^8 - 10^{10} W/cm²), ово се постиже кроз лавину или каскадну јонизацију, при чему се стварају нови слободни електрони чија енергија расте због присуства поља и процес јонизације даље тече. Током трајања ласерског импулса, процес умножавања електрона се наставља, што резултује јонизацијом гаса и пробојем у гасу или у пари аблираног материјала. Електрони такође могу примити енергију од стране фотона у троструким сударима са атомима или молекулима. С повећањем броја јона, расте и вероватноћа за даље умножавање електрона као последица електрон – фотон – јон судара [5].

Након завршетка ласерског импулса, плазма ће се и даље ширити у околни гас, док ће се у процесима релаксације емитовати спектралне линије присутних врста. На крају, као последица рекомбинације присутних врста, хлађења и рекондензације честица, доћи ће до гашења плазме [6,7].

Због много променљивих од којих зависи, тешко је са сигурношћу утврдити тренутак настајања плазме. Главни фактори који утичу намоменат пробоја укључују карактеристике медијума (потенцијал јонизације присутних врста, прашина), карактеристике ласерског импулса (време трајања импулса, таласна дужина зрачења) и јачину ласерског зрака (повезано са фокусирајућим својствима оптике). Поред наведених, постоје још два важна параметра ласерског зрачења који утичу на аблацију:

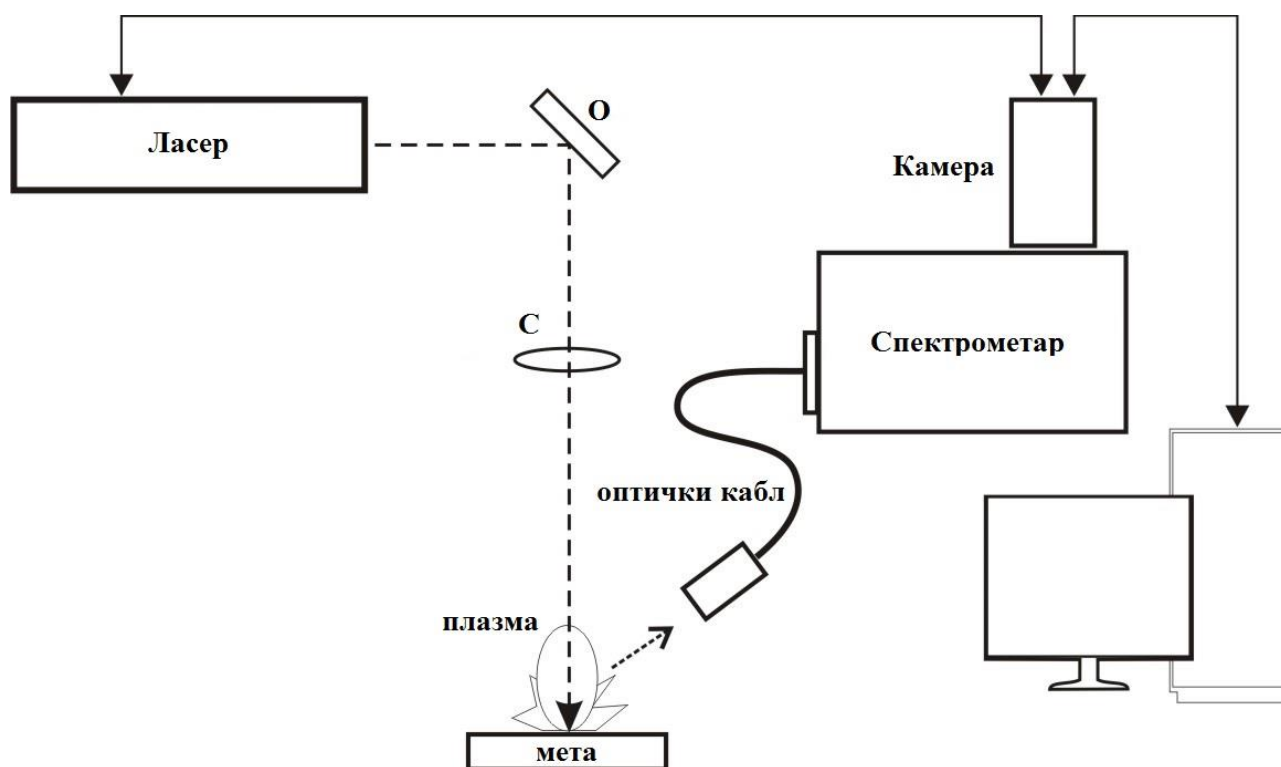
- Флуенс ($F = J/cm^2$) - представља количину енергије која се испоручује јединици површине;
- Ирадијанса или густина снаге ($I = W/cm^2$) - представља количину енергије која се испоручује јединици површине у јединици времена [8].

Са порастом примењене енергије ласерског зрачења, расте и количина аблираног материјала. Наступање аблационих процеса (топљење, сублимација, ерозија и експлозија), који доводе до пробоја, директно зависи од флуенса и ирадијансе ласерског зрачења. Тако се за гасове очекује пробој при ирадијанси око $10^{11} W/cm^2$, док за течности, чврсте узорке и аеросоле, пробој наступа око $10^{10} W/cm^2$ [9].

Након наступања пробоја у гасу, плазма се шири у свим смеровима од тачке у којој је дошло до пробоја. У зависности од јачине зрачења, одређена количина ласерског зрачења се преноси кроз целокупну запремину плазме, део се рефлектује, а остатак се апсорбује.

Време трајања импулса ласерског зрачења такође утиче на ефикасност аблације и формирање плазме. Код аблације наносекундним ласерским зрачењем, трајање импулса је знатно дуже од времена иницијације плазме. Као што је већ речено, процес формирања плазме обухвата загревање узорка које резултује топљењем и испаравањем узорка, при чему се настала пара нагло шири у околни гас у облику ударног таласа. Уколико ласерски импулс и даље траје након формирања паре, долази до апсорпције надолазећег зрачења иницијалног ласерског импулса, што представља ефекат заклањања плазмом (*plasma shielding effect*). Као последица, до површине узорка не доспева укупна енергија ласерског зрачења, чиме се смањује количина аблираног материјала, али се плазма додатно загрева и продужава јој се време живота [10].

Део емитованог зрачења формиране плазме пројектује се на улазни разрез спектрометра, чија је функција разлагање зрачења које потиче од ексцитованих атомских, јонских и молекулских врста, детектор региструје емисионе сигнале, а електроника дигитализује и даје приказ резултата. На Слици 2.2. приказана је стандардна поставка ЛИБС експеримента:



Слика 2.2. Типична поставка ЛИБС експеримента.

Јако важан корак у експерименталном раду представља одабир одговарајућег времена снимања спектра. Зрачење континуума, које потиче од зрачења радијативне рекомбинације и заочног зрачења, доминантно је у спектрима у почетним временима трајања плазме - појављује се одмах након ласерског импулса и траје неколико стотина наносекунди [11]. Емисија јонских линија почиње у истом тренутку када и зрачење континуума. У раној фази трајања плазме, зрачење континуума је доминантно, па потпуно замаскира емисију јонских линија. Након што интензитет зрачења континуума опадне, у спектру се детектују јонске линије вишеструко јонизованих јона. Плазма се током времена даље шири и хлади, па тада у спектру доминирају линије једнострукто јонизованих јона. Са временом долази до повећања броја атома и смањења броја јона, захваљујући процесима рекомбинације у плазми, па у спектру преовладавају атомске линије. При самом крају живота плазме, доминира емисија стабилних молекула, када се у спектру детектују молекулске траке [11,12]. Оптимални временски интервал за ЛИБС мерења обухвата период када су спектралне линије атома метала и његових једнострукто јонизованих јона најинтензивније [9]. У зависности од поставке експеримента, аквизиција спектра се може вршити на два начина:

- временски разложено (*Time-Resolved*);
- временски интегралено (*Time-Integrated*).

Код снимања временски разложених спектра неопходно је коришћење опреме која даје могућност временске резолуције, односно могућност да се мерења изврше у уском временском интервалу. То се постиже спрезањем iCCD детектора са извором ласерског зрачења помоћу јединице за кашњење (*digital delay generator - DDG*). Функција јединице за кашњење је одабир жељеног времена током ког ће се вршити снимање спектра. Како би добијени спектри реално осликавали променљиве услове у плазми, неопходно је бирати краћа времена трајања аквизиције, у жељеним тренуцима периода живота плазме [11-13].

Код временски интегралених снимања, као резултат добијају се спектри који дају просечну вредност емисионих сигнала за читав период живота плазме. Адекватном манипулацијом прикупљених резултата, могуће је из датих података извући вредности емисионих сигнала за одређени период трајања плазме, одакле се даље могу израчунати вредности концентрације електрона и температуре, које се у литератури на енглеском означавају као *apparent values* [14], о чему ће бити више речи у делу Резултати и дискусија. Параметри плазме одређени на овакав начин донекле репрезентују услове ексцитације за неке емитујуће врсте, али строго узев, немају увек пун физички смисао, као када се температура и концентрација електрона у плазми одређују из просторно и временски разложених мерења, уз примену Абелове инверзије.

ЛИБС техника нуди могућност вишеелементне анализе свих врста узорка (чврстих, течних, гасовитих) у разним срединама транспарентним за ласерско зрачење, најчешће без претходне припреме. Још једна предност је могућност даљинске анализе узорка на лицу места, што је важно у ситуацијама када се узорак налази у неприступачној или загађеној средини. Количина узорка довољна за анализу је далеко мања него код осталих метода елементне анализе, реда је величине од ng до pg [1,2], а сама метода је готово недеструктивна. Дубина до које се апсорбује ласерско зрачење, а самим тим и количина одстрањеног материјала, зависи и од карактеристика материјала и од карактеристика ласерског зрачења. Такође, метода је једноставна, детекција више различитих елемената се врши истовремено, могуће је детектовати елементе и мале и велике масе, а осетљивост је добра за велики број елемената. Због свега наведеног, ЛИБС је нашао своју примену у различитим областима: биохемији, животној средини, археологији, геологији, свемирским истраживањима. Такође, широко се примењује и у контроли квалитета различитих производа, контроли воде, уља, земљишта, рециклирања материјала, у анализи уметничких дела, као и анализи узорка у недоступним срединама [3].

Главни недостатак ЛИБС технике су релативно високе границе детекције у поређењу са другим аналитичким техникама. Због релативно слабог интензитета линија и изузетно интензивног континуума, значајно је смањен однос сигнал/шум. Овај проблем је делимично превазиђен појавом супербрзих камера - позадинско емисионо зрачење траје знатно краће него емисија линија, те је избором одговарајућих времена снимања могуће значајно поправити изглед спектра. Други приступ у превазилажењу овог недостатка је развој хибридних техника. Тако је данас све чешће у примени комбинација ЛИБС технике и електричног пражњења, где ласерски произведена плазма тренутно индукује електрично пражњење, што доводи до повећања запремине, енергије и времена трајања формиране плазме, па самим тим утиче и на побољшање односа сигнал/шум [15]. Свакако најпознатија варијација ЛИБС технике је ДП-ЛИБС (*Double pulse laser-induced breakdown spectroscopy*) где други импулс ласера има исту улогу као и електрично пражњење у првом случају. Применом другог импулса ласера током трајања већ формиране плазме могуће је вишеструко смањити границе детекције неких елемената. Детектовани спектри садрже линије свих конституената узорка. Такође, истовремено се врши детекција свих присутних елемената, без мењања било каквих параметара мерења. Интензитети линија су велики, линије јасно раздвојене, уз задовољавајући однос сигнал/шум.

Могућност примене ове методе за анализе на терену чини је супериорнијом у односу на лабораторијске технике. Јасно је колико је ово значајно – знатно се олакшава и процедура узорковања јер су резултати одмах доступни и анализа је знатно бржа, па је за краће време могуће обрадити већи број узорка [3].

2.2. Дијагностика плазме

Ласерски индукована плазма емитује светлост која се састоји од дискретних атомских и јонских линија, молекулских трака и зрачења континуума. Спектралне линије имају три важна параметра који строго зависе од структуре емитујућих атома и њихове средине, а то су: таласна дужина, интензитет и облик. Сваки атом емитује зрачење на специфичним таласним дужинама, што омогућава идентификацију елемената присутних у узорку. Интензитет и облик емисионе линије строго зависи од услова у плазми, односно од вредности параметара плазме. За плазме мање електронске густине карактеристично је природно ширење линија и Доплерово ширење. Природно ширење линија последица је Хајзенберговог принципа неодређености, док се Доплерово ширење јавља услед Доплеровог ефекта који потиче од термалног кретања емитера, тако да емитована светлост сваке честице може бити благо измештена ка плавом или црвеном померају, што резултује ширењем линије. У плазмама великих густина, на атоме утичу електрична поља, настала услед брзог кретања електрона и споријег кретања јона, што доводи до поделе и помераја енергетских нивоа атома. Последица пертурбације ових нивоа јесте ширење емисионе линије, односно промена облика и интензитета линије. Овај ефекат је познат као Штарков ефекат и доминантан је узрок ширења линија у плазмама са високим концентрацијама електрона [9,16,17]. Анализом облика спектралних линија, заједно са осталим параметрима, попут мерења интензитета зрачења континуума, могуће је одредити главне параметре плазме - температуру и концентрацију електрона [13,17].

С обзиром да ЛИБС плазма није у стању комплетне термодинамичке равнотеже, различите врсте честица присутних у плазми могу имати другачију температуру (односно средњу кинетичку енергију). Између осталих, разликујемо температуру електрона и тешких честица (T_e и T_h), ексцитациону (T_{exc}) и јонизациону температуру (T_{jon}). Поред температуре, важно је знати и састав плазме, односно концентрације присутних атома, јона и молекула. Како присутни електрони имају доминантну улогу у нееластичним сударима, због своје масе и наелектрисања, одређивање концентрације електрона (n_e) представља врло значајан корак у карактеризацији плазме. Због нехомогености ласерски индукованих плазми, неопходно је одредити просторну расподелу параметара плазме, а често и њихову временску еволуцију.

Постоји већи број метода за дијагностику плазме, а овде ће бити више речи о тзв. емисионим спектроскопским методама, које се заснивају на непосредном мерењу интензитета и профила спектралних линија. Често је применом исте методе могуће одредити и концентрацију електрона и одговарајућу температуру, при чему је неопходно да једна од те две величине буде позната, како би се друга одредила применом дате технике.

2.2.1. Примена Доплерових профила спектралних линија за дијагностику плазме

На облик профила спектралне линије утичу процеси који се одвијају у плазми. Постоји више различитих процеса који могу довести до ширења спектралне линије: природно ширење, ширење услед притиска (настаје као последица судара емитујуће честице са другим честицама, при чему се скраћује време живота побуђеног стања), Доплеров ефекат (настаје услед кретања емитујуће честице). Ширење линије које настаје услед судара зависи од типа честица које учествују у судару, па тако разликујемо резонантно ширење (судари честица исте врсте), Лоренцово ширење (судари различитих честица) и Штарково ширење (последица постојања електричног поља узрокованог присуством наелектрисаних честица у плазми). Доплеров профил показује Гаусову расподелу интензитета, док природно ширење и ширење услед

притиска прате Лоренцову криву расподеле интензитета. Гаусов профил линије има стрма крила и највећи део укупног (интегралног) интензитета концентрисан је у средишњи део профила, док код Лоренцовог профила интензитет знатно спорије опада ка периферији, односно линија има широка крила [18].

Већина физичких профила спектралних линија представља комбинацију Гаусовог и Лоренцовог профила јер у укупном профилу спектралне линије Доплерово и ширење услед судара имају удео истог реда величине. Уколико су механизми ширења линије међусобно независни, резултујући профил линије ће бити Фојтов. Доплерово и резонантно ширење не могу бити независни процеси, те стога, уколико резонантно ширење није могуће занемарити, профил спектралне линије неће бити Фојтов.

Уколико спектрална линија има Фојтов профил, може се извршити деконволуција, при чему се резултујући профил приказује као комбинација Гаусовог и Лоренцовог профила одговарајуће полуширине. Деконволуција се врши на основу вредности нормираних интензитета на одговарајућим висинама профила, применом адекватних рачунарских програма уз помоћ табличних података.

Такође, постоји и емпиријска формула која даје везу између полуширине Фојтовог и полуширина Гаусовог и Лоренцовог профила, чијом применом је могуће одредити лоренцовски допринос (w_L) из измереног експерименталног профила (под условом да је Фојтов) уколико је претходно одређен доплеровски допринос (w_D) и обрнуто, о чему ће бити више речи у поглављу Резултати и дискусија. До истих резултата може се доћи и деконволуцијом профила - рачунски или применом одговарајућих рачунарских програма [18].

Изглед регистрованог профила спектралне линије зависи и од примењеног спектралног апарата. Хипотетички, при проласку монохроматског зрачења кроз спектрални апарат регистровао би се тзв. инструментални профил, као последица дифракције зрачења на дисперзионом елементу. Инструментални профил линије зависи од квалитета оптике, особина дисперзионог елемента и ширине разреза. Инструментални профил је Гаусовог типа и најчешће се одређује мерењем спектралне линије чији је физички профил занемарљив тј. знатно је ужи од инструменталног, па тако регистровани профил заправо представља инструментални профил. У те сврхе обично су у употреби спектралне лампе у којима се пражњење одвија под сниженим притиском, јер емитују узане спектралне линије због мале концентрације електрона, мале густине честица и ниске температуре гаса. Као што је већ речено, инструментални профил је Гаусовог типа и његовом деконволуцијом могуће је одвојити инструментални и доплеровски удео профила, применом одговарајуће емпиријске формуле.

За одређивање доплеровске ширине профила неопходно је прво раздвојити гаусовски од Лоренцовог удела у укупном профилу, а затим раздвојити доприносе доплеровског и инструменталног ширења на гаусовски профил. Важно је нагласити да инструментални профил такође зависи од таласне дужине, те при његовом мерењу треба користити линије уских профила које су спектрално блиске линији од интереса. Тачност мерења експерименталног профила зависи од тачности мерења интензитета и броја пиксела детектора по полуширини линије. Грешка мерења укупног профила се смањује са повећањем броја пиксела по профилу и односа сигнал/шум. Како однос сигнал/шум опада са падом интензитета, најтачнија мерења се постижу на средини профила јер је на крилима интензитет линије близак интензитету позадине. Важно је да експериментални профил изабране линије не буде

преширок и да у датој области буде константан, како би се што прецизније могла издвојити позадинска емисија.

Без обзира да ли се ради деконволуција профила или се у те сврхе користе одговарајуће емпиријске формуле, поступак издвајања жељене компоненте из мереног профила неминовно уноси грешку. Као што је већ речено, приликом издвајања доплеровског профила, деконволуција се врши у два корака: прво се раздваја гаусовски и лоренцовски профил, а онда се одређује удео доплеровског и инструменталног профила у гаусовском профилу. Што је удео неке компоненте у укупном профилу већи, односно што је један механизам ширења доминантнији у односу на други, то ће грешка деконволуције дате компоненте бити мања. Зато је важно да удео инструменталног профила у експерименталном буде што мањи, како би се могао занемарити без уношења велике грешке.

Важно је нагласити да плазма мора бити оптички танка на посматраној таласној дужини, како мерена спектрална линија не би била подложна самоапсорпцији јер ће у супротном физички профил линије бити шири. Такође, нехомогеност плазме утиче на изглед резултујућег профила линије који представља резултату доприноса различитих области плазме. Уколико је извор радијално симетричан, утицај нехомогености плазме у правцу мерења се може превазићи применом Абелове инверзије [11,18].

2.2.2. Примена Штаркових профила спектралних линија за дијагностику плазме

Штарков ефекат представља промену енергетских нивоа у електронском омотачу атома, молекула или јона, под утицајем електричног поља. Промена енергије електронских нивоа за последицу има померање и цепање спектралних линија. Ефекат може бити пропорционалан јачини електричног поља (линеарни Штарков ефекат) или квадрату јачине електричног поља (квадратни Штарков ефекат). Линеарни Штарков ефекат је карактеристичан за водоник и њему сличне јоне, док је у свим осталим случајевима доминантан квадратни Штарков ефекат. Линеарни Штарков ефекат је израженији и резултује већим цепањем линија за исту јачину поља, док квадратни Штарков ефекат доводи до асиметричног цепања линије, а померај може бити у смеру повећања или смањења таласне дужине, у зависности од врсте атома и његовог стања.

Сам Штарков ефекат настаје као последица постојања слободних електрона и јона у плазми који утичу на емитујуће врсте неком резултујућом јачином електричног поља. Услед хаотичног кретања наелектрисаних врста у плазми, вредност електричног поља се локално мења са временом. Ширење спектралних линија настаје као последица постојања расподеле вероватноћа за различите вредности локалног електричног поља. Профил Штарковог ширења је у основи Лоренцов, али често може имати сложенији облик - може бити асиметричан или имати два максимума. Због тога је знатно отежана деконволуција профила, односно раздвајање Штарковог од осталих механизма ширења. Ово се може превазићи одговарајућим одабиром спектралних линија код којих је, за дате услове, Штарково ширење доминантно, па се остали узроци ширења линије могу занемарити.

Штаркови профили превасходно зависе од концентрације електрона, док је температурска зависност слаба. Такође, постојање локалне термодинамичке равнотеже не утиче на везу концентрације електрона и Штаркових профила, што је велика предност ове дијагностичке методе.

Израчунавање концентрације електрона на основу измереног Штарковог профила могуће је извршити на два начина - коришћењем израчунате или експериментално одређене зависности полуширине Штарковог профила од концентрације електрона, или фитовањем експерименталног и теоријских профила за различите концентрације електрона [18].

2.2.2.1. Примена линеарног Штарковог ефекта

Штарково ширење је најизраженије код спектралних линија водоника. Велики број плазми у практичној примени садржи водоник у довољним концентрацијама за успешно мерење профила његових линија.

За одређивање концентрације електрона из измереног Штарковог профила најчешће се користи H_{β} линија (486,13 nm). За разлику од H_{α} линије (656,28 nm), H_{β} линија није склона самоапсорпцији, ретко интерферира са другим линијама и тракама, а њен профил слабо зависи од температуре, па је тачност добијених резултата већа него код примене других линија Балмерове серије. Ипак, када је тачност одређивања профила H_{β} линије отежана, често се за процену n_e користе H_{α} и H_{γ} линије. Одређивање профила H_{β} линије може бити проблематично из више разлога: због преклапања линије са другим широким линијама и тракама или због неодговарајућег интензитета линије. Уколико је спектрална линија малог интензитета, уноси се велика грешка мерења, а уколико је интензитет прејак, може наступити самоапсорпција. Такође, када је концентрација електрона изван оптималног опсега за H_{β} линију, користе се друге водоникове линије за дијагностику.

На основу теоријских прорачуна и експерименталних резултата, показано је да је полуширина Штаркових профила линија водоника и њему сличних јона (w_s) повезана са концентрацијом електрона преко апроксимативне формуле:

$$w_s = C_s(n_e, T_e) \cdot n_e^{2/3} \quad (2.1)$$

где је C_s константа која зависи од концентрације електрона, док је зависност од температуре слаба. Како константа C_s зависи од концентрације електрона, поменута формула се примењује уз интерполацију у неколико корака, како би се добили резултати задовољавајуће тачности. Како би се избегла интерполација, предложено је више апроксимативних израза који садрже неколико различитих константи.

За дијагностику плазме користе се профили H_{β} линије у опсегу концентрација електрона 10^{14} - 10^{17} cm^{-3} . При нижим концентрацијама електрона, долази до изражаја фина структура H_{β} линије, интензитет се смањује, а штарковски профил сужава и постаје упоредив са доплеровским. За веће концентрације, линија постаје асиметрична услед квадратног Штарковог ефекта, па се тачност одређивања смањује. У интервалу концентрација 10^{17} - 10^{19} cm^{-3} , за дијагностику плазме погоднија је H_{α} линија због мањег штарковског ширења у односу на H_{β} линију. Уколико је концентрација водоника у испитиваним узорцима мала, H_{β} линија неће бити задовољавајућег интензитета, па се често профил H_{α} линије користи и за ниже концентрације електрона, пошто је значајно интензивнија од H_{β} линије. Наравно, формула која се притом користи мора бити прилагођена убацивањем константи које одговарају концентрацијама нижим од 10^{17} cm^{-3} .

Применом наведених формула, могуће је одредити концентрацију електрона са одличном тачношћу јер је удео Штарковог профила у укупном профилу линије велики. То омогућава

употребу спектралних апарата мање резолуције и дисперзије. Са друге стране, због велике ширине водоникових линија често је отежано раздвајање профила линије од континуума, а постоји и могућност преклапања са другим блиским спектралним линијама [18].

2.2.3. Одређивање температуре из апсолутних интензитета спектралних линија

Апсолутни интензитет спектралне линије (радијанција) представљен је следећим изразом:

$$B_{ji} = \frac{hc}{4\pi\lambda_{ji}} A_{ji} n_j l \quad (2.2)$$

где је A_{ji} вероватноћа прелаза за дату спектралну линију, l дужина хомогене плазме у правцу посматрања, а n_j број атома у одговарајућем побуђеном стању по јединици запремине. Вероватноћа прелаза A_{ji} такође се назива Ајнштајнов коефицијент за спонтану емисију. Једначина 2.2 се може превести у погоднији облик, уколико важи Болцманова расподела:

$$\int B_{ji} d\lambda = \frac{hc}{4\pi\lambda_{ji}} \frac{A_{ji} n_u l g_j}{Z(T)} e^{-\frac{E_j}{kT_{exc}}} = \frac{hc}{4\pi k} \frac{g_j A_{ji}}{\lambda_{ji} Z(T)} \frac{X_n P l}{T} e^{-\frac{E_j}{kT_{exc}}} \quad (2.3)$$

где је n_u укупна густина атома (независно од стања), E_j је енергија ексцитације, T_{exc} ексцитациона температура, $Z(T)$ партициона функција, а интеграл означава да је реч о интегралном интензитету по целом профилу. Како укупан број атома по јединици запремине зависи од T и P , у једначину је убачен израз за молски удео атомске врсте у плазми (X_n), $n_u = X_n P / kT$. Таласна дужина је изражена у nm, притисак у Pa, температура у K, енергија ексцитације у eV, а вероватноћа прелаза у s^{-1} .

Применом израза 2.3 може се израчунати температура на основу измереног апсолутног интегралног интензитета спектралне линије.

2.2.4. Одређивање параметара плазме мерењем релативних интензитета спектралних линија

Параметре плазме је такође могуће одредити мерењем релативних интензитета две или више спектралних линија, мерењем интензитета континуума, ротационих линија молекулских трака итд. Како би то било могуће, неопходно је одредити релативни однос осетљивости спектрометра и детектора на мереним таласним дужинама. У сврху калибрације осетљивости најчешће су у употреби волфрамова и деутеријумска лампа, у зависности од спектралне области од интереса. Расподела релативне осетљивости по таласним дужинама највише зависи од спектралне расподеле ефикасности решетке и осетљивости детектора. Уколико се пореде интензитети линија из уског спектралног интервала, довољно је проверити спектралну расподелу осетљивости детектора, како би се елиминисала могућност да је изабрани радни интервал у делу спектра у ком се осетљивост детектора нагло мења.

Одређивање параметара плазме преко мерења релативних интензитета линије елиминише проблем познавања дужине плазме у правцу посматрања, а поређењем релативних интензитета две спектралне линије истог елемента елиминише се и проблем познавања концентрације атома у плазми [18].

2.2.4.1. Одређивање ексцитационе температуре из релативних интензитета атомских линија

На основу једначине 2.3 могуће је извести израз за однос интензитета две спектралне линије исте атомске врсте и истог јонизационог стања:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\lambda_2 A_1 g_1}{\lambda_1 A_2 g_2} e^{-\frac{E_1 - E_2}{kT_{exc}}} \quad (2.4)$$

где се индекси 1 и 2 односе на прву и другу спектралну линију. Одавде се једноставно израчунава температура дела плазме из ког се емитују линије чији се интегрални интензитети мере (енергија ексцитације изражена у eV):

$$T = \frac{11605(E_1 - E_2)}{\ln\left(\frac{A_1 g_1 \lambda_2}{A_2 g_2 \lambda_1}\right) - \ln\left(\frac{I_1}{I_2}\right)} \quad (2.5)$$

Предност оваквог приступа код прорачуна температуре је што су односи вероватноћа прелаза често одређени са бољом тачношћу него њихове појединачне вредности. Недостатак методе је уочљив из израза који даје грешку одређивања температуре:

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{kT}{E_1 - E_2} \left(\frac{\Delta(I_1/I_2)}{I_1/I_2} + \frac{\Delta(A_1 g_1 / A_2 g_2)}{A_1 g_1 \lambda_2 / A_2 g_2 \lambda_1} \right) \quad (2.6)$$

Збир грешака се множи са односом $kT/\Delta E_{exc}$ који је 2-3 пута већи од kT/E_{exc} , па је за толико и укупна релативна грешка одређивања температуре већа. Одавде је лако закључити да разлика у енергијама ексцитације мерених линија директно утиче на грешку одређивања температуре. Што је разлика у енергијама ексцитације мерених линија већа, грешка одређивања температуре је мања, и у најбољем случају може да се спусти до 10%. Предност је што на грешку одређивања не утиче калибрација спектрометра, нити концентрације емитујућих врста. Како би се избегле грешке због флукуације емисије са временом, пожељно је да се линије детектују истовремено, па је важно да одабрани пар линија буде у уском спектралном опсегу. Положај одабраних линија је такође значајан и због хроматске осетљивости детектора.

Међутим, што је већа разлика у енергијама ексцитације, већи је и однос интензитета линија, због чега би истовремено мерење обе линије могло бити проблематично. Зато за сваки пар линија постоји оптимални температурски опсег, који зависи од распона енергија ексцитација и од односа вероватноћа прелаза линија.

2.2.4.2. Одређивање температуре методом Болцманове праве

Метода Болцманове праве је једноставна и широко распрострањена техника која се користи за одређивање температуре ексцитације из релативних односа интензитета две или више спектралних линија чије се енергије ексцитације значајно разликују. Како бисмо дефинисали израз који описује изглед Болцманове праве, неопходно је модификовати једначину 2.3, тако што се све величине које се односе на дату линију групишу на левој страни, са изузетком енергије, па се добијени израз логаритмује, при чему се добија:

$$\ln\left(\frac{B_{ji}\lambda_{ji}}{g_{jA_{ji}}}\right) = \ln\left(\frac{hc}{4\pi}\right) + \ln\left(\frac{n_{ul}}{Z(T)}\right) - \frac{E_j}{kT_{exc}} \quad (2.7)$$

Уколико се мере апсолутни интензитети линија, из одсечка на x -оси могуће је одредити концентрацију емитујуће врсте, а из нагиба праве - температуру. Метода Болцманове праве подразумева мерење релативних интензитета линија - тада се одсечак мења, али нагиб остаје исти, и из њега се може одредити ексцитациона температура:

$$\ln\left(\frac{I_{ji}\lambda_{ji}}{g_{jA_{ji}}}\right) \propto -\frac{E_j}{kT_{exc}} \quad (2.8)$$

Неопходно је да анализирани спектарне линије покривају што већи распон енергија побуђивања. Такође, ова метода је врло осетљива на одступање од локалне термодинамичке равнотеже, као и метода одређивања температуре из односа релативних интензитета линија. Уколико је успостављена локална термодинамичка равнотежа, измерена температура ће бити једнака температури електрона. Тачност одређивања температуре расте са повећањем броја коришћених линија које би требало да покривају што шири опсег енергија побуђивања. И овде главни допринос укупној грешки одређивања дају грешке одређивања вероватноћа прелаза, па се њихове вредности узимају из истог сета мерења, како би грешке њихових односа биле минимизирани. Важно је нагласити да се код практичне примене методе Болцманове праве на графику приказују само јонске или само атомске линије датог елемента [18].

2.2.4.3. Одређивање температуре из односа јонске и атомске линије елемента

Полазећи од израза за интегрални интензитет спектарне линије (једначина 2.3), могуће је дефинисати израз који даје однос интегралних интензитета спектарне линије једанпут јонизованог јона и линије атома истог елемента:

$$\frac{I^+}{I^a} = \frac{A^+ g^+ \lambda^a n_u^+ Z^a(T)}{A^a g^a \lambda^+ n_u^a Z^+(T)} e^{-\frac{E_{exc}^+ - E_{exc}^a}{kT_{exc}}} \quad (2.9)$$

Величине означене суперскриптом a се односе на атомску линију, а суперскриптом $+$ су означене величине које се односе на јонску линију. Уколико се у горњи израз замене SI вредности за константе, а укупан однос концентрација једанпут јонизованих јона и атома изрази преко Саха-Егертове једначине, добија се израз:

$$\frac{I^+}{I^a} = 4,83 \cdot 10^{21} \frac{A^+ g^+ \lambda^a \sqrt{T^3}}{A^a g^a \lambda^+ n_e} e^{-\frac{11605(E_{exc}^+ + E_{ion} - E_{exc}^a - \Delta E_{ion})}{T}} \quad (2.10)$$

Енергије ексцитације и јонизације су изражене у електронволтима, температура у келвинима, а бројчана густина електрона у m^{-3} . Често је могуће занемарити снижење енергије јонизације, што зависи од вредности температуре и концентрације електрона. Наведена једначина важи уколико се плазма налази у стању ЛТР, односно уколико важе Болцманова и Саха једначина. Израз се може модификовати и за спектарне линије вишеструко јонизованих јона истог елемента чије се наелектрисање разликује за 1.

Из израза 2.10 је јасно да однос интензитета јонске и атомске линије опада са концентрацијом електрона, а расте са температуром. Мерењем односа интегралних интензитета линија јона и атома могуће је одредити температуру или концентрацију

електрона, уколико је једна од ових величина претходно одређена применом неке друге методе. Када је концентрација електрона позната, једначину је тешко експлицитно решити по T , због чега се графички приказује зависност односа интензитета од температуре, за дату концентрацију електрона [18].

2.2.5. Примена оптичких емисионих спектра молекула за дијагностику плазме

Стање супстанце у агрегатном стању гасне плазме начелно није повољно за постојање молекула: због високе температуре, која се обично подразумева код гасне плазме, равнотежа је померена ка дисоцијацији молекула, тако да се често претпоставља да је супстанца у стању плазме атомизована. Из другог угла, за већину молекулских врста је тешко изводљиво побудити електронске емисионе спектре, а да притом не дође до дисоцијације молекула. Ипак, постоји ограничен број молекула који су довољно стабилни да се бар у периферним, хладнијим деловима плазме могу детектовати емисионе спектралне траке у оптичкој области, тј. могу се детектовати електронски емисиони спектри молекула. Те молекуле карактеришу високе вредности енергије дисоцијације и релативно ниске енергије побуђивања. За дијагностику плазме се најчешће користе молекулске траке следећих врста: OH, C₂, CN, N₂, N₂⁺, као и траке оксида неких метала. Емисионе траке поменутих молекула је оптимално користити за одређивање температуре у опсегу 4000-8000 K. На нижим температурама интензитети емисије трака су сувише мали, а на вишим је концентрација молекула мала, због дисоцијације узроковане високом температуром.

