

Journal Pre-proof

Quantification of heavy metals in oils with ML volume by laser induced breakdown spectroscopy (libs) and minimazing of the matrix effect

M. Vinić, E. Aruffo, F. Andreoli, M. Ivković, V. Lazic

PII: S0584-8547(19)30522-1

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.sab.2020.105765>

Reference: SAB 105765

To appear in: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*

Received date: 30 October 2019

Revised date: 20 December 2019

Accepted date: 3 January 2020

Please cite this article as: M. Vinić, E. Aruffo, F. Andreoli, et al., Quantification of heavy metals in oils with ML volume by laser induced breakdown spectroscopy (libs) and minimazing of the matrix effect, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*(2019), <https://doi.org/10.1016/j.sab.2020.105765>

This is a PDF file of an article that has undergone enhancements after acceptance, such as the addition of a cover page and metadata, and formatting for readability, but it is not yet the definitive version of record. This version will undergo additional copyediting, typesetting and review before it is published in its final form, but we are providing this version to give early visibility of the article. Please note that, during the production process, errors may be discovered which could affect the content, and all legal disclaimers that apply to the journal pertain.

© 2019 Published by Elsevier.



QUANTIFICATION OF HEAVY METALS IN OILS WITH μL VOLUME BY LASER INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY (LIBS) AND MINIMIZING OF THE MATRIX EFFECTM. Vinić¹, E. Aruffo², F. Andreoli², M. Ivković¹, V. Lazic²¹Institute of Physics, University of Belgrade, P.O. Box 68, 11080 Belgrade, Serbia²ENEA (FSN-TECFIS-DIM), Via. E. Fermi 45, 00044 Frascati (RM), Italy

violeta.lazic@enea.it

ABSTRACT

In this work we describe 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, here of 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 rotation speed. So prepared target is then scanned by using the LIBS instrument. From comparative measurements on the pure oil and oil containing 2100 ppm of various elements, we studied different potential sources of the matrix effect. During the sample preparation, above a certain rotation speed the thickness of the oil film is the same for the two oils although their kinematic viscosities are very different, meaning that the volume sampled by LIBS is the same. The measured oil transmissivity at the laser wavelength of 1064 nm significantly decreases with concentration of impurities, but this effect could be neglected when dealing with very thin oil films. The plasma formation threshold measured on the bulk oil samples decreases with the impurity content. In case of pure oil, also for the maximum laser energy here used (165 mJ), the plasma is mainly initiated on the wafer while the presence of impurities increases screening of the substrate by the plasma formed directly on the oil. The matrix effect disappears on a very thin film, here of 0.74 μm , where the C I line intensity in plasma does not vary with the total concentration of impurities between zero and 2100 ppm; simultaneously, the plasma emission becomes stable from one laser pulse to another, contrary to the case of a thick liquid layer. At 0.5 μs from the laser pulse the plasma electron density is much higher in presence of oil than on the bare substrate because of the initial plume confinement. In the optimized experimental conditions the plasma emission from oil was very intense although the sample volume probed by each laser pulse was of 0.3 nL only. By choosing properly the signal acquisition delay and the calibration procedure, the latter is dependent on the excitation energy of the analytical lines, we obtained the detection limits of 3.9 ppm, 0.49 ppm, 0.16 ppm and 0.082 ppm for Zn, Cd, Cu and Cr in oil, respectively.

KEYWORDS: LIBS; laser spectroscopy; matrix effect; oil; quantitative;

1. INTRODUCTION

Control of heavy metals in oils is important for many aspects including health, environment and engineering. The quality of edible oils is directly related also to the concentration of trace metals, which might increase due to environmental contamination, extraction and refining process of the oil. Trace levels of some metals (Cu for example) can promote the oxidative degradation of the oil while other elements (Cr, Cd etc.) can be extremely toxic for humans, depending of their concentration [1]. Consequently, the evaluation of element concentrations in edible oil is an important criterion for the assessment of oil quality [2] and for detecting adulteration [3]. The admissible levels of metals in edible oils exist only for some metals; for example, the World Health Organization (WHO) fixes the maximum concentrations of 0.1 ppm for Cu and Cr, and of 0.05 ppm for Cd.

On the other hand, machine oils are considered hazardous and extremely toxic, and the only effective measure for protecting the natural environment from contamination is collection and controlled utilization of the used lubricants. Heavy metals in lubricant oils come from additives and wear metals, the control of which is essential to prevent problems and failures of engines, gears, generators, turbines and other equipment. For example, Cu and Cr concentrations in lubricating oils in self ignition engines might vary 0.53 - 29.7 ppm and 3.7-17.5 ppm, respectively, when passing from for fresh oils to the used ones [4]. The measured metal concentrations in engine oils from agricultural machines, directly responsible for soil contamination, are even higher and the measured values were in a range of 726 - 1389 ppm for Zn, 4.63 - 76.9 ppm for Cu and 0.36 - 10.66 ppm for Cr [5].

Determination of trace elements in oils is pretty complex: due to a high viscosity, it is difficult to introduce the sample in the instrument while the high organic content of the oil matrix increases a possibility of interferences during analysis. Commonly employed techniques for an oil sample preparation are: sample decomposition by dry and wet ashing, dilution, digestion, emulsification and micro-emulsification, extraction etc. [2, 6-8].

Complex preparation of an oil sample could be avoided if LIBS technique is used to investigate the elemental composition. Excluding the plasma generation inside bulk liquid sample where dual pulse excitation is necessary to achieve detection of minor or trace elements, the sampling methods might regard: ablation of a static surface, ablation of a liquid jet, plasma formation on a single droplet or breakdown on a liquid aerosol [9]. The choice of the sampling method is guided by the system complexity, the desired detection limits and precision, and the sample availability. The simplest approach regards laser ablation of a free liquid surface, but this produces splashes that rapidly consume liquid and might require continuous cleaning of nearby optical elements [10]. The laser repetition rate must be limited, typically below 5 Hz, in order to avoid surface ripples generated by the previous laser pulse. The necessary sample volume is above 1 mL and the Limits of Detection (LoDs) are in order of 0.1 - 10 ppm. Regarding the heavy metals examined in the present work, the LoDs previously reported in LIBS sampling of free water surface are 0.1 - 39 ppm for Cr [11-12], 9.6 ppm and 7.1 ppm for Cu and Cd, respectively [13]. For oils ablated directly by LIBS, the

reported LoDs for Cd, Cu and Zn are 22 ppm, 6.1 ppm and 11.4 ppm, respectively [14]. An attempt to increase the sensitivity of LIBS applied on oil by ultrasonic heating of the sample or to reduce splashing by freezing oil samples is reported in [15].

The laser induced splashes might be reduced by flowing slowly the liquid [16-17] or almost eliminated by ablating the liquid jet [14, 18-19]. In this way, compared to the ablation of a static surface, the LoDs on oils were reduced 2-3 times for Cd and Cu while the reported limit for Cr was of 43 ppm [14]. The drawback in sampling of a flowing liquid or a jet is related to the large requested sample volumes (>10 mL) and to the necessity of washing the circuit before introducing a new sample.

LIBS measurements could be performed on small liquid volumes (<1 mL) if the sample is delivered as falling droplets [20-21] or nebulized [21]. Hitting a small droplet by laser requires a complex triggering system, which cannot prevent frequent droplet's deviation from the focal volume. In such experimental configuration the reported detection limits are in order of 1 - 10 ppm while on liquid aerosols they are in order of 1 ppm. Probing the liquid aerosols requires an exhausting system, a frequent cleaning of the optical components and washing of the delivery system when changing a sample.

In contrast to water solutions, oils could not be evaporated on a solid substrate in order to eliminate difficulties related to laser probing of liquids. On the other hand, use of a solid substrate for ablating a liquid might reduce the sample volume and enhance the plasma emission. The matrix effect is also reduced if the plasma is initiated on a solid substrate instead of a liquid [22], which breakdown threshold strongly depends on impurities. The first reported use of a solid substrate - a paper filter for oil analysis by LIBS was reported in [23]. The sample preparation consisted in delivering 0.6 g of oil on the filter and leaving it for 15 minutes to become homogeneously distributed before the measurements. By applying dual pulse laser excitation, Cd, Cr, Cu and Zn were detected with lower limits of 4 ppm, 12 ppm, 1 ppm and 2 ppm, respectively. In another experiment, oil was manually smeared on an aluminium support and left for 20 minutes to get uniform; the estimated oil film thickness was of $15 \pm 5 \mu\text{m}$ [24]. Different elements present in the support material prevented to analyse the same oils but linear calibration curves were obtained for three elements up to 500 ppm and the calculated detection limit for Cr was of 1.5 ppm. It was also found that the matrix effect was negligible within the experimental uncertainty, which is very important from the analytical point of view. The proposed experimental approach has a drawback of poorly controlled liquid film thickness and waiting time for its spontaneous flattening.

Rapid preparation of an oil film on a solid target, with well controlled sample thickness, can be obtained by rotating the substrate at a fixed speed [25]. It was demonstrated that the thinning of oil film reduces fluctuations in the LIBS signal; this reduction is abrupt above certain laser energy, bringing to well reproducible measurements. Simultaneously, the substrate ablation becomes strongly screened, thus reducing the effect of its impurities on analytical results from the liquid film.

From the research results reported until now, the use of a substrate mediated ablation in LIBS analysis of oil samples seems the most promising approach in terms of simplicity, sensitivity, matrix effect and sample volume necessary for the measurements. In this work we further explore the influence of oil film

thickness on the LIBS signal intensity and reproducibility, and we studied the possible sources of the matrix effect. The chosen substrate was a silica wafer, intended to waste, and the sample thickness was controlled through the rotation speed during the preparation phase. After the optimization of the experimental conditions, the detection sensitivity of the method was tested for four heavy elements in oil matrix.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materials and methods

The oil samples used were based on a pure reference oil (Base Oil 75) and the corresponding 21 element (Ag, Al, B, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Si, Sn, Ti, V and Zn) oil standard containing 100 ppm per element (further called Oil 100), supplied by SpecCertiPrep. By proper dilutions, various solutions were prepared and the calibration measurements were performed for element concentrations of 5, 20, 40, 60 80 and 100 ppm.

The chosen substrate was a silica wafer P-type with a 285 nm thick SiO₂ layer (Graphene Supermarket, W-5P-300). The silica wafer has following advantages: a high purity, the optical surface quality that helps obtaining a thin uniform oil film, and a relatively low cost. The wafer was cut into pieces with dimensions of 15x15 mm², and glued on an aluminum disk that matches the spin-coater (Laurell Technologies, KL-SCI-20), which rotation speed could be adjusted between 10 and 150 rps with precision of ± 1 rps. Before placing a liquid droplet on the substrate, the same was washed by analytical grade methanol and bi-distilled water. The oil was delivered in volume of 3 μ L by means of an autoclavable pipette (Labgene Scientific) and the support was rotated for 30 seconds at a fixed speed. During rotation and the sample thinning, the liquid in excess detaches from the wafer, leaving a uniform oil film. In following, the substrate on the disk was transferred under the LIBS instrument and scanned.

Here, it should be emphasized that kinematic viscosity of oils is temperature dependent. In order to have reproducible measurements, the analysed oils were kept at temperature of 40 ± 0.5 °C. During the experiments, we noticed that with time the oil film shows local retrievals, leaving some microscopic points of uncovered substrate. This effect was observed if placing the oil on cold (< 20 °C) wafer and the problem was solved by warming also the substrate at 40°C.

2.2. LIBS system

The LIBS experimental set-up is schematically illustrated in Figure 1. The plasma was generated by an Nd:YAG laser (Quantel, CFR Ultra) emitting 6.5 ns long pulses at 1064 nm. The beam, with a top-hat profile, diameter of 6 mm and quality parameter $M^2 < 2$, was transported by means of two mirrors and between them a Beam Expander (BE) 2.7X was inserted. The laser light was focused by a 2" diameter quartz lens L ($f = 100$ mm) perpendicularly to the target. The sample was placed on a vertically adjustable holder fixed on a motorized X-Y table. The instrument is equipped with a pointing red laser (not shown) and a commercial camera to monitor the sample scanning. The sample height was optimized at the maximum incident laser energy on the sample, here of 165 mJ, in order to obtain the most intense plasma emission

from a thin oil film. The optimized laser spot diameter was of 0.72 mm, corresponding the laser fluency of 40.3 J/cm^2 or 6.20 GW/cm^2 .

The plasma emission was collected by the optical system at angle of about 60° from the target plane. The collecting system contains two quartz lenses with diameter of 1" and focal lengths of 75 mm and 150 mm. The plasma emission was focused on a 1 m long fibre bundle containing four quartz fibres with diameter of $600 \mu\text{m}$ each, that bring the signal to four compact spectrometers (Avantes AvaSpec-ULS2048L), used with the entrance slits of $10 \mu\text{m}$; the additional characteristics are given in Table 1. The spectrometer array covers the spectral range between 200 and 794 nm with the spectral resolution between 0.07 nm in UV and 0.16 nm in NIR, determined from full width half maximum (FWHM) of the lines from a low pressure Hg-Ar lamp. Due to inherent electronic delays of the used spectrometers, that we found experimentally to be as high as $3.3 \mu\text{s}$, the flash lamp of the laser and its Q-Switch were externally triggered while the spectrometers were activated before the laser pulse emission in order to obtain the true acquisition delay starting from $0 \mu\text{s}$.

Table 1: Spectrometer's gratings, acquisition ranges, here used ranges and the measured linewidths from a low pressure Hg-Ar lamp.

Spectrometer No.	Grating (g/mm)	Acquisition range (nm)	Used range (nm)	Linewidth (nm)
1	3600	200 – 272	200 – 270	0.07
2	2400	236 – 406	270 – 400	0.09
3	2400	398 – 546	400.0 – 546	0.10
4	2400	570.0 – 796	570.0 – 796	0.16

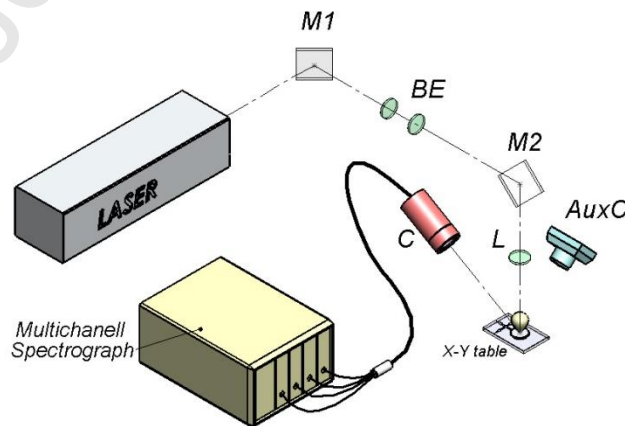


Figure 1. Experimental set-up. M1 and M2 are laser mirrors, BE is beam expander, L is focusing lens, AuxC is video-camera and C is optical system for the signal collection.

After each laser pulse the target was shifted for at least 1.2 mm, a distance sufficient to avoid sampling in areas modified by the previous laser pulse [26]. The spectra were recorded after each laser pulse with the aim to monitor eventual anomalous shots.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Optimization of the LIBS signal

The oil sample was spread on the substrate by rotation, where the film thickness is expected to be strongly dependent on oil viscosity. The manufacturer of the used certified samples specifies that the kinematic viscosity of the Oil 0 and Oil 100 at temperature of 40°C (at which we kept the samples), is 16mm²/s and 70 mm²/s, respectively. In order to estimate thickness of oil films at various rotation speeds, we delivered 0.2 µL of sample at centre of 4" diameter wafer. After rotating the substrate for 30 s at a fixed speed, the surface area A on the wafer occupied by the oil film was determined from dimensionally calibrated photographs by using ImageJ software (free source). The average oil thickness d on the substrate was then calculated as $d=V/A$. An example of photographs used for estimation of the area occupied by oil film is shown in Figure 2. Silica wafer itself is highly reflective while area covered by oil film is highly absorbing, as already documented in our previous work [26]. To obtain good images for analysis, it was necessary to take pictures at a certain angulation and to set in the program for image analysis the corresponding pixel aspect ratio in order to account for real wafer dimensions. The image shown in Figure 2-left contains about 1.98 Mega pixels and it was used to set the horizontal and vertical scales exploiting the known wafer diameter (104 mm). From the repeated measurements on the same image, we estimated the error in setting the scale in mm, which is less than 2% per axis. The calculated pixel aspect ratio for the shown image is 1.120 and this is important for measuring the true area occupied by oil film. The zoomed image of the oil film obtained at rotation speed of 80 rps is shown on Figure 2-right, where the yellow line indicates the manually encircled film area, here corresponding to about 53 900 pixels and 93.45 mm², equivalent to the average film thickness of 2.14 µm for the oil volume of 0.2 µL. Through repeated encircling of the oil film we found that these measurements are reproducible inside ±1%. From here, we conclude that the total error in estimating the area occupied by the oil film is of 5% or less, mainly caused by errors in setting the horizontal and vertical image scale. The additional error in calculating the film thickness is due to the oil volume (here of 0.20±0.01 µL), corresponding to 5%. From the repeated oil film preparations, the successive photography and image analyses, we found that the repeatability in calculation of the oil film thickness at one rotation speed remains inside ±10% around the average value. We might conclude that the oil films, prepared in the described conditions have the repeatable thickness of ±10% but here used method for measuring the oil thickness might present a systematic error because we cannot exclude that a part of the liquid escapes from the wafer during rotation. Consequently, our estimations of the average oil film thickness must be considered as upper limits i.e that the true values could be lower than here.

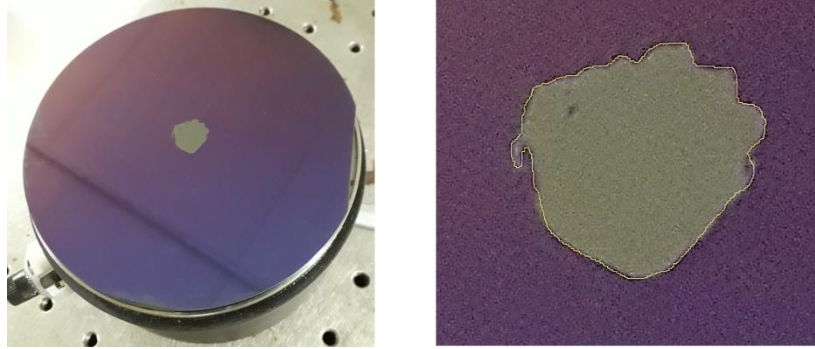


Figure 2: Left - photo of the wafer with 0.2 μL droplet of Oil 0 after rotation at speed of 80 rps; Right – the zoomed image of the oil film manually encircled (yellow line) inside the software used.

The measured sample thickness as a function of the rotational speed for Oil 0 and Oil 100 is shown in Figure 3. At the minimum rotation speed (20 rps) the droplet spreads into a film with the average thickness of 4.5 μm and 6.6 μm for the Oil 100 and Oil 0, respectively. Increasing the rotation speed to 40 rps, the thickness of both oils converges to a similar value, of about 3.4 μm . Between 40 rps and 60 rps there is a kind of plateau where the oil spreading does not change importantly but, beyond 60 rps the film thickness decreases again with the rotation speed. From these data we might conclude that both the examined oils, although having very different kinematic viscosities, produce films of the same thickness, inside the measuring error, for the rotation speeds between 40 rps and 150 rps. Obtaining a fixed thickness of oils i.e. the same sampled volume independently on the liquid's viscosity, is very important for quantitative LIBS measurements on unknown oil samples.