Систем трака једног електронског прелаза молекула се састоји од трака од којих свака одговара комбинацији два вибрациона квантна броја, који карактеришу вибрационо стање побуђеног и основног нивоа, v' и v'' . Релативни интензитети који одговарају различитим тракама, односно комбинацијама вибрационих квантних бројева, могу се изразити следећом једначином:

$$I_{v'',v'} = const \cdot q_{v'',v'} \cdot e^{-\frac{hcG(v')}{kT_{vib}}} \cdot \sum_{J',J''} \frac{S_{J'',J'}}{\lambda_{v',J'',v'',J'}^4} \cdot e^{-\frac{hcF(J')}{kT_{rot}}} \quad (2.11)$$

где је $q_{v'',v'}$ Франк-Кондонов фактор, $S_{J'',J'}$ - Хонл-Лондонов фактор, $G(v)$ вибрациони, а $F(J)$ ротациони терм за одговарајуће вибрационе (v) и ротационе (J) квантне бројеве. Ротациони квантни бројеви наговештавају постојање ротационе структуре унутар вибрационих трака, а расподела интензитета у оквиру једне вибрационе траке може се изразити на следећи начин:

$$I_{J'',J'} = \frac{const.}{\lambda_{J'',J'}^4} \cdot S_{J'',J'} e^{-\frac{hcF(J')}{kT}} \approx \frac{const.}{\lambda_{J'',J'}^4} \cdot S_{J'',J'} e^{-\frac{B_{v'} hcJ'(J'+1)}{kT}} \quad (2.12)$$

Оба израза се могу приказати у логаритамском облику, тако да се применом методе Болцманове праве може израчунати температура из нагиба логаритма интензитета ротационих линија, или логаритма интегралних интензитета вибрационих трака, у функцији енергије одговарајућег терма. Зависно од тога да ли је Болцманова права конструисана помоћу ротационих линија или вибрационих трака, из одговарајућег нагиба ћемо читавати ротациону (T_{rot}), односно вибрациону температуру (T_{vib}) [18,19].

Увидом у једначине 2.11 и 2.12, очигледно је да су и T_{rot} и T_{vib} заправо ексцитационе температуре. Ипак, њихов физички смисао у гасној плазми је често сасвим различит у односу на електронску ексцитациону температуру (T_{exc}) коју одређујемо ослањајући се на Болцманову

расподелу електронских енергетских нивоа атома или атомских јона, односно помоћу интензитета спектралних линија атома и атомских јона. Суштинска разлика између T_{rot} и T_{vib} , са једне стране, и T_{exc} са друге, само је у разликама између суседних енергетских нивоа. Због велике разлике између суседних електронских нивоа, и врло мале ефикасности нееластичног судара између тешких честица (тј. честица свих врста - атома, јона, молекула, изузев електрона), расподела насељености електронских стања код атома и атомских јона је углавном контролисана сударима са електронима. Због тога је T_{exc} мање или више блиска температури електрона.

Са друге стране, пренос потенцијалне енергије кроз ротациона и вибрациона стања молекула је везан за врло малу пренесену енергију, тј. за врло мали износ кинетичке енергије која се у судару трансформише у потенцијалну, и обрнуто. Имајући у виду да је у већини спектрохемијских плазми степен јонизације релативно мали, поготово у хладнијим зонама плазме, где је емисија молекулских трака доминантна, насељеност вибрационих и ротационих нивоа молекула ће бити контролисана сударима тешких честица, па ће T_{rot} и T_{vib} одговарати средњој кинетичкој енергији тешких честица, што се обично означава као T_h (температура тешких честица) или T_g (температура гаса).

Ротациона температура је поузданији индикатор температуре тешких честица него вибрациона температура, из два разлога: најпре, суседни ротациони нивои су ипак значајно ближи један другом по енергији него суседни вибрациони нивои, тако да је успостављање равнотеже између тешких честица и расподеле насељености побуђених ротационих нивоа скоро увек потпуно извесно. Ипак, постоји важнији разлог зашто вибрациона температура евентуално може да одступа од температуре тешких честица: у температурској зони максималне емисије молекулских трака дешавају се и интензивне хемијске реакције - дисоцијација и асоцијација посматраног молекула, због чега насељеност побуђеног нивоа може да одступа од равнотежне.

Температуре тешких честица и температуре електрона се могу значајно разликовати, ако у плазми немамо термалну равнотежу, тј. ако је плазма двотемпературска. Због тога је важно да постоје и дијагностичке методе емисионе спектроскопије помоћу којих се могу мерити и температуре тешких честица. За разлику од доплеровских температура, које захтевају спектрална мерења са вишом резолуцијом, примена молекулских трака за дијагностику није тако захтевна у погледу спектралне резолуције, поготово када се одређује T_{vib} . Лимити примене молекулских спектра за дијагностику плазме крију се у ограниченој температурској области примене, као и у чињеници да није увек случај да у испитиваној плазми имамо повољну молекулску врсту, која је довољно стабилна и има нижу енергију побуђивања [18,19].

Директна примена методе Болцманове праве на молекулске спектре је веома ограничена јер по правилу постоји интензивно преклапање суседних компоненти ротационог спектра, и оно се не може избећи, чак и уз примену спектралних апарата високе резолуције: углавном је такав приступ ограничен на примену ОН трака, где су ротационе траке релативно добро раздвојене, чак и при средњим спектралним резолуцијама. За највећи број трака које се користе у дијагностици плазме, оптималнији је приступ да се експериментално добијени спектар фитује помоћу серије синтетисаних (теоријски израчунатих) спектра, при чему је критеријум фитовања минимална сума квадрата разлике интензитета експерименталних и тачака синтетисаног спектра.

Синтетисани спектар је функција ротационе температуре и вибрационе температуре, као и гаусовског и лоренцовског удела у ширини спектралне линије. Током фитовања

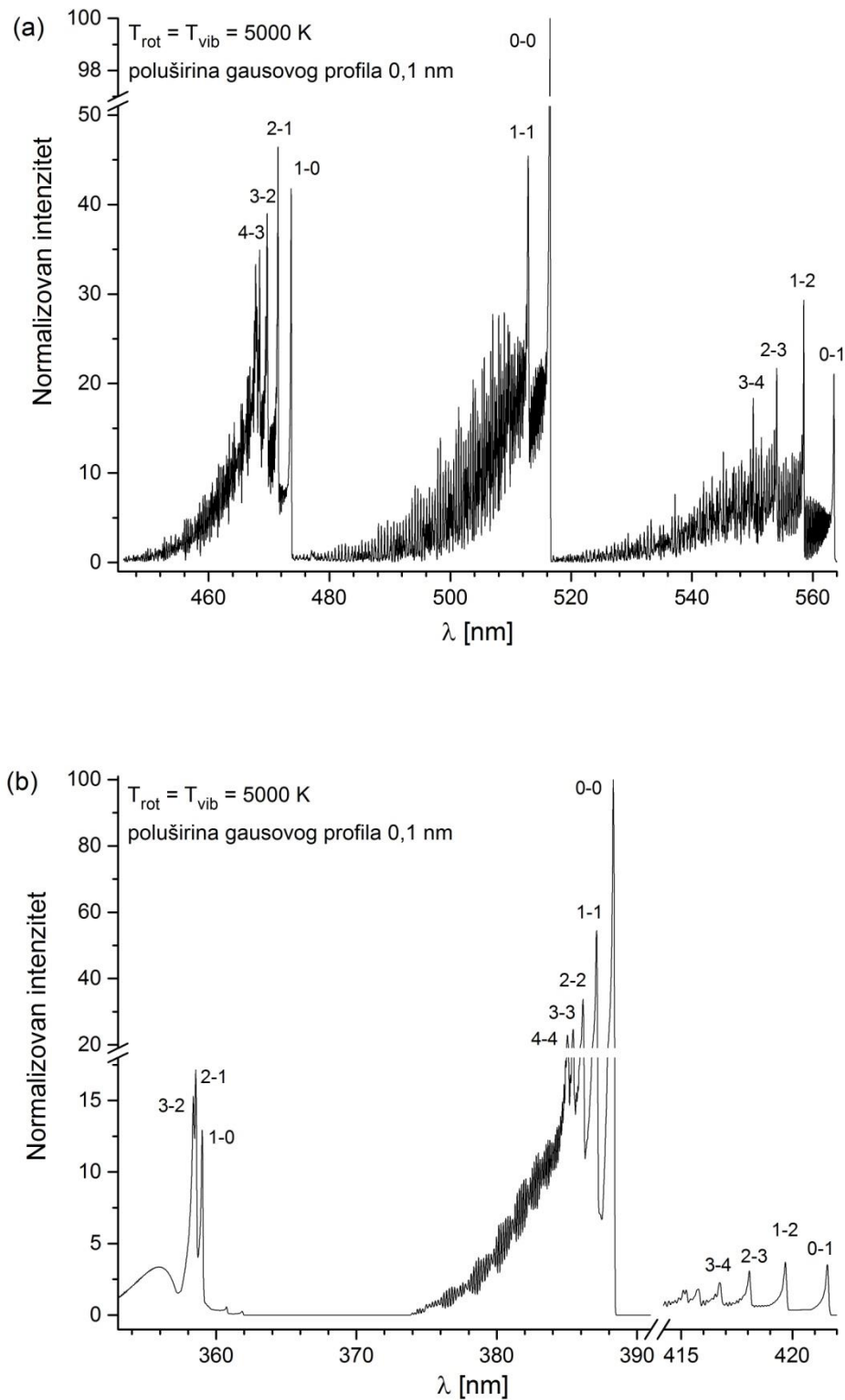
експерименталних спектра, потребно је варирати сва четири параметра. Да би се процедура фитовања поједноставила, а тиме и смањила грешка, згодно је претходно експериментално одредити профил спектралне линије, односно одредити гаусовску и лоренцовску полуширину профила: у том случају се те величине фиксирају, а варирају се само температуре. Пошто расподела интензитета у првим тракама секвенци не зависи од вибрационе температуре, фитовањем само тих чела може се независно одредити T_{rot} , па након фиксирања T_{rot} , варирањем T_{vib} дуж осталих трака се може тачније одредити вибрациона температура.

Да би се спровела процедура фитовања експерименталног спектра оптималним синтетисаним спектром, неопходно је пажљиво скалирати експериментални спектар, тј. нормализовати га тако да се може покlopити са синтетисаним спектром. Проста нормализација преко најинтензивнијег чела траке може да доведе до грешке, јер је евентуална самоапсорпција управо најизраженија на најинтензивнијим деловима спектра. У вези скалирања спектра, важно је пажљиво одредити базну линију, што није увек лако изводљиво, посебно ако је трака суперпонирана на неку јако проширену линију, и ако резолуција није довољна за потпуно раздвајање суседних компонената ротационе структуре. У већини случајева је због тога неопходно варирати и фактор скалирања и базну линију експерименталног спектра, што компликује процедуру и уводи додатне изворе грешака.

Пошто су у оквиру ове докторске дисертације коришћене траке CN и C₂ молекула, на овом месту ће бити дата и кратка дискусија општег карактера о њиховој примени за дијагностику. Оба молекула се одликују релативно високим енергијама дисоцијације (6,2 eV за C₂, односно 7,8 eV за CN), и имају врло интензивне системе трака у оптичкој области - Сванов систем трака молекула C₂ и Љубичасти систем CN молекула су најинтензивнији. Због повољне енергије ексцитације (2,39 eV за Сванов и 3,19 eV за Љубичасти систем), оба система трака су врло интензивна, чак и ако се у плазми налазе мање количине угљеника, уколико је плазма у додиру са ваздухом (због азота који је неопходан за формирање CN молекула) [18,19].

На Слици 2.3. дати су примери синтетисаних спектра молекула C₂ и CN, добијених за температуре од 5000 K и резолуцију од 0,1 nm, при чему су приказане само најинтензивније секвенце: $\Delta v = -1$, $\Delta v = 0$ и $\Delta v = +1$. Секвенца $\Delta v = 0$ молекула C₂ је повољна за одређивање ротационе температуре - елементи ротационе структуре осетљиви на промену температуре могу се уочити све до резолуције која одговара полуширини инструменталног профила од 0,1 nm. Када је у питању одређивање вибрационе температуре, однос интензитета чела 0-0 и 1-1 није нарочито осетљив на промену температуре, за разлику од чела друге две секвенце. Посебно је секвенца код 474 nm погодна за одређивање вибрационе температуре, јер се у уском спектралном интервалу налазе чак четири чела траке.

Најинтензивнија секвенца CN љубичасти систем је такође повољна за одређивање вибрационе температуре, док су траке секвенце код 422 nm распоређене у ширем спектралном интервалу, али знатно мање подложне самоапсорпцији. Када је у питању одређивање ротационе температуре, она се код овог система може процењивати само на основу односа интензитета чела трака и компоненти ротационе структуре, чак и на средњим резолуцијама, што га не квалификује за такав задатак.



Слика 2.3. а) Део спектра Свановог система C_2 ; б) део спектра Љубичастог система CN .

2.3. Значај уља и њихова примена

Природна уља се најчешће добијају екстракцијом семена уљарица (попут сунцокрета, лана) или семена воћа (нпр. маслине). Процес екстракције уља започиње чишћењем и, уколико је потребно, уклањањем коштица. Семе и воће се потом дробе кидањем и млевењем, што омогућава постизање максималног приноса током пресовања. Пресовању претходи загревање сировина до температуре од око 38°C, уз непрекидно мешање. Као последица повишене температуре, уљана компонента постаје течнија, па је и њено издвајање једноставније и ефикасније. Загрејана смеша се пребацује у екструдер где се врши њено сабијање под утицајем ротационог кретања. Због повећаног притиска долази до ослобађања свеже цеђеног уља. Како није могуће издвојити целокупну количину уља само пресовањем семена, додатно се примењује екстракција. Додатком растварача (обично хексана), могуће је разорити зидове ћелија у семену и на ниским температурама, при чему се екстрахује и остатак уља из семена. Истовремено се из ћелије издвајају и липосолубилне компоненте, попут витамина Е. По окончаној екстракцији, растварач се уклања из уља у процесу упаравања. Последњи корак је рафинирање (пречишћавање) уља, када се уље загрева највише до 200°C, при чему се уклањају нежељене супстанце, влакна и боје, које утичу на укус, рок трајања и квалитет уља. Често уља нису јестива пре процеса рафинације, нпр. сојино уље садржи велику количину горких супстанци. У процесу рафинације, не долази до промене количине корисних састојака у уљу, попут незасићених масних киселина и витамина Е. У производњи тзв. хладно цеђених или хладно пресованих уља нема процеса рафинације. Производња се одвија нежним пресовањем семена, без деловања топлоте, због чега је принос уља мали, што утиче на цену оваквих производа. Након пресовања, уља се перу, суше и филтрирају. Применом ових поступака не могу бити уклоњени резидуи који могу заостати у уљу из семена или воћа [20].

2.3.1. Хемијски састав масти и уља

Липиди представљају супстанце нерастворне у води, које се састоје од масних киселина и алкохола (најчешће глицерола). Уколико се на температурама испод 20°C налазе у чврстом стању, називају се мастима, док се липиди који се на температурама испод 20°C налазе у течном стању називају уљима. Без обзира ког су порекла - животињског или биљног, структура је увек иста. Основа молекула је глицерол за који се везују три масне киселине (угљоводонични ланци), због чега је хемијски назив ове класе једињења триглицериди. Већина природних масти има различите масне киселине везане за глицерол. Масне киселине се могу класификовати према дужини ланца, степена сатурације (засићене и незасићене) и на основу позиције двоструке везе. Засићене масне киселине имају максималан број атома угљеника који могу формирати ланац, због чега су инертне и стабилне. То значи да могу поднети више температуре и стајати дужи временски период. Незасићене масне киселине карактерише постојање једне (мононезасићене масне киселине) или више двоструких веза (полинезасићене масне киселине) у угљениковом ланцу [21]. Што је више двоструких веза присутно, киселина је мање засићена и реактивнија је. Незасићене масне киселине имају врло значајну улогу у исхрани. Полинезасићене масне киселине (попут линолне и линолеинске) тело не може да синтетише, а неопходне су за изградњу ћелија. Управо из тог разлога, масти животињског порекла садрже врло малу количину оваквих киселина, које се често називају есенцијалним, због незаменљиве улоге у живим организмима. Са друге стране, биљна уља су богата незасићеним масним киселинама. Масти које се већином састоје од мононезасићених и полинезасићених масних киселина имају нижу температуру топљења од оних са већим бројем засићених масних киселина, па су стога течне на собној температури. Што је угљоводонични ланац дужи и има више двоструких веза, то је нижа температура на којој масти прелазе у течно

стање. Масти са већом количином незасићених масних киселина су склоније старењу него она са засићеним масним киселинама, па нису погодне за пржење. Ипак, из здравствених разлога, препоручује се употреба јестивог уља са већом количином незасићених масних киселина [22].

Оксидација кисеоником из ваздуха је главни узрочник старења уља. Ова реакција започиње и без додатног загревања, али се на сваких 10°C брзина оксидације удвостручује. Поред температуре, светлост такође има велики утицај на разградњу уља, јер садржи УЛ зраке који стварају погодне услове за покретање реакције оксидације. Што је више незасићених (двоструких) веза, то је оксидација лакша и бржа. У реакцијама оксидације, уља се разграђују до слободних масних киселина, моноглицерида и диглицерида, па све до алдехида, кетона, пероксида. Поред тога што су наведене супстанце патогене за дигестивни тракт човека, такође могу учествовати у реакцијама са компонентама хране попут протеина и пигмената, при чему се могу формирати одређена потенцијално канцерогена једињења.

Поред садржаја органских компоненти, садржај неорганских компоненти такође игра значајну улогу у дефинисању квалитета уља [23]. Значај елементног састава уља 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 [24]. Присуство метала у уљима може бити последица природног хемијског састава земљишта, али и загађености тла због третирања различитим ђубривима и пестицидима, или чак свеукупног загађења животне средине (индустрија, транспорт) [24-27]. Контаминација уља честицама метала може наступити у процесу обраде уља, због застареле опреме и додатка катализатора. Постоји врло ограничен број података о дозвољеним концентрацијама метала у уљима. Познато је да присуство метала попут Fe, Cu, Ca, Mg, Co, Ni и Mn потспешује процес оксидације уља, док повећане концентрације Cr, Cd и Pb могу довести до озбиљног тровања људског организма.

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. До саме контаминације уља може доћи током рада, због трошења материјала од којих је уређај направљен. Такође, уље може бити контаминирано и због додатка адитива, течности за хлађење, од честица из горива или чак из ваздуха. Као последица, честице различитих димензија доспевају у уље, и тако бивају транспортоване кроз машину, при чему врше даљу абразију делова машине. Поред тога, присуство метала у уљима доводи до превремене оксидације уља. Метали који потичу од хабања делова су: Fe, Pb, Cu, Cr, Al, Mn, Ag, Sn и њихово присуство је показатељ да је дошло до замора материјала. Уколико се у уљу нађу Zn, Ca, Ba, или Mg, највероватније указују на потрошеност адитива. Присуство Na и B у уљу последица је продирања расхладне течности у уље. Повећан садржај Si или Ca, који потичу из ваздуха, указују на неисправност филтера за ваздух. Свакако главни и најопаснији узрок прљања уља је хабање материјала јер је оно показатељ да је дошло до промене облика и димензија склопова машина. Као последица тога, наступиће додатно трење покретних делова, проузрокујући даља оштећења, при чему се повећава оптерећење машине, што ће резултовати кварењем уређаја. Из наведеног је лако закључити колико је значајно пратити да ли је уље контаминирано присуством метала, али и извршити идентификацију тих метала, како би било могуће утврдити узрочник контаминације и благовремено отклонити извор евентуалних компликација [28].

2.3.2. Технике елементне анализе масти и уља

Како су масти и уља органска једињења, са аспекта здравља (односно њихове примене у здравству и исхрани), као и примене у хемијској технологији и индустрији уопште, свакако је у првом плану хемијска анализа на присутне примесе органских једињења. У том смислу, најчешће се примењују различите варијанте хроматографске анализе, гасне и течне, као и инфрацрвена спектрометрија. Ипак, и елементна анализа, пре свега анализа садржаја метала у мастима и уљима има своје истакнуто место. Како је у претходном поглављу наговештено, садржај метала најчешће може бити од интереса због провере исправности уља за исхрану, или у машинској индустрији, као индикатор истрошености, односно старења уља или мазива.

Технике атомске спектрохемије су одавно по значају, односно заступљености, истиснуле друге технике, попут електрохемијских или техника класичне хемијске анализе, па се данас за квантитативну хемијску анализу најчешће користе [29-31]:

- атомска апсорпциона спектрометрија (ААС);
- оптичка емисиона спектроскопија индуктивно спрегнуте плазме (ИСП ОЕС);
- масена спектрометрија индуктивно спрегнуте плазме (ИСП МС).

Иако наведене технике одликују ниске границе детекције, главна препрека за њихову примену у анализи уља представља компликована припрема узорка. Када је у питању квантитативна анализа, где се инсистира на високој тачности и прецизности, све три технике подразумевају превођење узорка у разблажени водени раствор, јер се управо великим разблажењем основе постиже редукација матрикс ефекта и постиже стабилност мерења, што су неопходни предуслови да би техника у правом смислу била квантитативна.

Превођење узорка у разблажени водени раствор, који се затим распршује у спектрохемијски извор, подразумева низ поступака које једним именом означавамо као припрема узорка: од хомогенизације, узорковања, одваге, преко хемијског разарања, евентуалног уклањања интерферирајућих супстанци, до финалног разблаживања. Припрема узорка не само да тражи додатно време и средства, већ је потенцијално још један извор систематске грешке у анализи, између осталог и преко контаминације [32,33].

Припрема узорка органских једињења, посебно уља и масти, скопчана је са додатним потешкоћама везаним за минерализацију органског материјала, при чему највећи део масе одлази у облику гасова органских елемената, а врло мали, минерални део, односно неорганске соли елемената, заостаје на дну посуде наког спаљивања. Неопходност спаљивања органског дела и проблеми у вези превенције губитака метала при спаљивању чине један од главних проблема у припреми масти и уља за елементну анализу.

Као што је већ речено, због велике вискозности уља, узорци се прво морају растворити или разблажити, што је изазован задатак и често представља најзахтевнији корак у спровођењу анализе. За разблаживање уља користе се органски растварачи као што су ксилен, керозин, ДИВК (диизобутил кетон), МІВК (метил изобутил кетон) или *White spirit* (смеша алифатичних и ароматичних угљоводоника). Избор одговарајућег растварача зависи од неколико фактора од којих су најважнији мала вискозност и састав - растварач не сме садржати елементе од интереса. Важно је нагласити да коришћење органских растварача доводи и до спектралних интерференција, односно појаве молекулских трака у детектованим спектрима (C_2 , CN , CH) које потичу од самог растварача, што касније онемогућава коришћење ових трака у дијагностичке сврхе. Размере раствора су различите, али се углавном растварачи додају и до

10 пута већим количинама од уља. То значајно отежава детекцију конституената уља присутних у мањим концентрацијама. Често се, у сврху што бољег мешања, примењује и ултразвучно загревање узорака [34].

Како само растварање узорка понекад није довољно, приступа се разарању органског садржаја применом суве или мокре дигестије. Сува дигестија се често примењује у припреми органских и неорганских узорака за елементну анализу. Ово је брза, једноставна и јефтина метода. Разликујемо статичну суву дигестију, која се одвија у атмосфери гаса, и динамичку, која се одвија у струји ваздуха или кисеоника. Узорак се загрева у пећи за жарење или кварцним цевима на тачно одређеној температури при којој се разарају сва органска једињења присутна у узорку. На овај начин се узорак преводи у пепео, сачињен од неорганских једињења (углавном оксиди), а често је неопходно узорке додатно третирати неорганским киселинама, попут HNO_3 [29].

Мокра дигестија са киселинама укључује примену јаких минералних киселина или њихове одговарајуће комбинације за разарање узорака, односно њиховог органског дела. Смеша узорка и додатих киселина загрева се у одговарајућем суду уз помоћ пламеника или електричних грејача. Због јаке оксидационе моћи и чињенице да ствара растворне нитрате са металима, у употреби је најчешће азотна киселина или њена смеша са перхлорном или сумпорном киселином. У циљу потпуног разарања органског матрикса, често је неопходно додати и јако оксидационо средство, попут водоник пероксида. Додатак перхлорне киселине је потенцијално опасан јер у комбинацији са металима може да формира једињења која су спонтано експлозивне природе, па могу бурно реаговати са присутним неразореним уљима након испаравања азотне киселине. Примена сумпорне киселине није адекватна за одређивање неких елемената (Ca, Pb и Sr), због формирања сулфата слабо растворних у води [35]. Избор смеше киселина за дигестију искључиво зависи од анализираних елемената и врсте матрикса. Често је могуће да се приликом дигестије формирају испарљива једињења, што доводи до губитка анализита. Како би се ово спречило, дигестија се спроводи у затвореним судовима, када је могуће узорак загревати и применом ултразвучних таласа, у комбинацији са водоник пероксидом или азотном, хлороводоничном, перхлорном, флуороводоничном или сумпорном киселином, при чему се контролишу притисак и температура. Могућност контаминације узорака је мања, па је метода врло ефикасна, али доста скупа. Након разблаживања или разарања, узорци се уводе у уређај у облику аеросола, коришћењем распршивача. Поред дигестије, узорак се може припремати и мокрим и сувим жарењем, емулзификацијом, микроемулзификацијом, екстракцијом итд. [36-39].

Као што се може закључити из приложеног, поступак припреме узорака уља за анализу неком од наведених метода је врло захтеван и скопчан са могућим грешкама као што су непотпуно растварање анализита или његово делимично испаравање, као и контаминација узорка.

2.4. Примена ЛИБС технике за анализу уља – преглед литературе.

Две широко распрострањене технике за брзу вишеелементну анализу узорака без компликоване процедуре припреме узорка су Рентгенска флуоресцентна спектрометрија (XRF, *X-Ray Fluorescence Spectrometry*) и ЛИБС. XRF техника има широку примену, поготово за брзу мултиелементну семиквантитативну анализу: квантитативност, односно задовољавајућа прецизност, тешко се постиже без додатног разблажења, због јако великог ефекта основе. Главни недостатак примене XRF за анализу садржаја метала у уљима је

недовољна осетљивост методе. Са друге стране, ЛИБС технику одликује брзина (односно, не постоји потреба за озбиљном припремом узорака) и мултиелементност, укључујући и лаке елементе, недоступне XRF техници, уз осетљивост на нивоу граница детекције реда ppm или чак ниже, када је у питању анализа метала.

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 ласером унутар течности, у распршеном аеросолу или течности депонованој у облику танког слоја на чврстој подлози, са или без претходног сушења [40-44].

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 [40].

У оквиру рада [45] овај проблем је превазиђен анализом уља у облику филма нанесеног на супстрат, а испитиван је узорак метанола, узорак који је садржао познату концентрацију хрома и комерцијално уље кикирикија. Задовољавајући резултати су постигнути тек након примене више ласерских импулса. Пријављене границе детекције су реда величине ppb, али су притом у уљу кикирикија детектоване само линије гвожђа и мангана [45].

Аутори рада [46] анализирали су узорак сирове нафте применом ЛИБС технике, са идејом побољшања осетљивости методе применом два различита третмана нафте пред саму анализу. Први третман је подразумевао замрзавање нафте на -4°C током 10h, а други - ултразвучно загревање узорака на 65°C током 12h. Пријављено је да је осетљивост технике побољшана применом ултразвучног загревања, иако многи од елемената чије присуство се очекује нису детектовани. Замрзавање уља није дало очекиване резултате, али је други проблем везан за анализу оваквих узорака делимично решен – прскање уља током аблације је приметно редуковано.

Како би се избегли проблеми скопчани са анализом уља, методе узорковања које су неки од аутора примењивали укључују превођење уља у гел [47], млаз [48], аеросол [49,50], или директну аблацију капи уља [50,51]. Узорке уља могуће је превести у гел уколико се помешају са сурфактантом (детергент за судове) који је засићен сољу, у односу 1:1 [47]. Припремљени гел је наносен на подлогу од алуминијума, а дебљина формираног слоја износила је $15\pm 5\ \mu\text{m}$. Као главни резултат рада аутори пријављују детекцију хлора, захваљујући постигнутој високој температури формиране плазме (16000 K), уз малу потрошњу анализираних узорака.

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 [48]. Проблем код оваквог приступа јесте што је потребна велика количина узорка за анализу ($>10\ \text{ml}$) 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 [50] или падајуће капљице [50,51]. 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 μm , 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 [51]. Аутори рада [50] 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 [52] где је као супстрат коришћен филтер папир. Наношено је 0,6 g уља на филтер папир, а узорак је озрачиван након 15 минута, пошто се уље хомогено рапоредило по папиру. Аблација је рађена са два ласерска импулса и постигнуте 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 наношено на подлогу од алуминијума и остављено да одстоји 20 минута како би се уједначио слој, при чему је постигнута дебљина филма од $15 \pm 5 \mu\text{m}$ [53]. 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 узорка.

Брза припрема узорка овог типа уз контролисану дебљину филма уља може се постићи уколико се супстрат ротира фиксном брзином приликом наношења уља [54]. Показано је да се са смањивањем дебљине филма редукују флукуације ЛИБС сигнала, што омогућава репродуктивна мерења састава уља. Пажљивим подешавањем постиже се формирање плазме на уљу, чиме долази до заклањања супстрата, па се спречава интерферирање сниманог спектра.

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 узорка за анализу. Пажљивим оптимизовањем параметара снимања постиже се задовољавајућа осетљивост, детектовани ЛИБС сигнали су интензивни и стабилни, мерења репродуктивна, а утицај матрикс ефекта минимизиран [55].

3. Експериментални део

У овом поглављу биће дат детаљан опис поставке експеримента за анализу узорака уља. У првом делу биће описана методологија припреме узорака у циљу добијања униформних филмова уља на супстрату. Након тога биће дати детаљи коришћене апаратуре, а потом описана процедура одабира оптималне енергије ласера и времена кашњења детекције спектра. У овом поглављу изложена је и методологија синтезе молекулских спектра Свановог система C_2 и Љубичастог система CN, а затим и методологија поређења синтетисаних и експерименталних спектра у циљу евалуације температуре, заједно са описом одређивања експерименталних параметара неопходних за синтезу спектра молекулских трака.

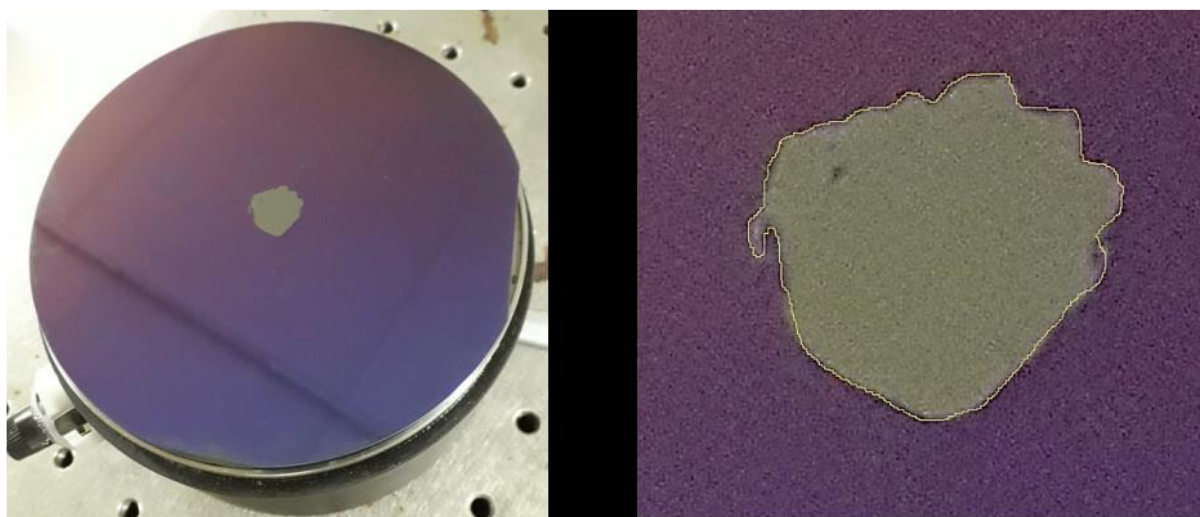
3.1. Припрема узорака

У оквиру ове докторске дисертације анализиран је сертификован узорак уља допиран додатним елементима (Ag, Al, B, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Si, Sn, Ti, V, Zn), сваки у концентрацији од по 100 ppm (*SpexCertiPrep*). Поменуто уље разблаживано је коришћењем базног уља истог састава, али без додатних примеса (*Base Oil 75*), како би се направили раствори различитих концентрација. Мешањем уља у одговарајућим размерама, направљени су раствори концентрација: 5, 20, 40, 60 и 80 ppm. Уља различитих концентрација су наносена на супстрат у облику филма. Као супстрат изабран је силицијум Р-типа премазан слојем SiO_2 дебљине 285 nm (*Graphene Supermarket, W-5P-300*). Коришћени супстрат изабран је због своје високе чистоће, површинских карактеристика које омогућавају наношење танког униформног филма и релативно ниске цене. Дискови силицијума су сечени на квадрате димензија $15 \times 15 \text{ mm}^2$, а потом залепљени за алуминијумски диск који идеално належе на *spin-coater* (*Laurell Technologies, KL-SCI-20*). Брзина ротирања подешавана је у опсегу од 20-150 rpm са прецизношћу од ± 1 rpm. Супстрат од силицијума је пре наношења уља чишћен метанолом и бидестилованом водом. Уље је наносено у центар супстрата у облику капљице запремине 0,3 μL коришћењем пипете (*Labgene Scientific*). Након тога, супстрат је ротиран фиксном брзином 30 секунди. Током ротације, вишак течности се одстрањује, при чему настаје униформни танак филм уља, чија дебљина зависи од брзине ротације. Први део оптимизације експеримента односио се на одабир одговарајуће брзине ротације, мерење површине филма и одређивање његове дебљине, при чему су спектроскопска мерења указивала на то која дебљина филма је погодна за даља истраживања.

3.2. Одређивање дебљине филма уља

За процену дебљине филмова уља формираних на супстрату након примене различитих брзина ротације коришћен је комерцијално доступан програм *ImageJ*. Како би било могуће проценити дебљину формираних слојева уља, капљица уља запремине 0,2 μl нанета је на центар супстрата пречника 4", Слика 3.1. Након ротирања супстрата фиксном брзином у

периоду од 30 s, узорак се фотографише и слика обрађује применом поменутог програма. Површина плочице која је прекривена слојем уља се ручно оивичи, а потом програм прорачунава површину капљице уља (A). Просечна дебљина филма уља се израчунава по формули: $d=V/A$. Примена поменутог програма за карактеризацију анализираних узорака је знатно олакшана због чињенице да је површина силицијума изузетно рефлексивна, док је слој уља јако склон апсорпцији, па је једноставно уочити границе капљице уља разливене по супстрату [56]. Како би фотографије узорака припремљених на описан начин биле погодне за процену дебљине слоја уља, неопходно је да узорак буде фотографисан под одговарајућим углом и осветљењем, као и да се у програму задају димензије супстрата ради процене односа пиксела и димензија. Површина слике приказаног супстрата износи око 1,98 МегаПиксела, док је његов дијаметар 104 mm. На основу поновљених мерења на истој слици, утврђено је да се повезивање величине пиксела слике са димензијама узорака може постићи са грешком мањом од 2% по оси, и у наведеном случају овај однос износи 1,12. Површина филма уља оивиченог жутом линијом на Слици 2.1. десно процењена је на 53900 пиксела, односно 93,45 mm². Како је запремина нанесеног слоја уља 0,2 μ l, израчуната је дебљина филма од 2,14 μ m. Понављањем поступка ручног означавања ивице филма уља на истој фотографији, утврђено је да је релативна грешка процене површине до $\pm 1\%$. Одавде можемо закључити да укупна процењена грешка код одређивања површине капљице није већа од 5% и углавном потиче од процене хоризонталне и вертикалне скале слике. Додатна грешка може настати због грешке која се јавља код одређивања запремине капљице уља: у нашем случају 0,2 \pm 0,01 μ l, односно 5%. Може се закључити да укупна грешка која настаје применом поменуте процедуре за одређивање дебљине филма уља износи око $\pm 10\%$. Овде треба узети у обзир да није могуће одредити која количина уља се разлети са површине супстрата приликом његове ротације, што може довести до појаве систематске грешке у мерењима. Како у том случају запремина уља коришћена за процену заправо има мању вредност од наведене, прорачуната дебљина уља заправо представља максималну вредност тј. постоји могућност да узорци формиран на описан начин имају мању дебљину од наведене.



Слика 3.1. Лево: Фотографија супстрата силицијума на који је нанета капљица уља запремине 0,2 μ l након ротације при брзини од 80 грс; **Десно:** Увешан приказ филма уља, ручно оивичен (жута линија) у коришћеном програму.

Поменута процедура примењена је на више различитих узорака, при чему су мењани сви параметри од значаја: запремина нанесеног уља, брзина и време ротације. Запремина уља је фиксирана на 0,3 μ l, вредност за коју је процењено да се приликом ротације одстрањује

минимална количина уља са супстрата. Одабрано време ротације износило је 30 секунди, пошто је утврђено да дуже време ротације не доводи до додатног смањивања дебљине филма. Брзина ротације је мењана од 20-150 rpm, при чему је за сваки од узорака процењивана дебљина филма уља, након чега се приступило спектроскопским мерењима. Утврђено је да се најбољи резултати постижу са применом максималне брзине ротације, односно 150 rpm.

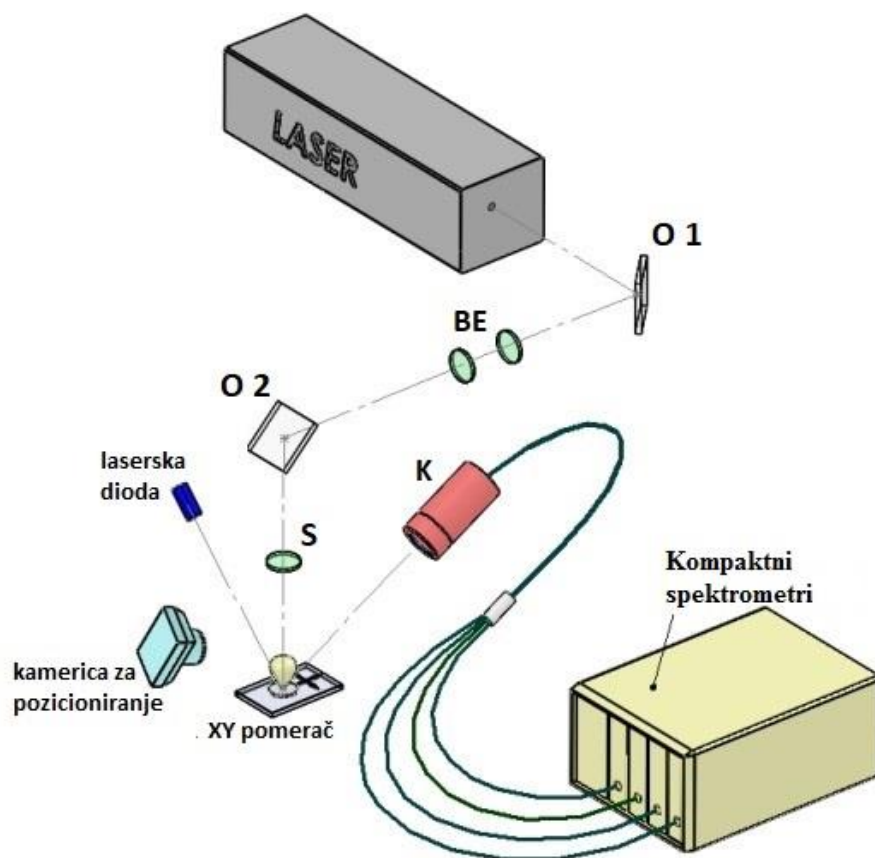
Још један од параметара о коме треба водити рачуна јесте температура на којој се чува уље јер кинематичка вискозност уља зависи од његове температуре. Сертификоване вредности кинематичке вискозности уља на температури од 40°C износе 16 mm²/s за базно уље, односно 70 mm²/s за уље 100. Како би било могуће постићи репродуктивне резултате приликом мерења, уље је чувано на температури од 40±0,5°C, при чему је и супстрат био загрејан до поменуте вредности температуре.

3.3. ЛИБС поставка

Експериментална поставка за спектроскопску анализу уља састоји се од ласерског извора, оптичког система за фокусирање зрачења ласера, оптичког кабла у комбинацији са сочивом за прикупљање емитованог зрачења плазме, јединице за кашњење и система за разлагање и детекцију зрачења (4 спектрометра са CMOS детектором), Слика 3.2. За генерисање ласерски индуковане плазме коришћен је Nd:YAG ласер (*Quantel, CFR Ultra*), који емитује импулс у трајању 6,5 ns на таласној дужини од 1064 nm. За вођење ласерског зрака постављена су два равна огледала (O1, O2) између којих је смештен *Beam Expander* (BE 2,7X). За фокусирање зрака употребљено је кварцно сочиво (S), дијаметра 2" и жижне даљине 100 mm. Узорци су озрачивани појединачним имулсима под углом од 90°. Као носач узорака коришћен је XY померач, како би се мета контролисано транслирала, чиме је омогућено максимално искоришћење узорака и осигурано да ласер увек озрачује нову површину на мети. За прецизно подешавање висине мете употребљена је комерцијална ласерска диода, а рефлексивна светлости диоде са површине мете праћена је комерцијалном камером за рачунар. Спектри су снимани после сваког ласерског имулса, за сваки од експерименталних услова минимум 50 по узорку, а анализирано је по 5 идентичних узорака. Сет од педесет спектра је најпре анализиран како би се елиминисали аномални спектри, а затим су преостали спектри усредњени. Под аномалним спектрима сматрају се они у којима линија Si I (243,52 nm) варира преко 30% од просечне вредности, што је показатељ да је дошло до аблације супстрата. Такође, интензитет линије угљеника у спектру је у директној вези са дебљином филма уља, па је тако велико одступање интензитета C I од просечне вредности јасан индикатор да формиран филм уља није униформне дебљине. Сва мерења су рађена са енергијом ласера од 165 mJ, а како ласерски сноп фокусиран на овај начин има дијаметар од 0,72 mm, густина енергије на мети износила је 40,3 J/cm², а интензитет зрачења 6,2 GW/cm².

Емисионо зрачење плазме је посматрано под углом од 60°, коришћењем оптичког система који се састоји од два кварцна сочива жижне даљине 75 mm, односно 150 mm (дијаметри сочива су 1"). Сочива усмеравају зрачење плазме на систем од 4 кварцна оптичка кабла, дужине 1 m и унутрашњег дијаметра 600 μm (K). Оптички каблови даље воде зрак на четири компактна спектрометра (*Avantes AvaSpec - ULS2048L*) чији је улазни разрез 10 μm. Спектрометри покривају област зрачења од 200-794 nm. Резолуција спектрометра је одређена анализирањем зрачења Hg-Ag лампе и мерењем полуширине детектованих линија (*FWHM*) - креће се од 0,07 nm у УЛ области до 0,16 nm у блиској ИЦ области, Табела 3.1. У оквиру сваког од компактних спектрометара налази се спектрална решетка са бројем уреза и углом сјаја прилагођеним жељеном спектралном опсегу, као и линијски (2048x1) CMOS детектори

задовољавајуће квантне ефикасности у одговарајућој спектралној области за коју је дати спектрометар намењен. Јединица за кашњење је коришћена за одабир почетка времена снимања плазме, како се не би регистровала почетна фаза емисије индуковане плазме, у којој доминира интензивни континуум. Ширина временског интервала током кога је регистрована спектрална емисија, односно експозиција, фиксирана је на вредност 1,050 ms.

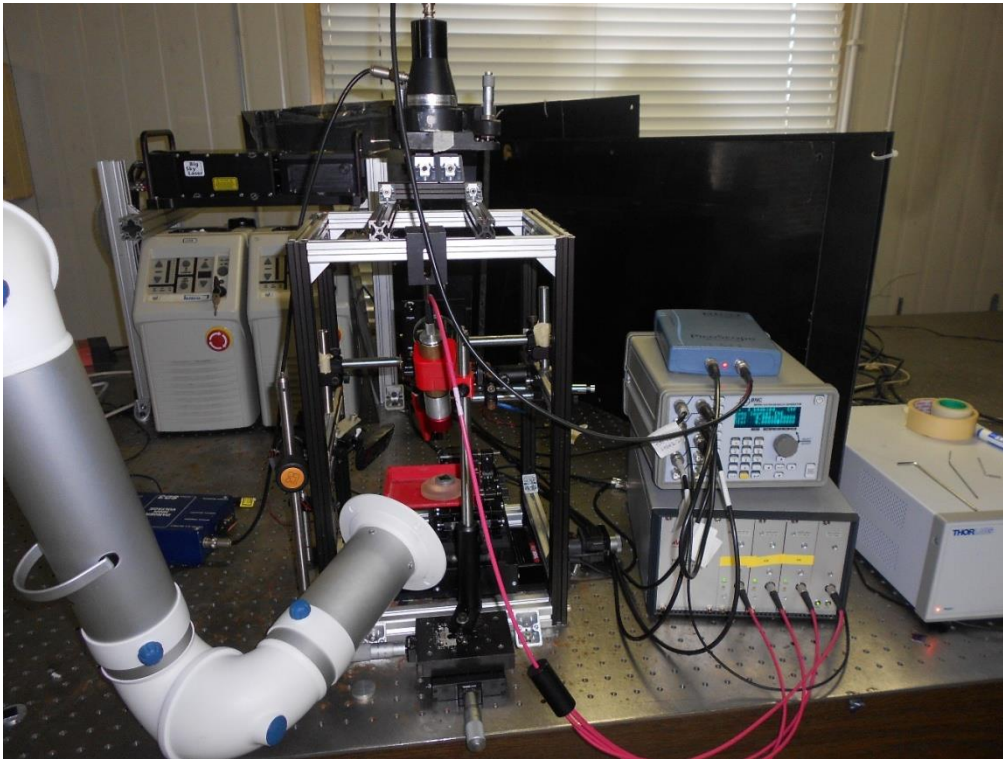


Слика 3.2. Шематски приказ експерименталне поставке за емисиону спектроскопску анализу плазме индуковане дејством Nd:YAG ласера на мету.

Табела 3.1. Коришћене решетке и њихов опсег осетљивости, опсег мерења и полуширина линија одређена снимањем зрачења Hg-Ag лампе.

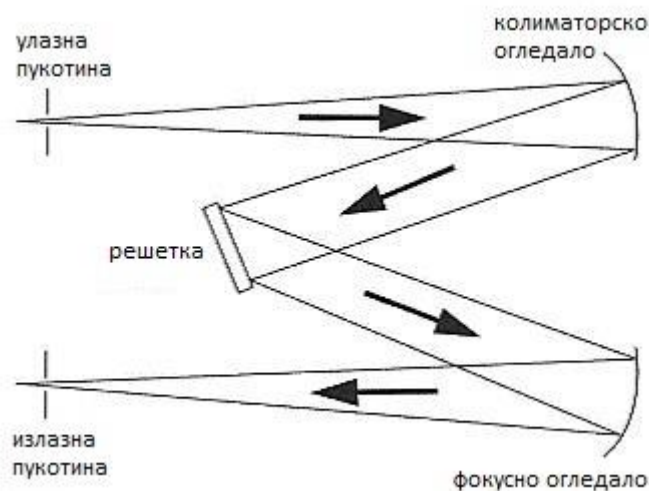
Спектрометар	Решетка [бр. уреза/mm]	Опсег осетљивости [nm]	Коришћени опсег [nm]	Полуширина линија [nm]
1	3600	200-272	200-270	0,07
2	2400	236-406	270-400	0,09
3	2400	398-546	400-546	0,10
4	2400	570-796	570-796	0,16

На Слици 3.3. приказана је фотографија експерименталне поставке коришћене за анализу састава уља у оквиру ове дисертације.



Слика 3.3. Фотографија експерименталне поставке за емисиону спектроскопску анализу плазме индуковане дејством Nd:YAG ласера на мету.

Коришћени спектрометри су Черни-Гарнер типа, чија је конфигурација приказана на Слици 3.4. Черни-Гарнер спектрометар користи равну дифракциону решетку која се ротира у комбинацији са два фиксна сферна огледала. Од самог извора упадно зрачење дивергира, па је за почетак неопходно колимитисати зрачење конкавним колиматорским огледалом и усмерити га на дифракциону решетку. Светлост дифрактована са решетке пада на друго конкавно фокусно огледало, одакле се усмерава ка излазном разрезу. Закретањем дифракционе решетке се на излаз монохроматора доводе компоненте спектра различитих таласних дужина. За ротирање решетке у употреби је степ мотор, а ротирање се врши око осе која је нормална на раван у којој леже упадни и дифрактовани зрак.



Слика 3.4. Спектрометар типа Черни-Гарнер.

Спектрометри коришћени у оквиру експеримента су компактни (Слика 3.5.), са жижном даљином од 75 mm и апертурним односом који одговара оптичком каблу, што заједно обезбеђује велику светлосну моћ. Спектрометри немају покретних делова, угао решетке је фиксиран тако да на детектор пада увек исти спектрални интервал, коме је прилагођен угао сјаја решетке и спектрална осетљивост примењеног детектора. За детекцију спектра коришћени су линеарни CMOS детектори, са 2048 пиксела димензије 14x200 μm .



Слика 3.5. Приказ унутрашњег (а) и спољашњег изгледа (б) примењених компактних спектрометара.

3.4. Молекулски спектри C_2 и CN

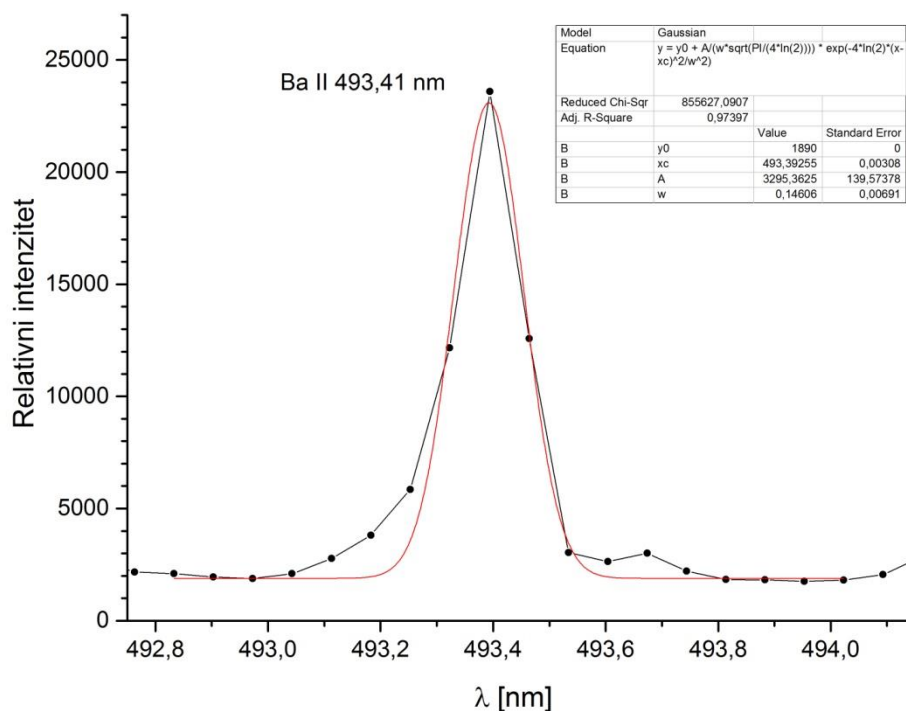
У овом поглављу биће изложена методологија синтезе молекулских спектра Свановог система C_2 и Љубичастог система CN , а затим ће бити дискутована методологија поређења синтетисаних и експерименталних спектра у циљу евалуације температуре, заједно са описом одређивања експерименталних параметара неопходних за синтезу спектра молекулских трака.

Сванов систем је најинтензивнији систем трака молекула C_2 , налази се у видљивој области и потиче од електронског прелаза између триплетних стања $d^3\Pi_g - a^3\Pi_g$. У Табели 3.2. приказани су детаљи у вези спектра Свановог система, за оне секвенце које су анализирани у овом раду [57]. Због избора спектралних опсега појединачних спектрометара при пројектовању ЛИБС система који је коришћен за снимање спектра у овој дисертацији, најважнији део секвенце $\Delta v = -1$ није регистрован, јер је спектрални интервал између 546 и 570 nm остављен као непокривен, између спектралних области два “суседна” спектрометра.

Табела 3.2. Спектрални параметри молекулских врста коришћени за одређивање температуре.

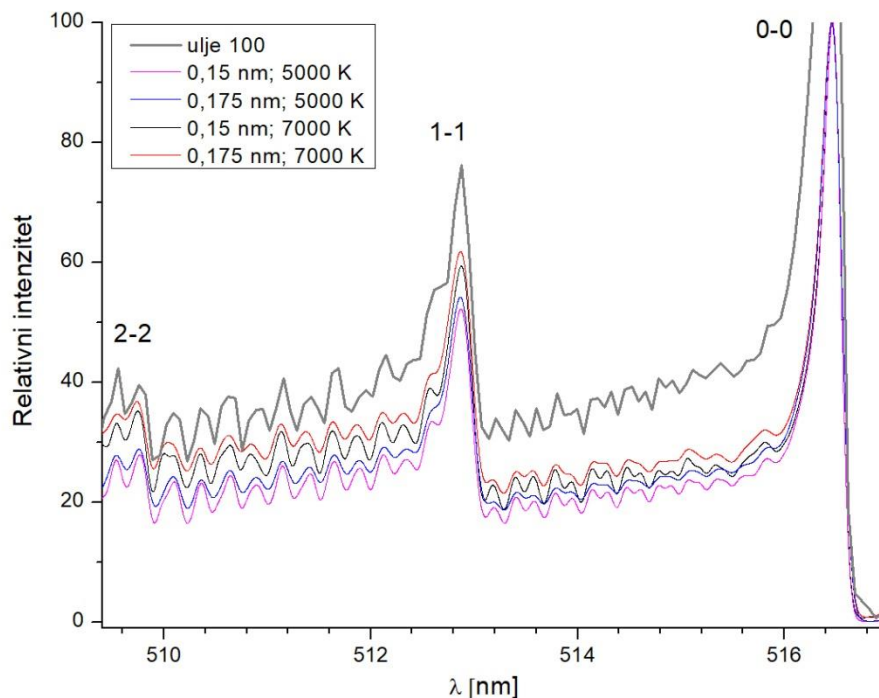
Молекулске врсте	Квантни број доњи-горњи	Секвенца	Таласна дужина чела [nm]	Енергија ексцитације [eV]	
CN <i>Љубичаста систем</i>	4-4		385,09		
	3-3		385,47		
	2-2	$\Delta v = 0$	386,19		
	1-1		387,14		
	0-0		388,34		
	5-6		415,24	3,19	
	4-5		415,81		
	3-4		416,78		
	2-3	$\Delta v = -1$	418,10		
	1-2		419,72		
	0-1		421,60		
	C ₂ <i>Сванов систем</i>	5-4		467,86	
		4-3		468,48	
		3-2	$\Delta v = +1$	469,76	
2-1			471,52		
1-0			473,71	2,39	
2-2			509,77		
1-1		$\Delta v = 0$	512,93		
0-0			516,52		

Спектри Свановог система су синтетисани помоћу програма *PGOPHER* [58], верзија 10.1.182 из 2018. године, уношењем одговарајућих улазних параметара. Програм синтетише спектре за задате вредности T_{rot} и T_{vib} , а улазни параметри су још доплеровска и лоренцовска полуширина. Имајући у виду спектралну резолуцију употребљених спектрометара, као и чињеницу да је температурски интервал максималне емисије Свановог система негде око 6500К [18,59], унапред се намеће закључак да је лоренцовски профил занемарљив у односу на гаусовски, као и да се допринос доплеровског ширења може занемарити у односу на инструментални профил. Другим речима, очекује се да се профили ротационих компоненти трака Свановог система у нашем случају свде на одговарајући инструментални профил. Инструментални профил процењен је анализом спектралне линије Ва II 493,41 nm, за концентрацију баријума од 100 ppm, Слика 3.6. С обзиром да је реч о другој ултимној јонској линији, сасвим је могуће да је профил заправо нешто ужи, јер постоји могућност да је профил нарушен самоапсорпцијом. Са друге стране, велика атомска маса баријума иде у прилог мањој самоапсорпцији (мањи број атома у јединици запремине за исту масену концентрацију), а такође гарантује да се доплеровски профил може занемарити у односу на инструментални. Експериментални профил је фитован гаусовским профилем, са фиксираном базном линијом - узимајући у обзир грешку фитовања, усвојили смо да је вредност експерименталног профила 0,015 nm. Фитовање није идеално, што је било очекивано с обзиром на однос спектралног интервала који захвата појединачни пиксел и полуширине експерименталног профила.



Слика 3.6. Експериментални профил линије Ва II 493,41 nm (концентрација 100 ppm у уљу) фитован гаусијанским профилем са фиксираним базном линијом.

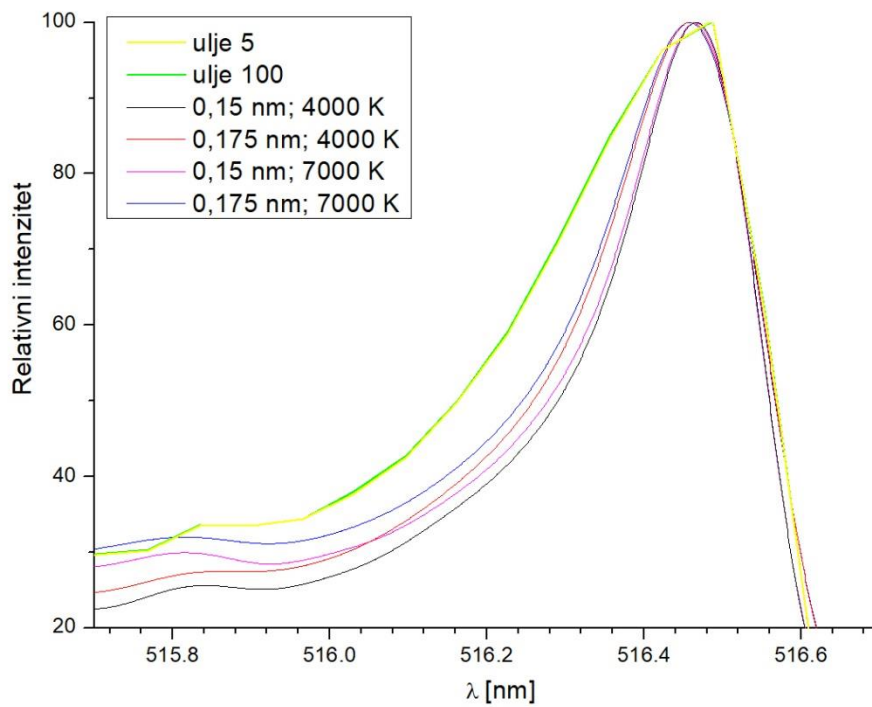
Резолуција добијених спектра у секвенци $\Delta\nu=0$ дозвољава грубу процену инструменталног профила: поређење експерименталног спектра на Слици 3.7. са синтетисаним спектрима за две температуре (5000 и 7000 K) и две гаусовске полуширине (0,015 и 0,0175 nm) указује на то да је инструментални профил много ближи вредности од 0,015 nm. Експериментални профил је упоређен и са профилима синтетисаних спектра од 0,0125 nm, са истим закључком, али поменути спектри нису приказани на слици због прегледости. Поређење је рађено за две температуре, због зависности облика линија ротационих компоненти трака од температуре. Профили чела трака нису узимани у обзир приликом процене инструменталног профила, јер је њихов изглед нарушен самоапсорпцијом, како ће се показати у наставку.



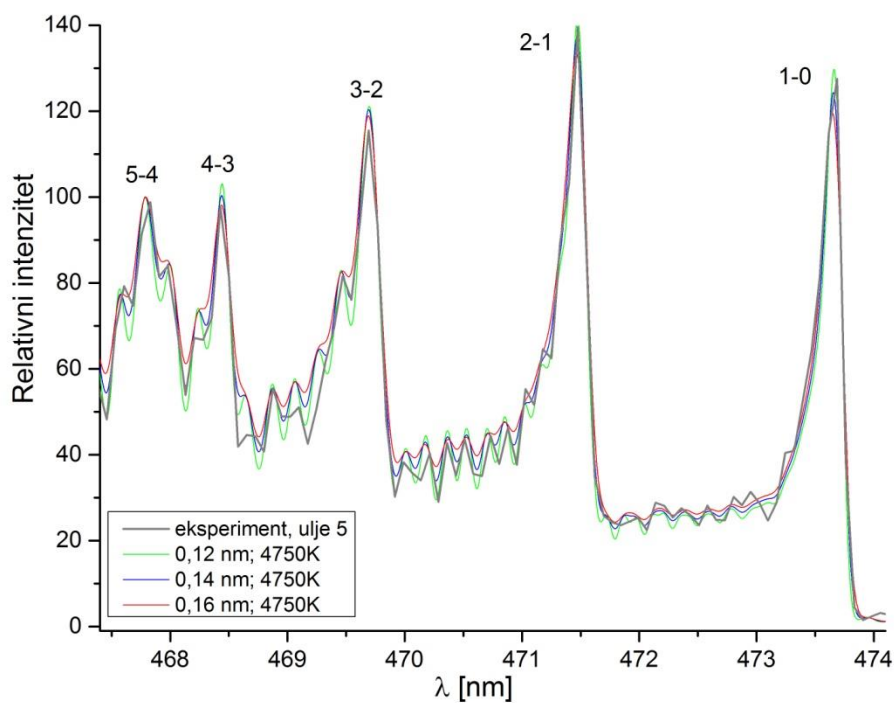
Слика 3.7. Поређење експерименталног и синтетисаних спектра секвенце $\Delta v=0$ Свановог система.

На Слици 3.8. дато је поређење нормализованих профила чела синтетисаних спектра, за различите температуре и ширине инструменталних профила, са експерименталним профилима чела траке 0-0 добијеним за уља са различитим концентрацијама метала. Као што је и очекивано, у овом спектралном интервалу нема разлике између спектра уља различитих концентрација. Са приложене слике лако је уочити да је чело траке експерименталних спектра много шире него чела синтетисаних спектра за очекиване температуре и гаусовске профиле. Како чело 0-0 траке представља убедљиво најинтензивнији део спектра Свановог система, сасвим је јасно да су одступања експерименталних од синтетисаних профила последица самоапсорпције. Ефекат самоапсорпције се уочава и на челу 1-1 траке, али је она мање изражена, што је и разумљиво, имајући у виду знатно нижи интензитет поменуто траке.

Секвенца $\Delta v=+1$ (~ 474 nm) знатно је мање интензивна од секвенце $\Delta v=0$, тако да се може очекивати да је много мање подложна самоапсорпцији. На Слици 3.9. приказан је експериментални спектар секвенце $\Delta v=+1$ за раствор уља са 5 ppm метала, паралелно са синтетисаним спектрима за температуру од 4750 K и различите гаусовске профиле. Дискусија у вези температуре за коју су генерисани теоријски спектри биће дата у поглављу Резултати и дискусија, а на овом месту фокус ће бити на процени гаусовске полуширине и самоапсорпције. Поређењем синтетисаних профила за различите полуширине са профилем линија експерименталног спектра, може се закључити да вредност гаусовске полуширине износи приближно $0,14 \pm 0,01$ nm.



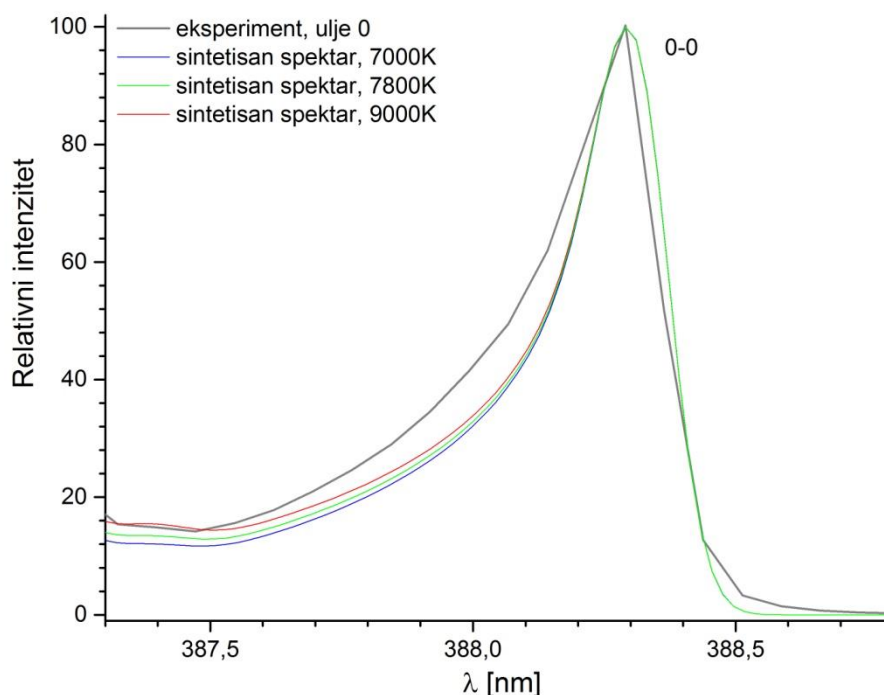
Слика 3.8. Поређење експерименталних и синтетисаних профила чела 0-0 траке Свановог система.



Слика 3.9. Поређење експерименталног и синтетисаних секвенци $\Delta\nu=+1$ Свановог система.

Спектри приказани на Слици 3.9. су нормализовани на интензитет чела траке 5-4, зато што је то чело најмање интензивно, па самим тим и најмање подложно самоапсорпцији. Поређењем синтетисаних и експерименталног спектра, може се закључити да ова секвенца (при датим експерименталним условима) не показује самоапсорпцију, па је због тога врло погодна за одређивање температуре хладнијих делова плазме.

Љубичасти (*violet*) систем трака молекула CN представља његов најинтензивнији део, смештен је у љубичастом делу видљивог спектра и њему најближег дела ултраљубичастиог спектра. Овај систем трака настаје као последица електронског прелаза између дублетних стања $B^2\Sigma^+ - B^2\Sigma^+$. У Табели 3.2. дати су детаљи у вези спектра Љубичастиог система, за оне секвенце које су коришћене у овом раду [57]. У експерименталном спектру регистроване су секвенце $\Delta v=0$ (0-0 чело код 388,34 nm), $\Delta v=+1$ (1-0 чело код 359,04 nm) и $\Delta v=-1$ (0-1 чело код 421,60 nm). Због резолуције спектрометара коришћених за снимање спектра, ротациона структура регистрованих CN трака није разложена тј. не може се употребити у дијагностичке сврхе, али су чела вибрационих трака секвенци $\Delta v=0$ и $\Delta v=-1$ сасвим лепо раздвојена и потенцијално могу послужити за одређивање вибрационе температуре. Из истог разлога није било могуће проценити ширину експерименталног профила.

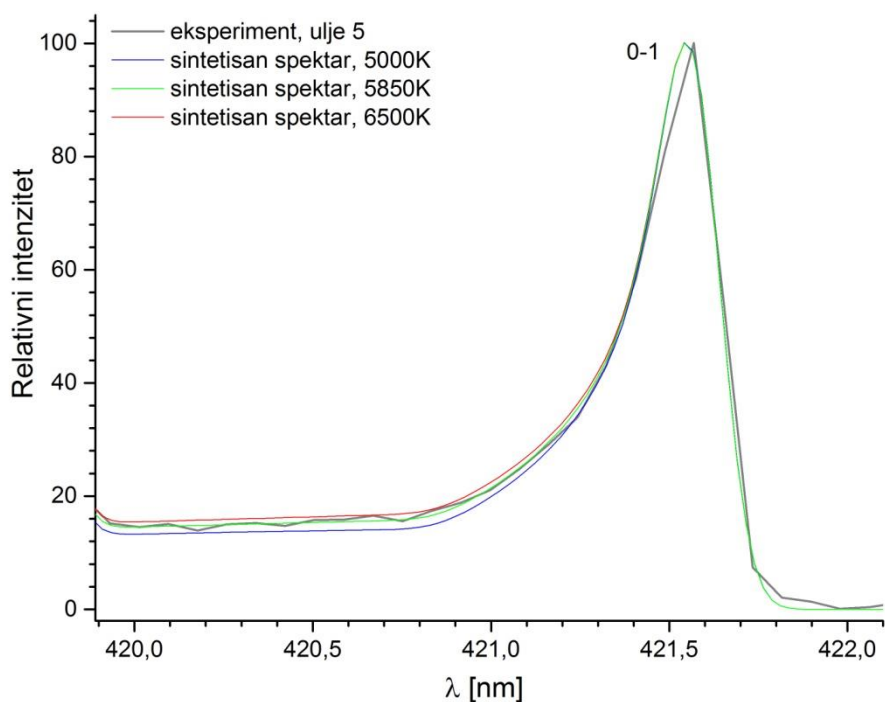


Слика 3.10. Поређење експерименталног и синтетисаних профила чела 0-0 траке Љубичастиог система.

За синтетисање спектра CN молекула коришћен је програм *LIFBASE: Data Base and Spectra Simulation*, верзија 2.1.1. из 2013. године [59]. На Слици 3.10. упоређени су експериментални и синтетисани спектри најинтензивнијег чела Љубичастиог система, 0-0. Очигледно је да је експериментални профил и овог чела нарушен самоапсорпцијом, односно да је профил систематски проширен интензивнијом самоапсорпцијом делова профила вишег интензитета. У вези самоапсорпције најинтензивнијих чела Љубичастиог CN и Свановог C_2 система трака у ласерски индукованој плазми, до сличног закључка се дошло и у раду [61], где

је између осталог дискутована самоапсорпција у плазми индукованој помоћу ТЕА CO_2 ласера мале енергије импулса, на графитној мети и атмосферском притиску.

Код секвенце $\Delta\nu=-1$ Љубичастог система молекула CN, прво (тј. десно) чело 0-1 траке није увек и најинтензивније, што зависи од температуре, али је увек по интензитету врло блиско најинтензивнијем челу из те секвенце. Због тога је чело 0-1 и одабрано за дискусију самоапсорпције код ове секвенце, Слика 3.11. Имајући на уму мали број тачака у експерименталном профилу чела, може се закључити да се експериментални и теоријски профили чела добро слажу, што имплицира да секвенца $\Delta\nu=-1$ не показује видљиву самоапсорпцију.



Слика 3.11. Поређење експерименталног и синтетисаних профила чела 0-1 траке Љубичастог система.

4. Резултати и дискусија

4.1. Спектрохемијска анализа уља

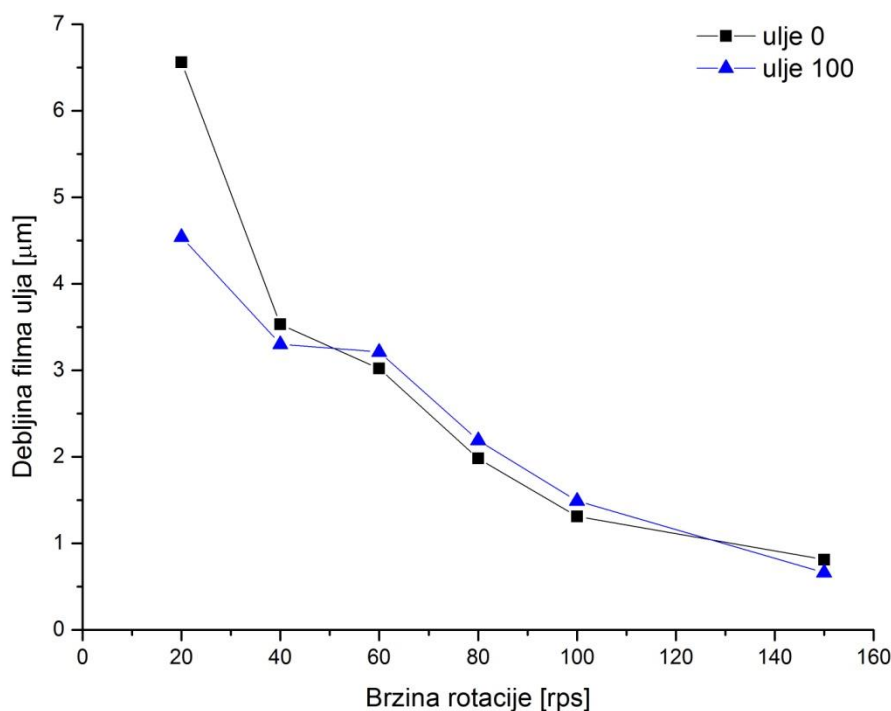
У овом поглављу биће презентовани резултати испитивања плазме која се индукује на филму уља нанесеном на одабрани супстрат, као последица ласерске аблације. Детаљи експерименталне поставке дати су у поглављу 3. У првом делу овог поглавља биће описана оптимизација експерименталних услова неопходна ради постизања што ефикасније емисије врста присутних у плазми - формирање филма уља одговарајуће дебљине, одабир одговарајуће енергије зрачења ласера и одабир времена кашњења детекције спектра. Након тога биће приказане и анализиране калибрационе криве елемената од интереса, уз прорачун граница детекције присутних метала.