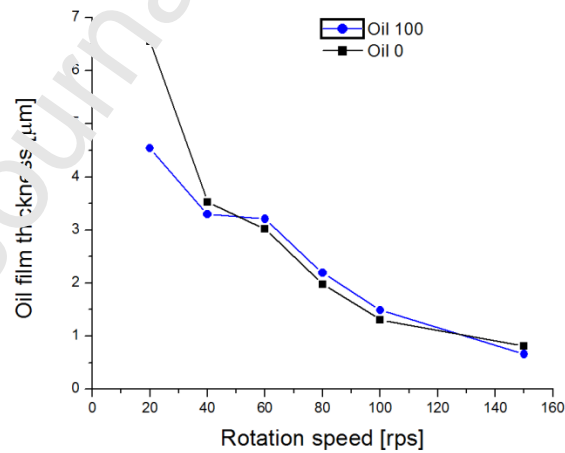


Figure 3: Estimated oil film thickness as a function of the rotational speed for the Oil 0 and Oil 100.

In case of a substrate mediated ablation [22], as in our experiment, removal rate of material covered by a liquid depends on the density, thermal conductivity and acoustical impedance of the liquid [27]. For example, in laser ablation by ns pulses at 1064 nm, the mass removal of Al and Ti target covered by 17 mm thick liquid layer was up to 18% higher for glycerin than for water film although their physical properties are quite different. Knowing that the three crucial physical properties for a liquid mediated ablation differ much less among various oils than from glycerol and water, a significant matrix effect caused by changes in

substrate ablation with the type of oil is not expected in the LIBS measurements. This consideration is in line with the results reported in [24], where various oils spread as a thin film over Al target did not produce a detectable matrix effect in the LIBS analysis.

Previously we showed that when rotating the substrate at speed of 40 rps or higher, the sample thickness on the wafer is practically the same for the Oil 0 and Oil 100 despite their very different kinematic viscosities. In following, we examine the effects of the laser pulse energy on the plasma emission from the Oil 0 and the Oil 100 films prepared at three rotation speeds, namely 40 rps, 80 rps and 150 rps, and corresponding to a sample thickness of 3.4 μm , 2.1 μm and 0.74 μm , respectively. In order to keep stable the laser pulse energy and the beam shape, for the measurements with the laser energies below 80 mJ we inserted a 50% beam splitter after the first laser mirror. At each laser energy we performed six replicated LIBS measurements by using the acquisition delay of 0.5 μs and we calculated peak intensities of the C I and Si I lines specified in Table 2. For comparison, the same measurements were done also on the bare substrate.

Table 2: Analytical lines used, energy of the upper transition level and the corresponding transition constant according to the NIST database.

Species	Wavelength [nm]	E_k [eV]	$g_k A_k [10^8 \text{ s}^{-1}]$
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

At the lowest applied laser energy (20 mJ, 4.9 J/cm²) on 3.4 μm oil film the plasma emission was very weak and it contained only Si I line. In presence of the oil film, the considered Si I line is about 80 times weaker than on the bare substrate at the same laser energy. By increasing the laser energy, the C I line intensity grows in a monotone way (Figure 4 – top), showing higher values for thinner oil films. On the thickest oil film, the plasma emission is always more intense on pure oil than on Oil 100 while these differences tend to disappear with the film thinning (Figure 4 – bottom). On 0.74 μm thick oil film and for the laser energies above 50 mJ, the C I line intensity is practically the same for the both oils. In order to explain the shown LIBS signal behaviour, first we took into consideration oil transmissivity for the laser radiation as a possible source of the matrix effect. The Oil 100, containing \approx 2100 ppm of impurities, is visibly darker than the Oil 0. We measured the laser energy transmitted through a quartz cuvette with the inner optical path of 1 cm. In presence of Oil 0 or Oil 100, the beam transmittance is reduced to 97.8% and 68.9%, respectively, and the corresponding attenuation coefficients, calculated from Lambert-Beer law are 0.0225 cm⁻¹ and 0.3725 cm⁻¹. These very large differences in oil transmittance due to presence of impurities could contribute to a very strong matrix effect in LIBS measurements. However, in case of the thickest oil film here examined, of 3.4 μm , the calculated transmittance of the Oil 100 at the laser wavelength is as high

as 99.987%. Consequently, the observed large differences in the LIBS signal from the Oil 0 and Oil 100 on the thickest sample film cannot be attributed to the film transparency.

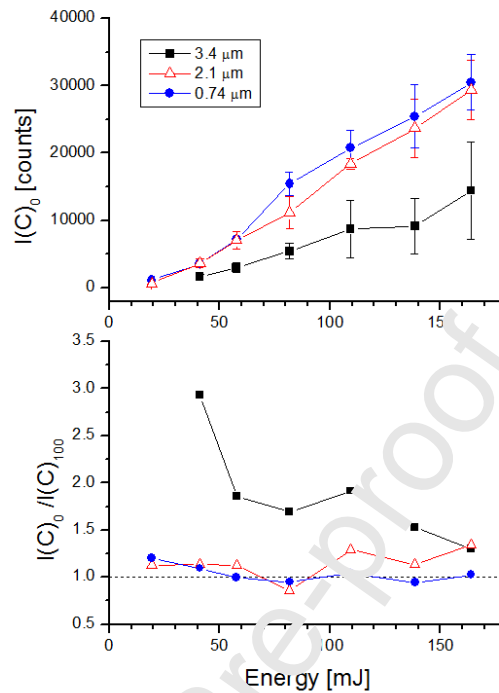


Figure 4: Top - Peak intensity of the CI line from Oil 0 as a function of the laser energy for three sample thicknesses; Bottom – ratio of the CI peak measured on the Oil 0 and Oil 100.

The plasma formed at solid-liquid interface indirectly ionizes the surrounding liquid, creating a hot and dense plasma plume [22], which lifts locally the liquid layer. In order to check if the plasma is also formed on oil itself, we performed LIBS measurements on bulk oil samples where the laser spot diameter at the liquid surface was of 0.72 mm (as on the oil films). We found that on the Oil 0 the plasma starts to form only at the maximum laser energy applied (165 mJ). Differently, on Oil 100 some weak continuum plasma emission occurs already at laser energy of 109 mJ while starting from 138 mJ the spectral lines were clearly detected. Comparative LIBS spectra from the two bulk oils, obtained at the maximum laser energy, are shown in Figure 5. At the maximum laser energy, also in case of 3.4 μm thick oil film, the differences in the spectral line intensities between the Oil 0 and Oil 100 are reduced because both the substrate and oil film are involved in the plasma initiation. The dependency of the plasma formation threshold on the oil impurities causes a strong matrix effect in LIBS measurements on bulk liquids. However, when sampling a very thin film, here of 0.74 μm, intensity of the CI line, characteristic for the sample, seems independent on content of impurities (Figure 4- bottom) and this is of utmost importance for minimizing the matrix effect.

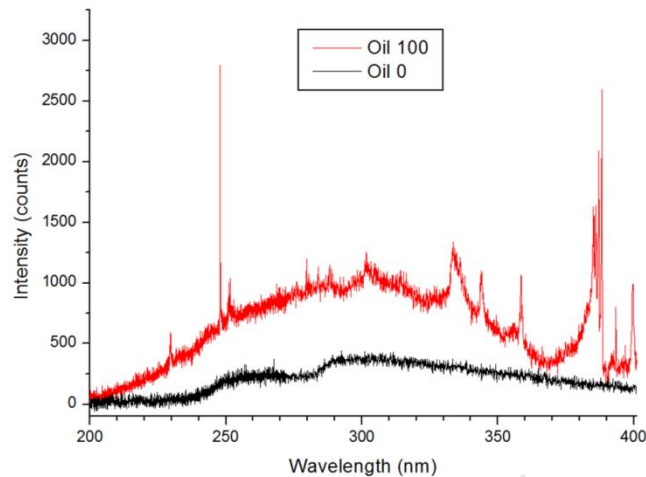


Figure 5: LIBS spectra from bulk Oil 0 and Oil 100 measured with laser energy of 165 mJ by using the acquisition delay 0 from the laser pulse.

In order to have insight into the plasma formation for various pulse energies and the sample thicknesses, we examined the ratio of the C I and Si I lines, where presence of Si in plasma originates from the substrate ablation. On 3.4 μm thick film of the Oil 100, starting from the laser energy of 109 mJ where the breakdown threshold on the oil is reached, the ratio of the C I and Si I peaks rapidly grows (Figure 6a). For the Oil 0, this ratio increases only at the maximum laser energy where the plasma starts to form also directly on the liquid sample. Similar behaviour of the $I(\text{C})/I(\text{Si})$ ratio was observed also on 2.1 μm thick film but with much smaller differences between the two examined oils (Figure 6b). On the thinnest sample films the ratio $I(\text{C})/I(\text{Si})$ grows with the laser energy without significant differences between the two oils. Increase of the $I(\text{C})/I(\text{Si})$ ratio starting from a certain incident energy, also on the high purity oil, might be explained by a rapid lifting of the liquid film from target in the initial phase of the laser pulse [28-30]. This reduces heating and ablation of the substrate, as already observed in LIBS measurements on oil film placed on aluminium support [31]. Here we point out that the incompletely evaporated lifted film might absorb the plasma radiation, particularly in UV region. However, here studied Si I and C I lines are spectrally close, thus their absorption by the liquid film is expected to be similar in absence of some resonant process. In order to exclude that the behaviour shown in Figure 6 is due to different absorption in UV region for the C I (247.86 nm) and Si line (288.16 nm), we repeated the calculations of $I(\text{C})/I(\text{Si})$ ratio but considering the Si I line with shorter wavelength, namely of 243.52 nm. The trend given in Figure 6 remains the same and the ratio between the two considered Si I lines is constant with the laser energy inside the measuring error. From here, we might conclude that, independently on eventual absorption of the plasma radiation by the lifted film, the detected growth of the peak ratio $I(\text{C})/I(\text{Si})$ with the laser energy indicates the increased substrate screening by the plasma. This screening is more pronounced on thicker oil films due to a more efficient plume confinement between the substrate and lifted liquid layer [30].

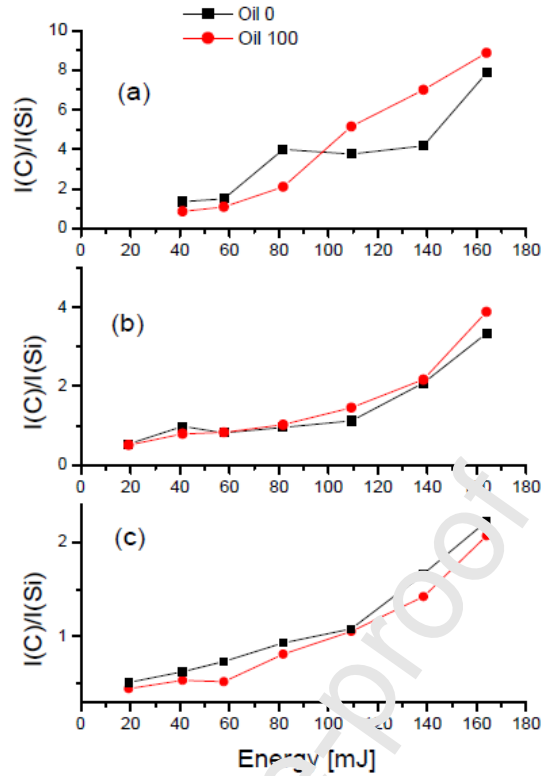


Figure 6: Ratio of the C I and the Si I peak (288.16 nm), as a function of the laser pulse energy for the two oils with thickness of 3.4 μm (a), 2.1 μm (b) and 0.74 μm (c).

Beside the signal intensity, the analytical measurements require also the signal stability and we examined Relative Standard Deviation (RSD) of the C I peak for the Oil 0 as a function of the pulse energy (Figure 7). On the thickest oil film (3.4 μm) the RSD is always higher than 0.2 and it abruptly jumps to ≈ 0.5 for the laser energy ≥ 110 mJ. We attribute this high instability to a partial detachment of the relatively thick oil film where large clusters or droplets are ejected, differently from thin films where small clusters or individual molecules are lifted from the surface [32]. For the same pulse energies the RSD on 2.1 μm thick film slightly is improved while the thinnest oil film (0.74 μm) seems to produce the best signal stability between 40 mJ and 60 mJ.

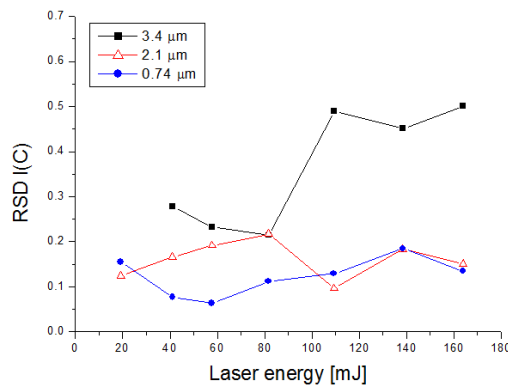


Figure 7: Relative standard deviation RSD of the C I line peak from the Oil 0 as a function of the laser energy for three sample thicknesses, retrieved from six repeated measurements by a single laser pulse.

Based on the previous results, we conclude that the best LIBS signal in terms of the plasma intensity from oil (Figure 4-top) and the smallest matrix effect (Figure 4-bottom) occurs on the thinnest sample film, here corresponding to $0.74 \mu\text{m}$ and prepared at the maximum available rotation speed (150 rps). In this condition, considering the laser spot diameter of 0.72 mm , the oil volume probed by each laser pulse is less than 0.3 nL .

In order to maximize the signal from the thin film, the highest laser energy (165 mJ) was chosen for further measurements. In such conditions, the film detachment promotes the excitation of sample material at expenses of the substrate ablation (Figure 6c). Simultaneously, the signal shot-to-shot stability (Figure 7) is sufficiently low ($\text{RSD} < 0.15$) and it could be further improved by averaging the spectra.

Due to the film lifting from substrate, the most intense plasma emission from elements coming from the liquid layer occurs at a certain distance from the target [22, 25, 30-31]. In the LIBS measurements on Al target covered by a $15 \mu\text{m}$ thick oil film, it was found that the most intense emission lines from the liquid sample occurs 2 mm away from the substrate and for the acquisition delay of $1 \mu\text{s}$ [31]. For this reason, we slightly adjusted the height of the optical collection system to obtain the maximum emission from the C I line from the Oil 0 film.

After establishing the proper way for the sample preparation and the optimal laser energy, it was necessary to choose the best acquisition delay for detecting the elements of interest, which the most intense lines in the spectra were taken for the analytical purposes (Table 2). To this aim, on the Oil 100 we performed ten replicated LIBS measurements at different acquisition delays from the laser pulse. Not observing any anomalous hit, the ten spectra were then averaged for further analysis. At short acquisition delays, the intensity of plasma continuum emission is very strong, thus masking the most of the spectral lines. We measured the continuum intensity in the interval $294\text{-}296 \text{ nm}$, which is free of the spectral lines for all the tested acquisition delays (Figure 8a). Between the acquisition delay of $0.5 \mu\text{s}$ and of $2.5 \mu\text{s}$ the intensity of plasma continuum emission is reduced for about 100 times and many spectral lines from the oil impurities start to emerge from the background. Due to insufficient number of the emission lines and a possibility that the lifted oil film absorbs the plasma radiation, particularly in UV region, it was not possible to obtain reliable calculations of the plasma temperature. However, we calculated the apparent plasma electron density N_e at various acquisition delays from the Stark broadening data of H_α line [33] by using the relation [34]:

$$N_e (m^{-3}) = 10^{23} \left(\frac{w_L}{1.098} \right)^{1.47135} \quad (1)$$

Where w_L is the Lorentzian half width at the half of the line maximum. We retrieved w_L from the peak fitting by the Voigt function where the Gaussian linewidth was fixed to 0.16 nm , corresponding to the instrumental broadening (see Table 1). We point out that, since self-absorption corrections and Abel inversion were not performed, the determined plasma electron number densities have so-called apparent

values. These values might not be exact from a physical point of view, but they are very useful for comparisons with other experiments or to evaluate changes with the conditions inside one experiment .

After $0.5 \mu\text{s}$ from the laser pulse the measured plasma electron density is of about $7.8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, about twice higher than on the bare substrate. Such differences between bare aluminium substrate and the same covered with a thin oil film were measured in [31], where the fast photography clearly showed the plasma confinement by the lifted film up to delay of $1 \mu\text{s}$ from the laser pulse. The electron density rapidly decays in the first $2 \mu\text{s}$ from the laser pulse, reaching the value of about $8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ while during the next $2 \mu\text{s}$ the decay is much slower.

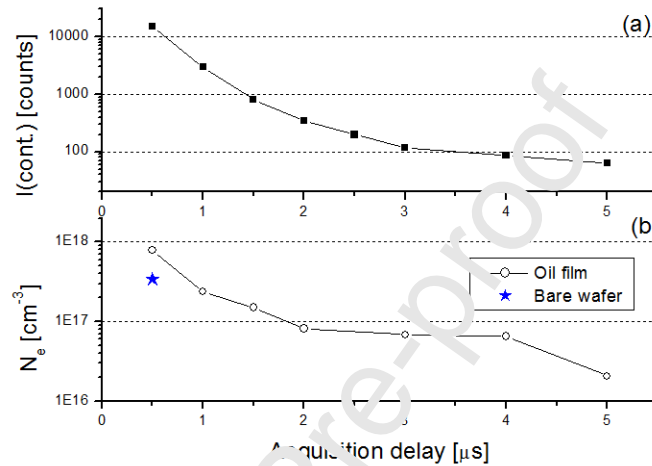


Figure 8: The intensity of continuum emitted by the plasma at 294-296 nm (a) and of the plasma electron density N_e (b) as a function of the acquisition delay, measured on $0.74 \mu\text{m}$ thick film of the Oil 100; the laser energy was of 165 mJ and the spectra were averaged over 10 laser pulses.

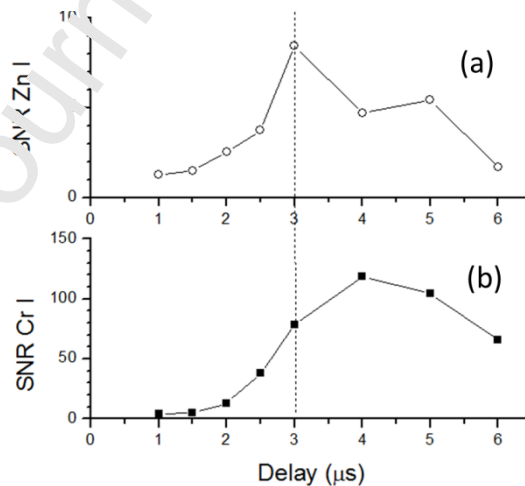


Figure 9: The SNR relative to the Zn I (a) and the Cr I (b) lines as a function of the acquisition delay, measured on $0.74 \mu\text{m}$ thick film of the Oil 100; the laser energy was of 165 mJ and the spectra were averaged over 10 laser pulses.

Figure 9 shows the Signal to Noise Ratio (SNR) of the chosen analytical lines from Zn I and Cr I, where the peaks were fitted by the Voigt function. In case of Zn, the excitation energy is higher (5.80 eV compared to 2.91 eV) and the maximum SNR corresponds to the delay of 3 μs while in the second case, the optimal

SNR is reached at the delay of 4 μs . For the C I line, having the excited level at 7.68 eV, the measured SNR has a sharp peak at the delay of 3 μs (not shown), which is reduced for about three times if varying the delay of only ± 0.5 μs . In this work, we focus on detection of heavy metals in oils, namely Cd, Zn, Cu and Cr, which most intense spectral lines have the excitation energies between 2.91 eV and 5.80 eV. In order to maximize the detection sensitivity from the weakest line, here of the Zn I, for the calibration measurements the acquisition delay was fixed at 3 μs .