4.1.1. Оптимизација параметара мерења

Експериментално испитивање припремљених узорка уља различитих концентрација започето је сетом мерења у циљу одређивања оптималне дебљине филма. Показано је да је за добијање линијских спектра конституената узорка, са одговарајућим односом сигнал/шум, неопходно да узорци уља буду нанети у танком слоју хомогене дебљине. Како би се то омогућило, кључан је одабир одговарајућег супстрата, количине уља која се наноси на супстрат, температуре уља и супстрата, као и брзине и трајања ротације узорка [45]. За супстрат је одабран силицијум, загрејан до температуре од 40 °C. Анализирани узорци уља су одржавани на истој температури. Као што је већ поменуто у Експерименталном делу, температура од 40 °C одабрана је због постојања зависности кинематичке вискозности уља од његове температуре. Уља су наносена у облику капљице запремине 0,3 μL на средину плочице од силицијума, након чега је плочица ротирана 30 секунди при променљивим брзинама.

На Слици 4.1. приказана је промена дебљине филма уља са повећањем брзине ротације узорка, за базно уље и уље 100. При минималној брзини ротације (20 rpm), од капљице нанете на средину плочице формира се филм просечне дебљине 6,6 μm за базно уље, односно 4,5 μm за уље 100. Повећавањем брзине ротације до вредности од 40 rpm формирају се слојеви уља приближне дебљине, независно од концентрације додатих елемената - око 3,4 μm . Повећање брзине од 40 до 60 rpm не доводи до значајних промена у дебљини формираних слојева уља, али са даљим повећавањем брзине ротације формирају се све тањи филмови уља. Показано је да присуство додатих елемената у уљу нема велики утицај на формирање филма када се примене брзине ротације узорка преко 40 rpm , без обзира на разлике у кинематичкој вискозности ова два уља, и да се разлике у дебљинама филмова налазе унутар процењене грешке мерења. Применом брзине ротације од 80 rpm формирају се филмови уља дебљине 2,1 μm . Дебљина филма уља коју је могуће остварити уз примену максималне брзине (150 rpm) износи 0,74 μm . Постизање фиксне дебљине филмова уља је важно како би се осигурало да се

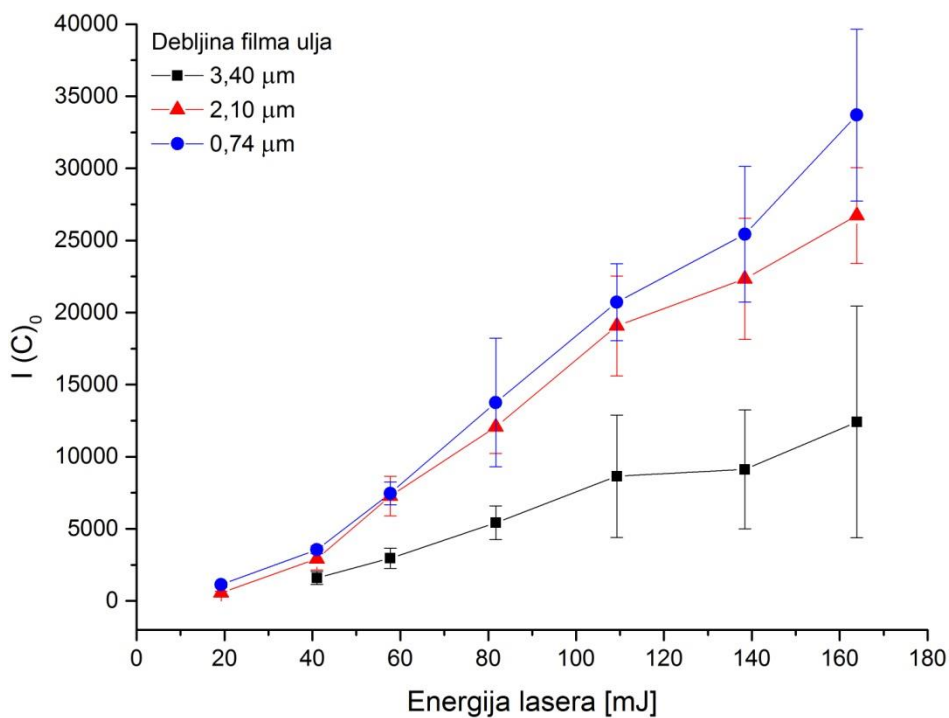
приликом аблације увек узоркује иста количина узорка, што омогућава прецизна квантитативна мерења.



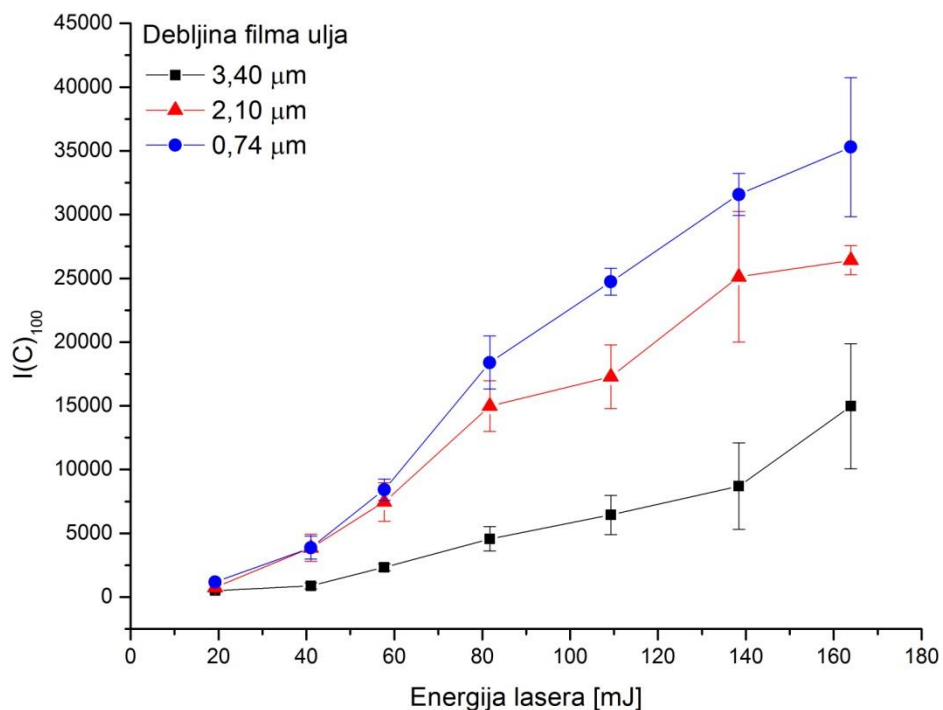
Слика 4.1. Промена дебљине филма уља са примењеном брзине ротације, за базно уље и уље 100.

Следећи корак у оптимизацији био је одабир одговарајуће енергије зрачења ласера. Испитивање утицаја енергије на емисију филма вршено је на базном уљу (0 ppm примеса) и на уљу са максималном концентрацијом примеса (100 ppm). У те сврхе, плочице са филмовима различитих дебљина (3,4 µm, 2,1 µm и 0,74 µm) ова два уља озрачиване су ласерским импулсима чија је енергија варирана у опсегу од 20-165 mJ. Како би било могуће постићи стабилну емисију ласера са малим примењеним енергијама (< 80mJ), између огледала за вођење ласерског зрака постављен је 50% *beam splitter*. За сваку примењену енергију, мерења су поновљена 6 пута, са кашњењем од 0,5 µs. Ради поређења, иста мерења су рађена и на чистом супстрату.

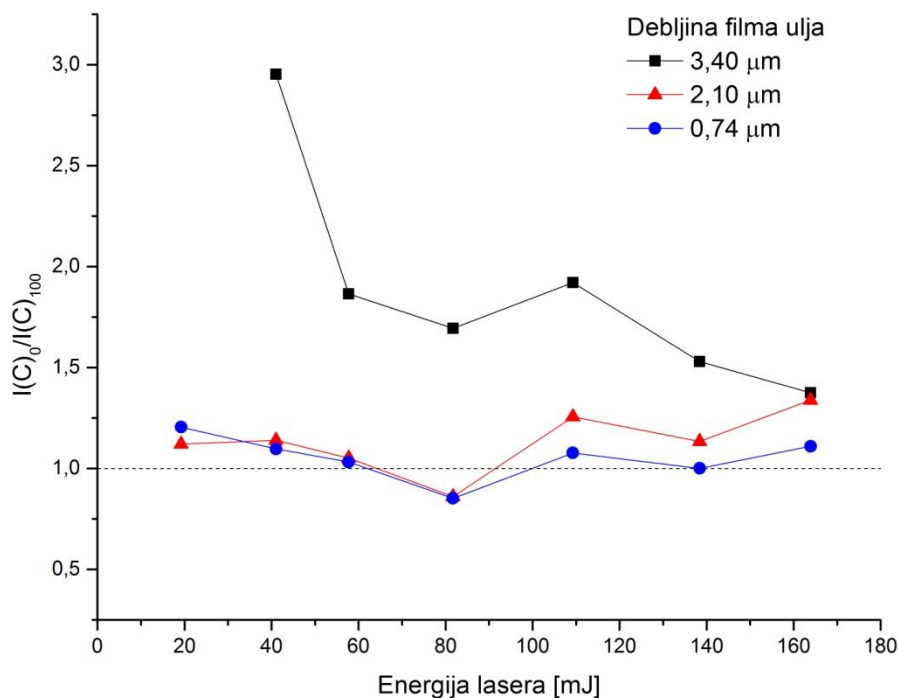
Приликом озрачивања узорка дебљине 3,4 µm применом минималне енергије (20 mJ, 4,9 J/cm²), формирана је плазма врло слабе емисије чији се спектар састоји само од Si I линија. Емисија анализирани Si I линије (288,16 nm) је чак 80 пута слабија него у случају озрачивања чистог супстрата, без наносења уља. Како би се проверио утицај дебљине филма уља на емисију формиране плазме, анализирана је промена интензитета спектралне линије угљеника C I (247,86 nm) са примењеном енергијом ласера, за базно уље и уље 100. Како се енергија ласера повећава, интензитет поменуте линије показује монотони раст (Слике 4.2. и 4.3.), при чему се већи интензитети добијају приликом аблације тањих филмова. Озрачивањем узорка базног уља дебљине 3,4 µm постиже се знатно јача емисија плазме него у случају озрачивања узорка уља са додатим примесима исте дебљине (Слика 4.4.). Ова разлика у емисији плазме два узорка је мање уочљива када се анализирају узорци у облику тањих филмова. Када се озрачују узорци дебљине 0,74 µm енергијама већим од 50 mJ, готово да не постоји разлика у постигнутим интензитетима C I линије за базно уље и уље 100.



Слика 4.2. Интензитет C I линије из базног уља у функцији енергије ласера за три различите дебљине филмова уља.



Слика 4.3. Интензитет C I линије из уља 100 у функцији енергије ласера за три различите дебљине филмова уља.



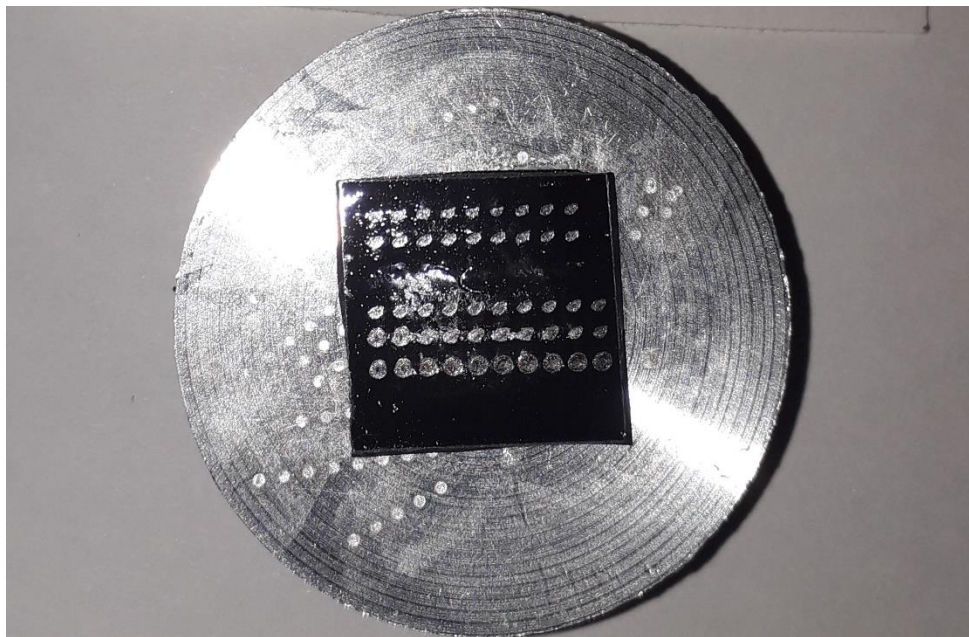
Слика 4.4. Промена односа интензитета пикова C I линије мерене на базном уљу и уљу 100 у зависности од примењене енергије ласера.

Када се примени максимална енергија зрачења на узорак дебљине 3,4 μm, готово да не постоји разлика у интензитетима спектралних линија из базног и уља 100. Разлог за то је што и супстрат и филм уља учествују у формирању плазме. Зависност прага за формирање плазме од концентрације примеса присутних у уљу изазива јак матрикс ефекат у ЛИБС анализи узорака уља у облику течности. Ипак, када се анализирају врло танки филмови (у нашем случају дебљине 0,74 μm), интензитет C I линије, карактеристичне за овај тип узорака, не зависи од количине и садржаја нечистоћа (Слика 4.4.), што је од великог значаја за минимизирање утицаја матрикс ефекта приликом ЛИБС анализе.

На Слици 4.5. приказана је фотографија плочице силицијума након аблације применом различитих енергија ласера. На плочицу је нането уље концентрације 100 ppm, плочица је ротирана брзином од 100 грс. Са фотографије је јасно уочљиво да са применом већих енергија ласера настају и већи трагови аблације на плочици, о чему се мора водити рачуна приликом померања плочице, како би се сваки пут на плочици озрачивало ново место.

Највећи интензитет емисије узорака постиже се применом максималне енергије зрачења ласера на узорке са најтањим филмом (0,74 μm, 165 mJ) у случају оба анализирана уља. Такође, примећено је да се најмања разлика у интензитетима линије угљеника (247,86 nm) за два уља са различитом концентрацијом примеса уочава за поменути узорак, док је ова разлика уочљива када се примењују мање енергије ласера на дебље слојеве уља. Наиме, у случају плочице са најдебљим слојем филма, интензитет линије угљеника из базног уља је вишеструко већи него у случају уља са примесима, када се примењују ниже енергије зрачења ласера. Тек са максималном енергијом зрачења, однос интензитета линија се приближава јединици, што говори о томе да нечистоће присутне у уљу утичу на праг пробоја за формирање плазме. Управо је ово разлог због чега је врло тешко вршити спектроскопска испитивања уља у облику течности и представља главни мотив за анализу оваквих узорака у облику филма. У случају

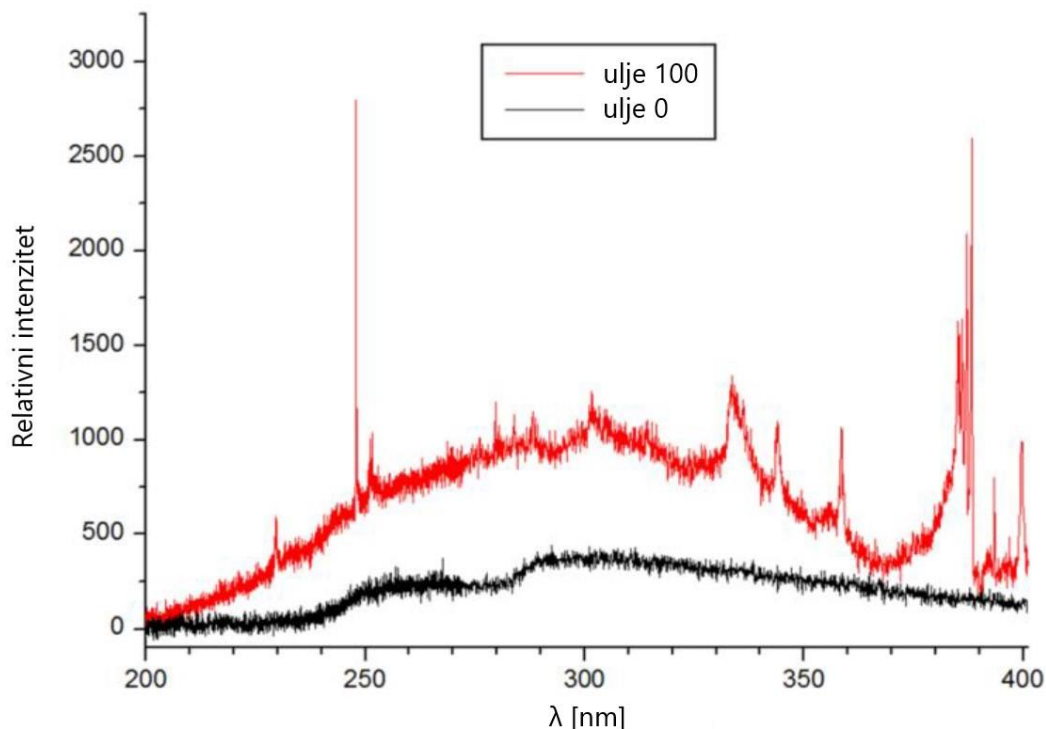
плочице са филмом дебљине $0,74 \mu\text{m}$, однос интензитета линија угљеника за два уља са различитим концентрацијама примеса готово да не одступа од јединице за све примењене енергије ласера, те можемо закључити да се са овом дебљином филма проблем утицаја матрикс ефекта потпуно превазилази.



Слика 4.5. Фотографија плочице силицијума након аблације применом различитих енергија ласера, уље 100, брзина ротације 100 грс.

Како би се утврдио узрок матрикс ефекта, мерена је трансмисивност узорка уља за примењено ласерско зрачење. Уље 100, у коме је укупна концентрација присутних примеса 2100 ppm, видно је тамније него базно уље. Трансмисија ласерског зрака мерена је кроз кварцну кивету чији је унутрашњи оптички пут 1 cm. За базно уље трансмисија зрака је смањена до 97,8%, док је у случају уља 100 трансмисија износила 68,9%. На основу ових мерења, применом Ламбер-Беровог закона израчунати су апсорпциони коефицијенти – $0,0225 \text{ cm}^{-1}$ за базно уље и $0,3725 \text{ cm}^{-1}$ за уље 100. Ове врло значајне разлике у вредностима апсорпционих коефицијената и трансмисивности уља, које потичу од присуства примеса, могу допринети изузетно јаком матрикс ефекту у ЛИБС мерењима. Ипак, у случају најдебљег испитиваног филма уља ($3,4 \mu\text{m}$), прорачунато је да је трансмисивност уља 100 јако велика – 99,987%, што значи да велике разлике уочене у интензитетима C I линије из базног уља и уља 100 (Слика 4.4.) не могу бити означене као последица транспарентности филма.

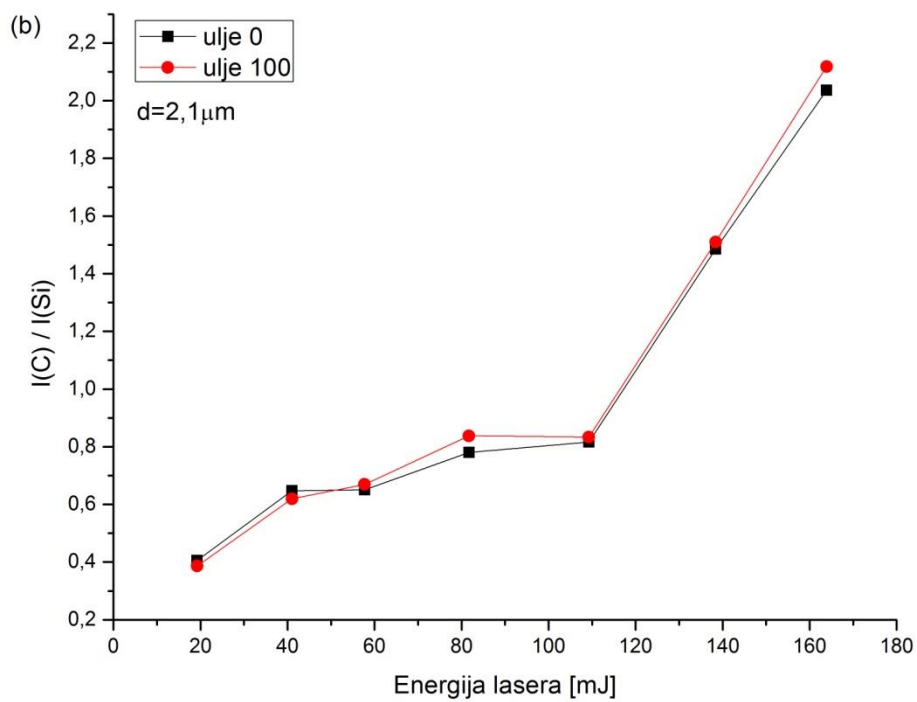
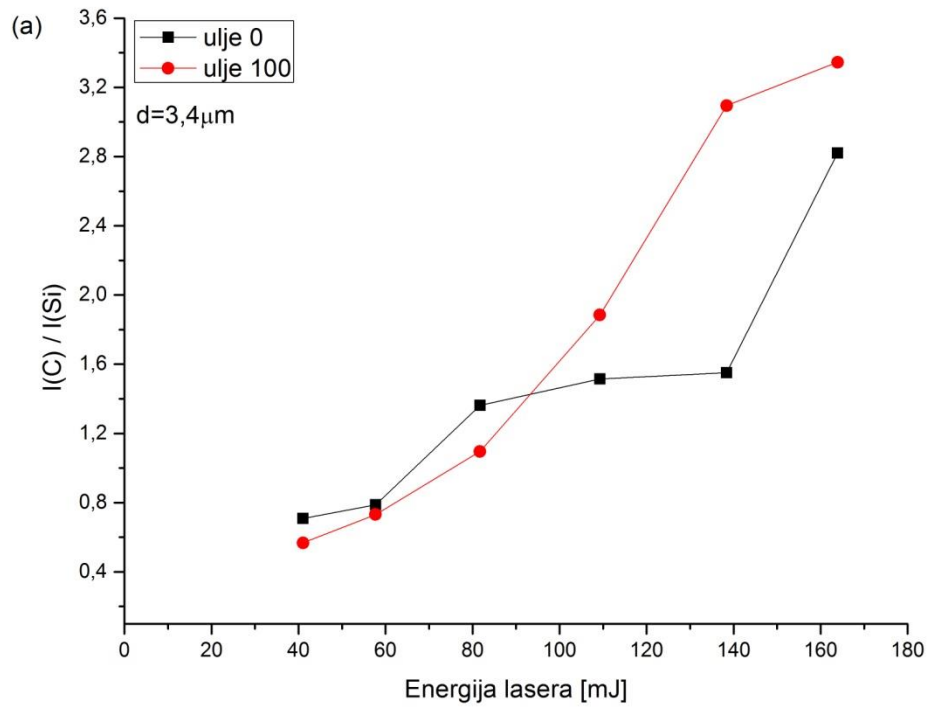
Плазма која се формира на граници чврсто-течно индиректно јонизује околну течност при чему се формира плазма велике густине и температуре [47], што доводи до локалног подизања течног слоја (у нашем случају – филма уља). Како бисмо утврдили да ли се плазма такође формира на самом уљу, вршена су ЛИБС мерења на узорцима уља у течном облику, при чему је дијаметар снопа на површини течности износио $0,72 \text{ mm}$ (као и на узорцима у облику филма). Утврђено је да се на базном уљу плазма формира тек када се примени максимална енергија зрачења (165 mJ). С друге стране, на уљу 100 плазма почиње да се формира већ при енергији од 109 mJ, а спектралне линије које потичу од конституената уља могуће је уочити када се примени енергија ласерског зрачења преко 138 mJ. На Слици 4.6. приказани су упоредни изгледи спектра насталих озрачивањем два анализирана уља применом максималне енергије зрачења.

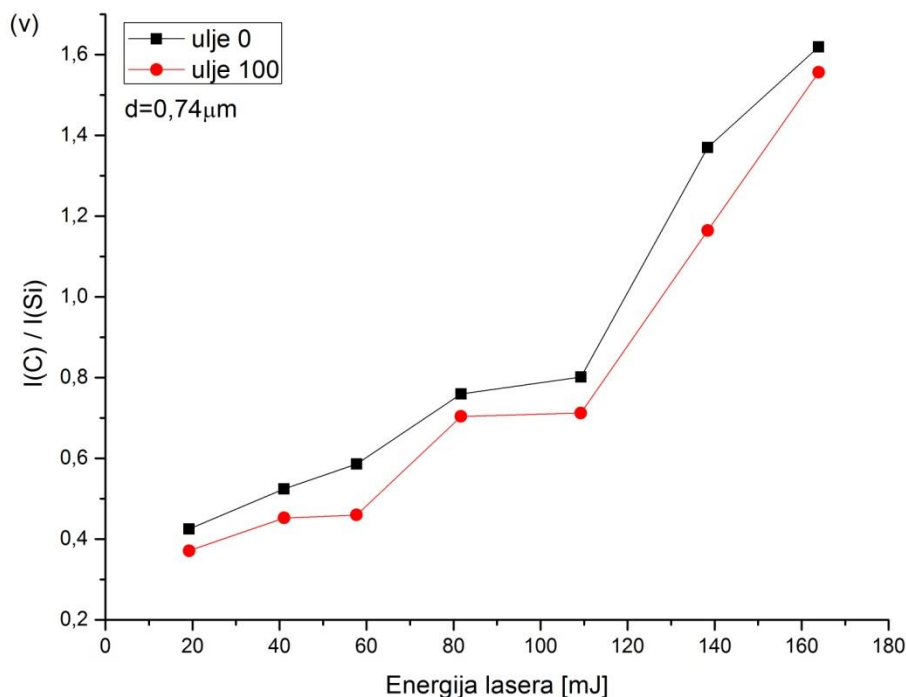


Слика 4.6. Упоредни приказ ЛИБС спектра сниманих на узорцима уља у течном облику (базног и уља 100), са примењеном енергијом ласера од 165 mJ и кашњењем од 0 μ s.

Како би се утврдило да ли је механизам формирања плазме исти за различите енергије импулса и дебљине филмова, праћен је однос интензитета линија C I (247,86 nm) и Si I (288,16 nm), при чему емисија силицијума потиче од аблације супстрата, Слика 4.7. За узорак највеће дебљине (3,4 μ m) уља 100, пробој за формирање плазме постиже се са енергијом 109 mJ, након чега однос интензитета пикова C I и Si I показује нагли пораст, Слика 4.7.а. За базно уље овај однос показује значајан пораст само за максималну примењену енергију зрачења, када плазма почиње да се формира директно на узорку. Слично понашање је уочљиво и код узорака дебљине 2,1 μ m, али су разлике између уља 100 и базног уља много мање (Слика 4.7.б). У случају најтањег филма (0,74 μ m), однос интензитета пикова C I и Si I расте са порастом примењене енергије зрачења, без значајних разлика у понашању два анализирани уља, Слика 4.7.в. Нагли пораст овог односа у случају базног уља објашњава се брзим подизањем течног филма са супстрата у почетним временима трајања ласерског импулса [62-64]. Ово смањује загревање и аблацију супстрата, што је показано у раду у ком је испитивано понашање филма уља нанетог на супстрат од алуминијума [65]. Овде је важно нагласити да непотпуно евапорисан подигнути филм такође апсорбује зрачење плазме, посебно у УЉ области. Међутим, анализирани спектралне линије угљеника и силицијума налазе се у врло блиској спектралној области, стога је очекивано да је њихова апсорпција од стране филма врло слична, уколико нема неких резонантних процеса. Како би се елиминисала могућност да понашање уочено на Сlici 4.7. потиче од различите апсорпције филма у УЉ области, прорачуни су поновљени за линију силицијума са краћом таласном дужином – 243,52 nm. Тренд уочен на Сlici 4.7. остаје непромењен, а однос две силицијумове линије је константан у области примењених енергија ласера. Одавде је могуће закључити да, независно од потенцијалне апсорпције зрачења плазме од стране подигнутог филма, детектован раст односа интензитета линија C I и Si I са порастом енергије зрачења указује на појачано екранирање супстрата од

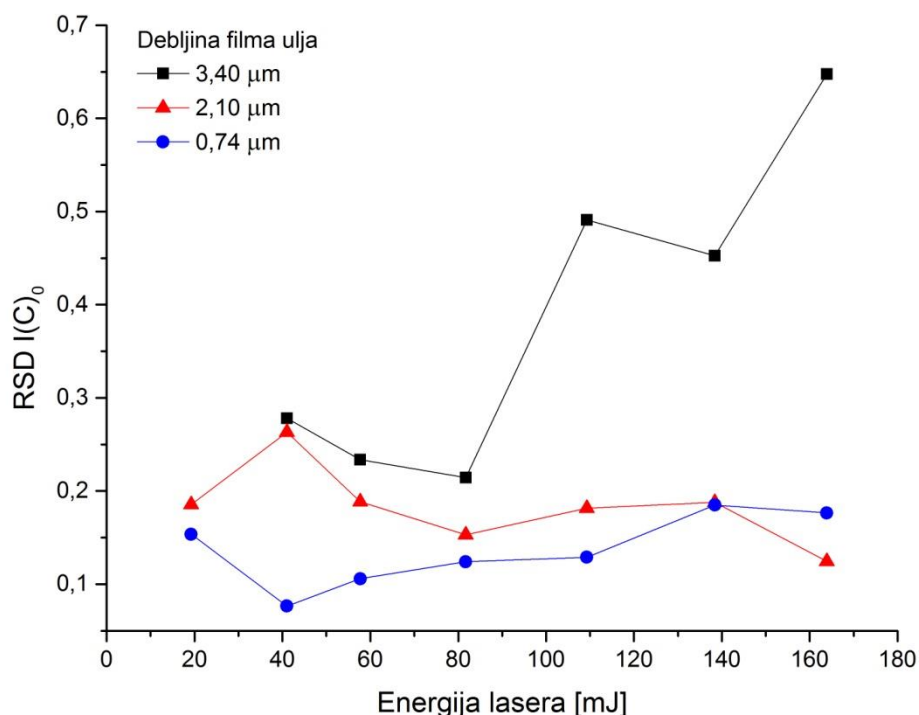
стране формиране плазме. Екранирање је више изражено за дебље слојеве филма због ефикаснијег конфинирања плазме између супстрата и подигнутог течног слоја [64].





Слика 4.7. Однос интензитета линија C I и Si I (288,16 nm) у функцији примењене енергије ласера за два анализирани уља чија је дебелина филма: а) 3,4 μm, б) 2,1 μm и в) 0,74 μm.

Како би се проверила стабилност емитованог зрачења плазме, односно репродуктивност мерења при различитим енергијама ласерског зрачења, анализирана је и релативна стандардна девијација (РСД) поменуте линије угљеника за базно уље нането у слојевима различитих дебелина, Слика 4.8. У случају филма највеће дебелине, РСД има високе вредности за све примењене енергије зрачења ($>0,2$), при чему расте чак до $\approx 0,5$ за енергије ласера веће од 110 mJ. Овако висока нестабилност сигнала може се приписати делимичном подизању филма, при чему се одвајају већи кластери или капљице, док код тањих слојева долази до подизања мањих кластера или чак појединачних молекула [66]. У случају филма дебелине 2,1 μm, РСД је побољшана и углавном не прелази вредност од 0,2. Најтањи филм уља показује најстабилнију емисију за енергије од 40-60 mJ, а РСД не прелази вредност од 0,15 за све примењене енергије ласера, што може бити додатно побољшано усредњавањем снимљених спектра.



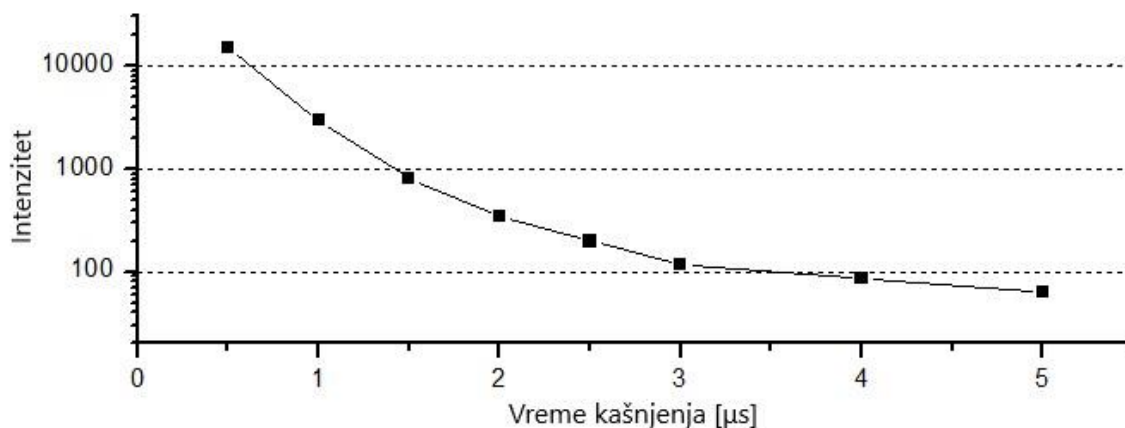
Слика 4.8. Релативна стандардна девијација (РСД) пика С I линије из базног уља у функцији примењене енергије ласера, за три узорка различитих дебљина, рачуната на основу 6 појединачних мерења.

На основу изложених резултата, могуће је закључити да се најбољи ЛИБС сигнали, у смислу интензитета емисије плазме уља (Слике 4.2. и 4.3.) и најмањег матрикс ефекта (Слика 4.4.), постижу аблацијом најтањег филма уља (0,74 μm) који је припремљен применом максималне брзине ротације (150 rpm). Озрачивањем овог узорка, при чему је спот ласера на мети дијаметра 0,72 mm, применом појединачних ласерских импулса аблација се запремина уља мања од 0,3 nL. Како би се постигла максимална емисија узорака, сва наредна мерења су рађена уз примену највеће енергије ласера – 165 mJ. При поменутих условима долази до одвајања филма од супстрата и врши се аблација уља, а не супстрата (Слика 4.7.в). Симултано, РСД сигнала је довољно ниска, <0,15 (Слика 4.8.), и може додатно бити побољшана усредњавањем сигнала.

Приликом ласерске аблације долази до загревања и одвајања филма од супстрата, па се најјача емисија присутних метала детектује на одређеном растојању од површине мете [47,54,64,65]. Како би се утврдило која је то позиција, праћен је интензитет линије С I у спектру уља без додатних примеса на мети од алуминијума, па је сочиво за фокусирање ласерског зрака (S) подешено тако да се постигне максимални интензитет ове линије тј. на 2 mm изнад површине мете.