3.2. Calibration for quantitative LIBS analysis

To build the calibration graphs we performed five repeated measurements (on five prepared substrates/films) by 50 laser pulses persample. Again, the spectra were recorded after each laser pulse to check for eventual outliers due to possible point form oil retrieval, detectable from anomalously intense Si lines. The Si I emission was monitored from the line at 243.52 nm. The adopted conditional analysis excludes the spectra in which this peak exceeds 30% of the mean value over 50 consecutive samplings. We found that the outliers, if occur, mainly happen among the last 10 shots of the sequence and this might be explained by progressive cooling of the wafer itself, causing some local oil retrieval. In the calibration measurements, the detected number of outliers was between zero and five. The spectra not discarded in this phase have been averaged and then used for calculations of the line peaks fitted by the Voigt function. The exception regards the Cd I line that is close to two relatively weak Si I peaks; in this case, we applied three peaks fitting by the Gaussian function (Figure 10) and obtained a good approximation of the experimental data.

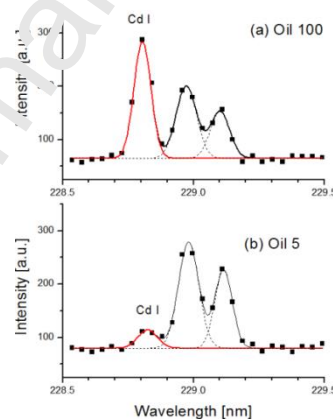


Figure 10: Results of three peak fitting (black line) by the Gaussian function to retrieve peak of the Cd I (red) in proximity of two Si I lines (dotted) for: a) Oil 100 and b) Oil with element concentration of 5 ppm. The spectrum was averaged over 50 laser pulses.

Figure 11 shows an example of the LIBS spectrum obtained on the Oil 100. The most intense features come from carbon (C I, CN and C₂), silica, hydrogen and air (O I and N I), but also many lines from the oil impurities are detected as well.

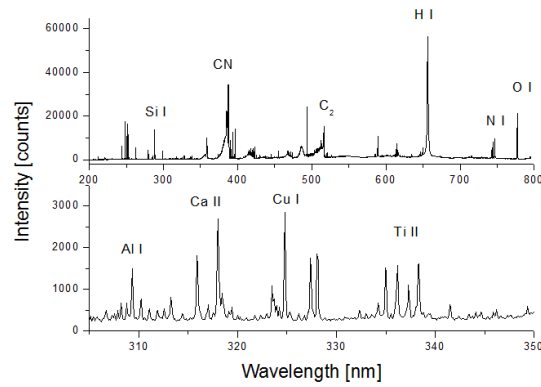


Figure 8: Example of the spectrum from the Oil 100 averaged over 50 laser pulses: top – full range, bottom – details.

Finally, we built the calibration curves for Zn, Cd, Cu and Cr by plotting peak intensities of the analytical lines (Table 2), chosen because the most intense in the spectrum, versus the element concentration (Figure 12 – left panel). For the first three elements the peak growth tends to the saturation while for Cr the calibration is linear over the full concentration range. Normalization on the Si I peak at 288.16 nm (Figure 12 – right panel) allows obtaining linear calibration graphs up to the element's concentration of 60 ppm, with well aligned points and reduced measuring error. The effect of normalization on the Si I peak is opposite for the Cr (Figure 12d) – the points on the calibration graph become more scattered around the linear fit and the error bar is increased compared to the calibration showed in Fig. 12d .

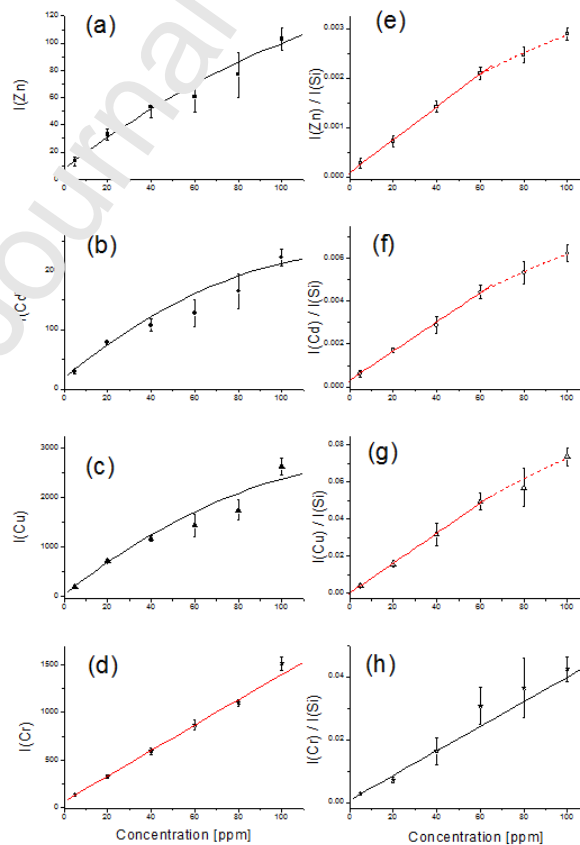


Figure 12: Calibration curves for Zn, Cd, Cu and Cr based on the peak intensities (a-d) and on the same normalized on the Si I line (e-h). The optimal calibration plots are fitted by red line, where the error bar corresponds to 95% confidence level.

In order to explain the observed differences in the calibration plots among the four elements, we calculated the average RSD over the measured concentration range before and after normalizing the line peak on the C I or the Si I line. These results are shown in Figure 13-left as a function of the excitation energy of the analytical line. Here, it could be noted that the transition from the lowest excitation level ($E_k=2.91$ eV), relative to the Cr I line, has the smallest RSD when not applying any normalization. The average RSD of the peak grows with the level's excitation energy, reaching about four times higher value at 5.80 eV (the Zn I transition) than at 2.91 eV (the Cr I line). The opposite behaviour occurs when normalizing the peak on the Si I line ($E_k = 5.08$ eV) while normalization on the C I peak, which has the highest excitation level ($E_k = 7.68$ eV), does not produce any clear tendency in the average RSD. From here, it is evident that low laying transition levels are weakly sensitive to changes in the plasma properties that might occur due to an imperfect target alignment respect to the focal plane, to local variations of the sample thickness and to fluctuations of the laser energy. On the other hand, normalization of the analytical line with high E_k on a transition having similar excitation energy can importantly reduce the data scattering.

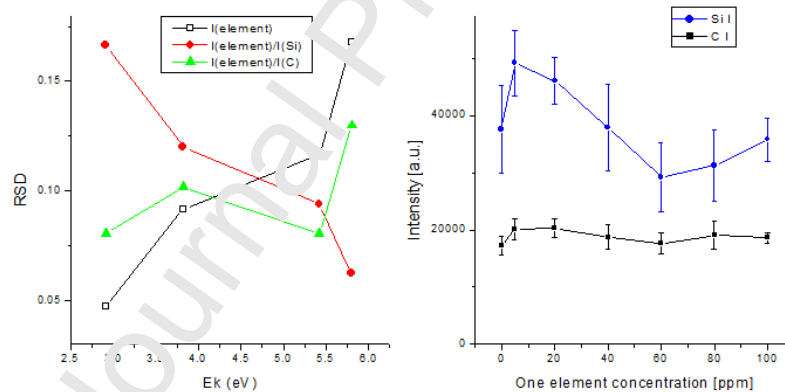


Figure 13: Left – relative standard deviation (RSD) among of the analytical lines as a function of energy of the excited level; Right – peak intensity of the C I and the Si I lines as a function of one element concentration in oil (21 element oil). The spectra were averaged over 50 laser pulses and the measurements were repeated five times.

Figure 13-right shows behaviour of the Si I and the C I peak intensities with an element concentration in oil. Here, the maximum concentration of 100 ppm corresponds to the total concentration of impurities 21×100 ppm (0.22%). The considered peaks show a rise in the intensity when passing from the base oil to that the one with 5 ppm and this could be attributed to the increase of number of free electrons in the focal volume in presence of impurities, which, through absorption of the laser radiation contribute to the plasma excitation in liquids [35]. Further increase of impurity concentrations up to 60 ppm per element brings to a progressive reduction of the Si I line intensity because the initially dominant plasma formation mechanism by ablation of the silica wafer losses efficiency due to screening effect of the plasma formed on the oil itself. Changes of the Si I peak intensity with the oil impurities are much larger than for the C I peak due to

variable shielding of the substrate. Decrease of the Si I peak between 5 ppm and 60 ppm per element in oil contributes to linearization of the calibration graphs after normalizing the analytical line on silica, as depicted in Figures 12e-g. Simultaneously, the RSD of the measurements is reduced for the Cd I and the Zn I line that have the excitation levels close to that of the Si I line. In case of the Cu line the normalization does not improve the RSD but it linearizes the calibration up to the concentration of 60 ppm.

Based on here presented data, the optimal calibration approach for Zn, Cd and Cu in oil films regards the peak normalization on the Si I line while for Cr the best calibration is based on the Cr I peak intensity. Limits of detection were determined from 3σ criteria where the latter value was determined from five repeated measurement on the Oil 0, analogously to those on the calibration samples. The obtained LoDs are summarized in Table 3 and they are smaller than 3.9 ppm, 0.49 ppm, 0.16 ppm and 0.082 ppm for Zn, Cd, Cu and Cr, respectively. Here we indicate the LoDs as smaller than the determined values because the maximum σ value was obtained on the pure oil. However, the very low LOD calculated for Cr should be taken with caution because it is too small compared to the minimum element concentration (of 5 ppm) used for the calibration.

Table 3: Results of the calibration for the examined elements.

Element	LOD	Linear range	Determination coefficient (R^2)	Method
Cd	< 0.49 ppm	≤ 60 ppm	0.9939	Peak normalized on Si
Zn	< 3.9 ppm	≤ 60 ppm	0.9972	Peak normalized on Si
Cu	< 0.16 ppm	≤ 60 ppm	0.9969	Peak normalized on Si
Cr	< 0.082 ppm	≤ 100 ppm	0.9929	Peak

Here reached detection sensitivities for Cd, Cu and Cr are for an order of magnitude lower than in any previously reported LIBS measurement on oils [14, 18-19, 23-24]. The result obtained for Zn is close to that reported for dual pulse laser excitation on oil sample absorbed by a paper filter [23]. Except for Cr, the LoDs reached in our experiment are above the limits recommended by WHO for edible oils (0.1 ppm for Cu and Cr, 0.05 ppm for Cd). However, the method's sensitivity might be adequate for analysis of many real oil samples. For example, Cu concentrations in edible oils, measured by other analytical techniques, were 0.80 - 0.83 ppm [36] in various oil types, 1.02 - 3.81 ppm in olive oils [37] and up to 1.3 ppm in palm oils [38]. Cd content in edible oils is usually below 0.1 ppm but some measurements report Cd level in commercial olive oils between 0.2 ppm and 1 ppm [39]. In the same work, the measured Zn concentration was varying from ppb level up to 20 ppm; in another work, Zn concentration in palm oils was found to be up to 14.6 ppm [38]. In [37] the measured Cr concentrations in olive oils were in a range of 0.33 - 0.95 ppm while in palm oils this element was measured up to 0.21 ppm [38]. On the other hand, the detection sensitivities obtained in our experiment are fully adequate for detection of heavy metals in crude oils [8] and in lubricating oils [4-5], although in such cases the calibration should be performed on the specific, matrix matched samples and extending the calibration range towards higher element concentrations.

4. CONCLUSIONS

Here proposed method for oil analysis by LIBS is simple, rapid and reproducible. The substrate rotation after placing an oil droplet causes spreading of the liquid into a film, which thickness, above a certain rotation speed, does not depend on the initial kinematic viscosity and this provides the matrix independent sampling volume. The measured attenuation coefficient of oil samples at the laser wavelength varies for an order of magnitude between the pure oil and oil with 2100 ppm of impurities. However, the transmittance through a thin oil film (in order of microns) changes for less than 0.02% between the two cases. On oils with a low content of impurities, the plasma is initiated on the substrate while in presence of large amount of impurities and by applying high laser pulse energy the breakdown threshold on the oil itself is reached. For a very thin oil film, below 1 μm , the emission intensity of the C I line does not depend on impurity concentrations in oil, indicating that the matrix effect in LIBS the measurements could be neglected. Simultaneously, the LIBS signal is stable, oppositely to the case of the thicker liquid films. By increasing the laser pulse energy, the screening of the substrate is more effective while the plasma emission from oil constituents maintains the growing trend. The measured plasma electron density after ablation of thin oil film is much higher than in case of the dry substrate ablation, and this could be explained by the fast lifting of the liquid film by laser induced substrate heating. The initial plasma confinement between the substrate and the lifted film leads to an efficient excitation by the remnant part of the laser pulse [22], which can explain the very intense LIBS signal here obtained from very small sample volume. In the optimized experimental conditions, the oil film thickness was of 0.74 μm and the oil volume sampled by each laser pulse was of 0.3 nL only.

The optimal calibration approach for quantitative analysis, with or without the signal normalization, strongly depends on the excitation energy of the analytical lines. By applying a single pulse laser excitation with energy of 165 mJ, the obtained detection limits for Cd, Cu and Cr in oils are 0.49 - 0.08 ppm; these values are in order of magnitude better than in any previously reported LIBS measurement on oils. The estimated sensitivity for Zn detection, of 3.9 ppm, is comparable with the results previously achieved by dual pulse LIBS on oil absorbed by a paper filter. The results reported in the present work indicate that the proposed LIBS method suits well characterization of heavy metals in crude or lubricating oils while for edible oils the detection sensitivity of Cd and Cu should be improved, possibly by a dual pulse laser excitation, in order to satisfy recommendations of the WHO. However, the reached detection limits are sufficient for measuring the presence of heavy metals also in many real samples of edible oils.

Here described simple preparation method provides well controllable sampling volume, which together with the high LIBS signal intensity and good stability, and the minimal matrix effect could become a true analytical approach for rapid chemical characterization of viscous liquids like oils.

ACKNOWLEDGMENTS

Technical assistance from Marco Pistilli during the LIBS experiment is gratefully acknowledged.

Journal Pre-proof

REFERENCES

- [1] D. Mendil, Ö. D. Uluöztlü, M. Tüzen and M. Soylak, Investigation of the levels of some element in edible oil samples produced in Turkey by atomic absorption spectrometry, *J. Haz. Mat.* 165 (2009) 724-728.
- [2] 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, *Appl. Spectrosc. Rev.* 46 (2011) 175-206.
- [3] C. Cordella, I. Moussa, A. C. Martel, N. Sbirrazzuoli, L. Lizzani-Couvelier, Recent developments in food characterization and adulteration detection: technique-oriented perspectives, *J. Agric. Food Chem.* 50 (2002) 1751-1764.
- [4] 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, *Int. J. Emerging Technol. Adv. Eng.* 4 (2014) 396-401.
- [5] G. Zając, J. Szyszlak-Bargłowicz, T. Słowik, A. Kuranc, A. Kamińska, Designation of Chosen Heavy Metals in Used Engine Oils Using the XRF Method, *Pol. J. Environ. Stud.* 24 (2015) 2277-2283.
- [6] 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, *Anal. Chim. Acta* 746 (2012) 15–36.
- [7] P. Vähöja, I. Välimäki, K. Roppola, T. Kuokkanen, S. Lahdelma, Wear Metal Analysis of Oils, *Crit. Rev. Anal. Chem.* 38 (2008) 67-83.
- [8] C. Hardaway, J. Sneddon, J. N. Beck, Determination of Metals in Crude Oil by Atomic Spectrometry – a Review, *Anal. Lett.* 37 (2004) 2881-2899.
- [9] V. Lazic, LIBS analysis of liquids and of materials inside liquids, in: S. Mussazzi, U. Perini (Eds.), *Laser Induced Breakdown Spectroscopy: Theory and Applications*, Springer & Verlag, 2014.
- [10] V. Lazic, R. Fantoni, A. Palucci, and M. Ciaffi, Sample Preparation for Repeated Measurements on a Single Liquid Droplet Using Laser Induced Breakdown Spectroscopy, *Appl. Spectrosc.* 71 (2017) 670-677.
- [11] G. Arca, A. Ciucci, V. Palicci, S. Rastelli, E. Tognoni, Trace Element Analysis in Water by the Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Technique, *Appl. Spectrosc.* 51 (1997) 1102-1105.
- [12] 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, *Appl. Opt.* 51 (2012) 1552-1557.
- [13] H. Sobral, R. Sanginés, A. Trujillo-Vázquez, Detection of trace elements in ice and water by laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochim. Acta Part B* 78 (2012) 62-66.
- [14] 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, *Spectrochim. Acta Part B* 60 (2005) 986– 992.
- [15] F.G. Rendón, A.K. Frias, A.E. Villarreal, T. Flores, L. Ponce, G. Vázquez-Bautista, LIBS Technique for Identification of Crude Oils, *Conf. Proceedings Soc. for Experimental Mechanics Series* (2017) 181-186.
- [16] K. Rifai, S. Laville, F. Vidal, M. Sabsabi and M. Chaker, Quantitative analysis of metallic traces in water-based liquids by UV-IR double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy, *J. Anal. At. Spectrom.* 27 (2012) 276-283.

- [17] L. St-Onge, E. Kwong, M. Sabsabi and E.B. Vadas, Rapid Analysis of Liquid Formulations Containing Sodium Chloride Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 36 (2004) 277-284.
- [18] N. H. Cheung, E. S. Yeung, Distribution of Sodium and Potassium Within Individual Human Erythrocytes by Pulsed-Laser Vaporization in a Sheath Flow, *Anal. Chem.* 66 (1994) 929-936.
- [19] N. K. Rai, A. K. Rai, LIBS—an efficient approach for the determination of Cr in industrial wastewater, *J. Haz. Mat.* 150 (2008) 835-838.
- [20] 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, *Spectrochim. Acta Part B* 60 (2005) 993-1001.
- [21] M. Cahoon, J. R. Almirall, Quantitative analysis of liquids from aerosols and microdrops using laser induced breakdown spectroscopy, *Anal. Chem.* 84 (2012) 2239-2244.
- [22] 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, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013), 244101.
- [23] 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, *Spectrochim. Acta Part B* 60 (2005) 1482 – 1485.
- [24] L. Zheng, F. Cao, J. Xiu, X. Bai, V. Motto-Ros, M. Gilin, H. Zeng, J. Yu, On the performance of laser-induced breakdown spectroscopy for direct determination of trace metals in lubricating oils, *Spectrochim. Acta Part B* 99 (2014) 1–8.
- [25] 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, *J. Spectrosc.* 2017 (2017) ID 7872504.
- [26] 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* 137 (2017) 28–38.
- [27] P. Ouyang, P. Li, E. G. Lebsina, S. V. Michurin, L. He, Effect of liquid properties on laser ablation of aluminum and titanium alloys, *Appl. Surf. Sci.* 360 (2016) 880–888.
- [28] 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, *J Appl Phys.* 95 (2004) 5820-5827.
- [29] 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, *J Appl Phys.* 93 (2003) 4306-4308.
- [30] 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, *Appl. Surf. Sci.* 470 (2019) 250–258.
- [31] 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, *Front. Phys.* 10 (2015) 104204.
- [32] 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, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 180 (2001) 105-111.

- [33] M.A. Gigoso, M.A. Gonzalez, V. Cardenoso, Computer simulated Balmer-alpha, -beta and -gamma Stark line profiles for non-equilibrium plasmas diagnostics, *Spectrochim. Acta Part B* 58 (2003) 1489–1504.
- [34] N. Konjevia, M. Ivković, N. Sakan, Hydrogen Balmer lines for low electron number density plasma diagnostics, *Spectrochim. Acta Part B* 76 (2012) 16–26.
- [35] P. Kennedy, D. Hammer, B. Rockwell, Laser-induced breakdown in aqueous media, *Prog. Quant. Electron.* 21 (1997) 155–248.
- [36] 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 Chem.* 185 (2015) 145–150.
- [37] 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, *Environ. Earth Sci.* 78 (2019) 578.
- [38] 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, *J. Sci. Res. & Reports* 3 (2014) 2216–2220.
- [39] 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, *J. Oleo Sci.* 64 (2015) 1083-1093.

- An intense and stable LIBS signal from oils was obtained by a substrate mediated ablation.
- Uniform thin oil films were produced on a wafer substrate rotated at controlled speeds
- The optimal calibration procedure is dependent on the excitation energy of the analytical line
- The volume sampled by each laser pulse was of 0.3 nL, the matrix effect was absent on <math><1\ \mu\text{m}</math> thin film.
- The obtained detection limits for Zn, Cd, Cu and Cr are in range 3.9-0.082 ppm.

Journal Pre-proof

Milica Vinić: Investigation, Formal analysis, Writing Original Draft; **Eleonora Aruffo:** Investigation, **Fabrizio Andreoli:** Software, **Milivoje Ivković:** Writing - Review & Editing, Violeta Lazić: Conceptualization, Methodology, Investigation, Writing - Review & Editing and Supervision.

Journal Pre-proof

Declaration of interests

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

The authors declare the following financial interests/personal relationships which may be considered as potential competing interests:

Journal Pre-proof

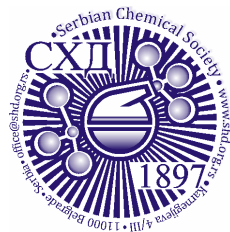


ACCEPTED MANUSCRIPT

This is an early electronic version of an as-received manuscript that has been accepted for publication in the Journal of the Serbian Chemical Society but has not yet been subjected to the editing process and publishing procedure applied by the JSCS Editorial Office.

Please cite this article as M. Vinić, M. Kuzmanović, Jelena Savović, M. Ivković, *J. Serb. Chem. Soc.* (2022) <https://doi.org/10.2298/JSC211228028V>

This “raw” version of the manuscript is being provided to the authors and readers for their technical service. It must be stressed that the manuscript still has to be subjected to copyediting, typesetting, English grammar and syntax corrections, professional editing and authors’ review of the galley proof before it is published in its final form. Please note that during these publishing processes, many errors may emerge which could affect the final content of the manuscript and all legal disclaimers applied according to the policies of the Journal.



J. Serb. Chem. Soc. **00(0)** 1-13 (2022)
JSCS-11527

Diagnostics of laser-induced plasma from a thin film of oil on a silica wafer

MILICA VINIĆ¹, MIROSLAV KUZMANOVIC², JELENA SAVOVIC³ and
MILIVOJE IVKOVIC^{1*}

¹Institute of Physics, University of Belgrade, Belgrade, Serbia; ²Faculty of Physical Chemistry, University of Belgrade, Belgrade, Serbia and ³VINČA Institute of Nuclear Sciences, University of Belgrade, Belgrade, Serbia

(Received 28 December 2021; Revised 21 March 2022; Accepted 23 March 2022)

Abstract: In this study, plasma induced by a nanosecond Nd:YAG laser on thin oil films deposited on a silica wafer was characterized by evaluating the main plasma parameters. 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 from time-integrated measurements by subtracting averaged spectra recorded at different time delays. The electron number density was estimated using the Stark broadened profile of the hydrogen Balmer alpha line. Ionization temperatures were derived from Mg ionic to atomic line intensity ratios. The obtained apparent values of time-resolved plasma parameters were in the range of $1.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (1.5 μs) to $1.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (4 μs) and 9400 K (3 μs) to 7200 K (5 μs), depending on the delay time. Emission spectra of C₂ and CN molecules were used to evaluate the rotational and vibrational temperature.

Keywords: electron number density, plasma temperature, time-integrated, time-resolved.

INTRODUCTION

Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) is a technique widely used for the multi-elemental analysis of complex samples by detecting spectrally resolved emission of plasma formed after laser ablation of the material. Advantages of the LIBS method include simple, or none sample preparation, fast measurements, capability to detect light elements, non-invasiveness, a possibility for in-situ measurements, and relatively high sensitivity.¹⁻⁴ While applying LIBS on solid materials is straightforward, analysis of liquid samples can be pretty complex due to experimental difficulties, such as laser-induced splashing and

*Corresponding author E-mail: ivke@ipb.ac.rs
<https://doi.org/10.2298/JSC211228028V>

bubbling. This leads to reduced analytical capability of the LIBS technique, which could be improved by a proper experimental approach and sample preparation.⁵⁻⁸ The choice of the sampling method is guided by the system complexity, the desired detection limits and precision, and the sample availability.

Laser ablation of a free liquid surface is the most straightforward approach, but the main problem is the production of splashes which require continuous cleaning of nearby optical elements.⁶ Also, splashes rapidly consume liquid, so the necessary sample volume for analysis is above typically 1 mL. Liquid splashes can be reduced by analysing slowly flowing liquid^{9,10} or almost eliminated by ablating the liquid jet¹¹⁻¹³. Disadvantages of these approaches are the large, requested sample volumes (>10 mL) and the necessity of washing the circuit before introducing a new sample.

In this work, parameters of plasma formed by ablation of thin oil films deposited on a silica wafer substrate⁸ were explored. The preferred oil film thickness was managed by controlling the speed of rotation of samples during the preparation phase. Hydrogen Balmer alpha line (H_{α}) was used to determine electron number density N_e . Spectral line intensity ratios of the successive ionization stages of the magnesium have been used to determine ionization temperature, T_{ion} . The temperature of heavy particles in the plasma (rotational temperature T_{rot} and vibrational temperature T_{vib}) was estimated by comparing the experimental and simulated emission spectra of C_2 and CN molecules. In addition, time evolutions of the spectral intensities, electron number density, and temperature were deduced from time-integrated measurements by subtracting averaged spectra obtained at different time delays.¹⁴ We must have in mind that all spectral measurements reported in this work were spatially integrated. Therefore, all plasma parameters (N_e , T_{ion} , T_{rot} , and T_{vib}) determined in this work, including the calculated time-resolved values, are the apparent values of these parameters. For inhomogeneous spectrochemical sources such as laser-induced plasma, the parameters resulting from spatially integrated measurements represent population averages of the local temperature and electron number density values, *i.e.* they describe the source but are different from the local values.¹⁵ True plasma parameters, *i.e.* spatial and temporal distribution of plasma parameters, were difficult to determine due to small plasma volume, large gradients of T and N_e , and the limited reproducibility of emission intensity measurements.

EXPERIMENTAL

Materials and methods

In this experiment, pure reference oil (Base Oil 75, further in the text referred to as Oil-0) and standard oil for spectroscopy measurements (SpexCertiPrep) containing 21 elements (Ag, Al, B, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Si, Sn, Ti, V, and Zn) were analysed. The concentration of each element present in oil was of 100 ppm (further in the text referred to as Oil-100). Oil samples were prepared in the form of thin films by placing a small drop of oil (0.3 μ L) on a silica wafer (Graphene Supermarket, W-5P-300) cut into pieces with dimensions of 15x15

mm. The silica wafer was glued on an aluminium disk that matched the spin-coater (Laurell Technologies, KL-SCI-20) and then rotated. When the maximum speed of rotation (150 rps) was used for 30 seconds, a minimal thickness of oil films ($0.74 \mu\text{m}$) was obtained. Detailed explanations about selecting optimal conditions for sample preparation can be found elsewhere.⁸

In the following, the substrate on the disk was transferred under the LIBS instrument and scanned.

LIBS system

Fig. 1 illustrates the experimental setup. Nd:YAG laser (Quantel, CFR Ultra) emitting 6.5 ns long pulses at 1064 nm was used to induce plasma. The laser beam with a diameter of 6 mm was guided utilizing two mirrors (M1, M2) and beam expander 2.7X (BE) placed between them. Plano-convex quartz lens (L) with focal length $f = 100 \text{ mm}$ and a 2" diameter was used to focus laser light perpendicularly to the sample, thus obtaining a spot diameter of 0.72 mm. The LIBS measurements were performed with the maximum incident laser energy of 165 mJ, corresponding to the laser fluence of 40.3 J cm^{-2} or 6.2 GW cm^{-2} .

Plasma emission was then brought to four compact spectrometers (Avantes AvaSpec-ULS2048L), equipped with a grating with a groove density of 2400 or 3600 grooves mm^{-1} . The entrance slits of spectrometers were $10 \mu\text{m}$. The spectrometer array covers the spectral range between 200 and 796 nm with the spectral resolution between 0.07 nm in the UV and 0.16 nm in NIR. A digital delay generator (Quantum Composer 9600+) was employed for the external triggering of the laser flash lamp and Q-Switch. DDG was also used for adjusting the acquisition delay from the laser pulse. The acquisition gate width was 1.050 ms. After each laser pulse, the spectra were recorded to monitor and exclude eventual anomalous shots.

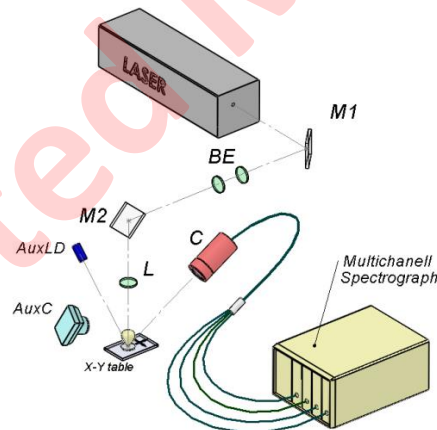


Fig. 1. Experimental setup. M1 and M2 are bending mirrors; BE is beam expander; L is focusing lens; AuxC is video-camera, AuxLD is pointing red diode laser ($\lambda = 635 \text{ nm}$), and C is an optical system for the signal collection

RESULTS AND DISCUSSION

Temporal evolution of atomic, ionic, and molecular lines

Depending on the characteristics of the laser pulse, the target, and the analyte of interest, it is convenient to optimize the delay time to obtain the best signal-to-

background ratio. For the setup used in this research, it was shown that the optimal signal acquisition delay time in terms of the signal-to-noise ratio of the analytical lines was of 3 μs for the analysis of metal elements in oil.⁸

Fig. 2a shows the evolution of the spectral intensity of several atomic, ionic, and molecular species with delay time, obtained by time-integrated measurements. Spectral emission of these species (H I, Mg I, Mg II, C₂, and CN) was used in this research for plasma diagnostics.

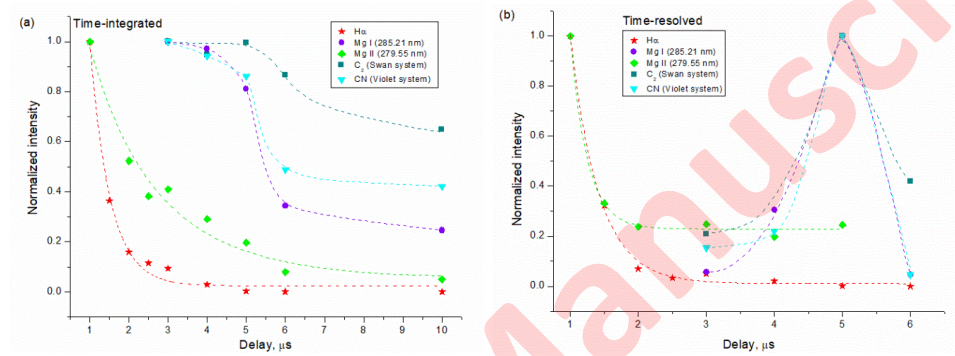


Fig. 2. Spectral line emission intensity of various species in plasma of Oil-100 as a function of time from the laser pulse: (a) Time-integrated values and (b) calculated time-resolved lines, equivalent to the integration time of 1 μs

It can be seen in Fig. 2a that the H α line intensity exponentially decays with the increase of acquisition delay time. The emission intensity of the Mg ionic line also decays exponentially but with the decay rate much slower than H α . On the other hand, the emission intensity of the neutral Mg spectral line and C₂ and CN molecular emission retain high emission intensity up to around 5 μs and decays exponentially afterward.

The procedure proposed in reference¹⁴ was used to extract time-resolved information from the time-integrated spectra. From a series of the time-integrated emission spectra measured at selected values of delay between the laser pulse and the data acquisition time, the time-resolved emission spectrum was calculated using the expression 1:

$$I(t_1)n = \int_{t_1}^{\infty} I(t)dt - \int_{t_1+n}^{\infty} I(t)dt \quad (1)$$

where $I(t)$ represents the time-dependent spectral intensity of a given spectral line, t_1 is the acquisition delay time, n is a delay interval equivalent to the gate time, and $I(t_1)$ is the time-resolved intensity at the delay of t_1 . In the present work, the acquisition delay time t_1 was varied between 1 and 10 μs , with a step of $n = 1 \mu\text{s}$.

The calculated time-resolved variation of the spectral intensities as a function of delay time is shown in Fig. 2b. It can be seen that the H α line emission is

concentrated in the initial period of plasma evolution and rapidly exponentially decreases with time. The observed trend was expected because of the high excitation and ionization energies of nonmetals. The same trend was observed for the atomic lines of nitrogen and oxygen (not shown in the figure). The Mg II spectral line follows the same trend but decreases more slowly. Due to recombination, which becomes increasingly important by plasma cooling, the intensity of the Mg ionic line decreases over time, while the Mg I line has a maximum at 5 μs and then decreases due to plasma cooling.

Significant emission of C_2 and CN molecular band sequences was registered at 3 μs . At earlier times, the plasma was too hot and did not favor the existence of molecules. Both bands achieve maximum emission at 5 μs and slowly decline afterward, in line with their low excitation energy.

As can be seen from Fig. 2, the calculated time-resolved intensities of the H_α and Mg ionic line (Fig. 2b) show similar profiles as those obtained by time-integrated measurements (Fig. 2a). The only difference is a faster decay of spectral line intensities in the time-resolved evolutions. By contrast, there is a substantial difference in the time-integrated and time-resolved line intensities for Mg I and molecular species. The possible explanation of this difference is as follows. The line profiles in Fig. 2a were obtained from spatially integrated measurements with gate time much longer than the plasma lifetime. Therefore, the measured intensity is composed of contributions from different spatial and time points of the plasma, in which the intensity values are very different. However, the main contribution to the time-integrated spectrum comes from a limited temporal window of the order of the decay time of the emission signal.¹⁴ The emission of ions and high-energy excited atoms decreases faster than the emission signal of neutral atoms and molecules. Moreover, the emission maximum of ions and atoms with high excitation energy is concentrated in the hottest core region, while neutral atoms and molecules populate mainly the plasma periphery. The plasma emission that enters the aperture of the optical fibre may comprise contributions both from the high and low T and N_e regions, whereby these contributions may differ for the short and long delay times. In other words, for short delays, the collected emission may be composed of both high and low T and N_e regions, while at longer delay times, mainly from the low-temperature and low-density regions.

The results presented in Fig. 2b are consistent with the expected behaviour of spectral line intensities due to the expansion and cooling of plasma and recombination processes. These results were further used to obtain the time evolution of the plasma parameters.

Determination of the electron number density

In this work, a standard deconvolution procedure was applied to the observed Voigt-type line profile (w_v) to determine the H_α line Stark width (w_s). The Gaussian fraction is assumed to be a combination of the instrumental and the

Doppler broadening, while the Lorentzian component is due to Stark broadening. The Stark width w_S was calculated using the expression 2.¹⁶

$$w_V = 0.5346 w_L + \sqrt{0.2169 w_L^2 + w_G^2}; w_G = \sqrt{w_D^2 + w_i^2} \quad (2)$$

where w_V , w_L , w_G , w_D , and w_i are the full width at half maximum (FWHM) of the Voigt, Lorentz, Gaussian, Doppler, and instrumental profile (experimentally determined), respectively. The contribution of Doppler broadening was found to be negligible for T_g between 10 000 and 20 000 K.

An approximate formula 3 was then used to calculate N_e / m^{-3} :^{17,18}

$$N_e = 10^{23} \left(\frac{w_{SA}}{1.098} \right)^{1.47135} \quad (3)$$

where w_{SA} / nm is the half-width at half area (HWAH) of the H_α spectral line. The H_α line profile is close to Lorentzian, so it was justified to accept $w_{SA} = w_S = w_L$.¹⁷ Finally, it should be pointed out that Eq. 3 differs from the original one,¹⁸ where HWAH was used instead of the claimed.¹⁹

Fig. 3a shows the H_α line profile recorded at different delay times of the start of signal acquisition.

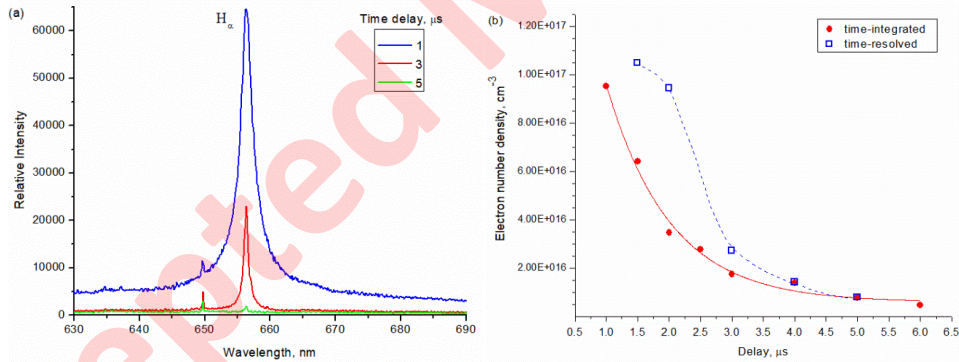


Fig. 3. (a) Example of time-integrated H_α line profile at various delays for Oil-100, and (b) Electron number density at different delays for time-integrated and time-resolved spectra

As expected, considering the high excitation energy of the H_α line, with the delay, both intensity and width of the spectral line profile decrease due to the plasma expansion and cooling. The electron number density calculated from the Stark-broadened H_α line profile (Eq. 3) shows a rapidly decreasing trend, from $9.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ at gate delay of 1 μs , to $4.7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ at a delay of 6 μs . By subtracting the spectra corresponding to different delay times, the temporal evolution of the emission signal and the corresponding electron number density was roughly reconstructed,^{14,20} as shown in Fig. 3b.

Differences in time-integrated and time-resolved N_e values originate from different meanings of these values. While in the first case, they represent temporally and spatially averaged values of electron number density, in the second case, they correspond to a particular plasma evolution stage.

Evaluation of plasma temperature

In the oil samples analysed in this paper, the maximum concentration of individual elements was 100 ppm, which was insufficient for the appearance of spectral lines with higher excitation energy that would be suitable for determining T_{exc} using the Boltzmann plot method. Therefore, it was not possible to determine T_{exc} in the plasma of our samples.

Determination of the ionization temperature

The intensity ratio of the ionic and atomic spectral line of the same element is suitable for plasma diagnostics: with a predetermined temperature, the electron number density can be calculated from it, or vice versa, if the electron number density is predetermined, this approach may be applied for evaluation of the ionization temperature.²¹ By substituting the values for physical constants, the expression for the ratio of the integral intensities of the ionic (+) and atomic line (a) reads:

$$\frac{I^+}{I^a} = 4.83 \times 10^{15} \frac{g^+ A^+ \lambda^a \sqrt{T^3}}{g^a A^a \lambda^+ N_e} e^{-\frac{11605(E^+_{exc} + E_{ion} - E^a_{exc} - \Delta E_{ion})}{T}} \quad (4)$$

where g^+ and g^a are the corresponding statistical weights of ions and atoms, A^+ and A^a are the transition probabilities, N_e the electron number density in cm^{-3} , T is the temperature in K, E^+_{exc} and E^a_{exc} are the excitation energies in eV, and E_{ion} and ΔE_{ion} are the ionization energy and the reduction of E_{ion} due to Debye shielding, in eV.