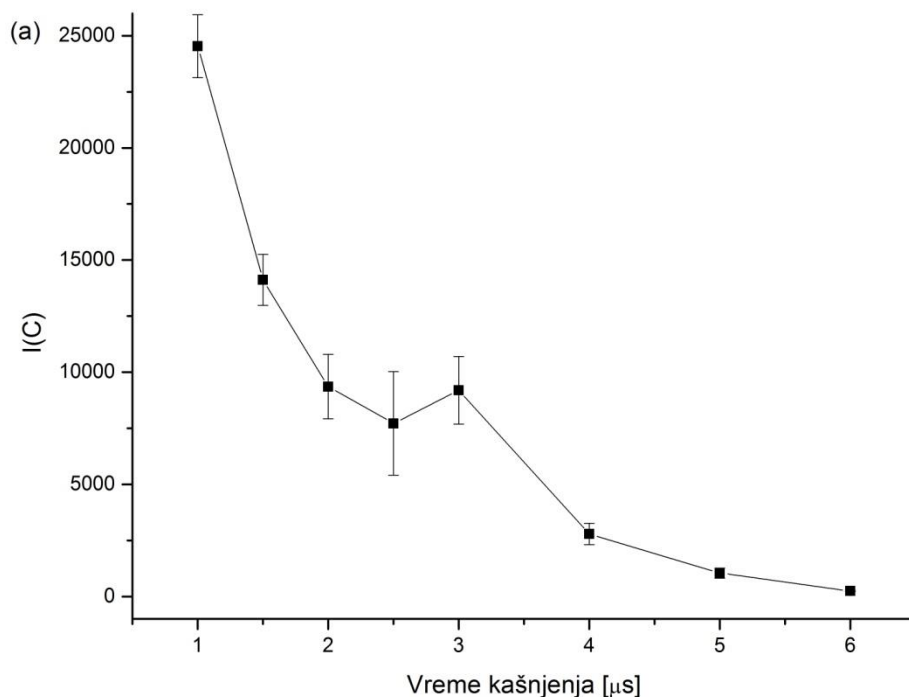
Последњи корак у оптимизацији услова био је одабир времена кашњења снимања. У те сврхе, варирано је време почетка снимања и праћена је емисија уља 100, Слика 4.9. За свако време вршено је озрачивање мете са по 10 узастопних ласерских импулса (сваки на новом месту на мети), при чему је праћен интензитет емисије континуума плазме у области 294-296 nm (у коме нема спектралних линија), па су овако добијени спектри усредњени и даље анализирани. Почетна времена формирања плазме (<0,5 μs) карактерише висок континуум

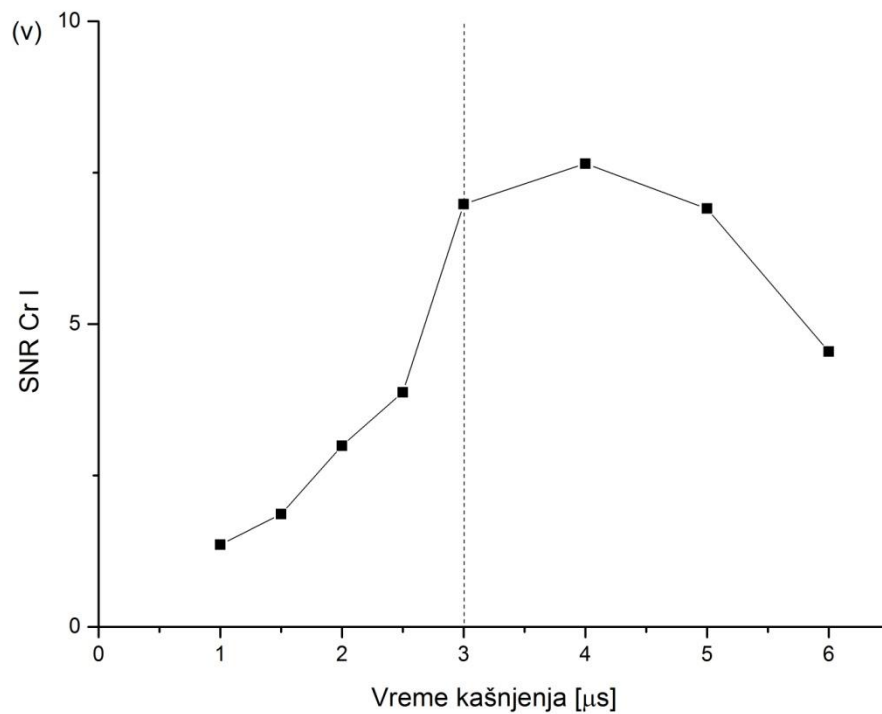
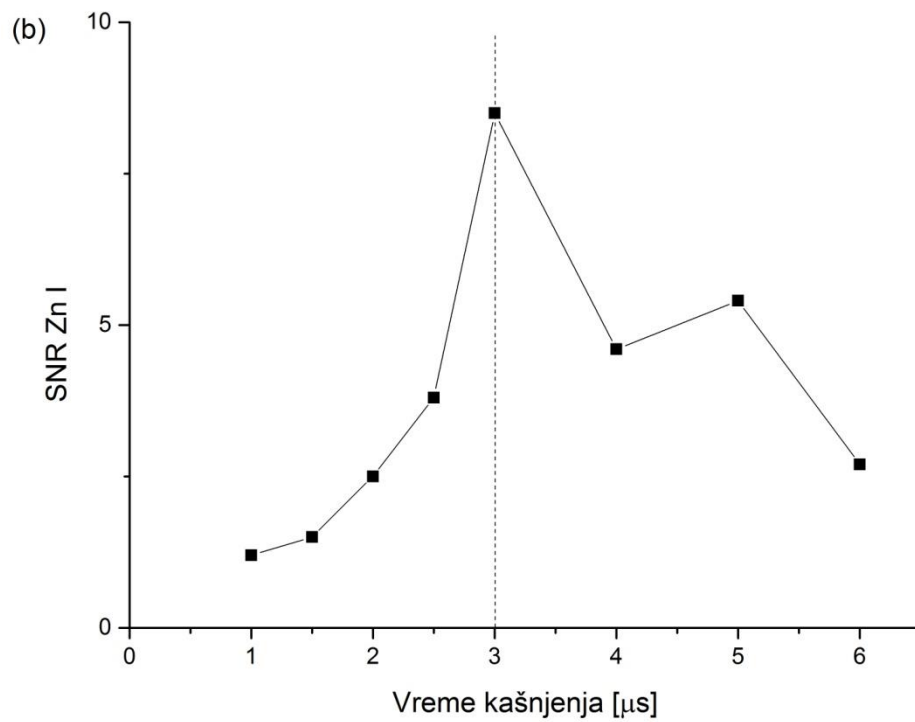
који би могао потпуно да замаскира спектралне линије. У каснијим временима, интензитет зрачења континуума опада, и за време од $2,5 \mu\text{s}$ опадне чак 100 пута, након чега је могуће детектовати линије од интереса.



Слика 4.9. Интензитет континуума емисије плазме у области 294-296 nm.

Ради прецизнијег одабира одговарајућег времена снимања, озрачивани су узорци уља 100. Дебљина филма уља била је $0,74 \mu\text{m}$, а примењена енергија ласера 165 mJ . Време снимања је варирано од вредности $0,5 \mu\text{s}$ до $6 \mu\text{s}$ и праћена је промена односа сигнал/шум за две линије од интереса – Zn I ($213,86 \text{ nm}$) и Cr I ($425,43 \text{ nm}$), као и за линију угљеника, Слика 4.10. Линија хрома има максимални интензитет када је $t=4 \mu\text{s}$, док линија цинка даје максималну вредност за $t=3 \mu\text{s}$. Како је линија цинка најмање интензивна у целом спектру, а њен интензитет опада чак три пута када се време промени за само $0,5 \mu\text{s}$, одлучено је да се сва мерења раде са $t=3 \mu\text{s}$. Овим је дефинисан и последњи услов снимања, те је за предстојеће анализе озрачиван филм дебљине $0,74 \mu\text{m}$, енергијом од 165 mJ , а почетак времена снимања је фиксиран на $t=3 \mu\text{s}$.

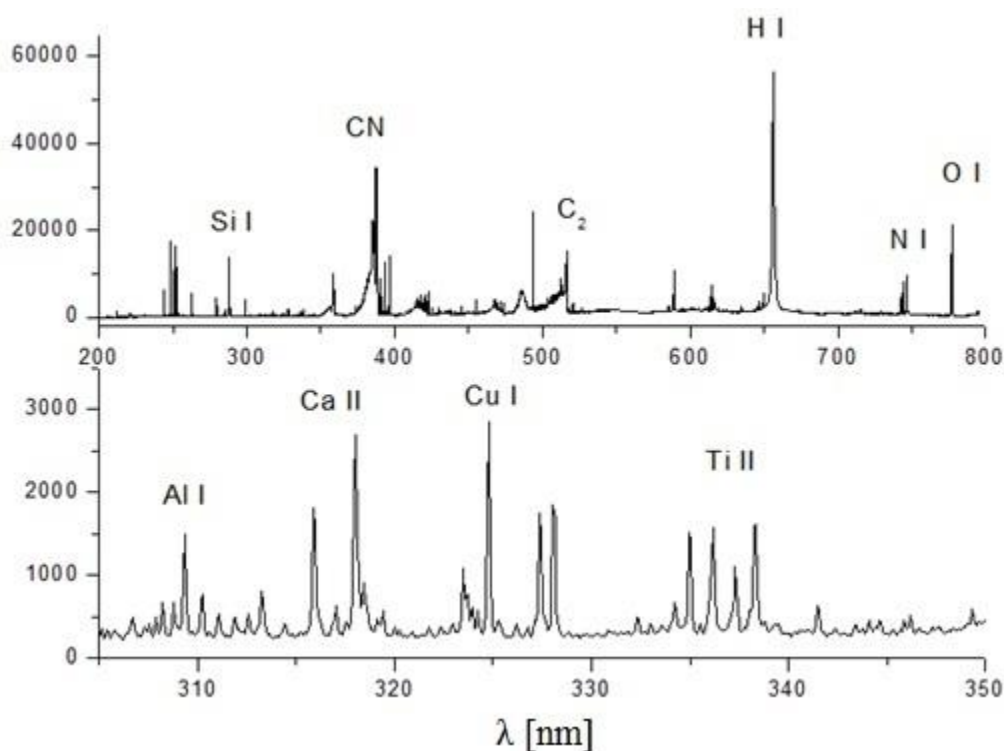




Слика 4.10. Интензитет линије С I (а); Однос сигнал/шум линија Zn I (б) и Cr I (в) у функцији времена кашњења, за уље 100.

4.1.2. Спектри уља са додатим металима

За сваки од узорака уља са одговарајућом концентрацијом метала (5-100 ppm), спектри су снимани коришћењем 5 идентичних узорака, а на сваком од њих је извршено 50 мерења, односно 50 експозиција. Узорак је транслиран уз помоћ ХУ померача тако да је сваки нови ласерски импулс озрачивао неоштећену површину уља. Слика 4.11. илуструје делове спектра узорка уља 100 снимљене при поменутим условима:



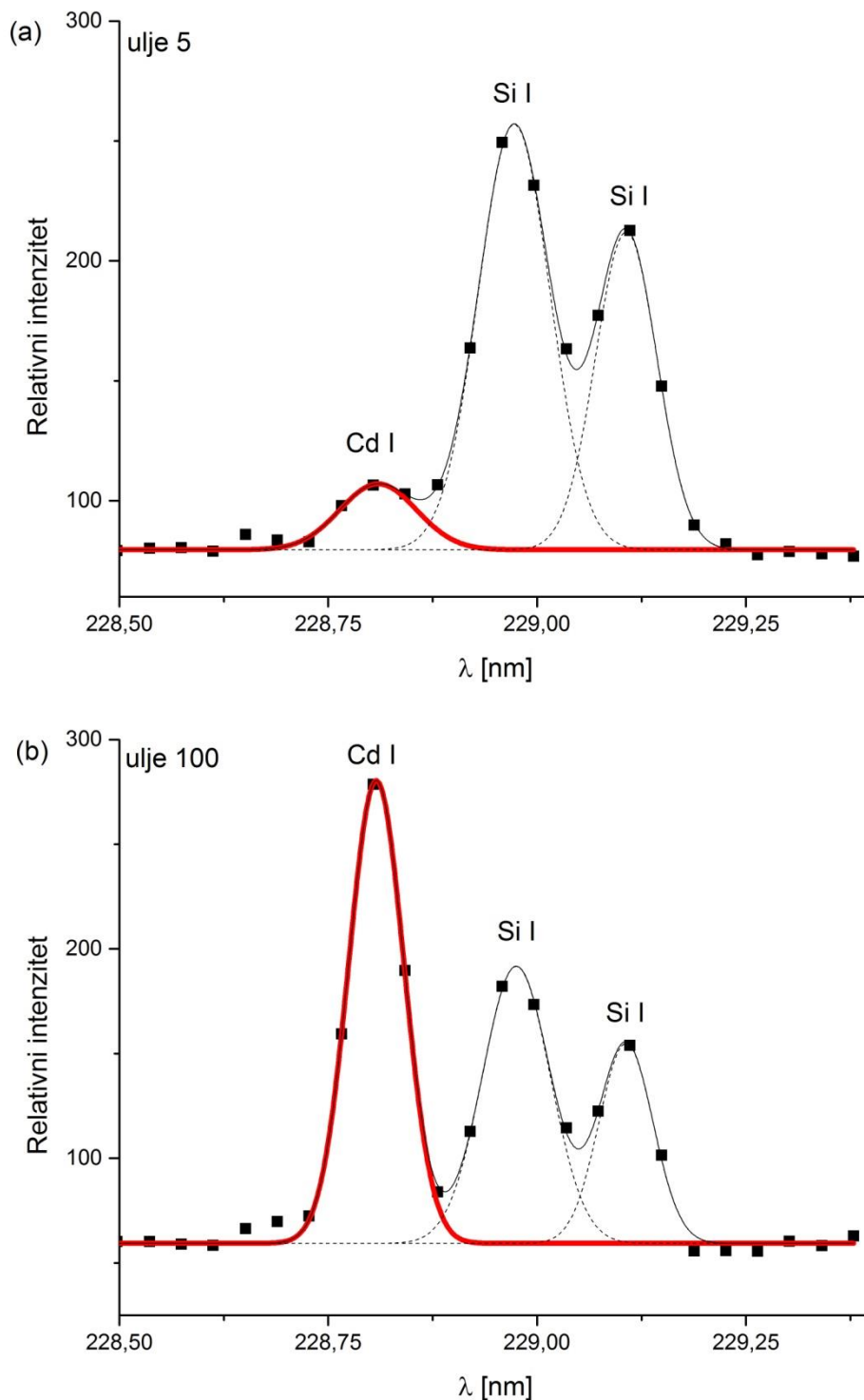
Слика 4.11. Усредњени спектри уља 100.

Из приложених спектра лако је уочити да су најинтензивније линије угљеника, силицијума и елемената који потичу из ваздуха (H I, O I и N I), али и многе линије присутних метала су детектоване са задовољавајућим интензитетима. У спектру су уочене и траке (CN и C₂) које су у даљем раду коришћене за процену вибрационе и ротационе температуре. Подаци о анализираним спектралним линијама дати су у Табели 4.1.

Табела 4.1. Коришћене аналитичке линије, енергије горњег нивоа прелаза и припадајуће константе прелаза [67].

Елемент	λ [nm]	E_k [eV]	$g_k A_k$ [10^8 s^{-1}]
C I	247,86	7,68	0,84
Si I	243,52	5,81	2,21
Si I	288,16	5,08	6,51
Zn I	213,86	5,80	21,40
Cd I	228,80	5,42	16,00
Cu I	324,75	3,82	5,58
Cr I	425,43	2,91	2,84

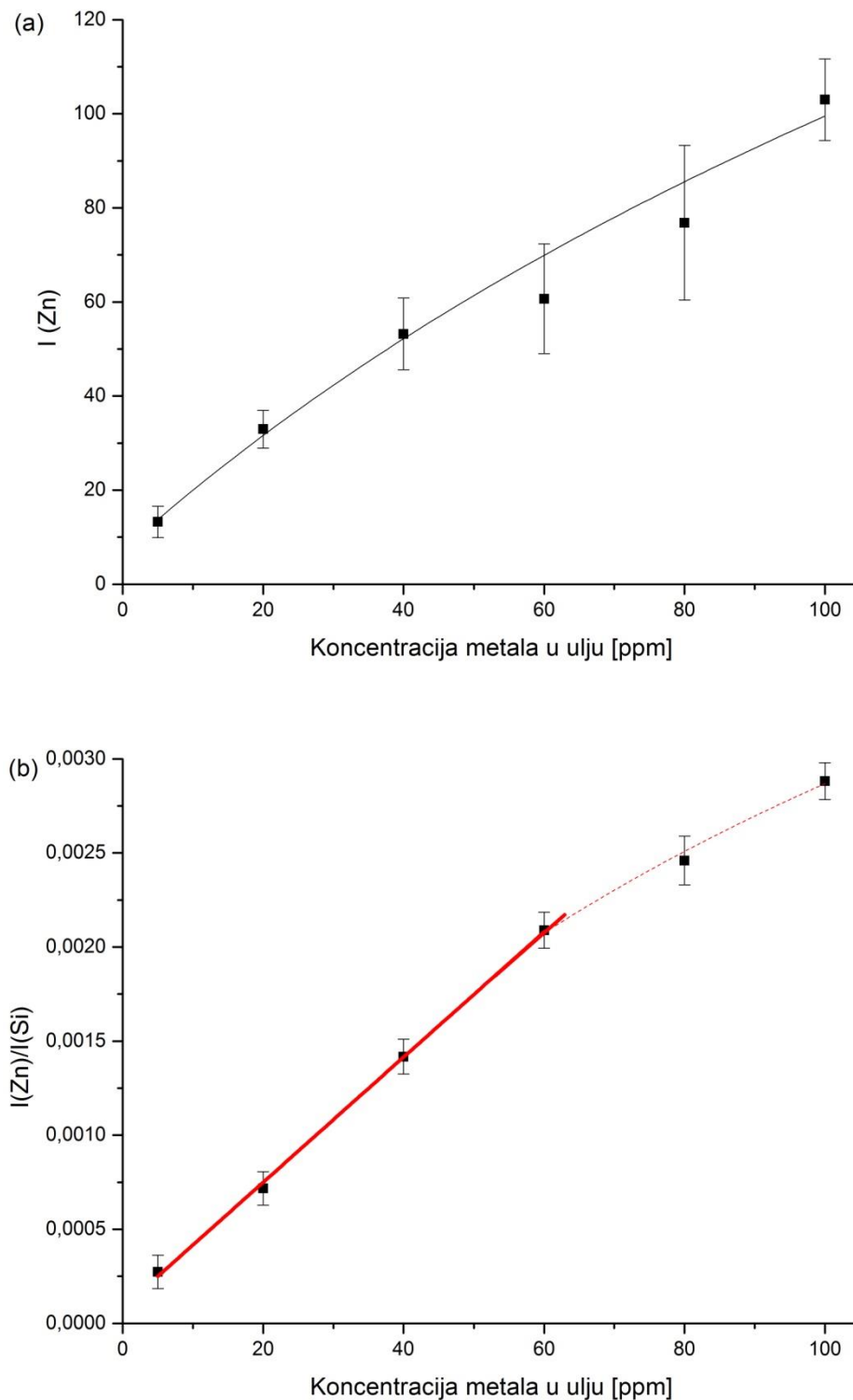
Детектовани спектри су анализирани, при чему су одбачени сви аномални спектри, у којима линија Si I (243,52 nm) варира преко 30% од просечне вредности, што је показатељ да је дошло до аблације супстрата. Одабрани спектри су затим усредњени, линије су фитоване Фојтовим профилем, уз изузетак Cd I линије у чијој непосредној близини се налазе две линије силицијума, па је за фитовање коришћен Гаусов профил, Слика 4.12.



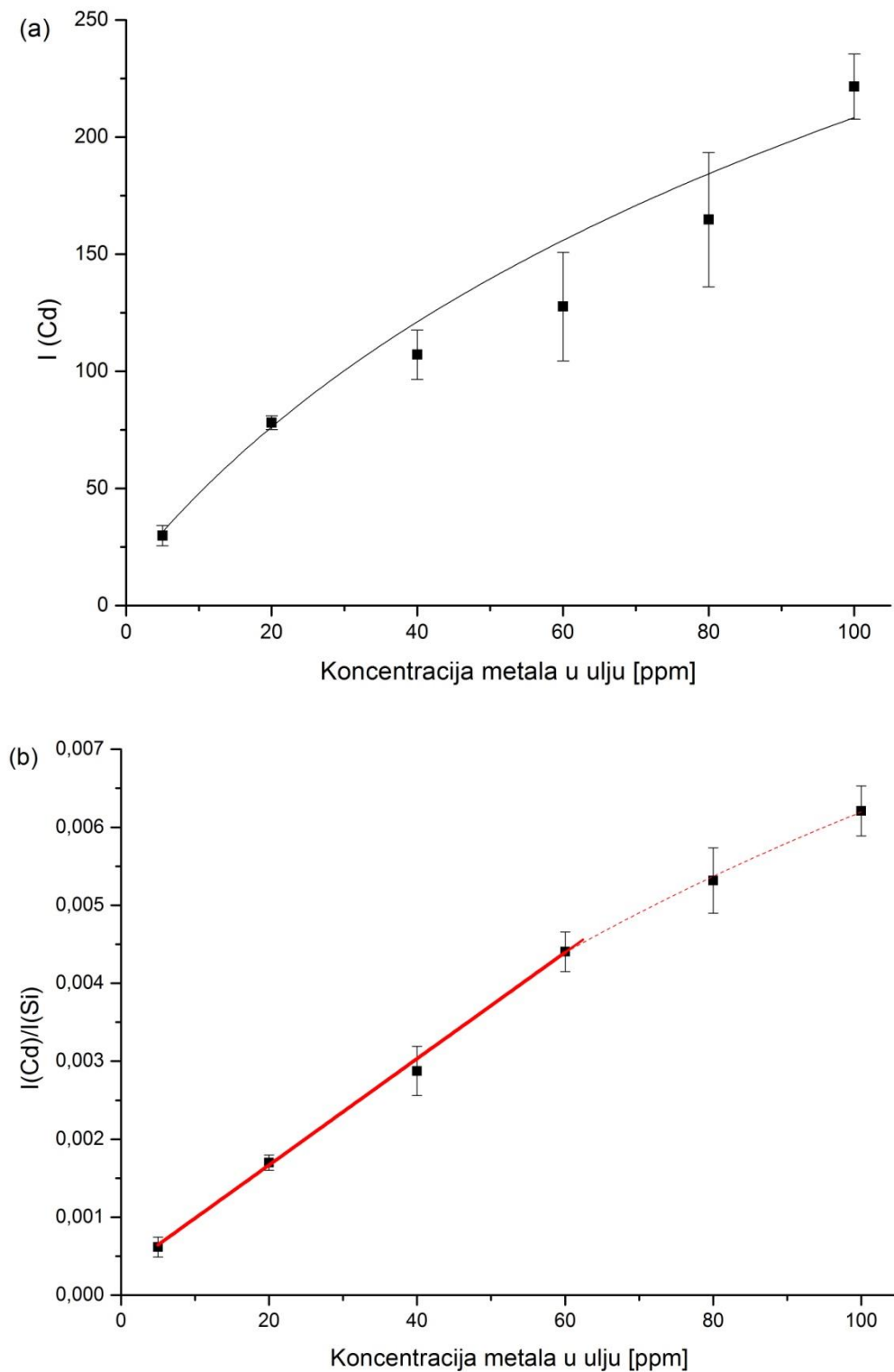
Слика 4.12. Резултати фитовања применом Гаусове функције (црна линија), како би се издвојио пик Cd I (црвена линија) у близини две Si I линије за: **а)** уље 5, **б)** уље 100. Спектри су добијени усредњавањем мерења 5 идентичних узорака, са по 50 експозиција.

4.1.3. Калибрационе криве

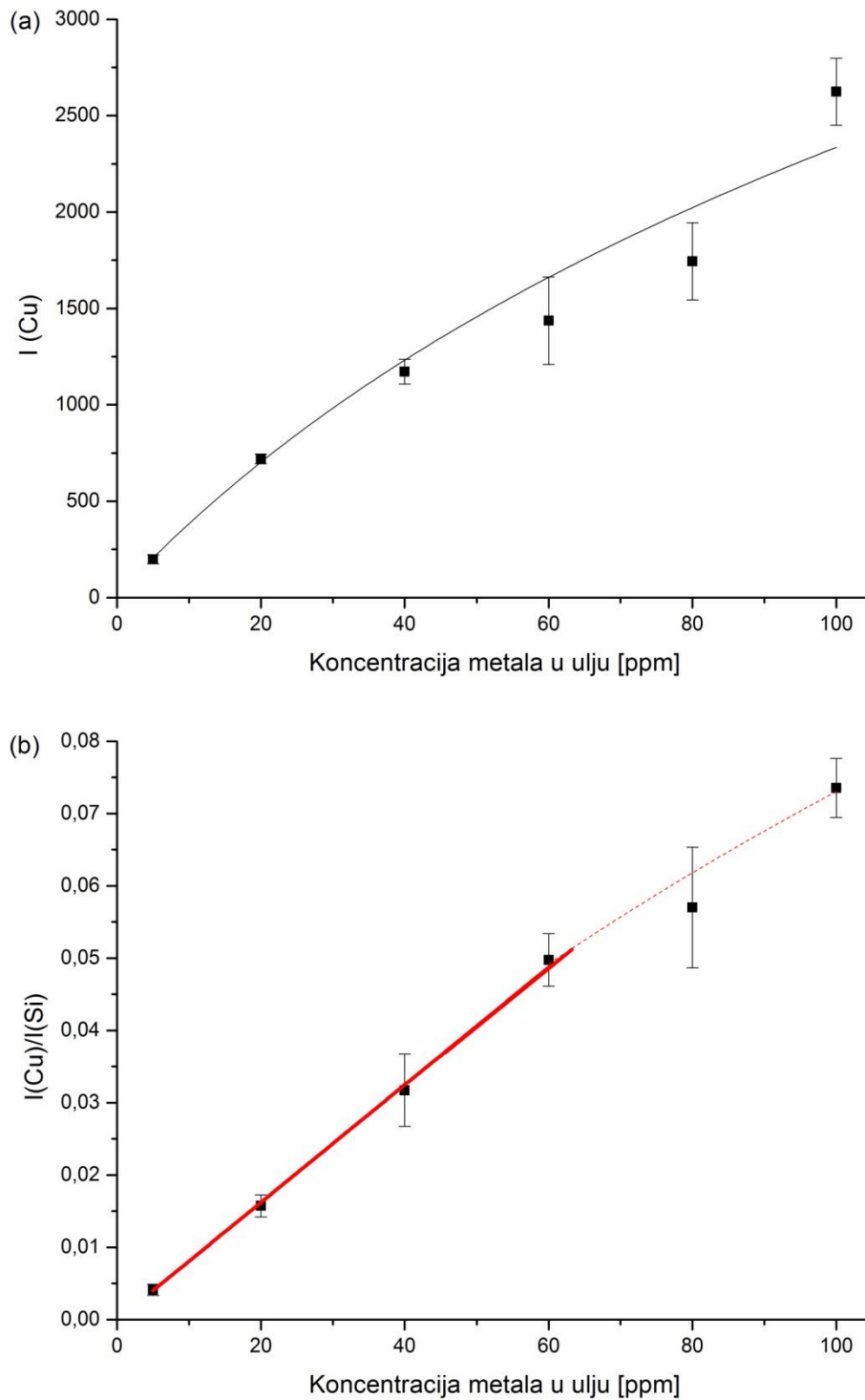
Калибрационе криве конструисане су за 4 елемента: цинк, кадмијум, бакар и хром, Сlike 4.13.-4.16.



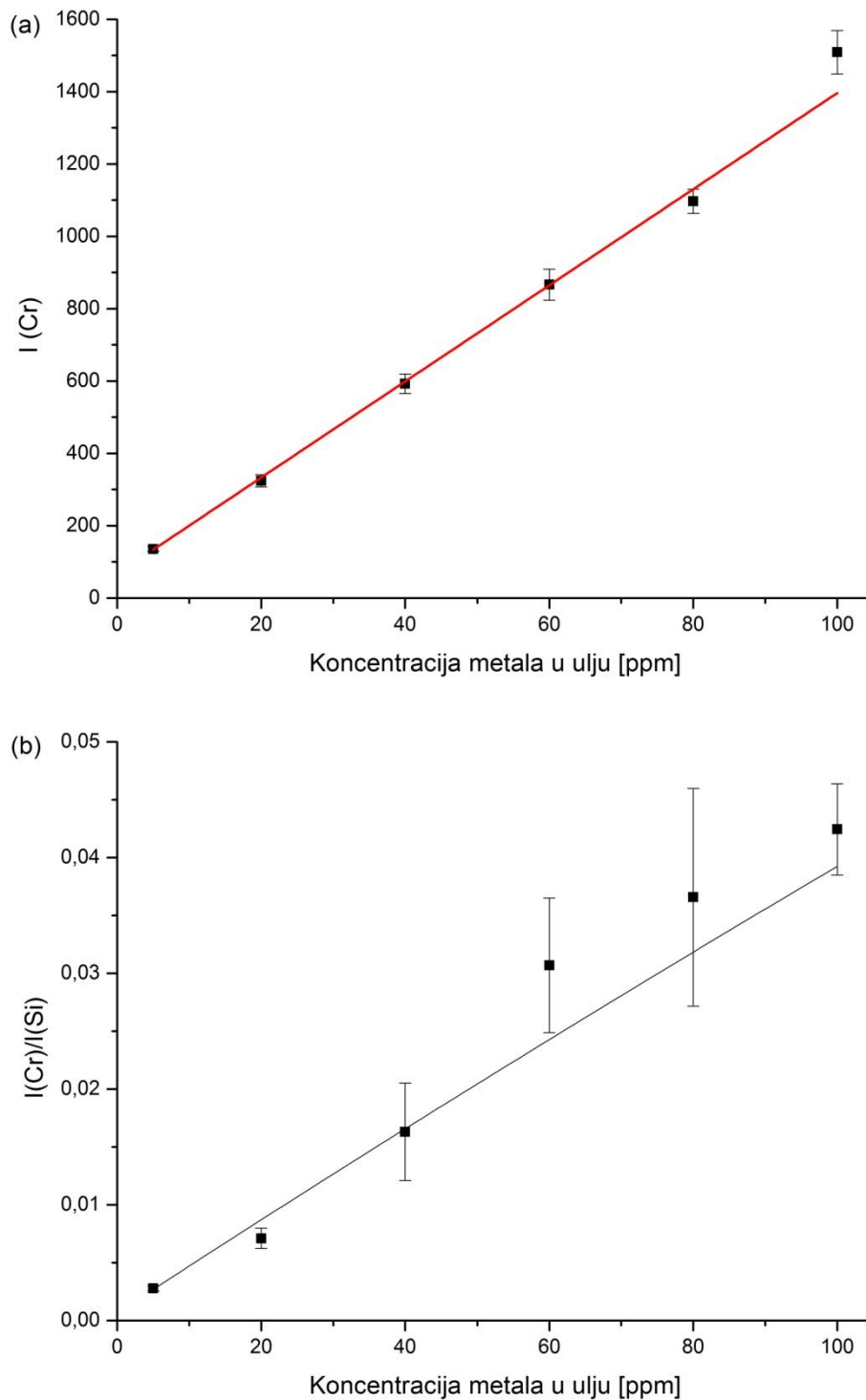
Слика 4.13. Калибрационе криве за Zn: **а)** без нормализације, **б)** нормализоване на интензитет линије Si I. Црвеним је означена калибрациона крива коришћена за прорачун границе детекције елемента.



Слика 4.14. Калибрационе криве за Cd: **а)** без нормализације, **б)** нормализоване на интензитет линије Si I. Црвеним је означена калибрациона крива коришћена за прорачун границе детекције елемента.



Слика 4.15. Калибрационе криве за Cu: **а)** без нормализације, **б)** нормализоване на интензитет линије Si I. Црвеним је означена калибрациона крива коришћена за прорачун границе детекције елемента.

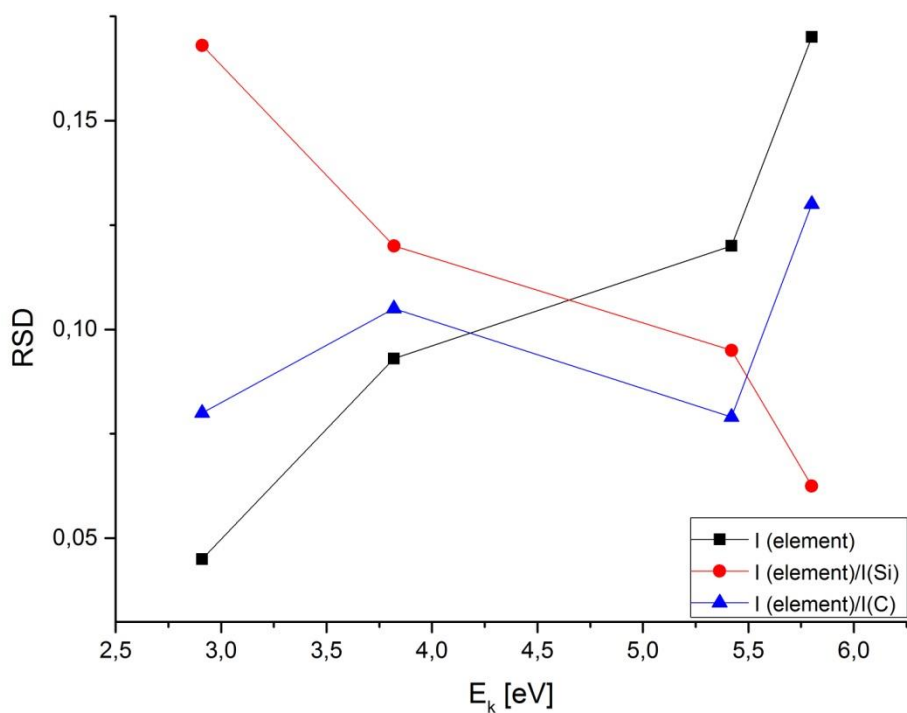


Слика 4.16. Калибрационе криве за Cr: **а)** без нормализације, **б)** нормализоване на интензитет линије Si I. Црвеним је означена калибрациона крива коришћена за прорачун границе детекције елемента.

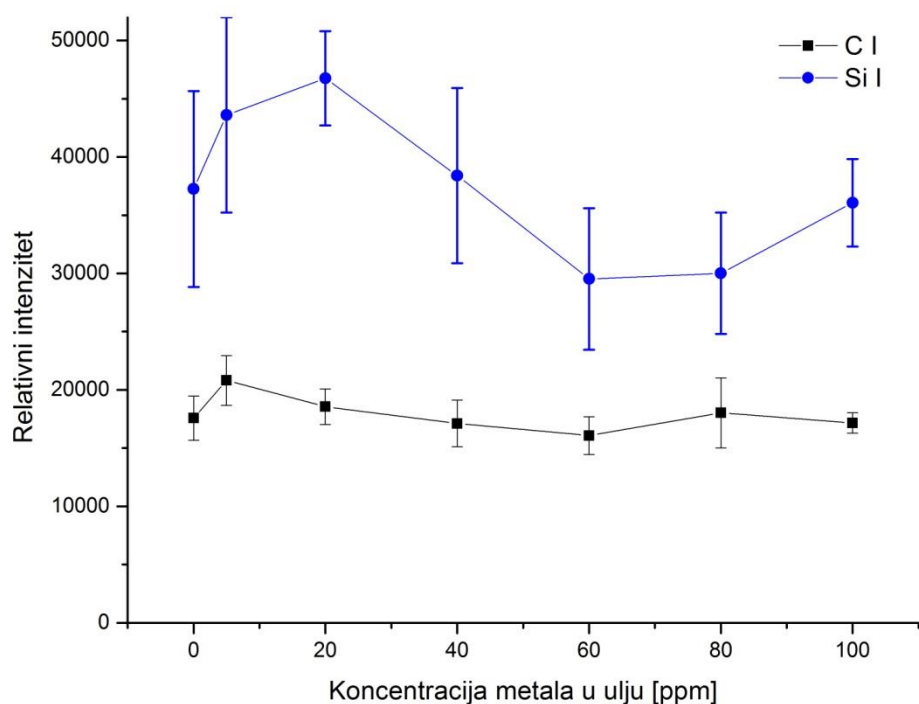
Хром показује линеарну зависност интензитета у целом опсегу концентрација, док интензитети осталих елемената показују линеарни пораст до концентрације од 60 ppm, након чега долази до сатурације, Сlike 4.13.-4.16. Нормализацијом интензитета линија на линију силицијума (288,16 nm) која потиче од супстрата, 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.