Magnesium lines in the spectral region around 280 nm are very suitable for plasma diagnostics.^{22,23} The transition probabilities for the Mg I 285.21 nm, Mg II 280.27 nm, and Mg II 279.55 nm lines were determined with accuracy better than 3%.²⁴ By substituting the corresponding constants for the Mg I 285.21 nm and Mg II 279.55 nm lines into Eq. 4, the following expression was obtained:

$$\frac{I^+}{I^a} = 3.48 \times 10^{15} \frac{\sqrt{T^3}}{N_e} e^{-\frac{11605(7.734 - \Delta E_{ion})}{T}}; \Delta E_{ion} = 9.96 \times 10^{-7} N_e^{1/3} \quad (5)$$

The intensity ratio of the corresponding atomic and ionic lines of Mg was measured at different delay times. Part of the LIBS spectrum in the interval 278 to 286 nm is shown in Fig. 4a. Three peaks fitting by the Gaussian function was applied on lines of interest, and peak area was used for further calculations.

The results presented in this work were obtained from the intensity ratio of the Mg II 279.55 nm and Mg I 285.21 nm emission lines. It should be noted that the

same results were obtained utilizing the ratio of Mg II 280.27 nm and the Mg I 285.21 lines for plasma characterization.

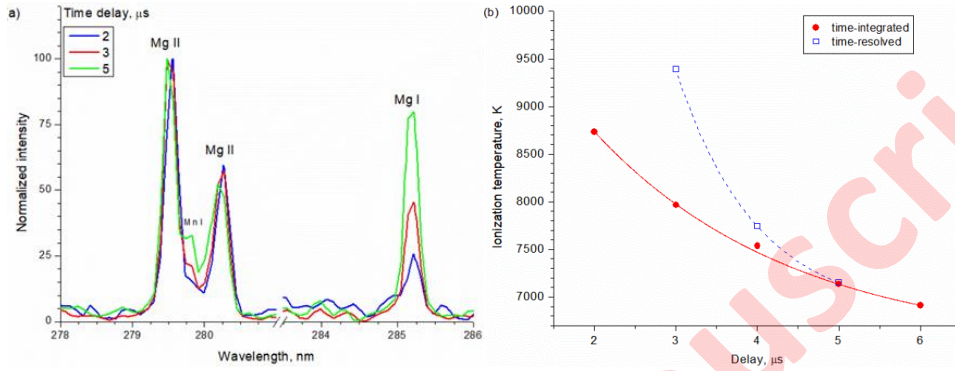


Fig. 4. (a) Part of the LIBS spectrum of Oil-100 showing Mg emission lines; (b) The ionization temperature as a function of the delay time for Oil-100.

These two Mg II lines have almost the same E_{exc} and values of transition probability A and differ only by the g values (4 and 2 for Mg II 279.55 nm and Mg II 280.27, respectively). Thus, to utilize data for the measured intensity ratio of Mg II 280.27 nm and Mg I 285.21 nm lines, it is sufficient to divide by 2 the constant ($3.48 \cdot 10^{15}$) from Eq. 5.

The obtained dependence of T_{ion} on the delay time shows that the temperature decreases from the value of ~ 8800 K corresponding to a delay of 2 μs to ~ 6900 K at 6 μs, Fig. 4b. The observed trend was expected considering the plasma expansion and cooling over time. Since they were estimated from time-integrated measurements, the obtained T_{ion} values represent the averaged values of this plasma parameter and differ from the calculated time-resolved values that characterize a particular plasma evolution stage.

Determination of rotational and vibrational temperatures

Apart from the atomic emission, LIBS spectra of the oil film deposited on a silicon substrate were dominated by high-intensity emission bands corresponding to CN and C_2 molecules. Due to the relatively high dissociation energies (7.72 eV for CN, and 6.27 eV for C_2),²⁵ low excitation potentials, and favourable transition probabilities, the CN violet system and C_2 Swan system bands can be readily observed in the LIBS spectra of carbon-containing materials. As it is seen in Fig. 5, intense CN molecular bands corresponding to $\Delta v = 0, -1$ and $+1$ sequence were registered. The figure also shows C_2 molecular bands corresponding to $\Delta v = 0$ and $\Delta v = +1$ sequence with (0-0) band head at 516.52 nm, and $\Delta v = +1$ with (1-0) band head at 473.71 nm, which were of somewhat lower intensity. The $\Delta v = -1$ sequence with (0-1) band head at 563.55 nm, located in the spectral region 546-570 nm, could not be registered using the present setup.

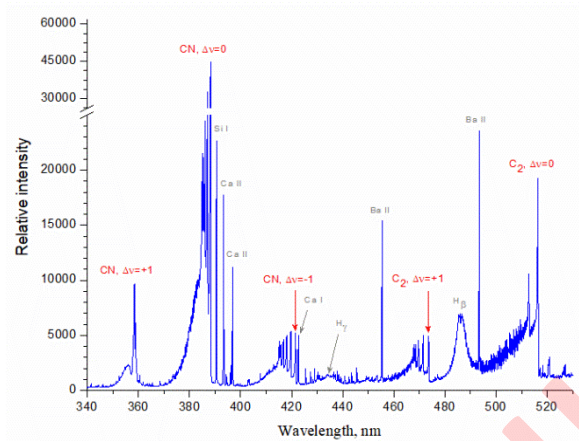


Fig. 5. Part of the time-integrated LIBS spectra of Oil-100 sample showing characteristic emission bands of C_2 and CN molecules.

The resolution of the used spectrometers was not high enough to provide a well-resolved rotational structure of the registered CN molecular bands. Therefore, these bands were unsuitable for the determination of the rotational temperature. Differently, vibrational band heads of the $\Delta v = 0$ and $\Delta v = -1$ sequences were sufficiently resolved, which allowed their use for the estimation of the vibrational temperature.

Fig. 6a compares the experimental spectrum of the sample Oil-5 and synthetic spectra of the $\Delta v = -1$ sequence calculated for several different temperatures. The synthetic spectra were obtained using the program LIFBASE 2.1.1,²⁶ with a pure Gaussian line profile of 0.173 nm, as determined by deconvolution of the adjacent analyte (metal) spectral lines and assuming the rotational and vibrational temperature were equal. The instrumental profile estimated using the oil sample with a doped concentration of the analyte elements of 5 ppm was the same as that determined using the Argon spectral calibration lamp. All spectra were normalized to the intensity of the (0-1) band head. It is evident that the widths of the experimental and synthetic band heads were the same, implying an insignificant influence of self-absorption. The vibrational temperature was estimated at 5800 K with an error lower than 500 K. Approximately the same value for the rotational temperature could be estimated from the spectrum between the (1-2) and (0-1) band heads (whose intensity entirely depends on the rotational temperature), although certainly with much lower accuracy.

In the $\Delta v = +1$ sequence of C_2 Swan system, five well-separated band heads were registered, suitable for determining the vibrational temperature because their relative intensity ratios are markedly dependent on temperature. Fig. 6b compares the normalized synthetic spectra for several temperatures (assuming that the vibrational and rotational temperatures are equal), with a pure Gaussian profile of

0.14 nm (determined experimentally) with an experimental spectrum of the Oil-0 sample. The synthetic spectra were obtained using the program PGOPHER 10.1.182.²⁷ As it can be seen in Fig. 6b, self-absorption can be neglected because the widths of the corresponding experimental and theoretical profiles coincide. The vibrational temperature was estimated at 4800 K, with an error lower than 300 K. An increase of the acquisition delay time, from 3 to 10 μ s, showed a small but measurable trend of decreasing vibrational temperature. For a given delay time interval, the vibrational temperature decreased by approximately 700 K.

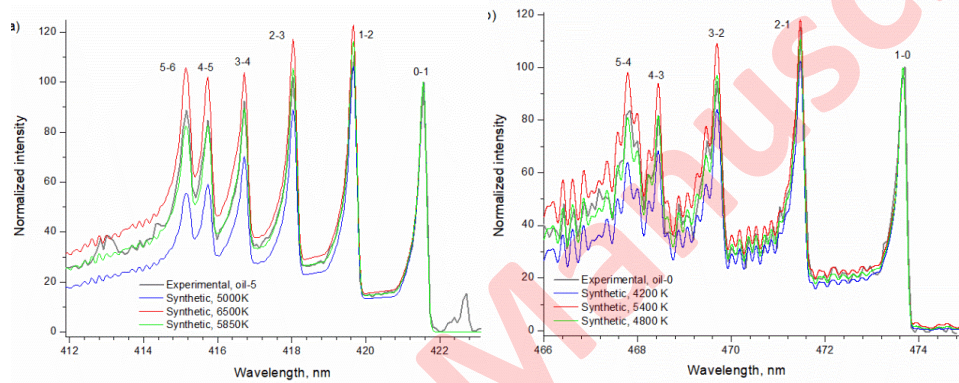


Fig. 6. Comparison of the experimental and synthetic spectra of the: (a) CN violet system $\Delta v = -1$ sequence for Oil-5, and (b) C_2 Swan system $\Delta v = +1$ sequence for Oil-0

The difference in the temperatures estimated from the CN bands (5850 K) and C_2 bands (4800 K) indicates a different plasma zone from which CN and C_2 bands are predominantly emitted, which is partly related to a slightly higher excitation and dissociation energy of CN molecule ($E_{exc} = 3.19$ eV, $E_{dis} = 7.8$ eV) relative to the C_2 molecule ($E_{exc} = 2.39$ eV, $E_{dis} = 6.2$ eV).²⁸ Also, the difference may be due to the different time evolution of the emission bands, where the C_2 emission has a maximum at 5 μ s and a slower decay time than CN (Fig. 2). Thus, the calculated temperatures for C_2 from the integrated spectra are characteristic for later stages of the plasma evolution. The difference may also be a consequence of different formation mechanisms for these two molecular species. Due to much smaller energy differences between adjacent vibrational, and especially rotational levels of molecules compared to differences in electronic states of free atoms, it is assumed that rotational and vibrational temperatures correspond to the temperature of heavy particles in the plasma (*i.e.* the gas temperature).²⁹ The $\Delta v = 0$ sequences of both systems were not used for temperature estimation because they show significant self-absorption.

The difference between the temperatures determined from the molecular bands and using the emission of atomic and ionic lines is a consequence of the fact that plasma emission was registered spatially and temporally integrated. At the

same time, molecules, atoms, and ions have their maximum emission intensity in plasma zones characterized by different temperatures.

CONCLUSIONS

Time-integrated and time-resolved spectral line intensities imply that the emission of nonmetals and metal ions (H I and Mg II) are more intense in the earlier stages of plasma evolution. In contrast, the emission of atomic and molecular band lines occurs later, reaching maximum intensity at around 5 μs . Apparent values of electron number density (derived from time-integrated measurements of the H α line profile) rapidly decrease from $9.5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ at gate delay of 1 μs to $4.7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ at a delay of 6 μs . The estimated time-resolved values for N_e show a similar declining trend. Ionization temperature (derived from Mg II/Mg I spectral line intensity ratio) also shows a declining trend with time. For time-integrated measurements, T_{ion} decreases from 8800 K at gate delay of 2 μs to 6900 K at a delay of 6 μs . Similar to the N_e values, the time-resolved values of T_{ion} have higher values and decrease faster than time-integrated values. The observed difference is understandable since time-integrated measurements represent temporally and spatially averaged plasma parameters, while time-resolved values correspond to a particular plasma evolution stage.

Evaluation of the vibrational-rotational temperature from the molecular bands spectra gave different values for CN (5800 K) and C₂ molecules (4800 K), probably due to different formation mechanisms of these two molecular species and a difference in their dissociation and excitation energies. Increasing the detection delay time causes a slight decrease of the estimated temperature, about 700 K, for a delay time change from 3 to 10 μs .

Acknowledgments: The research was funded by the Ministry of Education, Science and Technological Development of the Republic of Serbia, Contract numbers: 451-03-9/2021-14/200024, 451-03-9/2021-14/200146, and 451-03-9/2021-14/200017. Milica Vinic acknowledges ENEA (Italy) for supporting her work on the collection of experimental data presented in this work. The authors acknowledge Dr. Violeta Lazić from ENEA (Italy) for providing the experimental data used in this work and for helpful scientific discussions.

ИЗВОД

ДИЈАГНОСТИКА ПЛАЗМЕ ИНДУКОВАНЕ ДЕЈСТВОМ ЛАСЕРСКОГ ЗРАЧЕЊА НА ТАНКИ ФИЛМ УЉА НА СУПСТРАТУ ОД СИЛИЦИЈУМА

МИЛИЦА ВИНИЋ¹, МИРОСЛАВ КУЗМАНОВИЋ², ЈЕЛЕНА САВОВИЋ³ и МИЛИВОЈЕ ИВКОВИЋ¹

¹Институт за физику, Универзитет у Београду, Београд, Србија; ²Факултет за физичку хемију, Универзитет у Београду, Београд, Србија и ³Институт за нуклеарне науке "Винча", Универзитет у Београду, Београд, Србија

Тема овог рада је дијагностика плазме која се формира интеракцијом наносекундног Nd:YAG ласера са танким филмом уља нанесеним на супстрат од силицијума. Експериментални услови за спектрална мерења оптимизовани су у сврху елементарне анализе метала присутних у траговима. Снимљени спектри су интегрални по простору и

времену, али је временски разложене спектре могуће конструисати одузимањем усредњених спектра снимљених са различитим временима кашњења. Густина електрона процењена је из ширине Штарковог профила водоникове Балмер алфа линије. Температура јонизације рачуната је из односа интензитета јонске и атомске линије магнезијума. Процењена привидна вредност густине електрона креће се у опсегу од $1,07 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (за 1,5 μs) до $1,5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (за 4 μs). Процењена привидна вредност температуре јонизације креће се у опсегу од 9400 K (за 3 μs) до 7200 K (за 5 μs). Из емисионих спектра C2 и CN молекула процењена је ротациона и вибрациона температура.

(Примљено 22. Децембра 2021; ревидирано 21. марта 2022; прихваћено 23. марта 2022.)

REFERENCES

1. D. A. Cremers, R. C. Chinni, *Appl. Spectrosc. Rev.* **44** (2009) 457 (<https://dx.doi.org/10.1080/05704920903058755>)
2. R. Noll, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, Springer Berlin Heidelberg, Germany, 2012 (<https://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-20668-9>)
3. D. W. Hahn, N. Omenetto, *Appl. Spectrosc.* **64** (2010) 335A (<https://dx.doi.org/10.1366/000370210793561691>)
4. D. W. Hahn, N. Omenetto, *Appl. Spectrosc.* **66** (2012) 347 (<https://dx.doi.org/10.1366/11-06574>)
5. V. Lazic, *LIBS Analysis of Liquids and of Materials Inside Liquids*, in *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, S. Musazzi, U. Perini, Eds., Springer-Verlag, Berlin, Germany, 2014, p. 195 (https://doi.org/10.1007/978-3-642-45085-3_8)
6. V. Lazic, R. Fantoni, A. Palucci, M. Ciaffi, *Appl. Spectrosc.* **71** (2017) 670 (<https://dx.doi.org/10.1177/0003702816685096>)
7. N. Aras, Ş. Yalçın, *Talanta* **149** (2016) 53 (<https://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2015.11.031>)
8. M. Vinić, E. Aruffo, F. Andreoli, M. Ivković, V. Lazic, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **164** (2020) 105765 (<https://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2020.105765>)
9. K. Rifai, S. Laville, F. Vidal, M. Sabsabi, M. Chaker, *J. Anal. At. Spectrom.* **27** (2012) 276 (<https://dx.doi.org/10.1039/c1ja10178a>)
10. L. St-Onge, E. Kwong, M. Sabsabi, E.B. Vadas, *J. Pharm. Biomed. Anal.* **36** (2004) 277 (<https://dx.doi.org/10.1016/j.jpba.2004.06.004>)
11. P. Yaroshchuk, R. J. S. Morrison, D. Body, B. L. Chadwick, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **60** (2005) 986 (<https://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2005.03.011>)
12. N-H. Cheung, E. S. Yeung, *Anal. Chem.* **66** (1994) 929 (<https://dx.doi.org/10.1021/ac00079a003>)
13. N. K. Rai, A. K. Rai, *J. Hazard. Mater.* **150** (2008) 835 (<https://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.044>)
14. E. Grifoni, S. Legnaioli, M. Lezzerini, G. Lorenzetti, S. Pagnotta, V. Palleschi, *J. Spectrosc.* **2014** (2014) 1 (<https://dx.doi.org/10.1155/2014/849310>)
15. C. Aragón, J. A. Aguilera, *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* **63** (2008) 893 (<https://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2008.05.010>)
16. J. J. Olivero, R. L. Longbothum, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **17** (1977) 233 ([https://dx.doi.org/10.1016/0022-4073\(77\)90161-3](https://dx.doi.org/10.1016/0022-4073(77)90161-3))
17. N. Konjević, M. Ivković, N. Sakan, *Spectrochim. Acta - Part B* **76** (2012) 16 (<https://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2012.06.026>)
18. M. A. Gigoso, M. A. González, V. Cardeñoso, *Spectrochim. Acta Part B* **58** (2003) 1489 ([https://dx.doi.org/10.1016/S0584-8547\(03\)00097-1](https://dx.doi.org/10.1016/S0584-8547(03)00097-1))

19. M. A. Gonzalez, *private communication* (2012)
20. R. Ahmed, N. Ahmed, J. Iqbal, M. A. Baig, *Phys. Plasmas* **23** (2016) 083101 (<https://dx.doi.org/10.1063/1.4959866>)
21. P. W. J. M. Boumans, *Theory of Spectrochemical Excitation*, Hilger & Watts LTD, London, United Kingdom, 1966
22. J. M. Mermet, *Anal. Chim. Acta* **250** (1991) 85 ([https://dx.doi.org/10.1016/0003-2670\(91\)85064-Y](https://dx.doi.org/10.1016/0003-2670(91)85064-Y))
23. E. Tognoni, M. Hidalgo, A. Canals, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, A. Salvetti, V. Palleschi, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **62** (2007) 435 (<https://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2007.05.006>)
24. W. Ansbacher, Y. Li, E. H. Pinnington, *Phys. Lett. A* **139** (1989) 165 ([https://dx.doi.org/10.1016/0375-9601\(89\)90353-8](https://dx.doi.org/10.1016/0375-9601(89)90353-8))
25. A. D. Pradhan, H. Partridge, C. W. Bauschlicher, *J. Chem. Phys.* **101** (1994) 3857 (<https://dx.doi.org/10.1063/1.467503>)
26. J. Luque, D. R. Crosley, *SRI Int. MP* **99** (1999) <https://www.sri.com/engage/products-solutions/lifbase>
27. C. M. Western, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **186** (2017) 221 (<https://dx.doi.org/10.1016/j.jqsrt.2016.04.010>)
28. A. De Giacomo, J. Hermann, *J. Phys. D Appl. Phys.* **50** (2017) 183002 (<https://dx.doi.org/10.1088/1361-6463/aa6585>)
29. M. Venugopalan, *Reactions under plasma conditions*, John Wiley and Sons, Inc, New York, United States, 1971.



Fast, eco-friendly synthesis of blue luminescent nitrogen-doped graphene quantum dots in glycerol

Djordje Trpkov¹ · Milica Vinić² · Radovan Dojčilović^{1,3,4} · Dragana Tošić¹

Received: 5 April 2022 / Accepted: 18 April 2022

© The Author(s), under exclusive licence to Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2022

Abstract

Nitrogen-functionalized graphene quantum dots (N-GQDs) were synthesized by hydrothermal transformation of glycine precursors in glycerol. Functionalization of GQDs with nitrogen was confirmed with FTIR spectroscopy. Atomic force microscopy (AFM) analysis revealed that the thickness of the quantum dots is around ~1 nm while the lateral dimensions are in the range from 20 to 80 nm. N-GQDs exhibit strong fluorescence in the blue (420 nm) region and they are suitable for bioimaging applications.

Keywords Graphene quantum dots · GQD functionalization · Glycine · Photoluminescence · Atomic force microscopy · Green synthesis

1 Introduction

Graphene quantum dots (GQDs), a relatively novel type of carbon-based materials, emerged as a potential new platform for applications in fluorescent biosensing and bioimaging (Das et al. 2018; Yang et al. 2014; Liu et al. 2018; Tang et al. 2012; Li et al. 2014; Younis et al. 2020). They belong to the class of 0D luminescent nanomaterials with the lattice structure similar to that of graphene. Usually, GQDs are described as small fragments of graphene with a variety of chemical moieties at the edges and basal planes (Ghaffarkhah

This article is part of the Topical Collection on Photonics:Current Challenges and Emerging Applications.

Guest edited by Jelena Radovanovic, Dragan Indjin, Maja Nestic, Nikola Vukovic and Milena Milosevic.

✉ Djordje Trpkov
djordjet@vin.bg.ac.rs

¹ Vinča Institute of Nuclear Sciences, National Institute of the Republic of Serbia, University of Belgrade, P.O. Box 522, 11001 Belgrade, Serbia

² Institute of Physics, National Institute of the Republic of Serbia, University of Belgrade, Pregrevica 118, Zemun, 11080 Belgrade, Serbia

³ Center of Excellence for Photoconversion, Vinča Institute of Nuclear Sciences, National Institute of the Republic of Serbia, University of Belgrade, P.O. Box 522, 11001 Belgrade, Serbia

⁴ Department of Experimental and Health Sciences, Pompeu Fabra University, 08003 Barcelona, Spain

2022). Due to their specific structure, graphene quantum dots show specific fluorescence and electrocatalytic properties. The mentioned properties coupled with pronounced photostability, water solubility, biocompatibility and non-toxicity make these nanostructured particles suitable for a wide range of novel biomedical applications. Contrary to graphene, which is the zero band-gap material, GQDs have band-gap strongly dependent on their lateral sizes and edge atoms/groups. For this reason, the optical properties of GQDs can be readily modified by controlling their sizes and the edge-group chemistry (Mansuriya and Altintas 2020).

Doping GQDs with heteroatoms (e.g. nitrogen), provides an attractive route for the effective tuning of their intrinsic properties and for improving luminescence efficiency. It was shown that nitrogen doped graphene quantum dots (N-GQDs) exhibit better electrocatalytic activity and tunable luminescence, which extends the area for possible applications. Generally, the methods for fabrication of GQDs can be classified into “bottom-up” and “top-down (Jovanović 2019). We are focused on bottom-up strategy, which involves the fusion of small precursor molecules (e.g., citric acid, glucose, 1,3,6-trinitropropylene, etc.) into larger structures to form GQDs. The most important bottom-up methods are hydrothermal (Xie et al. 2017), microwave-assisted (Singh et al. 2019), soft-template (Tian et al. 2018), and stepwise organic synthesis routes (Tian et al. 2018). It is relatively easy to introduce heteroatom doping by hydrothermal method. Considering fabrication N-GQDs, above mentioned methods usually include multi-step synthesis, high temperature and high pressure. Thus, there are continuous research efforts for developing a facile one-pot method for the preparation of N-GQDs (Tang et al. 2013). Initial syntheses with citric acid carbonization (Dong et al. 2012) offered fast, cost-effective procedure for obtaining “regular” GQDs. Recently, Li et al. (Li and Wang 2015) modified this method by using a glycine precursor for preparation of N functionalized GQDs in ethylene-glycol. Glycine molecule served as both carbon and nitrogen source, opening a new chapter in facile and green syntheses of N-functionalized GQDs.

In the present paper, we report on green synthesis N-GQD based on glycine precursor, where ethylene-glycol is replaced with an even more affordable medium-glycerol. The obtained N-functionalized GQDs have intensive excitation dependent fluorescence in the blue region. The particles are further investigated by microscopic and optical methods and the results will provide information necessary for the future studies on their applications in fluorescent bioimaging.

2 Experimental methods

2.1 Materials

Glycine (Merck), glycerol (pharmaceutical), high purity water (18.2 M cm^{-1}).

2.2 Synthesis of nitrogen-doped NGQDs

To prepare N-GQDs (Fig. 1), the solution of glycine (0.5 g) and glycerol (10 ml) was heated at $190 \text{ }^\circ\text{C}$ for 20 min under magnetic stirring (250 rmin^{-1}) and then cooled down to room temperature. The brown-yellow product, diluted 15 times with ultrapure (Milli-Q) water, was put in dialysis membrane (molecular weight: 10,000 Da) for 24 h. After dialysis, remaining N-GQD dispersion was used as a stock solution for further characterizations.

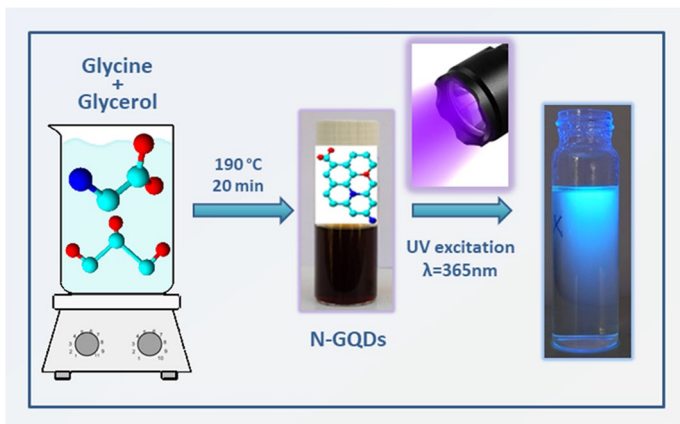


Fig. 1 Scheme of the experimental set-up. The obtained NGQD colloid shows pronounced fluorescence upon excitation with UV flashlight ($\lambda=365$ nm)

2.3 Characterization of nitrogen-doped NGQDs

Fourier transformed infra-red (FTIR) spectra were recorded in the region from 400 to 4000 cm^{-1} (with resolution of 0.5 cm^{-1}) using a Nicolet iS50 FT-IR, Thermo Fisher Scientific spectrophotometer equipped by Smart iTR attenuated total reflectance (ATR) sampling accessory by placing powder samples on diamond plate and fixing them with pressure tower.

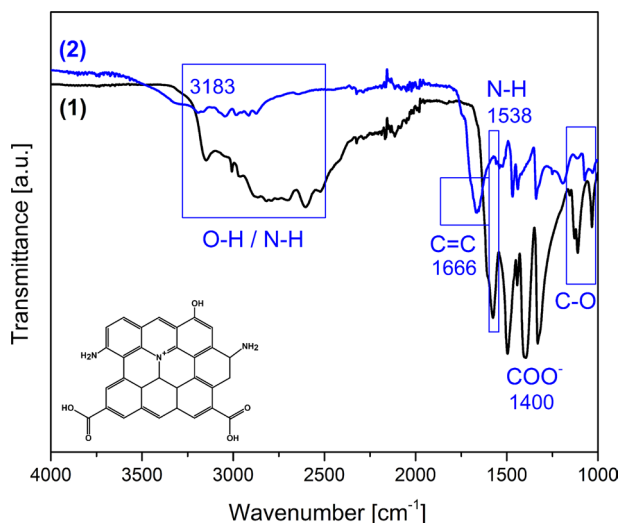
Atomic force microscopy (AFM) measurements were carried out on a Quesant atomic force microscope. 20 μl of NGQD dispersion was deposited on freshly cleaved mica surface using a spin coating method (3500 rpm, 1 min). Images were recorded in a tapping mode at room temperature, using premounted standard silicon probes Q-WM300 with force constant 40 Nm^{-1} (Nano and More, Germany).

The photoluminescence (PL) measurements of the samples were conducted on Horiba Jobin Yvon Fluoromax-4 spectrometer (Horiba, Kyoto, Japan), equipped with Peltier element and magnetic stirrer for cuvette, using quartz cell with 1 cm path length and 4 ml volume. Excitation wavelengths were in the 300–400 nm range. The spectra were collected in the air environment at a temperature of 25 $^{\circ}\text{C}$.

3 Results and discussion

Figure 2 shows the FTIR spectra of glycine and the obtained N-GQDs. The quantum dots show typical bands of glycine, but slightly red-shifted, which possibly originates from hydroxyl bending vibrations (Dong et al. 2012). A pronounced peak at 1666 cm^{-1} and multiple weaker bands at 1466 cm^{-1} in N-GQD spectrum correspond to C=C stretching vibrations, confirming formation of skeletal polycyclic aromatic hydrocarbons (Tucureanu et al. 2016; Pavia et al. 2014). Peaks at 3183 cm^{-1} (N-GQDs) and 3147 cm^{-1} (glycine) originate from N–H stretching vibrations, while peaks at 1538 cm^{-1} (N-GQDs) and 1574 cm^{-1} (glycine) correspond to NH_3^+ symmetric bending. The broad

Fig. 2 FTIR spectra of glycine (1) and N-GQDs (2), the inset shows chemical structure of N-GQDs with characteristic functional groups



absorption area at $2800\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ can be attributed to O–H bonds. The N–H and O–H stretching vibrations in this area indicate presence of hydroxyl and amino groups, which confirms hydrophilic nature of N-GDQs. The FTIR spectrum of N-GQDs in the area around 2146 cm^{-1} is very similar to the corresponding area in glycine spectra, which indicates incomplete carbonization of glycine after synthesis (Li and Wang 2015). Absorption peaks at $1000\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ (C–O stretching), 1400 cm^{-1} (COO^- stretching) and 1337 cm^{-1} (C–C stretching) in N-GDQs spectrum are matching glycine peaks in the same spectral range (Tucureanu et al. 2016; Fischer et al. 2005).

Surface morphology of N-GQDs was investigated by atomic force microscopy (AFM). Figure 3a shows typical graphene quantum dots. From the height profiles of multiple N-GQDs (inset of Fig. 3a), it was found that their average height and diameter are $\sim 0.72\text{ nm}$ and 68 nm , respectively (Lee and Park 2019). Figure 3b shows the AFM image of a single N-GQD particle with corresponding height profile. Based on AFM

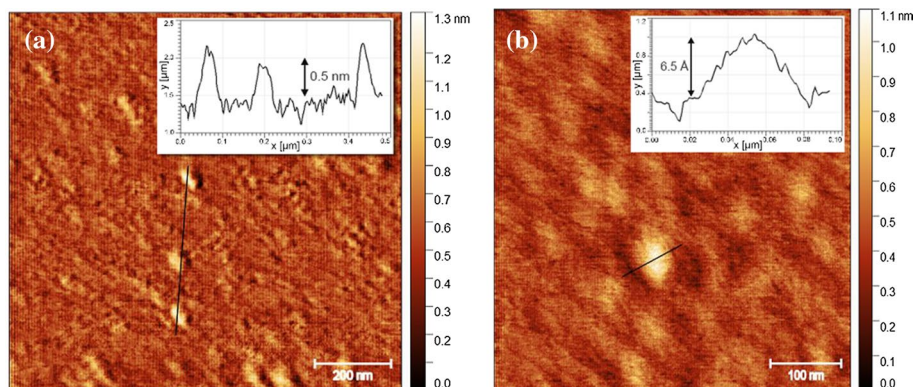
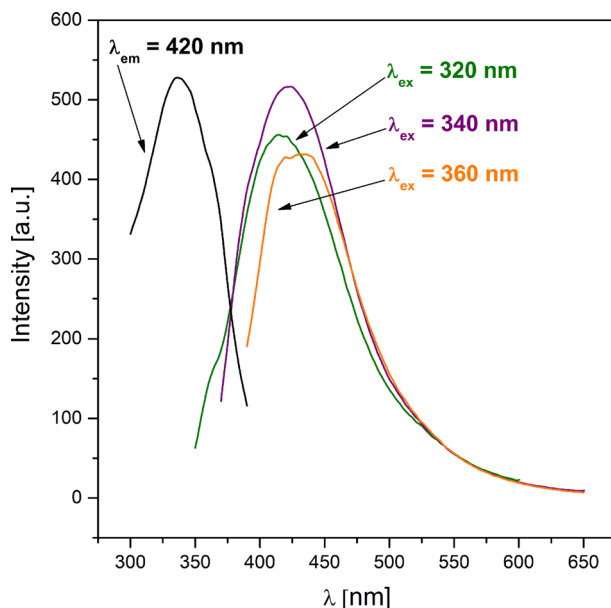


Fig. 3 AFM images and average height profiles of **a** N-GQDs, **b** of a single N-GQD particle

Fig. 4 Photoluminescence (PL) emission spectra of N-GQDs recorded at different excitation wavelengths. Photoluminescence excitation (PLE) spectrum was recorded at $\lambda_{em} = 420$ nm



measurements, it can be concluded that the size distribution of N-GQDs is relatively uniform and that the particles consist of one or few layers of graphene.

Figure 4 shows photoluminescence (PL) emission spectra of dialyzed NGQD sample recorded at various excitation wavelengths in the range from 300 to 400 nm and photoluminescence excitation (PLE) spectrum that corresponds to emission $\lambda_{em} = 420$ nm.

It can be seen that the position of the emission band initially at 415 nm red-shifts with increasing in excitation wavelength. Typically, blue emission of GQD at ~ 420 nm is related to both the size and the surface state of sp^2 domains (Qu 2013). In N-GQD, it is suggested that two type of transitions contribute to PL spectrum: $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions of carbon sp^2 and $n \rightarrow \pi^*$ transition of N state (Qu 2015). The excitation-dependent photoluminescence in Fig. 4 suggests that the distribution of sp^2 domains is not uniform probably due to variation in size distribution and chemical composition of the dots (Qu 2015). This also opens a possibility for tuning PL emission by controlling the nature of sp^2 sites via changing size, shape, and fraction of sp^2 domains.

4 Conclusion

We suggested fast, green, and cost-effective synthesis of luminescent nitrogen functionalized GQD in glycerol. This study successfully continues a new trend in GQD synthesis, employing cheap and non-toxic materials (glycine and glycerol) as a unique procedure compared to usual complicated and toxic synthesis methods. FTIR spectral analysis showed successful transformation of glycine molecules into N-functionalized GQDs. Although it has higher viscosity than previously used ethylene glycol, the glycerol proved to be a suitable medium for fabrication of N-GQDs. The stock solution of photoluminescent N-GQDs in glycerol can be easily diluted with water and adjusted for possible biomedical

applications. Due to their strong blue fluorescence, they can be employed as an bioimaging agent for monitoring drug delivery in targeted cells.

Acknowledgements The research was funded by the Ministry of Education, Science and Technological Development of the Republic of Serbia.

Funding The research was funded by the Ministry of Education, Science and Technological Development of the Republic of Serbia.

Declarations

Conflict of interest The authors have no competing interests to declare that are relevant to the content of this article.

References

- Das, R., Rajender, G., Giri, P.: Anomalous fluorescence enhancement and fluorescence quenching of graphene quantum dots by single walled carbon nanotubes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 4527–4537 (2018)
- Dong, Y., et al.: Blue luminescent graphene quantum dots and graphene oxide prepared by tuning the carbonization degree of citric acid. *G. Carbon* **50**, 4738–4743 (2012)
- Fischer, G., Cao, X., Cox, N., Francis, M.: A theoretical study of the SiCNH isomers. *Chem. Phys.* **313**, 1–15 (2005)
- Ghaffarkhah, A.: Synthesis, applications, and prospects of graphene quantum dots: a comprehensive review. *Small* (2022). <https://doi.org/10.1002/smll.202102683>
- Jovanović, S.: Graphene quantum dots—a new member of the graphene family: structure, properties and biomedical applications. In: Harun, S.W. (ed.) *Handbook of Graphene*. Scrivener Publishing LLC, Beverly (2019)
- Lee, H., Park, J.Y.: Height determination of single-layer graphene on mica at controlled humidity using atomic force microscopy. *Rev. Sci. Instrum.* **90**, 103702 (2019)
- Li, L., Wang, C.: Synthesis of nitrogen-doped and amino acid-functionalized graphene quantum dots from glycine, and their application to the fluorometric determination of ferric ion. *Microchim. Acta* **182**, 763–770 (2015)
- Li, S., Li, Y., Cao, J., Zhu, J., Fan, L., Li, X.: Sulfur-doped graphene quantum dots as a novel fluorescent probe for highly selective and sensitive detection of Fe³⁺. *Anal. Chem.* **86**, 10201–10207 (2014)
- Liu, D., Chen, X., Hu, Y., Sun, T., Song, Z., Zheng, Y.: Raman enhancement on ultra-clean graphene quantum dots produced by quasi-equilibrium plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Nat. Commun.* (2018). <https://doi.org/10.1038/s41467-017-02627-5>
- Mansuriya, B., Altintas, Z.: Applications of graphene quantum dots in biomedical sensors. *Sensors* (2020). <https://doi.org/10.3390/s20041072>
- Pavia, D.L., Lampman, G.M., Kriz, G.S., Vyvyan, J.A.: *Introduction to spectroscopy*. Cengage learning, Boston (2014)
- Qu, D.: Highly luminescent S, N co-doped graphene quantum dots with broad visible absorption bands for visible light photocatalysts. *Nanoscale* (2013). <https://doi.org/10.1039/c3nr04402e>
- Qu, D.: Tailoring color emissions from N-doped graphene quantum dots for bioimaging applications. *Light Sci. Appl.* (2015). <https://doi.org/10.1038/lsa.2015.137>
- Singh, R.K., Kumar, R., Singh, D.P., Savud, R., Moshkalev, S.A.: Graphene quantum dots from chemistry to applications. *Mater. Today Chem.* **12**, 282–314 (2019)
- Tang, L., Ji, R., Cao, X., Lin, J., Jiang, H., Li, X.: Deep ultraviolet photoluminescence of water-soluble self-passivated graphene quantum dots. *ACS Nano* **6**, 5102–5110 (2012)
- Tang, L., Ji, R., Li, X., Teng, K.S., Lau, S.P.: Energy-level structure of nitrogen-doped graphene quantum dots. *J. Mater. Chem. C* (2013). <https://doi.org/10.1039/c3tc30877d>
- Tian, P., Tang, L., Teng, K.S., Lau, S.P.: Graphene quantum dots from chemistry to applications. *Mater. Today Chem.* **10**, 221–258 (2018)
- Tucureanu, V., Matei, A., Avram, A.M.: FTIR spectroscopy for carbon family study. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **46**, 502–520 (2016)

- Xie, J.D., Lai, G.W., Huq, M.M.: Hydrothermal route to graphene quantum dots: Effects of precursor and temperature. *Diam. Relat. Mater.* **79**, 112–118 (2017)
- Yang, S., Sun, J., Li, X., Zhou, W., Wang, Z., He, P., Ding, G., Xie, X., Kang, Z., Jiang, M.: Large-scale fabrication of heavy doped carbon quantum dots with tunable-photoluminescence and sensitive fluorescence detection. *J. Mater. Chem. A* (2014). <https://doi.org/10.1039/c4ta00860j>
- Younis, M.R., He, G., Lin, J., Huang, P.: Recent advances on graphene quantum dots for bioimaging applications. *Front. Chem.* (2020). <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00424>

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

APPLICATION OF ARTIFICIAL NEURAL NETWORK IN THE ANALYSIS OF THE LASER ABLATION COMBINED WITH FAST PULSE DISCHARGE SPECTRA

Nenad M. Sakan, Milica Vinić, Vladimir A. Srećković, Ivan Traparić, and
Milivoje Ivković

¹Institute of Physics Belgrade, University of Belgrade, Pregrevica 118, Belgrade,
Serbia

E-mail nsakan@ipb.ac.rs

Abstract. The classification of type of spectra is a determination scheme applicable for the artificial neural networks (ANN). The usage of ANN has proven to be the method for variety of recognition and classification schemes. As a test case the simplest shallow and deep neural networks has been selected. As a merit case a experimental data from laser ablation assisted plasma source for the cases of clay soil and tile brick are used. On the test data set a classification by the ANN has proven the validity of initial assumptions. The more sophisticated ANN should be tested in order to make a fine grade determinations. It is expected to have a analysis of the ANN applicability for the peculiar problems in more narrow and specific fields of applications.