Ради појашњења разлика уочених у зависностима интензитета линија од концентрације уља, рачуната је просечна РСД мерења у испитиваном опсегу концентрација, пре и након нормализације пика линија на интензитет линије С I, односно Si I. Графички приказ РСД у функцији енергије екситације (E_k) елемената приказан је на Слици 4.17. Када се не примењује нормализација, најмања вредност РСД се добија за прелаз са најнижег енергетског нивоа ($E_k=2,91$ eV) који одговара Cr I линији. Просечна вредност РСД пикова расте са порастом енергије екситације нивоа, достижући чак четири пута већу вредност за прелаз цинка ($E_k=5,80$ eV). Нормализација интензитета пикова метала на пик силицијума ($E_k=5,08$ eV) доводи до потпуно супротног тренда, па максималну вредност РСД детектујемо за хром, а са повећањем енергије екситације вредност РСД опада. Нормализација на С I, који има највишу енергију екситације ($E_k=7,68$ eV), не доводи до неке уочљиве функционалне зависности РСД од енергије екситације испитиваних метала. Одавде је могуће закључити да су нижи енергетски нивои слабо осетљиви на промене параметара плазме који се могу јавити као последица: локалних разлика у дебљини слојева уља, флукуација у енергији ласера или лошег подешавања угла под којим се мета налази у односу на ласерски зрак. С друге стране, нормализација аналитичких линија елемената са вишим енергијама екситације коришћењем линије са блиском вредношћу енергије, значајно смањује расипање добијених вредности око просечне. Такође, треба имати на уму и да је интензитет спектралних линија осетљивији на промене температуре плазме што је енергија екситације већа. Како ћемо видети у наставку текста, температура плазме зависи и од концентрације метала у уљу.

Слика 4.18. илуструје промену интензитета пикова С I и Si I у зависности од концентрације метала присутних у уљу. Интензитет посматраних пикова је приметно већи за уље 5 у односу на базно уље. Овај пораст приписује се повећаном броју слободних електрона у плазми, па због појачане апсорпције ласерског зрачења долази до додатног побуђивања присутних врста [68]. Даље повећање концентрације елемената у уљима доводи до прогресивног опадања интензитета Si I линије које се јавља као последица промене механизма формирања плазме. Приликом испитивања уља мањих концентрација, плазма се формира на самом супстрату, аблацијом силицијума, али са повећањем садржаја присутних врста долази до формирања плазме на филму уља која заклања првобитно формирану плазму. Промене у интензитету пикова су израженије код силицијума него код угљеника због променљивог заклањања супстрата. Пад интензитета Si I пика у опсегу концентрација од 5-60 ppm отвара могућност коришћења ове линије за нормализацију интензитета присутних врста, што доприноси линеаризацији калибрационих графика, Сlike 4.13.-4.15. Уједно, смањује се РСД интензитета пикова Cd I и Zn I, чији су побуђени нивои енергетски блиски нивоу коришћене линије силицијума. Нормализација Cu I линије не доводи до смањења РСД мерења, али пораст интензитета линије постаје линеаран до концентрације од 60 ppm. На основу презентованих резултата могуће је закључити да је нормализација мерених пикова на линију силицијума пожељна у случају анализе Zn, Cd и Cu, али да је за пик Cr I сувишна, Слика 4.16.



Слика 4.17. РСД испитиваних аналитичких линија у функцији енергије ексцитације.



Слика 4.18. Интензитети пикова C I и Si I у функцији концентрације метала у уљу. Спектри су добијени усредњавањем мерења 5 идентичних узорака, са по 50 експозиција.

Границе детекције (ГД) наведених елемената одређују се уз коришћење стандардне девијације позадинског сигнала при мерењу базног уља, у близини одговарајућих аналитичких линија (σ), одређене на основу пет поновљених сетова мерења (5*50 експозиција), аналогно снимању узорака са додатим елементима, применом формуле:

$$ГД = \frac{3 \cdot \sigma}{k} \quad (4.1.)$$

где је k нагиб калибрационе криве.

Границе детекције процењене са калибрационих графика за Zn, Cd, Cu и Cr су, редом: 3,9 ppm, 0,49 ppm, 0,16 ppm и 0,082 ppm, видети Табелу 4.2. Наведене вредности граница детекције су за ред величине ниже од свих до сада објављених применом ЛИБС технике за анализу састава уља [48,52,53,69,70]. Процењене границе детекције представљају максималне вредности, односно реалне ГД су вероватно ниже, јер је за прорачун коришћена грешка мерења базног уља, која је већа него грешка мерења уља са додатим металима. Ипак, ГД хрома се мора узети у обзир са резервом јер је значајно нижа од минималне концентрације метала присутних у мереним узорцима (5 ppm).

Табела 4.2. Резултати калибрације испитиваних елемената.

Елемент	ГД [ppm]	Линеарни опсег	Коефицијент R ²	Метода
Cd	< 0,49	≤ 60 ppm	0,9939	Нормализован на Si I
Zn	< 3,9	≤ 60 ppm	0,9972	Нормализован на Si I
Cu	< 0,16	≤ 60 ppm	0,9969	Нормализован на Si I
Cr	< 0,082	≥ 100 ppm	0,9929	Пик без нормализације

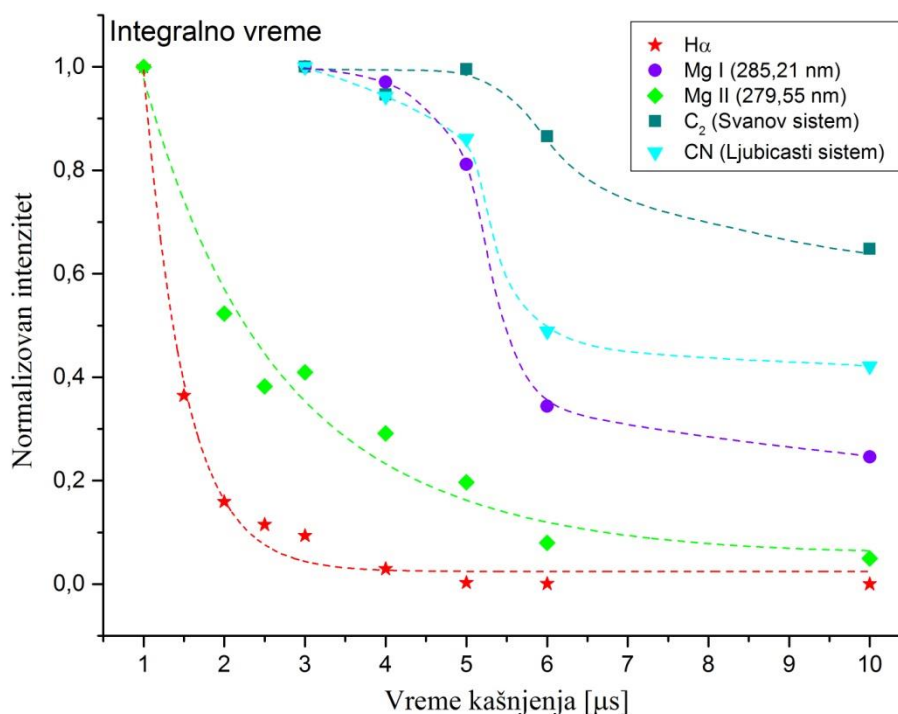
Границе детекције које је могуће мерити применом предложене технике су изнад прописаних од стране Светске здравствене организације за јестива уља (0,1 ppm за Cu и Cr; 0,05 ppm за Cd). Измерене ГД за цинк су упоредиве са онима добијеним применом ДП ЛИБС технике за ексцитацију узорака уља нанесених на филтер папир [52]. Ипак, применом других аналитичких техника за одређивање садржаја бакра у јестивим уљима мерене су ГД у опсегу 0,80 – 0,83 ppm [71] за различите типове уља, 1,02 – 3,81 ppm за маслиново уље [72] и до 1,3 ppm за палмино уље [73]. Концентрација кадмијума у јестивим уљима је обично испод 0,1 ppm, али нека истраживања су показала да се његова концентрација у комерцијално доступним маслиновим уљима креће у опсегу од 0,2 - 1 ppm [74]. У оквиру истраживања у раду [73], измерене концентрације цинка варирале су од нивоа ppm до 20 ppm, док је у палмином уљу измерено 14,6 ppm Zn. Забележене концентрације хрома у маслиновим уљима крећу се у опсегу 0,33 – 0,95 ppm [72], док у палмином уљу његов садржај иде до 0,21 ppm [73]. Одавде можемо закључити да предложена техника ипак може бити употребљена за анализу квалитета јестивих уља доступних на тржишту. С друге стране, осетљивост предложене технике је потпуно адекватна за детекцију тешких метала у машинским уљима [39] и лубрикантима [75,76], при чему се за такве узорке калибрација мора радити са специфичним узорцима, сличног матрикса, и калибрациони опсег мора бити померен ка вишим концентрацијама елемената.

4.2. Дијагностика плазме

У оквиру овог поглавља најпре ће бити дат приказ еволуције присутних врста (јона, атома и молекула) у просторно и временски интегралним спектрима, а након тога и приказ еволуције истих врста у временски разложеним спектрима. Потом ће бити дати детаљи прорачуна концентрације електрона на основу изгледа профила H_{α} линије, за временски интегралне и временски разложене спектре, као и за уља различитих концентрација и дебљине филма. У наставку је описана процедура прорачуна температуре јонизације на основу поређења интензитета јонске и атомске линије магнезијума. На крају је изложена процедура процене вредности вибрационе и ротационе температуре, добијене поређењем изгледа молекулских трака CN и C_2 са одговарајућим синтетисаним спектрима. Вредности T_{jon} , T_{vib} и T_{rot} такође су рачунате за временски интегралне и временски разложене спектре, као и за уља различитих концентрација и дебљине филма.

4.2.1. Утицај времена кашњења детекције на изглед атомских и јонских линија и молекулских трака

Током временске еволуције ласерски индуковане плазме, њена спектрална емисија мења свој карактер. У почетку је плазма мање запремине, врела и густа, а њена спектрална емисија се карактерише интензивним континуумом и штарковски проширеним јонским линијама. Због ширења и хлађења плазме током времена, у спектру почињу да доминирају уже спектралне линије једанпут јонизованих јона и атома, а даљи проток времена фаворизује емисију атомских у односу на јонске линије. Овај део временске еволуције плазме је и најпогоднији за спектрохемијску анализу. Услед изразитије рекомбинације атома, касније се у плазми стварају повољни услови за оптималну емисију молекулских трака стабилних двоатомских молекула, а након приближно десетак микросекунди, емисија плазме се гаси. Када се интензитет спектра интегрални по простору и времену, као што је то био случај у нашем експерименту, згодно је одгодити почетак аквизиције спектра, како би била избегнута интензивна емисија континуума и проширених линија јона, а резултујући спектар имао бољи однос сигнала према позадини. У том циљу се почетак детекције спектра синхронизује са ласерским импулсом, односно камера се тригерује сигналом повезаним са ласерским импулсом, али са задатим кашњењем. Показано је да се за одређивање количине метала у уљима најбољи однос сигнал/шум постиже за време од 3 μs након почетка трајања ласерског импулса. Спектрални параметри атомских и молекулских врста коришћених за дијагностику плазме приказани су у табелама датим у Експерименталном делу.



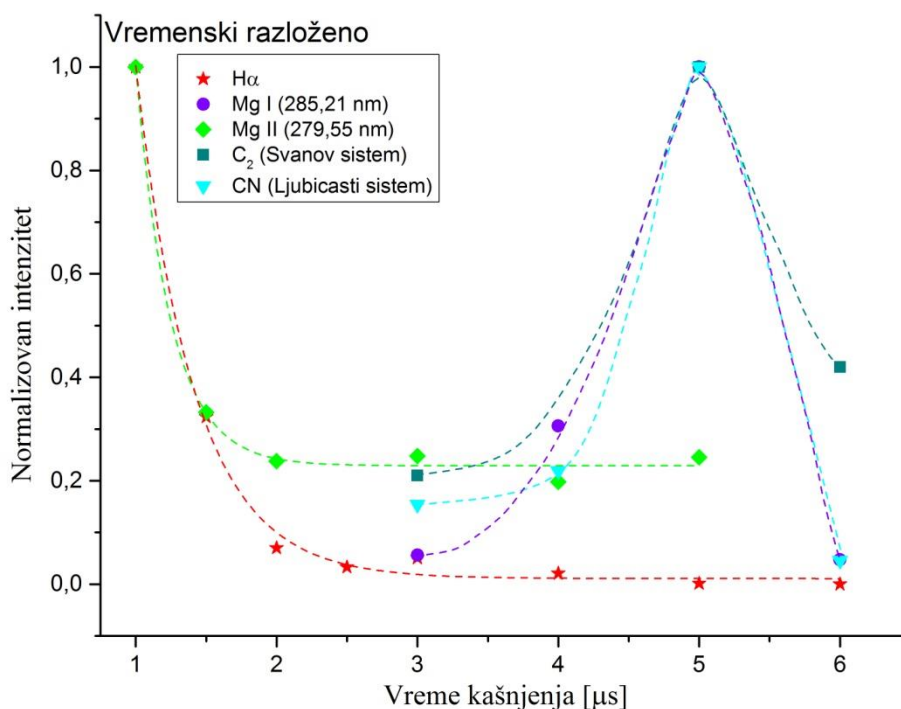
Слика 4.19. Нормализовани интензитети више врста присутних у плазми узорка уље 100 у функцији од времена кашњења за интегрално време снимања ($t=1,050$ ms).

На Слици 4.19. дат је приказ временске еволуције интензитета атомских ($H I$, $Mg I$), јонских ($Mg II$) и молекулских (C_2 , CN) врста присутних у узорку, сниманих у временски интегралном режиму. Са Слике 4.19. могуће је закључити да интензитет линије $H\alpha$ опада експоненцијално са временом. Интензитет јонске линије магнезијума ($Mg II$) такође експоненцијално опада, али знатно спорије. С друге стране, спектрална линија магнезијумовог атома, као и траке молекула C_2 и CN показују јаке интензитете емисије чак до $5 \mu\text{s}$, након чега њихови интензитети такође брзо опадају.

Из временски интегралених спектра могуће је извући временски разложене спектре међусобним одузимањем спектра снимљених са различитим (узастопним) временима кашњења [14,77]. Из серије временски интегралених емисионих спектра сниманих са различитим кашњењима у односу на ласерски импулс, временски разложени спектри добијени су применом израза:

$$I(t_i) \cdot n = \int_{t_i}^{\infty} I(t) dt - \int_{t_{i+n}}^{\infty} I(t) dt \quad (4.2)$$

где $I(t)$ представља временски зависан интензитет дате линије, t_i је време кашњења снимања, n је временски оквир еквивалентан каснијој временској резолуцији спектра и $I(t_i)$ је временски разложен интензитет за време кашњења t_i . У оквиру овог прорачуна, време кашњења t_i варирано је између $1 \mu\text{s}$ и $10 \mu\text{s}$ са кораком $n = 1 \mu\text{s}$.



Слика 4.20. Нормализовани интензитети више емитујућих врста присутних у плазми узорка уље 100 у функцији од времена кашњења за временски разложене спектре, еквивалентне времену интеграције од 1 μs .

Временски разложене емисије поменутих врста рачунате су на описан начин и резултати су приказани на Слици 4.20. Интензивна емисија H_{α} линије уочљива је у почетним временима трајања плазме, а касније експоненцијално опада. Овакво понашање је очекивано због високих енергија побуђивања и јонизације неметала. Исти тренд је уочен и код атомских линија кисеоника и азота, Слика 4.21, у складу са високим енергијама побуђивања и јонизације ових атома: интензитети спектралних линија опадају, без обзира да ли се плазма посматра временски интегрално или временски разложено. Јонска линија магнезијума показује исту зависност од времена, али њен интензитет спорије опада. Због рекомбинације, која је све више заступљена са хлађењем плазме, интензитет $Mg II$ линије опада са временом, док линија $Mg I$ показује максимални интензитет тек за 5 μs , након чега почиње да опада.

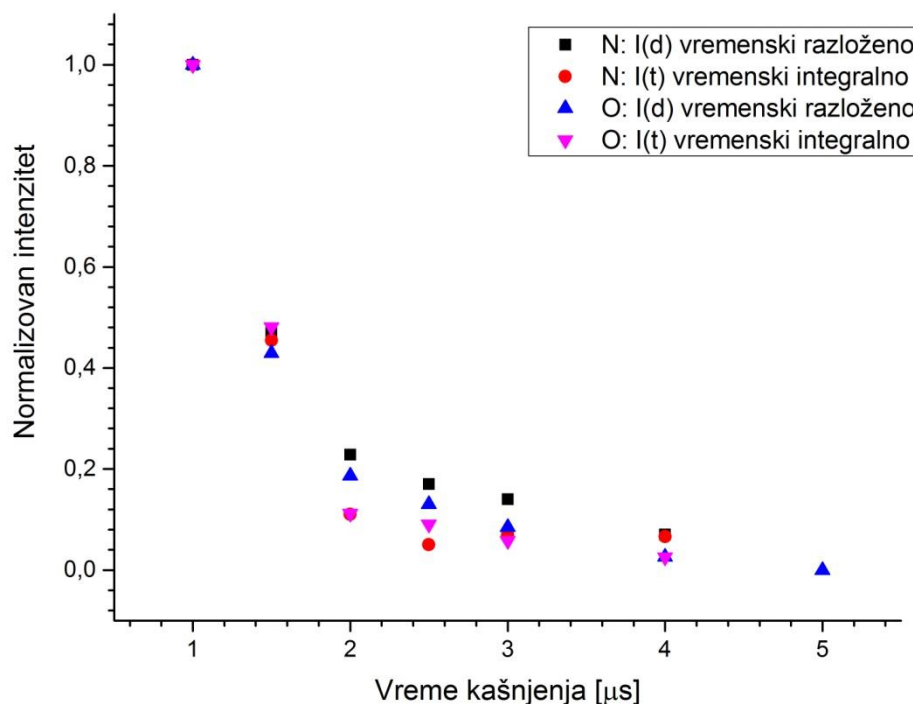
Значајна емисија молекулских трака C_2 и CN регистрована је тек од 3 μs . У почетним временима плазма је превише врућа и махом се састоји из јона, док су за формирање молекула погодније ниже температуре, када се плазма већ хлади. Обе траке показују максималне вредности у 5 μs , након чега њихови интензитети полако опадају, у складу са ниским енергијама побуђивања.

Као што се може уочити са приказаних слика, прорачунати временски разложени профили интензитета линија H_{α} и $Mg II$ (Слика 4.20.) показују сличну временску зависност као профили снимани временски интегрално (Слика 4.19.). Једина разлика је брже опадање интензитета линија код временски разложених снимака. С друге стране, постоји значајна разлика у временски интегралним и временски разложеним интензитетима молекулских трака и профила линије $Mg I$. Објашњење за то крије се у чињеници да су мерења приказана на Слици 4.19. интегрална по простору и времену, са временом снимања много дужим од времена живота плазме. Стога, мерени интензитети су резултат доприноса различитих просторних и

временских тачака, у којима вредности интензитета јако варирају. Ипак, главни допринос интензитету линија код интегралних мерења потиче од ограниченог временског интервала који одговара максимуму спектралне емисије дате врсте [14]. Интензитети емисије јона и високоенергетски побуђених атома опадају брже него интензитети емисионих сигнала спектралних линија атома и молекула. Такође, максимална емисија јона и атома са високим енергијама побуђивања концентрисана је у најтоплијем појасу плазме, док су неутрални атоми и молекули углавном локализовани у периферним (хладнијим) областима плазме. Дакле, за почетна времена трајања плазме, детектована емисија представља укупни допринос зрачења плазме и потиче из области са вишим, али и нижим вредностима температуре и густине електрона. У каснијим временима трајања плазме зрачење углавном потиче из области са нижом температуром и густином електрона.

Резултати приказани на Слици 4.20. су очекивани јер услед ширења плазме долази до њеног хлађења и појаве рекомбинационих процеса. Временске зависности интензитета приказаних линија и трака су даље коришћене за прорачун временске еволуције параметара плазме.

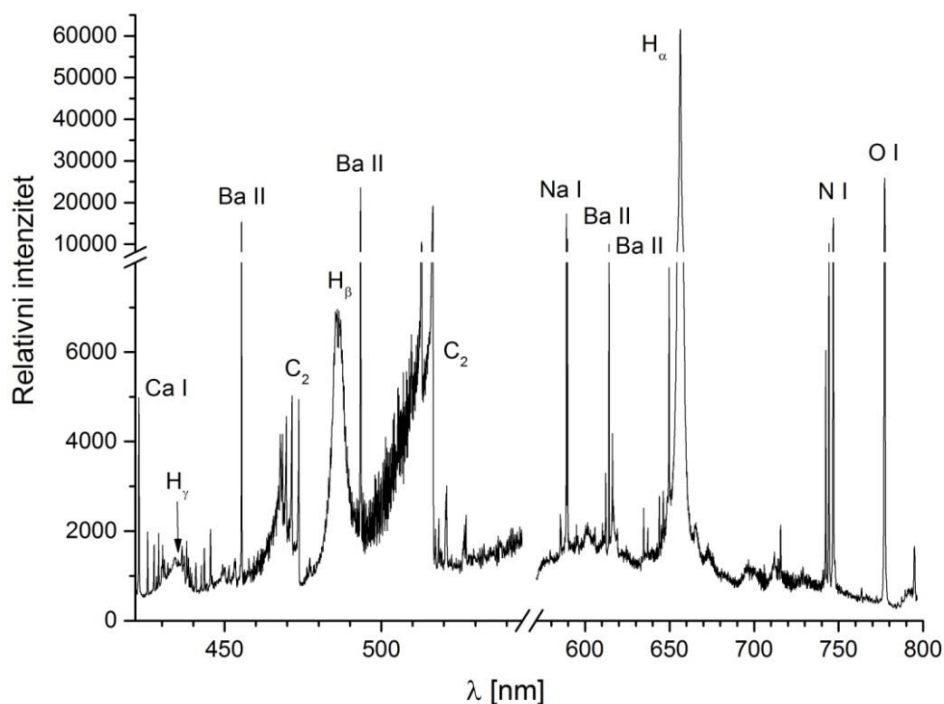
На Слици 4.21. приказани су нормализовани интензитети спектралних линија атома азота (N I 746,84 nm) и кисеоника (O I 777,32 nm) у функцији времена кашњења, за временски интегрална и временски разложена мерења.



Слика 4.21. Нормализовани интензитети спектралних линија атома азота (N I 746,84 nm) и кисеоника (O I 777,32 nm) у функцији времена кашњења.

4.2.2. Одређивање концентрације електрона

Линије Балмерове серије водоника су изузетно погодне за одређивање концентрације електрона, с обзиром да показују изражен линеарни Штарков ефекат: њихово Штарково ширење је велико, тако да се могу занемарити други механизми ширења, укључујући и Доплерово, што олакшава деконволуцију профила и чини је тачнијом. За дијагностику спектрохемијских ексцитационих извора код којих се узорак уводи у облику аеросола разблаженог воденог раствора (ИСП ОЕС техника) највише се користи H_β линија. У топлијим спектрохемијским изворима, каква је ласерски индукована плазма, концентрација електрона је знатно виша тако да је за дијагностичке сврхе погоднија H_α линија: она је изразито интензивна, добро изолована у спектру овог узорка, а Штарково ширење је и даље велико и доминантно у физичком профилу. H_β , а поготово H_γ линија постају прешироке и тешко их је изоловати од других линија и трака у спектру. Широки профили водоникових линија се код оваквих плазми могу мерити и спектралним апаратима са малом резолуцијом. Уља, као класа органских једињења, одликују се значајним садржајем водоника, тако да се у ЛИБС спектру очекују врло интензивне линије овог елемента. Како се види са Слике 4.22, H_β линија интерферира са опадајућим краткоталасним делом интензивне $\Delta v=0$ секвенце Свановог система C_2 молекула, а H_γ је преширока и интерферира са читавим низом спектралних линија метала.



Слика 4.22. Део спектра уља које садржи додатне елементе, са концентрацијом од по 100 ppm.

У сврху одређивања концентрације електрона (n_e) анализиран је профил H_α линије. За раздвајање штарковског и гаусовског профила коришћен је израз [78]:

$$w_V = 0,5346 \cdot w_L + \sqrt{0,2169 \cdot w_L^2 + w_G^2}; \quad w_G = \sqrt{w_D^2 + w_i^2} \quad (4.3)$$

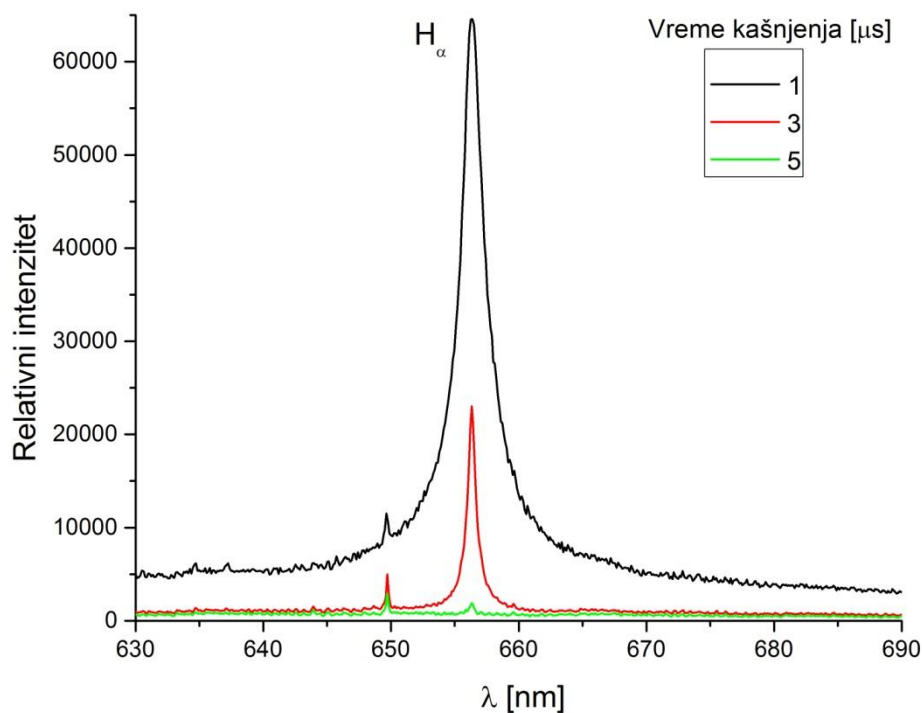
где су w_V , w_L , w_G , w_D и w_i ширине ($FWHM$) укупног измереног (Фојт), Лоренцовог, Гаусовог, Доплеровог и инструменталног профила који је одређиван експериментално. За одређивање концентрације електрона из Штарковог профила H_α линије коришћена је апроксимативна формула [79,80]:

$$n_e [m^{-3}] = 10^{23} \cdot \left(\frac{w_{SA} [nm]}{1,098} \right)^{1,47135} \quad (4.4)$$

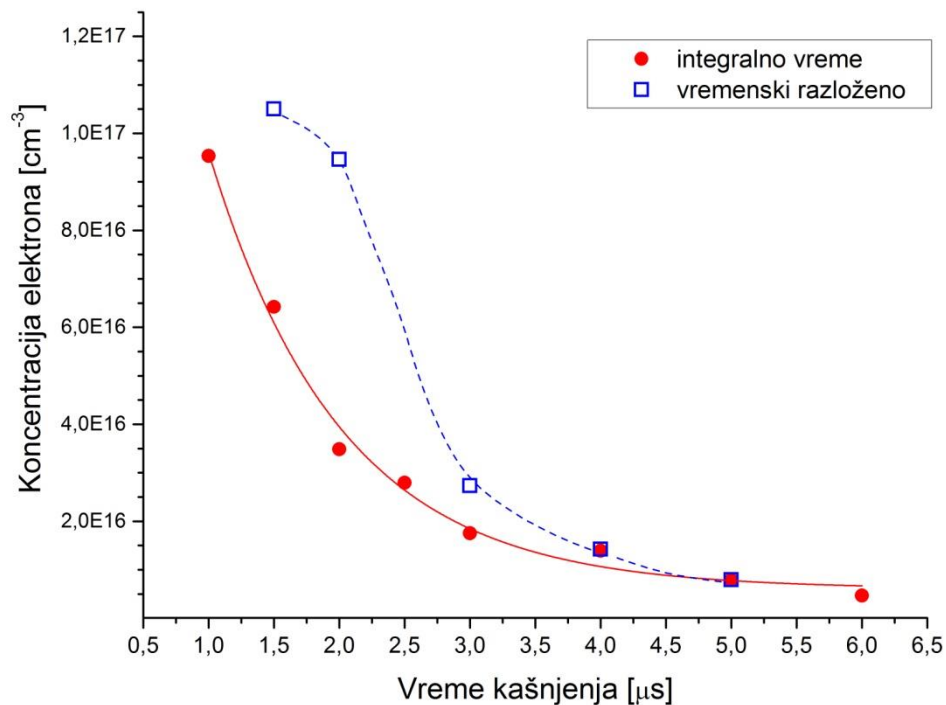
где је w_{SA} полуширина профила на половини површине ($HWHH$). Пошто је профил H_α линије близак Лоренцијану, оправдано је увести једнакост $w_{SA} = w_S = w_L$ [79]. Овде треба нагласити да се наведена формула разликује од оригиналне [80], где је $HWHH$ коришћено уместо наведеног $FWHM$ [81].

На Слици 4.23. приказани су профили H_α линије регистровани за различита времена кашњења након ласерског импулса. Озрачивано је уље концентрације 100 ppm нанесено у облику филма дебљине 0,74 μm . Енергија ласерског импулса износила је 165 mJ, а време интеграције снимака 1,050 ms. Према очекивањима, у складу са енергијом ексцитације H_α линије, са одлагањем почетка детекције опада интензитет и ширина профила линије, упоредо са ширењем и хлађењем плазме. Концентрација електрона израчуната из профила H_α линије, коригованог на инструментални профил (једначина 4.4.), показује тренд брзог опадања, од вредности $9,5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ која одговара времену кашњења детекције од 1 μs , до вредности од $4,7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ за време кашњења од 6 μs , Слика 4.24. - кругови. Уколико се одговарајући спектри са узастопним временима кашњења одузму, може се угрубо реконструисати временска еволуција сигнала [14,77], односно концентрације електрона, Слика 4.24.- квадрати. Вредности концентрације електрона процењене из временски разложених спектра (одређене на основу временски разложеног профила H_α линије) заиста показују опадајући тренд са временом – од вредности $1,1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ за 1,5 μs до вредности $7,9 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ за 5 μs .

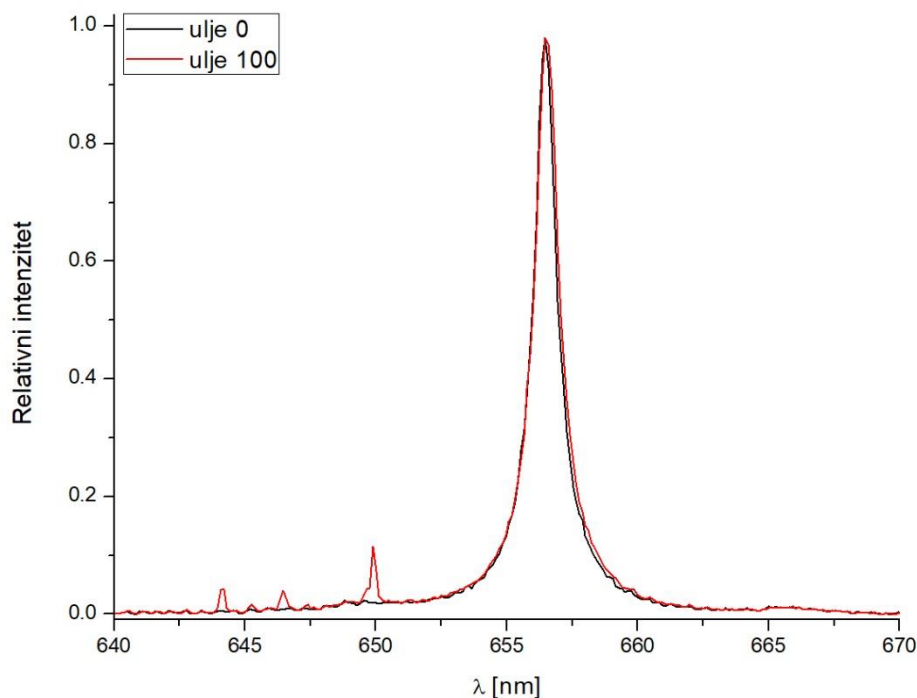
Поређење профила H_α линије снимљених при истим експерименталним условима, али за уља са различитим концентрацијама додатих елемената, показује слаб утицај концентрације додатих елемената на концентрацију електрона. На Слици 4.25. приказан је део спектра око H_α линије добијен при истим експерименталним условима на базном уљу и на уљу 100: профил линије из уља 100 је мерљиво, али мало шири, што одговара разлици концентрације електрона од $3,45 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ за базно уље и $3,78 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ за уље 100. Слаб утицај малог додатка метала у уљу је разумљив: њихов утицај на концентрацију електрона слаби са повећањем температуре [82], због разлике у првој енергији јонизације између метала и неметала, а познато је да се линије водоника емитују из топлијих области плазме.



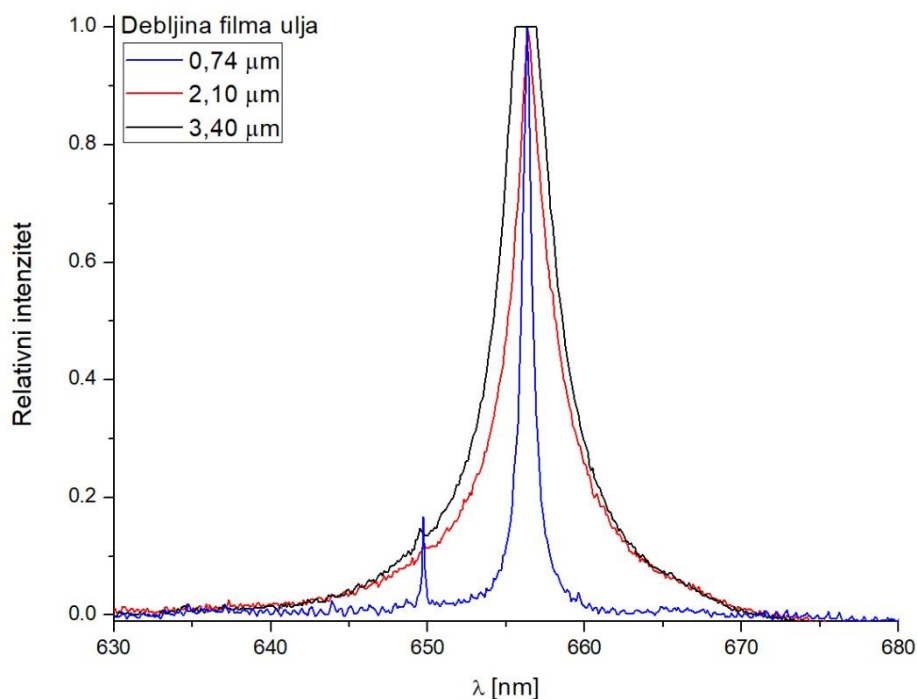
Слика 4.23. Утицај времена кашњења на интензитет и профил H_α линије за уље 100.



Слика 4.24. Концентрација електрона одређена на основу полуширине H_α линије, из временски интегралних и временски разложених спектра.



Слика 4.25. Профил Н_α линије за чисто уље и уље 100.



Слика 4.26. Изглед профила Н_α линије за различите дебљине слојева уља.

Применом различитих брзина ротације узорка добијени су хомогени слојеви уља различите дебљине, при чему се показало да је за аналитичку примену најпогоднији најтањи слој, дебљине 0,74 μm. Мерење профила Н_α линије за различите дебљине уља показало је да се управо за најтањи слој уља добија најмања концентрација електрона, много повољнија за екситацију метала од оне добијене на дебљим слојевима, Слика 4.26.

4.2.3. Одређивање температуре плазме

Код методе одређивања ексцитационе температуре (T_{exc}) из односа интензитета спектралних линија атома истог јонизационог стања, грешка јако зависи од разлике енергија ексцитације две линије. Ако су концентрације емитујуће врсте релативно мале, сасвим је могуће да се линије повољнијих виших енергија ексцитације уопште не детектују, тј. биће уочене само спектралне линије са енергијама ексцитације блиским енергији ексцитације првог побуђеног нивоа. У узорцима уља анализираним у оквиру овог експеримента, максимална концентрација појединачних елемената била је 100 ppm, што није довољно за појаву линија са вишим енергијама ексцитације, које би биле погодне за одређивање T_{exc} из односа две линије или помоћу методе Болцманове праве. Линије силицијума у области око 250 nm су релативно погодне за одређивање T_{exc} , међутим, како је утврђено, подложне су самоапсорпцији, што резултује погрешном проценом вредности температуре плазме. Највећи број линија силицијума присутних у плазми заправо потиче од аблације подлоге.

4.2.3.1. Одређивање јонизационе температуре

Однос интензитета јонске и атомске спектралне линије истог елемента је погодан за дијагностику плазме: уз претходно одређену температуру, из овог односа могуће је одредити концентрацију електрона, и обрнуто - уколико је претходно одређена концентрација електрона, из поменутог односа линија се може израчунати јонизациона температура [83]. Заменом вредности за физичке константе, израз за однос интегралних интензитета јонске (+) и атомске линије (a) се своди на:

$$\frac{I^+}{I^a} = 4,83 \cdot 10^{21} \cdot \frac{g^+ A^+ \lambda^a \sqrt{T^3}}{g^a A^a \lambda^+ n_e} e^{-\frac{11605(E_{exc}^+ + E_{ion} - E_{exc}^a - \Delta E_{\infty})}{T}} \quad (4.5)$$

где су g^+ и g^a одговарајуће статистичке тежине јона и атома, A^+ и A^a вероватноће прелаза, n_e концентрација електрона у m^{-3} , T температура у К, E_{exc}^+ и E_{exc}^a енергије ексцитације у eV, а E_{ion} и ΔE_{∞} - енергија јонизације, односно снижење енергије јонизације, у eV. Због фигурисања енергије јонизације у експоненту горњег изрази, температурска осетљивост односа интензитета јонске и атомске линије није осетљива на разлику енергија ексцитације. Могу се пронаћи погодни парови линија за скоро све метале, чак и за уља са малим концентрацијама додатих елемената, јер су границе детекције за најосетљивије линије атома и једнострукто јонизованих јона истог реда величине. Посебно је повољно уколико су линије атома и јона блиске по таласним дужинама у спектру, пошто тада није потребно радити калибрацију спектралне осетљивости детектора.

Линије магнезијума детектоване у области око 280 nm су изузетно погодне за дијагностику [84,85], с обзиром да у интервалу од ~6 nm има неколико интензивних, блиских, али ипак лепо раздвојених линија Mg I и Mg II (чак и при слабијој спектралној резолуцији). Заправо су у питању најосетљивије атомске и јонске линије магнезијума, што је посебно повољно ако је концентрација магнезијума мала, као што је то случај са испитиваним узорцима. Наравно, при већим концентрацијама ове линије свакако показују изражену самоапсорпцију. За наведени случај, појава самоапсорпције је проверена поређењем експерименталног и теоријског односа интензитета линија у оквиру мултиплета Mg II (279,55 nm и 280,27 nm) [86]. Експериментално мерене вредности се слажу са теоријским, што је показатељ оптички танког профила ових линија.

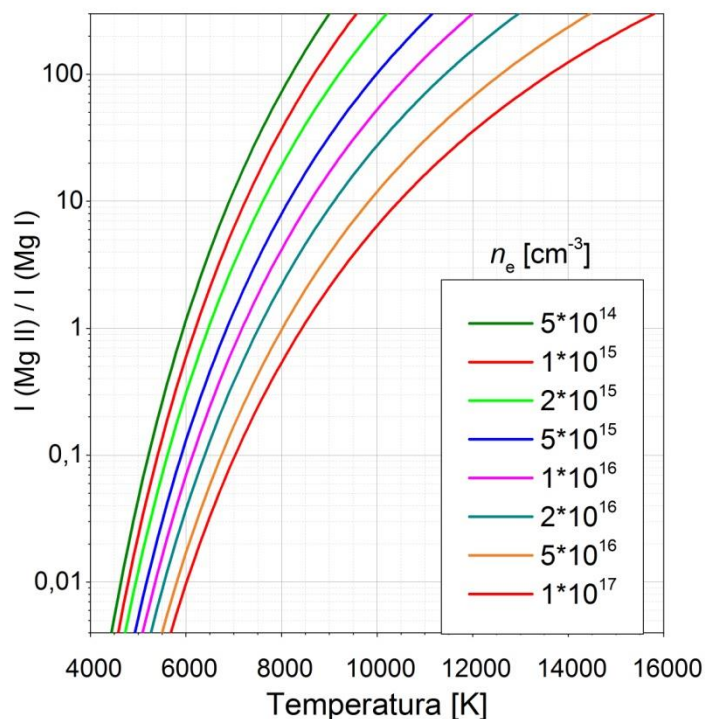
Табела 4.3. Коришћене аналитичке линије, припадајуће константе прелаза и енергије ексцитације [67].

Елемент	λ [nm]	$g_k A_{ki}$ [10^8 s^{-1}]	Енергија ексцитације [eV]
Mg II	279,553	10,400	4,434
Mg I	285,213	14,700	4,346
H α	656,279	7,938	12,087

Линије Mg I 285,21 nm, Mg II 280,27 nm и Mg II 279,55 nm имају вероватноће прелаза (Табела 4.3.) одређене са тачношћу бољом од 3% [87]. Заменом одговарајућих константи за линије Mg I 285,21 nm и Mg II 279,55 nm, израз 4.5 се своди на:

$$\frac{I^+}{I^a} = 3,48 \cdot 10^{15} \frac{\sqrt{T^3}}{n_e} e^{-\frac{11605(7,734 - \Delta E_{ion})}{T}}; \quad \Delta E_{ion} = 6,96 \cdot 10^{-7} n_e^{1/3} \quad (4.6)$$

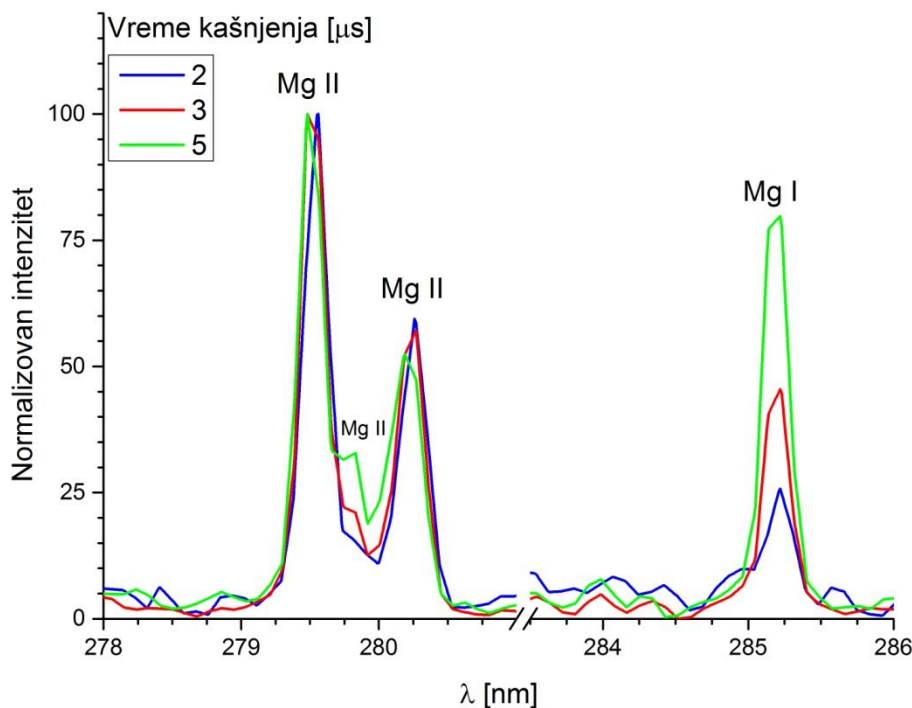
Снижење енергије јонизације не утиче битно на примену горњег израза за дијагностику плазме [88], али је, комплетности ради, и она узета у обзир, при чему је снижење енергије јонизације дато у eV, а концентрација електрона у cm^{-3} . Израз за снижење енергије јонизације је дат у облику који важи за плазму која садржи само једноструко наелектрисане јоне. Важно је подвући да је температура која фигурише у претходном изразу јонизациона температура (T_{jon}).

**Слика 4.27.** Зависност односа интензитета јонске (279,55 nm) и атомске линије Mg (285,21 nm) за различите концентрације електрона.

С обзиром да је горњи израз непогодан за експлицитно решавање, корисно је нацртати график зависности односа интензитета линија од температуре, за дату концентрацију електрона, па онда са графика очитавати температуру. На Слици 4.27. приказана је зависност односа интегралних интензитета одговарајућих јонских и атомских линија Mg за различите концентрације електрона, из интервала релевантног за ЛИБС технику. Приказан је опсег интензитета кроз 4 реда величине, имајући на уму чињеницу да је тешко са задовољавајућом тачношћу мерити однос интензитета линија које се по интензитету разликују за фактор већи од 100.

Овде презентовани резултати одређени су на основу односа интензитета линија Mg II 279,55 nm и Mg I 285,21 nm. Важно је нагласити да се исти резултати постижу поређењем односа интензитета Mg II 280,27 nm и Mg I 285,21 nm. Наведене јонске линије имају готово идентичне енергије екситације (E_{exc}) и вероватноће прелаза (A) и једина разлика је у вредности статистичких тежина прелаза (g) – 4 за Mg II 279,55 nm и 2 за Mg II 280,27 nm, Табела 4.3. Стога, како би се одредио однос интензитета линија Mg II 280,27 nm и Mg I 285,21 nm, довољно је поделити са 2 константу из израза 4.6 ($3,48 \cdot 10^{15}$).

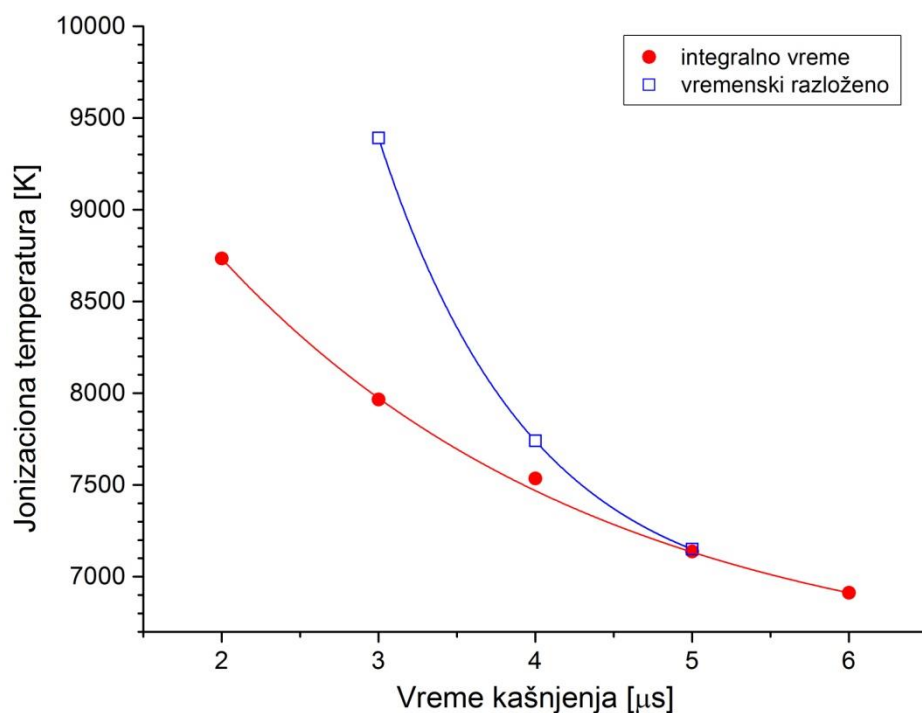
Односи интензитета одговарајућих атомских и јонских линија магнезијума мерени су за различита времена кашњења у односу на ласерски импулс. У сврху илустрације ефекта, приказан је део спектра у интервалу 278 до 286 nm, Слика 4.28. За тачан прорачун извршена је деконволуција коришћењем три пика (заправо три спектралне линије) чистог Гаусовог профила. Теоријске и експерименталне вредности су поређене тако што је код експерименталних линија рачунат однос интегралних интензитета.



Слика 4.28. Приказ дела спектра који садржи поменуте линије, уље 100.

Добијена зависност T_{jon} од времена кашњења показује да температура опада од вредности ~ 8800 K за време кашњења од 2 μ s до ~ 6900 K за 6 μ s, Слика 4.29. Тај тренд је наравно очекиван, у складу са ширењем и хлађењем плазме током времена. С обзиром да су наведене

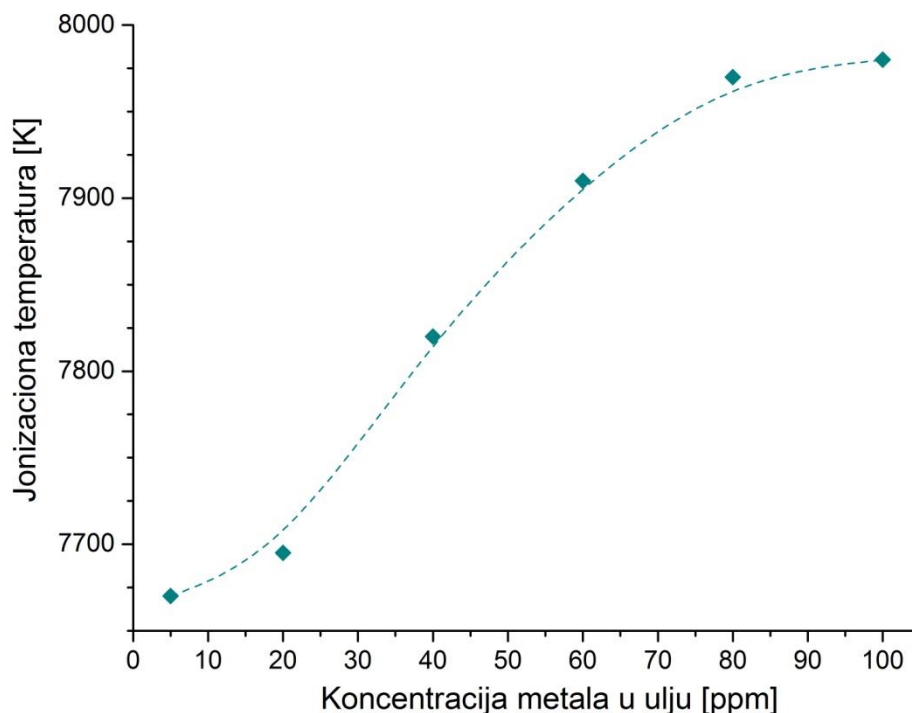
вредности процењене из временски интегралних спектра, процењена T_{jon} представља усредњену вредност, различиту од оне рачунате из временски разложених спектра, који одговарају одређеном интервалу времена живота плазме.



Слика 4.29. Јонизациона температура у функцији времена кашњења за уље 100.

Испитиван је и утицај концентрације додатих елемената у уљу на температуру плазме, Слика 4.30. Показано је да додаток елемената метала утиче на температуру тако што је повећава, али је ефекат мали, у складу са чињеницом да је чак и уље 100, са укупном концентрацијом примеса од 2100 ppm, заправо разблажен раствор концентрације 0,2 %. Повећање температуре у испитиваном опсегу концентрација износи једва 300 К. Поређење линија Mg добијених на различитим дебелинама слојева уља потврђује закључак проистекао из поређења ширина H_{α} линија: на најтањем филму уља добија се најхладнија плазма (8100 К, наспрам 9600 К за филм уља дебелине 2,1 μm).

Резултати на Слици 4.30. приказују релативно fine разлике температура, знатно мање од грешке методе која се обично процењује на бар 10%. Та грешка је заправо грешка одређивања температуре, грешка одређивања разлике температура је ипак значајно мања. Тренд је, дакле, да се ексцитациона температура повећава са укупном концентрацијом метала, другим речима са повећањем концентрације лако јонизујућих елемената (метали то заиста и јесу у односу на Si, O, H, N...). Ово повећање температуре би морало бити повезано тј. праћено повећањем концентрације електрона, наравно малим, с обзиром да су, укупно гледано, и промене концентрације метала мале. Мала, али ипак постојећа зависност температуре и концентрације електрона од концентрације анализата, указују да се те промене морају узети у обзир при спектрохемијској анализи. Описани утицај је заправо ефекат основе који се у овом случају манифестује кроз промене ексцитационих услова. Пошто интензитети спектралних линија експоненцијално зависе од температуре, и овако мале промене температуре са саставом могу довести до значајних грешака у процени концентрације анализата.

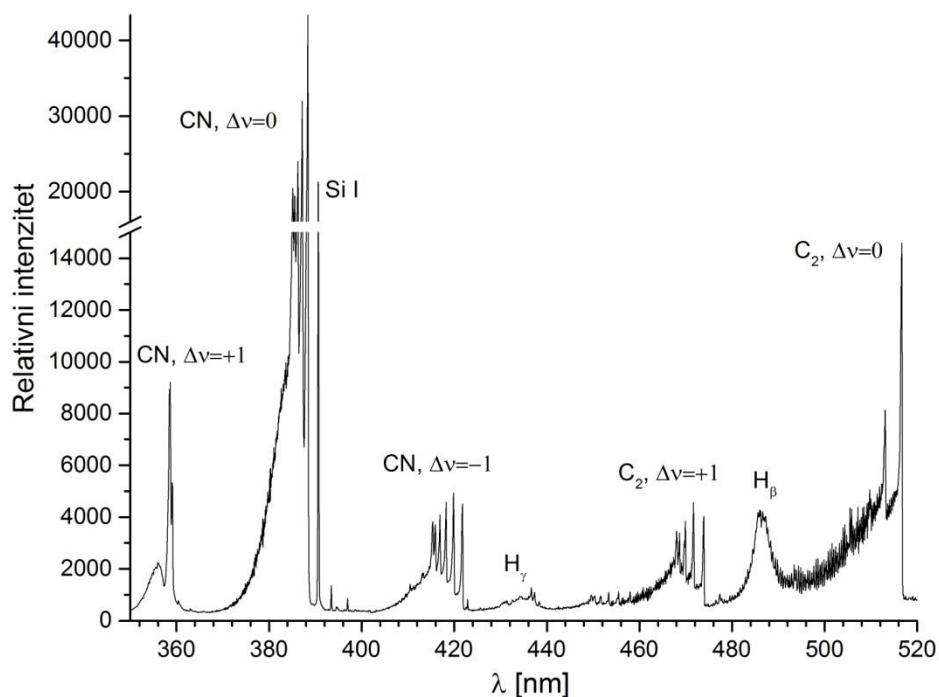


Слика 4.30. Јонизациона температура у функцији концентрације рачунате из временски разложених спектара. Вредности T_{jon} одређене из односа линија Mg II 279,55 nm и Mg I 285,21 nm.

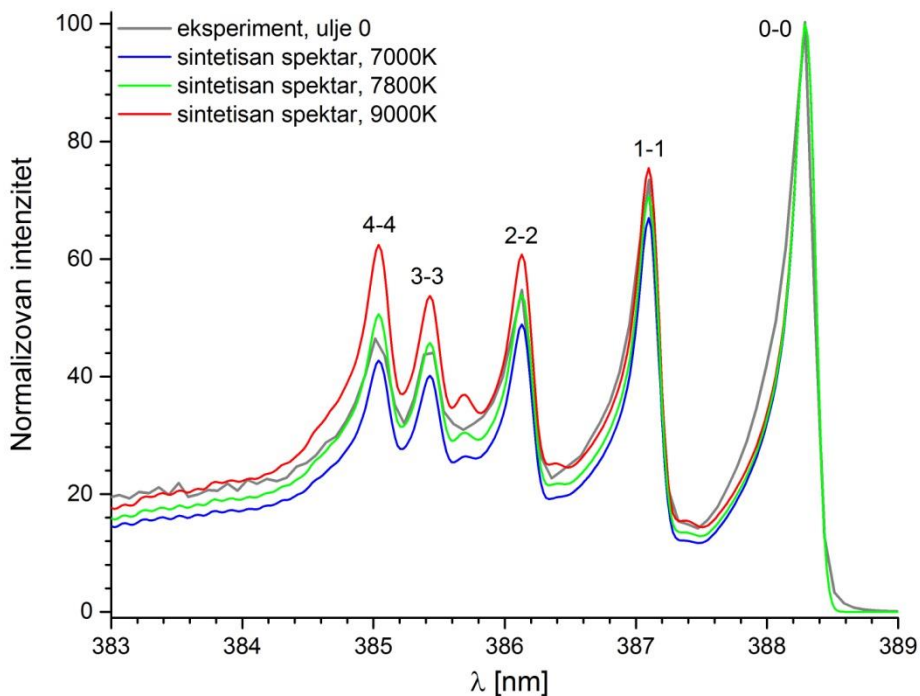
4.2.3.2. Одређивање температуре гаса помоћу молекулских трака CN и C₂

Поред спектралних линија које потичу од емисије атома и јона присутних у анализираним узорцима уља, детектовани ЛИБС спектри такође садрже врло интензивне молекулске траке Љубичастог система CN и Свановог система C₂ молекула. Захваљујући релативно високим енергијама дисоцијације (7,72 eV за CN и 6,27 eV за C₂) [89], ниским енергијама ексцитације (Табела 3.2.) и повољним вероватноћама прелаза, траке ових система се могу запазити у ЛИБС спектрима сваког узорка са иоле значајном концентрацијом угљеника.

Како се може видети на Слици 4.31, присутне су CN траке секвенци $\Delta v=0$ (0-0 чело код 388,34 nm), $\Delta v=+1$ (1-0 чело код 359,04 nm) и $\Delta v=-1$ (0-1 чело код 421,60 nm). У спектру су такође присутне нешто мање интензивне C₂ траке секвенци $\Delta v=0$ (0-0 чело код 516,52 nm) и $\Delta v=+1$ (1-0 чело код 473,71 nm) [57]. Секвенца $\Delta v=-1$ (0-1 чело код 563,55 nm) лежи у интервалу 546-570 nm, који није могуће регистровати са коришћеном опремом.



Слика 4.31. Део спектра чистог уља, без додатих елемената метала.

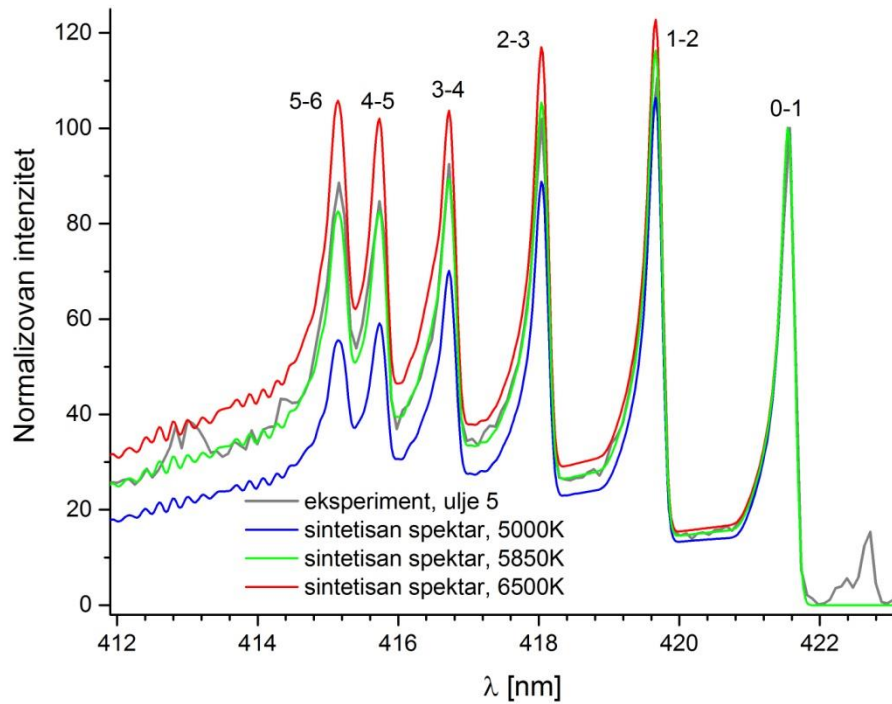


Слика 4.32. Поређење експерименталног и синтетисаних спектра Љубичастиг система CN молекула, секвенца $\Delta v=0$ за базно уље.

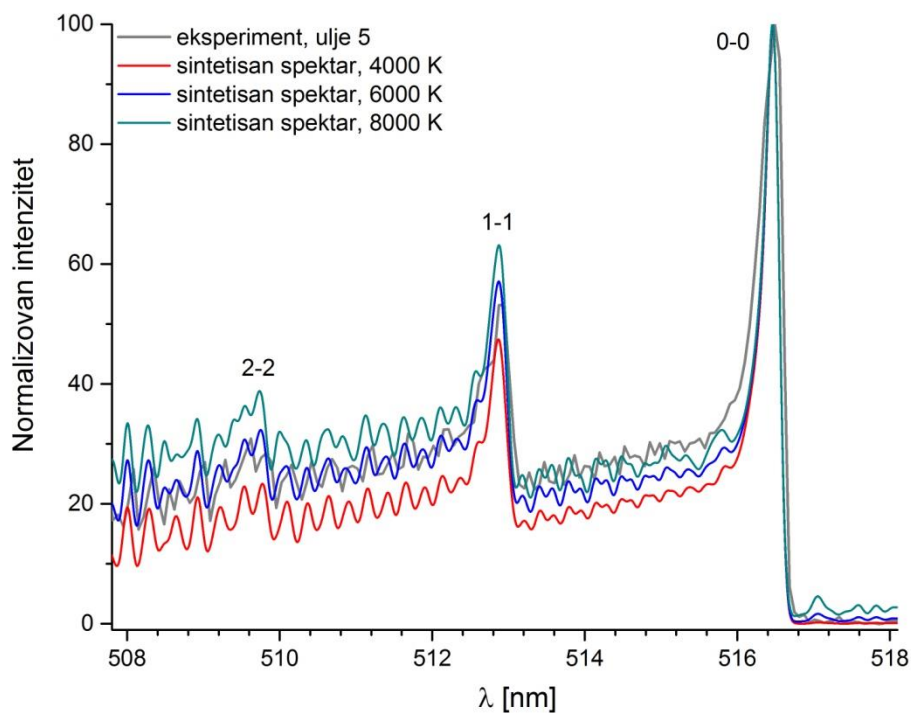
С обзиром на резолуцију спектрометара коришћених за снимање спектра, ротациона структура регистрованих CN трака није развијена тј. не може се употребити у дијагностичке сврхе, али су чела вибрационих трака секвенци $\Delta v=0$ и $\Delta v=-1$ сасвим лепо раздвојена и потенцијално могу послужити за одређивање вибрационе температуре. На Слици 4.32. приказан је део експерименталног спектра базног уља, као и спектри секвенце $\Delta v=0$ рачунати за неколико различитих температура. Спектри су синтетисани помоћу програма *LIFBASE* 2.1.1. [60], за чист гаусовски профил од 0,144 nm, који је одређен деконволуцијом суседних линија метала, уз претпоставку да су вибрациона и ротациона температура једнаке. Спектри су нормализовани интензитетима одговарајућих чела 0-0 траке. Показало се да експериментални спектар има значајно шире чело 0-0 траке у односу на синтетисане спектре, што је без сумње последица јаке самоапсорпције која долази до изражаја управо при великим интензитетима емисије. Интензитет експерименталног чела је због самоапсорпције потцењен, због чега приликом нормализације делови спектра са слабијим интензитетом добијају већу тежину у нормализованом спектру, што резултује прецењеним вредностима температуре која се добија фитовањем експерименталних и синтетисаних спектра [61]. Са Слике 4.32. процењена је вредност вибрационе температуре од 7800 K, уз грешку мању од 500 K, али је ова вредност свакако већа од реалне вибрационе температуре у плазми.

Траке секвенце $\Delta v=-1$ су далеко боље разложене и довољног интензитета за одличан однос сигнала према шуму. Ипак су знатно мањег интензитета од секвенце $\Delta v=0$, што обећава значајно мањи утицај самоапсорпције. На Слици 4.33. дато је поређење експерименталног са неколико синтетисаних спектра за различите температуре, уз претпоставку да су вибрациона и ротациона температура једнаке, за чист гаусовски профил од 0,173 nm који је експериментално одређен из профила суседних линија метала. Приказани експериментални профил одговара узорку уља у ком су концентрације појединачних елемената 5 ppm. Сви спектри су нормализовани интензитетом чела 0-1 траке. Као што се може уочити на приказаним спектрима, ширине експерименталног и синтетисаних чела трака су исте, што значи да је утицај самоапсорпције на изглед трака занемарљив. Процењена вибрациона температура износи 5900 K, са грешком мањом од 500 K. Део спектра између чела 1-2 и 0-1, који иначе зависи само од вредности ротационе температуре, такође указује на приближно исту вредност ротационе температуре, мада свакако са знатно већом грешком процене.

Секвенца $\Delta v=0$ Свановог система C_2 молекула обухвата три чела чији односи нису нарочито температурски осетљиви, а чело 0-0 је и подложно самоапсорпцији, тако да није погодна за одређивање вибрационе температуре. Употребом спектра умерене резолуције детектује се трака 0-0 са врло погодном ротационом структуром, чији елементи јако зависе од температуре и адекватни су за нормализацију спектра, чак и када је чело траке изложено самоапсорпцији [61]. Резолуција спектрометра примењеног у овом експерименту, за спектралну област у којој се јавља секвенца $\Delta v=0$, процењена је на 0,16 nm, што је недовољно да би се ротациона структура могла користити за довољно тачну процену температуре. На Слици 4.34. приказан је део спектра те секвенце - експериментални спектар одговара узорку уља са концентрацијом присутних метала од 5 ppm, а синтетисани спектри су добијени применом програма *PGOPHER* 10.1.182 [58]. Као што је могуће приметити, профил експерименталног чела 0-0 је знатно шири од синтетисаних профила, што потврђује претпоставку о израженој самоапсорпцији.

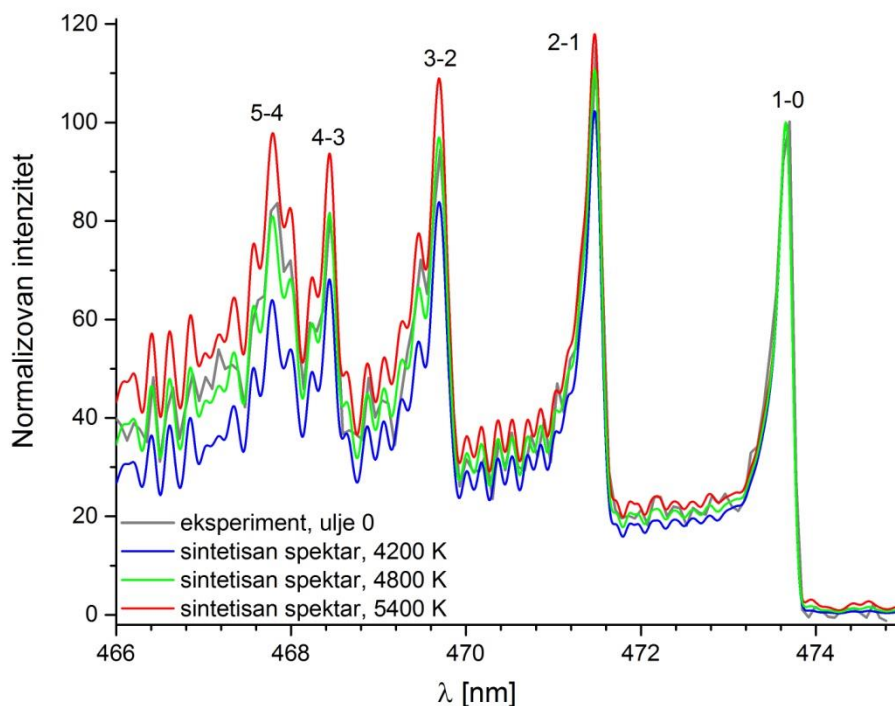


Слика 4.33. Поређење експерименталног и синтетисаних спектра Љубичастог система CN молекула, секвенца $\Delta\nu=-1$ за уље 5.



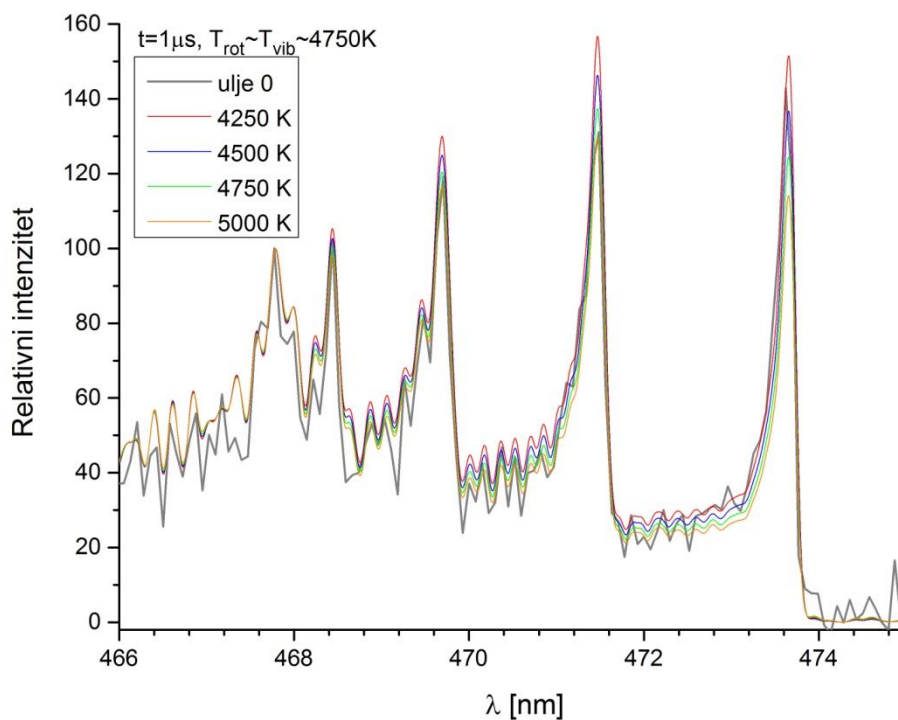
Слика 4.34. Поређење експерименталног и синтетисаних спектра Свановог система C_2 молекула, секвенца $\Delta\nu=0$ за уље 5.

У секвенци $\Delta v=+1$ регистровано је пет лепо раздвојених чела трака, погодних за одређивање вибрационе температуре јер њихов релативни однос значајно зависи од температуре. На Слици 4.35. приказано је поређење експерименталног спектра базног уља са нормализованим спектрима синтетисаним за неколико различитих температура (уз претпоставку да су вибрациона и ротациона температура једнаке), са чистим гаусовским профилем од 0,14 nm (одређен експериментално). Лако је уочити да се утицај самоапсорпције може занемарити јер се ширине одговарајућих експерименталних и теоријских профила поклапају. Са слике се може проценити вредност вибрационе температуре од 4800 K, са тачношћу бољом од 300 K.