1. Introduction

Application of the artificial neural networks has fallen into focus because of the flexibility of their applications enabling a decision process based on training on the known set of data enabling a variety of complex problems that could be solved with their application. The goal was to test if the ANN could determine the appropriate analyzed material as well as type of plasma as an emitter in a case of cognate test materials. The test dataset was collected with the advanced, laser ablation combined with fast pulse discharge, enhanced LIBS technique (Vinić et al., 2014). The achieved results has shown that the application of ANN in similar problems is appreciated.

2. Experimental setup

The laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) has evolved to a mature technique for the analysis of various samples, from gaseous up to underwater samples. The work has been carried out in order to enhance the emissivity of

plasma, the introducing a second pulse, in the case of dual pulse LIBS (DP-LIBS). This technique has made improvement in detection limit and a DP-LIBS is now comparable to other more mature spectroscopy techniques and as such is adopted as a standard spectroscopy technique. The other way of enhancement of the detection limit is fast spark discharge enhanced LIBS, it also has a possibility to excite harder to excite elements such as carbon, chlorine, sulphur and fluorine.

The experimental setup is shown on Figure 1. The investigated material (1.) is irradiated by the 100-mJ nanosecond pulse Molelectron model MY-34 Nd-YAG laser (2). The plasma is formed on the sample, as well as inside the fast spark discharge. The radiation is analyzed spectrally as well as temporally with the Andor technology, model Shamrock 303-i spectroscop, coupled with the Andor iStar iCCD camera, model DH 720 -18F-03 (position 3). The time delay for the start of collection a spectral data is determined by the delay unit (4). The electrical behavior of the spark as well as total emissivity is monitored and recorded on the oscilloscope (5). The spark discharge unit consists of capacitor (7), and current probe (8). The photodiode (9) monitors the emissivity of produced plasma.

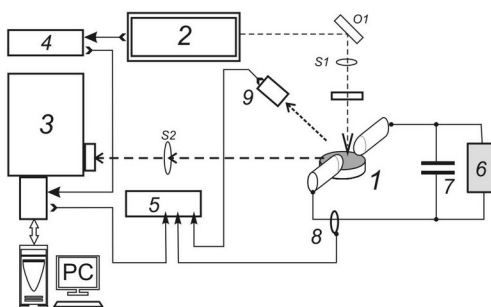


Figure 1: Experimental setup of the system for the laser ablation of the sample material spectrum

The set of measurements for clay soil and tile bricks are selected. In the initial time at the delay of 0.1 μ s, only the LIBS phase of the plasma is visible, in the later recorded spectra, 0.6 μ s delay, the ablated material is inside spark discharge that was triggered by the LIBS phase plasma. So, the four classes of spectra are recorded and used for ANN training, they are denoted here as clay-LIBS, clay-spark, tile-LIBS and tile-spark. For more details on the technique as well as achieved improvement of the signal to noise ratio please consult (Vinić et al., 2014).

3. ANN theory and topology

The artificial neural network application in various areas of spectroscopy is in growth, from environmental applications up to the analysis of LIBS extraterrestrial

probes on Mars rover (Sun et al. 2021). In the literature the LIBS spectroscopy as a tool for determining a lead concentration in soil (Zhao et al. 2019) is coupled with ANN. It is a trend in progress for environmental and geophysical analysis (Tingting et al., 2020). Usually, the package of proven machine learning kit is used, for instance Google kit Keras (<https://keras.io/>) is often used in LIBS specific applications (Hao et al., 2020), in this work a keras implementation of feed forward and deep feed forward ANN was made for the investigation of the usability of ANN presented in this manuscript.

4. Results and discussion

The prediction was made on the basis of available experimental data set. The selection was made to throw individual CCD lines of data in order to have artificial dataset enlargement with the different areas of plasma observed as well as different noise composition. The random choice of two thirds of the data was used to train the ANN while the one thirds was used to test the prediction. The input layer is determined with the dimensionality of input data, so for the available data set the input layer consists of 9927 input neurons. The prediction space consists of four individual outcomes, so the output layer consists of four vectors: [1 0 0 0] – clay-LIBS; [0 1 0 0] – clay-spark; [0 0 1 0] – tile-LIBS; and [0 0 0 1] – tile-spark. The output layer of ANN consists of four neurons belonging to each output vector. Three networks were compared, simplest one consists of only one hidden layer of 15000 neurons, the two layers one with additional 512 neuron second hidden layer, and third one, most complex, consisting of three hidden dense layers of 15000, 1200 and 256 neurons consequently. The output of four consecutive runs was recorded for each of the three investigated ANN. The output outcome was shown on Figure 2. The most complex ANN consist of three hidden dense layers is the one that converged towards the 100% prediction. It could be seen that the problem of selection of investigated spectra could be conducted with the help of ANN.

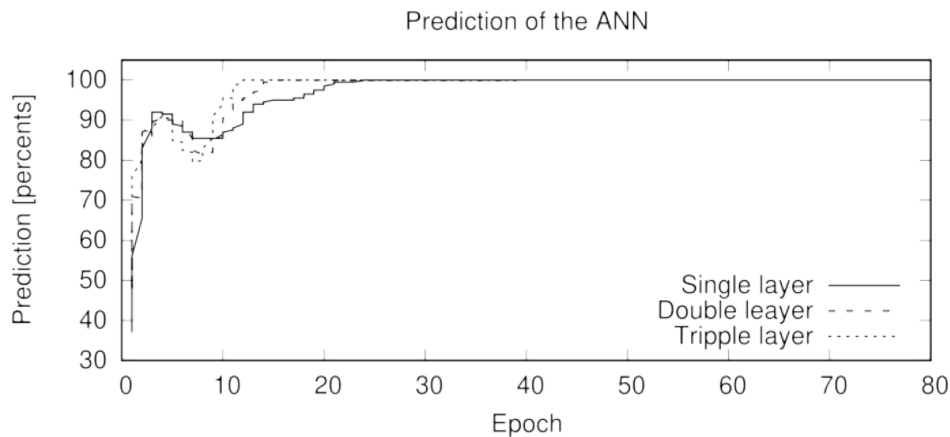


Figure 2: Artificial neural network prediction of the spectra type

5. Conclusions

From the presented results it is possible to make several conclusions, as first it could be seen that the determination of target type as well as plasma condition, as an emitter could be achieved with ANN successfully. The further conclusion is made by the analysis of the convergence, the more complex, deep ANN, could be more usable for investigation of the further applicability of the method. The sensitivity on the type of emitter, e.g. the type of plasma with the ablated material, could lead to more advanced application of inverse methods, to enable prediction of the emitted spectra based on input variables as laser energy, buffer gas, pressure, composition of target and so on.

The presented results are showing the paths for the further development, enlarging the data base of the training sets in order of making a more precise determination of the investigated spectra category, the outcome could be enlarged sensitivity on both target material composition as well as plasma conditions. In the case of large training set the interpolation of the known cases is more precise so the inverse problem could be tested. The other result could be more sensitive selection between the spectra that could not be easily dissolved by human eye or the in depth analysis of data could be both time and effort consuming process. And as final, a set of trained ANN could be generated for the in field usage for the specific tasks, e.g. the path towards the production of expert systems.

ACKNOWLEDGEMENTS: The research was funded by the Ministry of Education, Science and Technological Development of the Republic of Serbia, Contract: 451-03-68/2022-14/200024 and supported by the Science Fund of the Republic Serbia, Grant no. 3108/2021

References

- Vinić M. and Ivković M., "Spatial and Temporal Characteristics of Laser Ablation Combined With Fast Pulse Discharge," in IEEE Transactions on Plasma Science, vol. 42, no. 10, pp. 2598-2599, Oct. 2014, doi: 10.1109/TPS.2014.2330372.
- Sun, C., Xu, W., Tan, Y. et al. From machine learning to transfer learning in laser-induced breakdown spectroscopy analysis of rocks for Mars exploration. Sci Rep 11, 21379 (2021). <https://doi.org/10.1038/s41598-021-00647-2>
- Zhao Y, Lamine Guindo M, Xu X, et al. Deep Learning Associated with Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) for the Prediction of Lead in Soil. Applied Spectroscopy. 2019; 73(5):565-573. doi:10.1177/0003702819826283
- Tingting Chen, Tianlong Zhang, Hua Li, Applications of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) combined with machine learning in geochemical and environmental resources exploration, TrAC Trends in Analytical Chemistry, Volume 133, 2020, 116113, ISSN 0165-9936, <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.116113>.
- Hao, Y., Zhang, L., & Ren, L. (2020). Application of Scikit and Keras Libraries for the Classification of Iron Ore Data Acquired by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). *Sensors (Basel, Switzerland)*, 20(5), 1393. <https://doi.org/10.3390/s20051393>

Mileša Srećković¹, Suzana Polić², Milivoje Ivković³,
Zoran Karastojković^{4*}, Milica Vinic³, Aleksander Kovačević³,
Slobodan Bojanić⁵

¹Faculty of Electrical Engineering, University of Belgrade, Serbia

²Central Institute of Conservation, Belgrade, Serbia, ³Institute of Physics, University of Belgrade, Serbia, ⁴IHIS Techno Experts, Belgrade, Serbia, ⁵Universidad Politecnica, Madrid, Spain

Scientific paper

ISSN 0351-9465, E-ISSN 2466-2585

UDC: 681.7.069.24-049.8:069.01

doi: 10.5937/zasmat2004275S



Zastita Materijala 61 (4)
275 - 285 (2020)

Contemporary laser techniques, general application in heritology and case of building in 7 Balkanska street, Belgrade

ABSTRACT

It seems that the role of lasers in heritology and art has grown more and more since the end of the 20th century; the early attempts of cleaning artistic objects, old monuments / artifacts during the times of Hedy Lamarr and the first unsuccessful nuclear tests as well as of thinking of holographic records. After the first series of circumstances linked to laser applications in restoration and conservation, it seems the coupling of words serendipity-zemblanity-bahramdipity has been activated. A long time has passed since the first works linked to the Porta della carte of the Palazzo Ducale (Doge's Palace) in Venice (marble relief and ruby laser). Nowadays, this type of work can be treated as standardized and it is implemented in great number of countries [1, 2]. In the case of Florence Cathedral, the conservation of artworks was proposed by J. F. Fonatello, panels of the Giotto's tower of the Florence Cathedral by Andrea Pisano.

The unique roles of quantum generators – lasers – exist both in restoration and diagnostics. Besides that, the question of source existence – a source that provides completely new artistic impression with respect to its ideal characteristic of coherency – introduced new tools and techniques and could be (and was) implemented in many new processes and effects. New artistic directions were performed, where the source of the coherence became a part of a new artistic object, a hologram slide provokes the impression of the train entering the crowd, etc. [1–5] The laser role by using LIBS method in diagnostics in the case of the building in 7 Balkanska street, Belgrade, was presented in this paper.

Keywords: laser methods, LIBS, heritology, spectroscopy.

1. INTRODUCTION

1.1. Laser methods

Considering of large meaning of cultural heritage, generalization of material study could be monitored through: mechanical, corrosion, optical, dielectric, acoustic or other performances and appropriate methods. Special role in monitoring is paid to lasers scattering either in static or dynamic regimes. Some of methods cover quantum generators in the region of ultrafast regimes (zeptos) up to CW regimes. They are of interest for diagnosis of material quantifications including the shape of treated artifacts of cultural heritage. The most usual are quasi elastics Rayleigh, Brillouin, Raman scattering and their variants.

Laser spectroscopies with complementary techniques (infrared – IR), could be applied as a tool for the investigation of microstructure up to residual stresses. With inclusion of holographic methods many answers could be obtained (seismic data of environment). Note that first mentioned laser scattering is employed also for control of ejected particles (material) by laser cleaning of artifacts [1–9]. Material performances are expressed in various formalisms that include complex expression of all response functions and higher orders of magnitudes in the case of nonlinear optics. Depending on input laser parameters and demanded responses, respective techniques should be chosen. Contemporary theories and optical/acoustic methods give new possibilities and links with mechanical elastic moduli. Values for sound speed in materials implemented in calculations of characteristic frequency shifts could be used in corresponding laser techniques (stimulated Brillouin scattering). It is obtained by monitoring basic laser lines, scattered line shapes, their shifts and provoked other nonlinear effects, when the intensity of incident laser beam exceeds threshold values for

*Corresponding author: Zoran Karastojković

E-mail: zoran.karastojkovic@gmail.com

Paper received: 24. 03.2020.

Paper corrected: 10. 06. 2020.

Paper accepted: 08. 09. 2020.

Paper is available on the website: www.idk.org.rs/journal

stimulated processes (second harmonic generation – SHG – up to the disintegration level-threshold for *hardness* of material to radiation). Note that the obtaining the prediction of the disintegration threshold from measured linear Rayleigh components [10,11] is important.

The answer on fundamental relationships which link the interactions of electron, X, gamma and other photon (quasi-photon) beams of electromagnetic (EM) radiation with relations between moment and energy, is sought during making the decision which technique will be used for measuring the chosen processes [6]. The key parameter in selection of measuring techniques is energy transfer vs. moment transfer during scattering of various beams of radiation and particles.

Details could be followed through abundance of literature on ELION techniques, ELION being one-word abbreviation which denotes electrons, lasers, ions and neutrons [6,12]. Interesting conclusion could be retrieved on the choice of measuring techniques/spectroscopy (visible photons, X-rays, neutrons) comparing flux of monoenergetic quanta, associated wavelength, $\Delta\lambda/\lambda$, coherent volume, degeneration parameter and quantum counting efficiency. Being new sources with frequency tuning, numerous laser types open possibilities for obtaining various relaxation times and monitoring of solid state dynamics. Abundance of literature provides some characteristics of sources of optical photons, neutrons and X-rays, which are used for purposes of scattering or of material interaction. During examining the interaction of EM radiation with material, is necessary to use classical tools for considering light scattering as like Maxwell theory, Hertz's potentials and Poynting vector.

Many techniques, including micro-interferometry, can be used for the estimation of practical technological questions in the research of metals, surface roughness/relief and the effects caused by various processing regimes. Of particular importance is to study the effects of processing finesse to surface reflectance. Surface physics and the propagation of ELION beams through two or more different milieux are particularly intricate areas both from experimental and from theoretical approaches [12].

1.2. Categories of newer spectroscopies

Spectroscopies have intruded in various areas of life: science and engineering and new categories with nano-particles have their place [12–18]. They master the same techniques which had been developed for sophisticated purposes of military or civil applications, and swiftly transfer to everyday

use. In such way, they helped each other in the frame of physics-chemistry-technology of materials, and measurement techniques. Instruments for reflection measurements in non-linear range are complex, and the moments of phase transitions could be monitored, rate of crystallization with laser-assisted processes, plasma phenomena, etc. In measurement hierarchy, precise measurements of reflection coefficient of various materials, leads to lower and higher-quality definition of material's reflective characteristics (color, gloss, haze, etc.). Results of radiation-matter interaction (melting, evaporation and ejection processes, micro-hardness changes etc.) are not in accordance with data obtained by the spectroscopic analyzes of ejected material [19].

Surface physics could be treated as a branch of science for the processes on the phase borders [14–16]. Basic surface parameters (composition, atomic distribution, electron states, morphology and texture), have a direct influence on functional characteristics: optical, mechanical, chemical, electrical and magnetic. This is important for material synthesis in contemporary technologies: nanoelectronics, optoelectronics, heterogeneous catalysis, protective layers with high micro-hardness and with long chemical *durability*, magnetic memories. For most of them, a task for quantum generators and stimulated processes could be defined. Many developed experimental techniques differ by the object of measurement: sensitivity, information depth, lateral resolution and destruction. There is no technique which encloses only positive aspects, not even for a unique object of measurement. Complementary techniques have become *the rule*. Many of them are connected to laser-material interactions. Among them are: direct recoiled spectroscopy (DRS) and low-energy ion scattering spectroscopy (LEIS), used for compound analysis and the distribution of atoms. The list of techniques is broadened with mass analysis, secondary ion mass spectroscopy (SIMS) and mass spectroscopy of direct recoiled ions (MSRI). They provide deep profiles to analysis. LEIS and DRS are superior to SIMS and MSRI in surface sensitivity. The implementation of laser spectroscopies can give: electron structure, surface symmetry, surface morphology by laser speckle analysis, dynamic processes on surfaces. They are non-destructive and are used for analysis of both transparent and non-transparent materials. Obtained information on optical characteristics enables research of phase boundaries inside sample. Detailed examinations *in situ* of epioptics implemented to good characterization of system under ultrahigh vacuum (UHV) still are not numerous.

At least 17 new methods for characterization of dielectric susceptibilities of various orders in formalisms of nonlinear and epioptics could be found as a support. The same holds for optical absorption measurements where are calorimetry, photothermal, photoacoustical, photoconductive and photoluminescence excitation spectroscopies. Some of new techniques as LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy), LAMS (Laser and Molecular Spectroscopy), LAMMA (Laser Microprobe Mass Analysis), SHG (Second Harmonic Generation), and other non-linear techniques are linked to microscopic destructive processes. Some of our results are linked to computer approaches that may lead to transformations for melting or other phase changes. With respect to materials (dielectric, metal and semiconductor) and dynamical regimes of operation, new theories could be included for ultrashort interaction (some of them already penetrated into nucleus). Specially, fields that include up-to-now separated processes are developed thank to non-linear phenomena.

2. THE CASE STUDY OF BUILDING IN 7 BALKANSKA STREET AND LIBS SPECTROSCOPY

In case of the building of the Central Institute for Conservation (CIK) in Belgrade, various methods should be applied for obtaining an objective comparison between old and contemporary conditions, always in accordance with the regulations of heritage preservation and construction requirements. Diagnostics could be performed by laser and conventional techniques and in this paper weather stripping (mortar) is analyzed by LIBS. More informations could be obtained after the implementation of several techniques, which can be used for the estimation of the age and quality of old or recent materials, used since the construction times to contemporary times.

Besides conventional methods, new methods for historical houses with walls of pressed soil and weather stripping – mortar – have also been analyzed and developed nowadays [20–22]. Characterization usually begins from old methods, but among the new ones many are based on quantum generators in various working regimes. (Old methods for better understanding weather stripping/mortar include many of next characterizations: proportioning – water, consistency, water/cement ratio, water/binder ratio, compressive strength, flexural strength, elasticity modulus, density of hardened mortar, capillary water absorption; diagnosis of main parameters affecting contact area between mortar/weather stripping rendering and substrate – 3D laser

scanning). There are many publications about historical engineering materials of the object implemented. A number of test groups have been set. These are the characterizations of chemical and mineralogical characteristics, physical and mechanical characteristics, particle distributions and trembling. The determinations can be grouped into two instrumental techniques: XRF/XD and SEM/XRD, as well as the adaptations of standard UNE-EN methods for investigations and qualifications of these materials. The example of the ramps in Seville and Malaga may serve as a case study. It is a masonic construction of modular type, where weather stripping has been put and it has been filled with dirt and other components and tamping down in batches.

Rammed earth is in the focus of research of old buildings: in the context of sustainable building, contemporary interest for the earth as an engineering material is widely developed. Heritage of rammed earth in Europe and world is significant and scientific approach is being held. Durability and sensitivity to water, thermal characteristics, life comfort and mechanical compressive strength should have been taken into account.