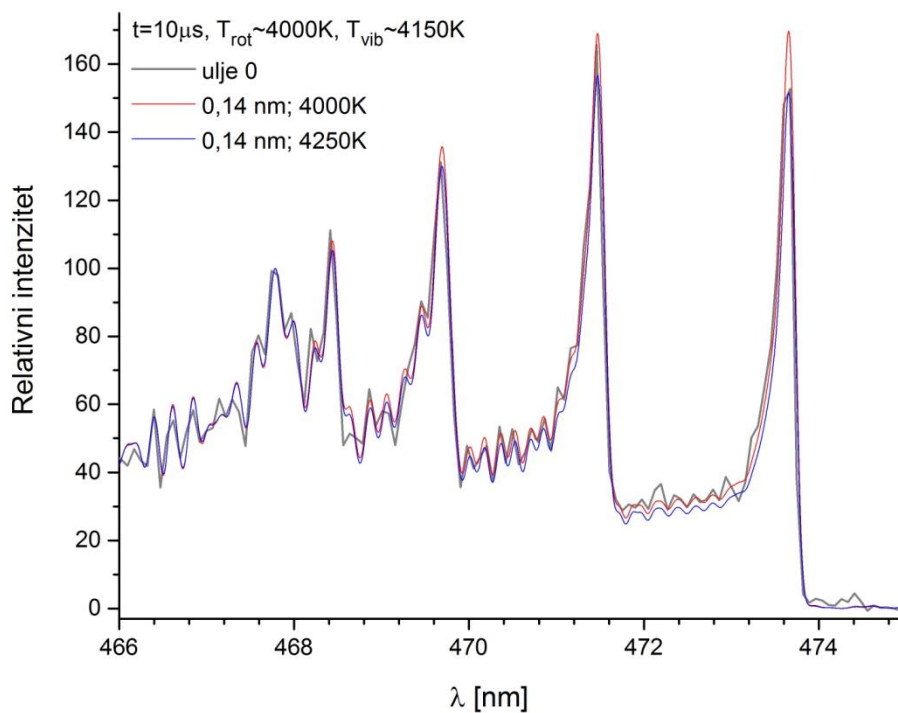


Слика 4.35. Поређење експерименталног и синтетисаних спектра Свановог система C_2 молекула, секвенца $\Delta v=+1$ за базно уље.

Поређење молекулских спектра добијених озрачивањем уља са различитим садржајем додатих елемената показује да нема мерљивог утицаја концентрације метала на вибрациону температуру. Са друге стране, повећање времена кашњења детекције спектра од 1 до 10 микросекунди показује мали, али мерљив тренд опадања вибрационе температуре: у задатом интервалу времена кашњења, вибрациона температура опадне за приближно 600 K. Та чињеница је илустрована на Сликама 4.36. и 4.37: на Слици 4.36. приказан је спектар секвенце $\Delta v=+1$ за уље 0 добијен при кашњењу детекције од 1 μs у односу на иницирање плазме ласерским импулсом. Процењене вредности за вибрациону и ротациону температуру се слажу унутар грешке, и износе приближно 4800 K. Са повећањем времена кашњења температура опада, и за 10 μs кашњења вибрациона, односно ротациона температура, износи 4200 K, Слика 4.37.



Слика 4.36. Поређење експерименталног и синтетисаних спектра Свановог система C_2 молекула, секвенца $\Delta v=+1$ за базно уље, време кашњења детекције 1 μs .



Слика 4.37. Поређење експерименталног и синтетисаних спектра Свановог система C_2 молекула, секвенца $\Delta v=+1$ за базно уље, време кашњења детекције 10 μs .

Разлике у температурама процењеним из CN трака (5900 K) и C₂ трака (4800 K) указују на то да доминантна емисија ових молекула потиче из различитих области, што је једним делом повезано са нешто вишим енергијама ексцитације и дисоцијације CN молекула ($E_{exc}=3,19$ eV, $E_{dis}=7,8$ eV) у односу на C₂ молекул ($E_{exc}=2,39$ eV, $E_{dis}=6,2$ eV) [59]. Такође, разлике се могу јавити и због различитог временског интервала максималне емисије ових молекула (током временске еволуције емисије плазме), што је у вези са различитим механизмима формирања те две молекулске врсте. Због знатно мањих интервала енергије између суседних вибрационих, а посебно ротационих нивоа молекула, у односу на разлике електронских стања слободних атома, претпоставља се да су ротациона и вибрациона температура једнаке температури тешких честица у плазми, односно температури гаса [90]. С обзиром да се емисија плазме региструје знатно након завршетка трајања ласерског импулса, нема разлога да ласерски индукована плазма у тој фази временске еволуције буде двотемпературска, тј. да температуре електрона и тешких честица буду различите. Разлике у температурама одређеним из молекулских трака и из интензитета емисије атомских и јонских спектралних линија заправо су последица чињенице да се емисија плазме региструје просторно и временски интегрално, док молекули, атоми и јони показују максималну емисију из области плазме различитих температура [91].

5. Закључак

Одређивање садржаја метала у уљу представља изазован задатак пре свега због велике вискозности уља и високог органског садржаја. Комликована припрема узорака потребна за примену већине аналитичких техника може се избећи уколико се за анализу уља примени ЛИБС техника. Иако се применом ове технике процедура припреме знатно поједностављује, неки од приступа ипак захтевају комплексну апаратуру и редовно чишћење оптичких компонента током рада и/или велику количину узорка неопходну за анализу. Предложена метода анализе уља у облику филма нанесеног на супстрат од силицијума је релативно једноставна и контролабилна, па је пажљивим оптимизовањем параметара снимања могуће значајно снижити границе детекције присутних елемената.

Резултати приказани у оквиру ове тезе могу се поделити у две главне целине. Прва, обимнија и важнија целина, односи се на демонстрацију ЛИБС технике за квантитативну анализу елемената - метала у уљу. Друга целина посвећена је проучавању параметара плазме настале интеракцијом импулсног ласерског зрачења и танког слоја уља на силицијумској плочици као супстрату.

Процедура припреме узорака за анализу је релативно једноставна - узорци уља се анализирају у облику филма нанесеног на супстрат од силицијума. Како би ово било могуће постићи, уље је наносено у облику капљице на средину супстрата, након чега је супстрат ротирани фиксном брзином. Поменута процедура примењена је на више различитих узорака, при чему су мењани сви параметри од значаја: запремина нанетог уља, брзина и време ротације. Запремина уља је фиксирана на 0,3 μl , вредност за коју је процењено да се приликом ротације одстрањује минимална количина уља са супстрата. Одабрано време ротације износило је 30 s пошто је утврђено да дужа ротација не доводи до додатног смањивања дебљине филма уља. Брзина ротације је мењана од 20-150 rpm , при чему је за сваки од узорака процењивана дебљина слоја филма, након чега се приступило спектроскопским мерењима. Утврђено је да се најбољи резултати постижу са применом максималне брзине ротације, односно 150 rpm – дебљина формираног филма износи 0,74 μm , а ефекат основе није уочљив, с обзиром да интензитет C I линије у снимљеним спектрима не варира са концентрацијом присутних метала. Још један од параметара о коме треба водити рачуна јесте температура на којој се чува уље јер кинематичка вискозност уља зависи од његове температуре. Сертификоване вредности кинематичке вискозности уља на температури од 40°C изnose 16 mm^2/s за базно уље, односно 70 mm^2/s за уље 100. Како би било могуће постићи репродуктивне резултате приликом мерења, уље је чувано на температури од 40 \pm 0,5°C, при чему је и супстрат био загрејан до поменуте вредности температуре.

Како би се остварила репродуктивност добијених резултата, односно потврдила прецизност коришћене технике, неопходна да би се метода могла окарактерисати као квантитативна, аквизиција спектра вршена јепосле сваког ласерског имулса - за сваки од експерименталних услова испитивано је по 5 идентичних узорака, са по 50 експозиција по узорку. Сет од 5*50 спектра је најпре анализиран, како би се елиминисали аномални спектри, а затим су преостали спектри усредњени. Под аномалним спектрима сматрају се они у којима

линија Si I (243,52 nm) варира преко 30% од просечне вредности, што је показатељ да је дошло до аблације супстрата. Такође, интензитет линије угљеника у спектру је у директној вези са дебелином филма уља, па је тако велико одступање интензитета C I од просечне вредности јасан индикатор да формиран филм уља није униформне дебљине.

У циљу одабира одговарајућег времена кашњења детекције спектра, озрачивани су узорци уља 100, а време снимања је варирано од вредности 0,5 μ s до 6 μ s у односу на ласерски импулс, при чему је праћена промена односа сигнал/шум за две линије од интереса – Zn I (213,86 nm) и Cr I (425,43 nm), као и за линију угљеника. Линија хрома има максимални интензитет када је $t=4$ μ s, док линија цинка даје максималну вредност за $t=3$ μ s. Како је линија цинка најмање интензивна у целом спектру, а њен интензитет опада чак три пута када се време промени за само 0,5 μ s, одлучено је да се сва мерења раде са $t=3$ μ s.

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 успоравања 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. Коefицијент линеарности за све испитиване елементе налази се у опсегу од 0,9929 до 0,9972.

Показано је да одабир оптималног приступа за тумачење калибрационих мерења зависи од енергије ексцитације анализираниог елемента, те се за елементе са вишим енергијама ексцитације примењује нормализација добијених сигнала на линију силицијума која потиче од супстрата, 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, што је упоредиво са резултатима добијеним применом ДП ЛИБС технике на узорке уља нанете на филтер папир.

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 јестивих 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 могуће вршити брзу карактеризацију вискозних течности попут уља.

Други део рада посвећен је проучавању особина и одређивању параметара добијене плазме, чије познавање отвара могућност избора оптималних услова за побуђивање анализата, односно за добијање максималних аналитичких перформанси коришћене методе.

Најпре су приказани резултати просторно и временски интегралених 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.

Анализом временски интегралних спектра показано је да се максимум емисије јона метала (Mg II), као и водоника, детектује у почетним временима живота плазме. Интензитет линије H_{α} опада експоненцијално са временом, баш као и интензитет јонске линије магнезијума (Mg II), мада знатно спорије. Емисија атома и молекулских трака опажа се нешто касније и максималну вредност показује за 5 μs , након чега њихови интензитети такође брзо опадају. Измерена вредност концентрације електрона, рачуната из временски интегралних спектра, брзо опада током времена од вредности $9,5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ за време кашњења 1 μs до $4,7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ за време кашњења 6 μs . Температура јонизације, одређена на основу односа интензитета спектралних линија Mg II/Mg I, такође опада током времена. Вредност температуре јонизације рачунате за временски интегрална мерења креће се од 8800 K за 2 μs до 6900 K за 6 μs .

Временски разложене емисије поменутих врста рачунате су на описан начин. Интензивна емисија H_{α} линије уочљива је у почетним временима трајања плазме, а касније експоненцијално опада. Овакво понашање је очекивано због високих енергија побуђивања и јонизације неметала. Исти тренд је уочен и код атомских линија кисеоника и азота, у складу са високим енергијама побуђивања и јонизације ових атома: интензитети спектралних линија опадају, без обзира да ли се плазма посматра временски интегрално или временски разложено. Јонска линија магнезијума показује исту зависност од времена, али њен интензитет спорије опада. Због рекомбинације, која је све више заступљена са хлађењем плазме, интензитет Mg II линије опада са временом, док линија Mg I показује максимални интензитет тек за 5 μs , након чега почиње да опада. Значајна емисија молекулских трака C_2 и CN регистрована је тек од 3 μs . У почетним временима плазма је превише врућа и махом се састоји из јона, док су за формирање молекула погодније ниже температуре, када се плазма већ хлади. Обе траке показују максималне вредности у 5 μs , након чега њихови интензитети полако опадају, у складу са ниским енергијама побуђивања.

Из приложеног се може закључити да прорачунати временски разложени профили интензитета линија H_{α} и Mg II показују сличну временску зависност као профили снимани временски интегрално. Једина разлика је брже опадање интензитета линија код временски разложених снимака. С друге стране, постоји значајна разлика у временски интегралним и временски разложеним интензитетима молекулских трака и профила линије Mg I. Објашњење за то крије се у чињеници да су мерења била интегрална по простору и времену, са временом снимања много дужим од времена живота плазме, те су добијени спектри резултат доприноса различитих просторних и временских тачака, у којима вредности интензитета јако варирају. Временски разложени снимци боље описују реално стање у плазми и одговарају максимуму спектралне емисије дате врсте.

Вредности концентрације електрона процењене из временски разложених спектра (одређене на основу временски разложеног профила H_{α} линије) показују опадајући тренд са временом – од вредности $1,1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ за 1,5 μs до вредности $7,9 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ за 5 μs . Температура јонизације рачуната из временски разложених спектра има више вредности и брже опада од оних одређених на основу временски интегралних мерења. Вредност јонизационе температуре одређене из временски разложених спектра креће се од 9400 K за 3 μs до 7200 K за 5 μs . Уочене разлике су очекиване, с обзиром на то да параметри плазме рачунати на основу временски интегралних мерења заправо представљају усредњене вредности параметара (и временски и просторно), док се из временски разложених спектра могу одредити вредности параметара који одговарају одређеној фази развоја плазме.

С обзиром на резолуцију спектрометара коришћених за снимање спектра, ротациона структура регистрованих CN трака није развијена тј. не може се употребити у дијагностичке сврхе, али су чела вибрационих трака секвенци $\Delta v=0$ и $\Delta v=-1$ сасвим лепо раздвојена и потенцијално могу послужити за одређивање вибрационе температуре. Поређењем дела експерименталног спектра са спектрима синтетисаним за неколико различитих температура процењена је вредност вибрационе температуре на основу секвенце $\Delta v=-1$ (секвенца $\Delta v=0$ показује интензивну самоапсорпцију). Вредност вибрационе температуре процењена је на 5900 К, са грешком мањом од 500 К. Део спектра између чела 1-2 и 0-1, који иначе зависи само од вредности ротационе температуре, такође указује на приближно исту вредност ротационе температуре, мада свакако са знатно већом грешком процене.

Поређењем секвенце $\Delta v=1$ Свановог система C_2 молекула са одговарајућим синтетисаним спектрима, процењена је вредност вибрационе температуре на 4800 К, са тачношћу бољом од 300 К. Ова секвенца је изабрана за прорачун јер је показано да није подложна самоапсорпцији.

Вредности вибрационе и ротационе температуре одређене на основу изгледа молекулских трака CN (5900 К) очигледно се разликују од оних одређених из молекулских трака C_2 (4800 К). Разлог за то крије се у чињеници да ова два молекула имају различите механизме формирања, као и различите енергије дисоцијације и ексцитације. Очекивана температура максималне емисије C_2 у односу на CN систем трака, у равнотежним условима, нижа је за неких 700 К, што се угрубо слаже са резултатима приказаним у овој тези.

Код методе одређивања ексцитационе температуре (T_{exc}) из односа интензитета спектралних линија атома истог јонизационог стања, грешка јако зависи од разлике енергија ексцитације две линије. Ако су концентрације емитујуће врсте релативно мале, сасвим је могуће да се линије повољнијих виших енергија ексцитације уопште не детектују, тј. биће уочене само спектралне линије са енергијама ексцитације блиским енергији ексцитације првог побуђеног нивоа. У узорцима уља анализираним у оквиру овог експеримента, максимална концентрација појединачних елемената била је 100 ppm, што није довољно за појаву линија са вишим енергијама ексцитације, које би биле погодне за одређивање T_{exc} из односа две линије или помоћу методе Болцманове праве, те стога није било могуће одредити вредност температуре ексцитације.

За одабрано оптимално време кашњења мерени су параметри плазме за узорке уља са различитим укупним концентрацијама метала. Иако су укупне концентрације метала у узорцима биле мале, максимално 0,2%, због знатно ниже енергије ексцитације метала у односу на органске елементе, ефекат на емисију плазме није занемарљив.

Поређење профила H_{α} линије сниманих при истим експерименталним условима, али за уља са различитим концентрацијама додатих елемената, показује слаб утицај концентрације додатих елемената на концентрацију електрона. Профил линије из уља 100 је мерљиво, али мало шири од профила линије из базног уља, што одговара разлици концентрације електрона од $3,78 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ за уље 100 и $3,45 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ за базно уље. Слаб утицај малог додатка метала у уљу је разумљив: њихов утицај на концентрацију електрона слаби са повећањем температуре, због разлике у првој енергији јонизације између метала и неметала, а познато је да се линије водоника емитују из топлијих области плазме. Мерење профила H_{α} линије за различите дебљине филма уља показало је да се управо за најтањи слој уља (0,74 μm) добија најмања концентрација електрона, много повољнија за ексцитацију метала од оне добијене на дебљим слојевима.

Показано је да додаток елемената метала утиче на температуру тако што је повећава, али је ефекат мали. Повећање температуре у испитиваном опсегу концентрација износи једва 300К. Поређење линија Mg добијених на различитим дебљинама слојева уља потврђује закључак проистекао из поређења ширина H_{α} линија: на најтањем филму уља добија се најхладнија плазма (8100 К, наспрам 9600 К за филм уља дебљине 2,1 μm).

Додатак метала у уљу не доводи до значајних промена вредности вибрационе и ротационе температуре. С друге стране, повећање времена кашњења са 1 μs на 10 μs доводи до благог опадања вредности температуре од 600 К. Процењене вредности за вибрациону и ротациону температуру се слажу унутар грешке, и износе приближно 4800 К. Са повећањем времена кашњења температура опада, и за 10 μs кашњења вибрациона, односно ротациона температура, износи 4200 К.

Иако је утицај концентрације метала на параметре плазме мали, али јасно израженог тренда, он се не може занемарити, јер интензитети спектралних линија експоненцијално зависе од температуре, а степен јонизације анализата зависи и од температуре од концентрације електрона (такође експоненцијално). Зато се 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.

6. Литература

- [1] D. Cremers, L. Radziemski, Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, John Wiley and Sons Ltd, London, 2006.
- [2] J. Singh, S. Thakur, Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, Elsevier Science, London, 2007.
- [3] D. Cremers, R. Chinni, Laser-Induced Breakdown Spectroscopy - Capabilities and Limitations, *Applied Spectroscopy Reviews* 44, 457 (2009)
- [4] I. D. Holclajtner-Antunović, Induktivno spregnuta plazma - karakteristike i primena, Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 2000.
- [5] A. E. Hussein, P. K. Diwakar, S. S. Harilal, A. Hassanein, The role of laser wavelength on plasma generation and expansion of ablation plumes in air, *Journal of Applied Physics* 113, 143305 (2013).
- [6] X. Bai, Laser-induced plasma as a function of the laser parameters and the ambient gas, doctoral thesis, Université Claude Bernard, Lyon, 2015.
- [7] D. M. Wong, A. Bolshakov, R. E. Russo, Laser Induced Breakdown Spectroscopy, chapter, Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry, Academic Press, 1281 (2010).
- [8] M. Momčilović, Interakcija zračenja impulsnog TEA CO₂ lasera sa bakarnom metom: spektroskopija plazme i morfološki efekti, doktorska disertacija, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, 2014.
- [9] F. Anabitarte, A. Cobo, J. M. Lopez-Higuera, Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals, Applications, and Challenges, *ISRN Spectroscopy* 2012, 1(2012).
- [10] M. Capitelli, G. Colonna, G. D'Ammando, R. Gaudioso, L. D. Pietanza, Physical Processes in Optical Emission Spectroscopy, chapter, Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, 31 (2014).
- [11] M. B. Cvejić, Prostorna i vremenski razložena spektroskopska dijagnostika laserski indukovane plazme na čvrstoj meti u vazduhu na atmosferskom pritisku, doktorska disertacija, Elektrotehnički fakultet, Univerzitet u Beogradu, 2014.
- [12] M. Burger, Dijagnostika i efekti ekraniranja laserski-indukovane plazme, doktorska disertacija, Fizički fakultet, Univerzitet u Beogradu, 2015.
- [13] C. Aragón, J. A. Aguilera, Characterization of laser induced plasmas by optical emission spectroscopy: A review of experiments and methods, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 63, 893 (2008).

- [14] E. Grifoni, S. Legnaioli, M. Lezzerini, G. Lorenzetti, S. Pagnotta, V. Palleschi, Extracting Time-Resolved Information from Time-Integrated Laser-Induced Breakdown Spectra, *Journal of Spectroscopy* 2014, 1 (2014).
- [15] Milica L. Vinić, Milivoje R. Ivković, Laser ablation initiated fast discharge for spectrochemical applications, *Hemijaska Industrija* 68 (3), 381 (2014).
- [16] M. T. Meftah, H. Gossa, K. A. Touati, K. Chenini, A. Naam, Doppler Broadening of Spectral Line Shapes in Relativistic Plasmas, *Atoms* 6, 16 (2018).
- [17] D. W. Hahn, N. Omenetto, Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part I: Review of Basic Diagnostics and Plasma - Particle Interactions: Still-Challenging Issues within the Analytical Plasma Community, *Applied Spectroscopy* 64, 335A (2010).
- [18] J. Radić-Perić, M. Kuzmanović, Fizička hemija plazme, Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 2019.
- [19] A. Antić-Jovanović, Molekulska spektroskopija, Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 1999.
- [20] M. Rac, Tehnologija biljnih ulja, Industrijska knjiga, Beograd, 1949.
- [21] A. E. Bailey, Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Interscience Publishers, Michigan, 1964.
- [22] F. D. Gunstone, Fatty Acid and Lipid Chemistry, Springer New York, New York, 1996.
- [23] P. L. Buldini, D. Ferri, J. Lal Sharma, Determination of some inorganic species in edible vegetable oils and fats by ion chromatography, *Journal of Chromatography A* 789, 549 (1997).
- [24] L. S. Nunes, J. T. P. Barbosa, A. P. Fernandes, V. A. Lemos, W. N. L. dos Santos, M. G. A. Korn, L. S. G. Teixeira, Multi-element determination of Cu, Fe, Ni and Zn content in vegetable oils samples by high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry and microemulsion sample preparation, *Food Chemistry* 127, 780 (2011).
- [25] G. Dugo, L. La Pera, G. L. La Torre, D. Giuffrida, Determination of Cd(II), Cu(II), Pb(II), and Zn(II) content in commercial vegetable oils using derivative potentiometric stripping analysis, *Food Chemistry* 87, 639 (2004).
- [26] D. Mendil, Ö. D. Uluözlü, M. Tüzen, M. Soylak, Investigation of the levels of some element in edible oil samples produced in Turkey by atomic absorption spectrometry, *Journal of Hazardous Materials* 165, 724 (2009).
- [27] F. Y. Iskander, Determination of seventeen elements in edible oils and margarine by instrumental neutron activation analysis, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 70, 803 (1993).
- [28] S. R. Perić, Savremene metode analize ulja u tehničkim sistemima, *Vojnotehnički glasnik* 58, 83 (2010).
- [29] A. Antić-Jovanović, Atomska spektroskopija - spektrohemijski aspekt, Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 1999.

- [30] J. Ingle, S. Crouch, *Spectrochemical analysis*, Pearson College Div, United States, 1988.
- [31] L. H. J. Lajunen, P. Perämäki, *Spectrochemical analysis by atomic absorption and emission*, Royal Society of Chemistry, Great Britain, 2004.
- [32] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, Saunders College Publishing, United States, 1969.
- [33] S. Mithra, *Sample preparation techniques in analytical chemistry*, John Wiley & Sons Inc, United States, 2003.
- [34] J. Moffett, *Guidelines for Using Non-Aqueous Solvents in Atomic Absorption Spectrometry*, Agilent Technologies, AA100, 2010.
- [35] L. B. Gilman, W. G. Engelhart, Recent advances in microwave sample preparation, *Spectroscopy* 4 (8), 14 (1989).
- [36] F. G. Lepri, E. S. Chaves, M. A. Vieira, A. S. Ribeiro, A. J. Curtius, L. C. C. DeOliveira, R. C. DeCampos, Determination of trace elements in vegetable oils and biodiesel by atomic spectrometric techniques - a review, *Applied Spectroscopy Reviews* 46, 175 (2011).
- [37] P. A. Mello, J. S. F. Pereira, M. F. Mesko, J. S. Barin, E. M. M. Flores, Sample preparation methods for subsequent determination of metals and non-metals in crude oil - A review, *Analytica Chimica Acta* 746, 15 (2012).
- [38] P. Vähöja, I. Välimäki, K. Roppola, T. Kuokkanen, S. Lahdelma, Wear Metal Analysis of Oils, *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 38, 67 (2008).
- [39] C. Hardaway, J. Sneddon, J. N. Beck, Determination of Metals in Crude Oil by Atomic Spectrometry – a Review, *Analytical Letters* 37, 2881 (2004).
- [40] V. Lazic, *LIBS analysis of liquids and of materials inside liquids, Laser Induced Breakdown Spectroscopy: Theory and Applications*, Springer & Verlag, Germany, 2014.
- [41] 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).
- [42] G. Arca, A. Ciucci, V. Palleschi, S. Rastelli, E. Tognoni, Trace Element Analysis in Water by the Laser - Induced Breakdown Spectroscopy Technique, *Applied Spectroscopy* 51, 1102 (1997).
- [43] M. Yao, J. Lin, M. Liu, Y. Xu, Detection of chromium in wastewater from refuse incineration power plant near Poyang Lake by laser induced breakdown spectroscopy, *Applied Optics* 51, 1552 (2012).
- [44] H. Sobral, R. Sanginés, A. Trujillo-Vázquez, Detection of trace elements in ice and water by laser induced breakdown spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 78, 62 (2012).

- [45] 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).
- [46] F. G. Rendón, A. K. Frias, A. E. Villarreal, T. Flores, L. Ponce, G. Vázquez-Bautista, LIBS Technique for Identification of Crude Oils, *The Conference Proceedings of the Society for Experimental Mechanics Series*, 181 (2017).
- [47] 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).
- [48] P. Yaroshchuk, 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).
- [49] K. C. Ng, N. L. Ayala, J. B. Simeonsson, J. D. Winefordner, Laser-induced plasma atomic emission spectrometry in liquid aerosols, *Analytica Chimica Acta* 269 (1), 123 (1992).
- [50] M. Cahoon, J. R. Almirall, Quantitative analysis of liquids from aerosols and microdrops using laser induced breakdown spectroscopy, *Analytical Chemistry* 84, 2239 (2012).
- [51] 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).
- [52] P. Yaroshchuk, 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).
- [53] 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).
- [54] 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).
- [55] 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 minimizing of the matrix effect, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 164, 105765 (2019).
- [56] V. Lazic, A. De Ninno, Calibration approach for extremely variable laser induced plasmas and a strategy to reduce the matrix effect in general, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 137, 28 (2017).
- [57] R. W. B. Pearse, A. G. Gaydon, The identification of molecular spectra, Chapman and Hall, London, 1976.

- [58] C. M. Western, PGOPHER: A program for simulating rotational, vibrational and electronic spectra, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 186, 221 (2017).
- [59] A. De Giacomo, J. Hermann, Laser-induced plasma emission: from atomic to molecular spectra, *Journal of Physics D: Applied Physics* 50, 183002 (2017).
- [60] J. Luque, D. R. Crosley, SRI International, LIFBASE Software Spectroscopy Tool, SRI International MP 99-009, (1999).
- [61] 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 Part B: Atomic Spectroscopy* 157, 37 (2019).
- [62] S. I. Kudryashova, S. D. Allen, Photoacoustic study of explosive boiling of a 2-propanol layer of variable thickness on a KrF excimer laser-heated Si substrate, *Journal of Applied Physics* 95, 5820 (2004).
- [63] S. I. Kudryashova, S. D. Allen, Optical transmission measurements of explosive boiling and liftoff of a layer of micron-scale water droplets from a KrF laser-heated Si substrate, *Journal of Applied Physics* 93, 4306 (2003).
- [64] T. T. P. Nguyen, R. Tanabe-Yamagishi, Y. Ito, Impact of liquid layer thickness on the dynamics of nano- to submicrosecond phenomena of nanosecond pulsed laser ablation in liquid, *Applied Surface Science* 470, 250 (2019).
- [65] J-S. Xiu, X-S. Bai, V. Motto-Ros and J. Yu, Characteristics of indirect laser-induced plasma from a thin film of oil on a metallic substrate, *Frontiers of Physics* 10, 104204 (2015).
- [66] Y. Dou, L. V. Zhigilei, Z. Postawa, N. Winograd, B. J. Garrison, Thickness effects of water overlayer on its explosive evaporation at heated metal surfaces, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 180, 105 (2001).
- [67] <https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database>
- [68] P. Kennedy, D. Hammer, B. Rockwell, Laser-induced breakdown in aqueous media, *Progress in Quantum Electronics* 21, 155 (1997).
- [69] N. H. Cheung, E. S. Yeung, Distribution of Sodium and Potassium Within Individual Human Erythrocytes by Pulsed-Laser Vaporization in a Sheath Flow, *Analytical Chemistry* 66, 929 (1994).
- [70] N. K. Rai, A. K. Rai, LIBS - an efficient approach for the determination of Cr in industrial wastewater, *Journal of Hazardous Materials* 150, 835 (2008).
- [71] A. S. N. Trindade, A. F. Dantas, D. C. Lima, S. L. C. Ferreira, L. S. G. Teixeira, Multivariate optimization of ultrasound-assisted extraction for determination of Cu, Fe, Ni and Zn in vegetable oils by high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry, *Food Chemistry* 185, 145 (2015).
- [72] M. F. Luka, E. Akun, Investigation of trace metals in different varieties of olive oils from northern Cyprus and their variation in accumulation using ICP-MS and multivariate techniques, *Environmental Earth Sciences* 78, 578 (2019).

- [73] I. C. Nnorom, J. E. Alagbaoso, U. H. Amaechi, C. Kanu, U. Ewuzie, Determination of Beneficial and Toxic Metals in Fresh Palm Oil (*Elaeis guineensis* Jacq.) from South-Eastern Nigeria: Estimation of Dietary Intake Benefits and Risks, *Journal of Scientific Research and Reports* 3, 2216 (2014).
- [74] I. Gouvinhas, N. Machado, M. Cunha, M. Pereira, C. Matos, S. Gomes, J. Lopes, P. Martins-Lopes, A.I.R.N.A. Barros, Trace Element Content of Monovarietal and Commercial Portuguese Olive Oils, *Journal of Oleo Science* 64, 1083 (2015).
- [75] M. S. Al-Nozili, F. A. Abeed, M. M. Ahmed, Studying the Changes of Some Heavy Metals Content in Lubricating Oil Caused by Using; Part I: Diagnostic Study, *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering* 4, 396 (2014).
- [76] G. Zając, J. Szyszlak-Bargłowicz, T. Słowik, A. Kuranc, A. Kamińska, Designation of Chosen Heavy Metals in Used Engine Oils Using the XRF Method, *Polish Journal of Environmental Studies* 24, 2277 (2015).
- [77] R. Ahmed, N. Ahmed, J. Iqbal, M.A. Baig, An inexpensive technique for the time resolved laser induced plasma spectroscopy, *Physics of Plasmas* 23, 083101 (2016).
- [78] J. J. Olivero, R. L. Longbothum, Empirical fits to the Voigt line width: A brief review, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 17, 233 (1977).
- [79] N. Konjević, M. Ivković, N. Sakan, Hydrogen Balmer lines for low electron number density plasma diagnostics, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 76, 16 (2012).
- [80] M. A. Gigosos, M. Á. González, V. Cardeñoso, Computer simulated Balmer-alpha, -beta and -gamma Stark line profiles for non-equilibrium plasmas diagnostics, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 58, 1489 (2003).
- [81] M. A. Gonzalez, privatna komunikacija, (2012).
- [82] W. Lochte-Holtgreven, Evaluation of plasma parameters, Plasma Diagnostics, North-Holland, Amsterdam, 1968.
- [83] P.W.J.M. Boumans, Theory of Spectrochemical Excitation, Hilger & Watts LTD, London, 1966.
- [84] J. M. Mermet, Use of magnesium as a test element for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry diagnostics, *Analytica Chimica Acta* 250, 85 (1991).
- [85] E. Tognoni, M. Hidalgo, A. Canals, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, A. Salvetti, V. Palleschi, Combination of the ionic-to-atomic line intensity ratios from two test elements for the diagnostic of plasma temperature and electron number density in Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 62, 435 (2007).
- [86] N. Konjević, M. Ivković, S. Jovićević, Spectroscopic diagnostics of laser-induced plasmas, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 65, 593 (2010).
- [87] W. Ansbacher, Y. Li, E.H. Pinnington, Precision lifetime measurement for the 3p levels of Mg II using frequency-doubled laser radiation to excite a fast ion beam, *Physics Letters A* 139, 165 (1989).

- [88] A. De Giacomo, R. Gaudiuso, M. Dell'Aglio, A. Santagata, The role of continuum radiation in laser induced plasma spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 65, 385 (2010).
- [89] A. D. Pradhan, H. Partridge, C.W. Bauschlicher, The dissociation energy of CN and C₂, *Journal of Chemical Physics* 101, 3857 (1994).
- [90] M. Venugopalan, Reactions under plasma conditions, John Wiley and Sons Inc, New York, United States, 1971.
- [91] 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 Manuscripts (2022).

Биографија

Милица Винић рођена је 12. марта 1989. у Чачку. Основне академске студије на Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду уписала је школске 2008/2009. године. Дипломирала је 17.7.2012. године са просечном оценом 9,03. Дипломски рад под називом "Испитивање ласером индуковане плазме у атмосфери аргона" урадила је у Лабораторији за спектроскопију плазме и физику ласера Института за физику. Ментор рада је био др Мирослав Кузмановић, редовни професор Факултета за физичку хемију, а рад је урађен под руководством др Миливоја Ивковића, научног саветника Института за физику.

Мастер академске студије на Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду уписала је школске 2012/2013. године. Мастер студије је завршила 17.7.2013. са просечном оценом 9,6. Мастер рад под називом "Могућности примене ЛИБС, за анализу земљишта" такође је урађен у Институту за физику. Коментори овог рада су били др Мирослав Кузмановић, редовни професор Факултета за физичку хемију, и др Миливоје Ивковић, научни саветник Института за физику.

Докторске академске студије на Факултету за физичку хемију уписала је школске 2013/2014. године. Од 01.12.2014. године запослена је као истраживач приправник у Лабораторији за спектроскопију плазме и физику ласера Института за физику у Земуну, на пројектима:

(1) из области основних истраживања (ОИ 171014) - „Спектроскопска дијагностика нискотемпературне плазме и гасних пражњења: облици спектралних линија и интеракција са површинама“;

(2) из области технолошког развоја (ТР 37019) - „Електродинамика атмосфере у урбаним срединама Србије“.

На поменути пројектима радила је на теми ласерске аблације. Од 2015. године има звање истраживача сарадника.

Аутор је неколико научних радова и научних саопштења, од којих су 2 научна рада, категорија **M21** и **M23**, проистекла из докторске дисертације кандидата.

Библиографија:

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 minimizing 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>

образац изјаве о ауторству

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора: Милица Винић

Број индекса: 2013/0304

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Примена спектроскопије ласерски индуковане плазме за одређивање трагова метала у уљима

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

Потпис аутора

У Београду, _____

образац изјаве о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора: Милица Винић

Број индекса: 2013/0304

Студијски програм: Докторски академски програм

Наслов рада: Примена спектроскопије ласерски индуковане плазме за одређивање трагова метала у уљима

Ментори: проф. др Мирослав Кузмановић, редовни професор Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду; др Миљивоје Ивковић, научни саветник Института за физику, Земун

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

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

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

Потпис аутора

У Београду, _____

образац изјаве о коришћењу

Изјава о коришћењу

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

Примена спектроскопије ласерски индуковане плазме за одређивање трагова метала у уљима

која је моје ауторско дело.

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

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

1. Ауторство (CC BY)

2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)

③ Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)

5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)

6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.

Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис аутора

У Београду, _____

1. **Ауторство.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.