2.1. Short Historical background of building

Here, some historical details of analyzed object will be presented. The object was erected for business purposes, built in around 1925. It is shaped in the spirit of late academism with elements of secession in decorative solution in the gable from the central part of the roof, and fences of the balconies of floor etages. Façades are flat and simply shaped with shallow side ryalites with encapsulated windows. The name of the architect who conducted the project is unknown, because the original documentation disappeared during the bombing of Belgrade in the 2nd World War. From the aspect of protection agency, it is valorized as an architectural-urban value harmoniously incorporated into the historical ambient of the Terazije area which enjoys the status of the heritage under previous protection.

It is in the same lot with Anker Palace, which was built by “Anker” Vienna Insurance Company in 1899 under the project of architect Milan Antonović. This area incorporates “Atina” palace, hotel “Moskva”, the house of Aleksa Krsmanović and the building of the Bank of Smederevo as a part of a representative civil engineering ensemble of Terazije formed in the end of the 19th and the beginning of 20th century [23].

In Figs. 1 and 2. the pictures of the object are presented, including details of deteriorated surfaces.

Layers of mortar (weather stripping) are clearly visible on many places.



Figure 1. Front view of the main front façade of the object

Slika 1. Pogled sa prednje strane na glavnu fasadu objekta



Figure 2. Another view of the main façade of the object

Slika 2. Bočni pogled na glavnu fasadu objekta

2.2. Some performed experiments with LIBS for further restoration

Part of the study of buildings of interest for cultural heritage could be and should include the state of the building's material. There are many standard techniques for the testing of the civil engineering materials [21, 22, 24–27]. Having in mind that here it started with laser techniques suitable for buildings, their parts, interiors and exteriors, first usable techniques could be and are LIDAR, scanner, range finders, and other developed systems that are based on some of the quantum generators [28-30]. Here is chosen the

state of weather stripping from some special places that are selected from by experts from the field of restoration [23]. In theory, material for restoration should be, if possible, similar to the initial used material.

LIBS (or LIPS) is chosen parallel with other non-laser systems and methods to reveal and specify components of selected samples of mortar (weather stripping) from the façades. For the beginning, here is started with LIBS experiments. It means that there is a possibility to analyze the interaction between laser beam and mortar (weather stripping) or to see the contents of the material. Further analysis with complementary

techniques is expected to reveal whether the material is from the time when building has been erected or some other details about influence of weather stripping on mortar up to day. LIBS techniques could be defined through ~18 techniques among which are based on the interaction of various laser types: micro-destructive 2, destructive 10, non-destructive 6 (among which some of them are both destructive and non-destructive). LIBS system is micro-destructive was non-portable in the beginning [22]. LAMMA is excluded in the table from this reference. LIBS is chosen as a relatively new technique for material analysis; it is linked to the development of lasers, spectrometers and detectors.

LIBS techniques show lower precision compared to other analytical methods, but in turn are contactless and suitable as a preliminary investigation. The methods are characteristic for their complexity of interaction, but some depend on chosen laser and material. In general, the methods are based on the analysis of plasma radiation. The emission spectrum of provoked plasma consists of atomic, ionic and molecular states, etc. The inhomogeneity and time dependent changes of the shape of LIBS plasma are followed by the change of plasma parameters, specific distribution, spectral lines and the emission in plasma plume. Therefore, the spectra interpretation might be hindered [28–38].



Figure 3. Mortar sample (≈ 5 cm long) subjected to analysis with microdamages provoked by LIBS

Slika 3. Uzorak maltera (≈ 5 cm dužine) za analizu; mikroštećenja su nastala tokom LIBS analize

One of the samples, presented in Fig. 3, has subjected to the analysis of weather stripping composition by monitoring the most intensive recorded lines. Those samples will be the object for further investigations, respecting to the interaction with one or more laser beams. Here, the damage obtained by LIBS is presented as macroscopic view and further by spectral diagrams, with markings on curves offered by LIBS. After those recordings, the same samples will undergo to XRD

analysis, and provoked microdamages need applying using techniques as SEM or TEM, may be other complementary spectroscopies.

2.3. LIBS spectra of mortar samples

Here, three samples were selected for the analysis with notation as follows:

1. Sample 1 - small grey mortar;
2. Sample 2 - large grey mortar;
3. Sample 3 - pink mortar.

The plasma was generated by a Nd³⁺:YAG laser (Q-smart 450) emitting 5 ns pulses at 1064 nm. The beam was guided by mirror (45° angle) to focusing lens of 10 cm focal length placed perpendicularly to the target. The mortar target was positioned 1 mm in front of the focal point, so the 0.5 mm spot was obtained. The incident laser energy on the sample was 500 mJ. In such conditions, the laser fluence was 2.5 J/mm².

In Fig 4, the macroscopic image of a crater after LIBS action is presented as a detail from Fig. 3. The damages could be the object of further analyses in the aim of finding the relation between laser parameter and provoked damages at the materials. Here, in the first plane, are only the results of the analysis of ejected materials via plasma phenomena.

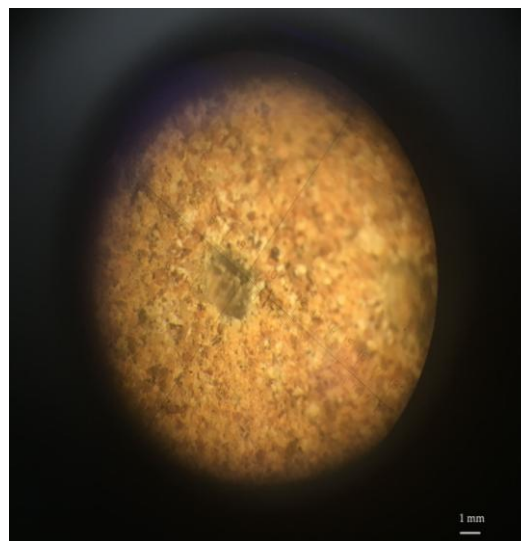


Figure 4. Macrograph of the area marked as B 9955, recorded by optical camera

Slika 4. Makrosnimak površine označene kao B 9955, snimljeno optičkom kamerom

Generally, there is not much difference in the shape and qualitative parameters of the created damages. Plasma radiation was through the entrance slit (50 μ m wide) of the Shamrock 303 (Andor) imaging spectrometer using mirror and quartz achromatic lens (focal length $f = 33$ cm). The change of the diffraction grating (300, 1200 or 2400

grooves/mm), slit width and wavelength position were performed using commercial Andor Solis software. The instrumental width with 1200 grooves/mm grating and 50 μm slit width, determined using Oriel penlight calibration lamps was 0.35 nm.

The acquisition gate width, t_G , and delay, t_D , are determined with digital delay generator, DDG (Stanford Research Systems SRS, Model DG535). The spectra were recorded using gate delay of 0.6 μs and gate width of 100 μs . Such gating is a standard LIBS procedure which prevents the recording of pronounced continuum radiation in the

first 0.6 μs . Much faster decay of the background emission versus line emission opened the possibility for improvement of S/N ratio of lines of interest by selecting proper time for spectra recordings. The accumulation of the signal was necessary due to the very weak signal of lines. For that reason every spectra were accumulated over 10 laser shots.

In Figs. 5–10, some characteristic LIBS spectra of samples are presented by using common denotation which are commonly used in describing of LIBS results, according to the appropriate literature [32-34].

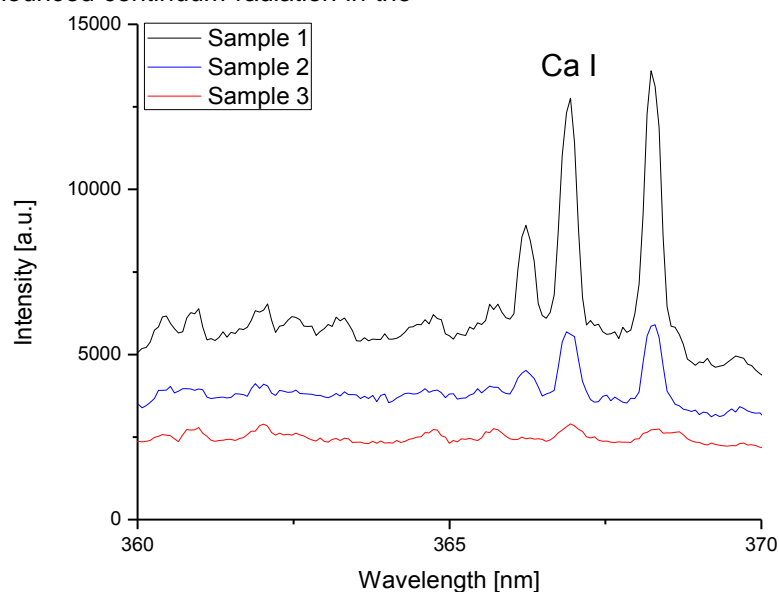


Figure 5. LIBS of the samples in the range 360–370 nm

Slika 5. LIBS uzoraka u opsegu frekvencija 360–370 nm

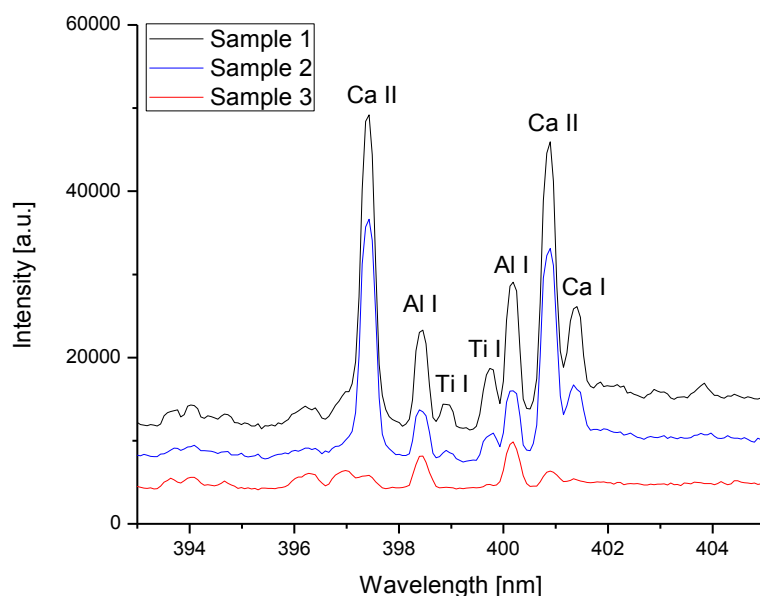


Figure 6. LIBS of the samples in the range 394–404 nm

Slika 6. LIBS uzoraka u opsegu frekvencija 394–404 nm

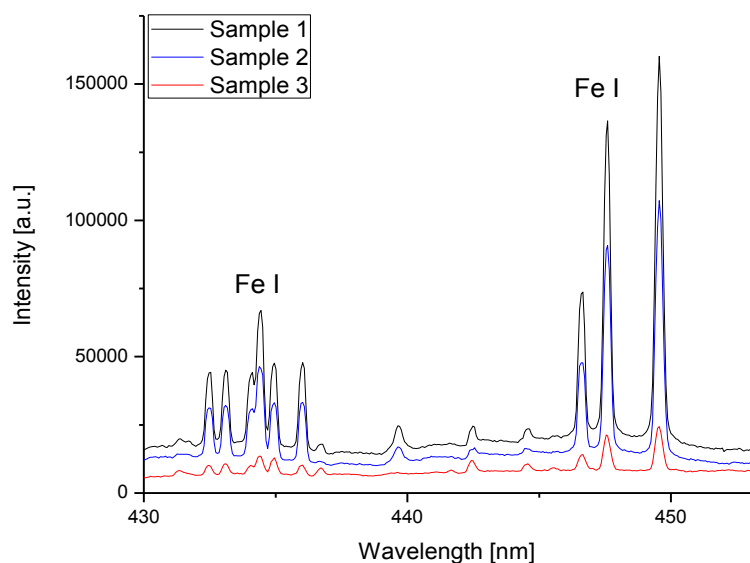


Figure 7. LIBS of the samples in the range 430–450 nm

Slika 7. LIBS uzoraka u opsegu frekvencija 430–450 nm

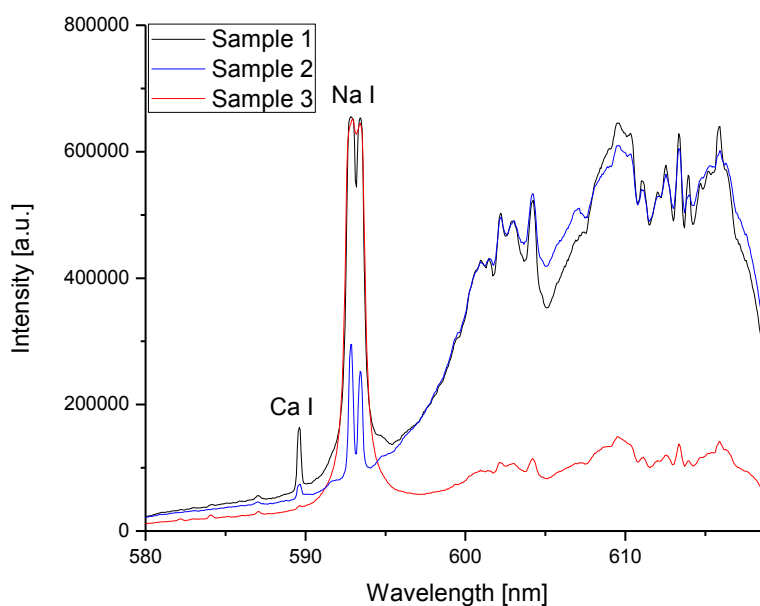


Figure 8. LIBS of the samples in the range 580–618 nm

Slika 8. LIBS uzoraka u opsegu frekvencija 580–618 nm

3. DISCUSSION

For this preliminary investigation of chosen samples, LIBS was used as *contactless* method which provokes minor material damage. Detailed investigation of material and the interpretation of obtained LIBS data, however, are in correlations in complex theoretical and experimental facts, as a consequence of searching the correlations between the found element position at the Periodic

table, their characteristic constants linked to ionisation, thermodynamics data, surface physics also with depth of the laser provoked craters, etc.

LIBS spectra from Figs. 5–10 represent the identification of several elements found in samples 1–3. At those wavelengths and recording parameters, here are registered peaks from resonant transitions of those elements (in form of excited ions), when excitation is performed during

interaction of laser beam with target surface, assuming that multi-photon transitions did not take place. The aim in this moment is to find out preliminary results, and after that to use various other methods based on other systems as non-destructive spectroscopies but more conservative

methods, in which the sample will be crushed to powder state. Other techniques might be used for defining specimen's color, before and after laser treatments in solid state, by using quantitative formalisms, etc.

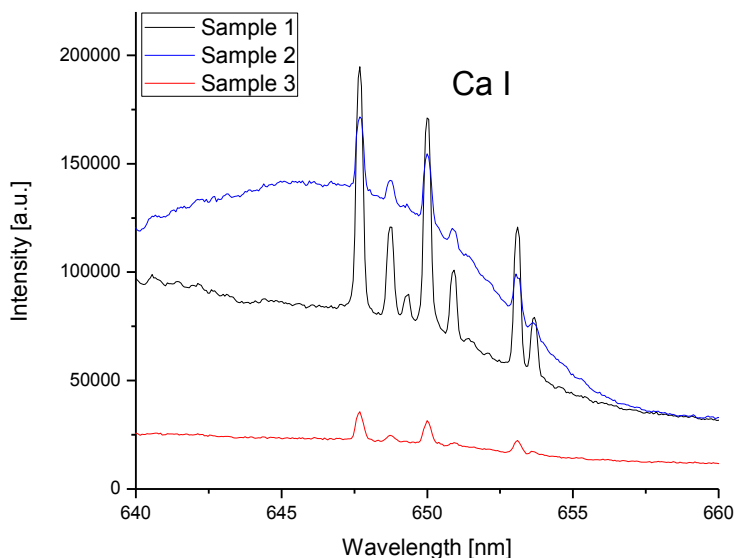


Figure 9. LIBS of the samples in the range 640–660 nm

Slika 9. LIBS uzoraka u rasponu frekvencija 640–660 nm

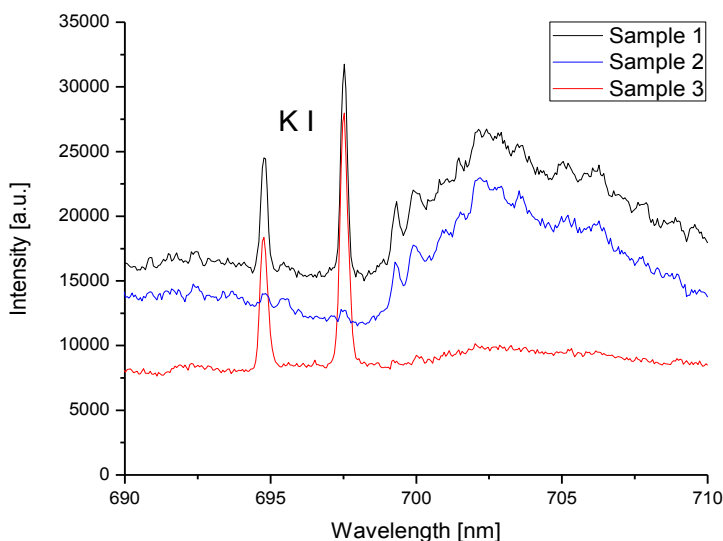


Figure 10. LIBS of the samples in the range 690–710 nm

Slika 10. LIBS uzoraka u rasponu frekvencija 690–710 nm

The explanation of provoked dynamic plasma state is complex task that presume to use complementary techniques and theoretical models. Our approach was to perform experiments and to analyze the most intensive detected processes. By

analyzing the spectroscopic view in short range of wavelengths, only the most intensive peaks were found and identified as clear representatives of existing transitions. Each laser spectroscopy as well as spectroscopy with non-coherent sources is

characterized with their own spectroscopy formalisms. Note that in some of them parallel exist two formalisms. Here are used common notations for LIBS, and its database in which are recognized the state of some constituent of samples. The identification of Al or Ti could be found in the literature [37,38]. More details for composition of used samples should be expected in further investigation, for example by using infrared (IR), Raman and other techniques as well as XRD, or chemical analysis. For Raman and IR spectra there is a direct correspondence among the two spectra which enables the interpretation of the connection between the materials, their bonds etc.

For materials with unknown content, as is in the case of cultural heritage artefacts, it is necessary to damage the specimen as little as possible. Sample preparation for electron microscopy or some other technique needs the transformations of sample into powder. In this way, the samples will be completely destroyed and lost for further evaluations.

Spectra of two grey mortar samples are similar, with all analyzed lines in small grey mortar sample spectra being more intensive. In grey mortar sample spectra it was possible to detect Ti I which is not present in pink mortar sample. Nevertheless, those given lines are detected also in pink mortar sample, in which their intensities are significantly greater, together with the concentration of given elements: Fe I, Ca I, Al I. The only difference between two grey mortar samples is that the small grey mortar sample has K I, while large grey mortar sample has not. In the pink mortar sample spectrum K dominates. There is more Na than in grey mortar samples. In the spectrum, the lines of Fe I, Ca I, Al I are also detected, but they are of significantly lower intensity than in grey mortar samples. These initial data could be used for further refinement of the LIBS measurement possibility.

4. CONCLUSION

Chosen examples from the cultural heritage here are investigated by LIBS, which was developed on the basis of long-term research and couplings with laser-plasma-diagnostics-production methods. Comparing the damages of three samples, it could be noticed that there are no much differences in the shape and quantitative parameters of the performed damages.

Since laser induced breakdowns cause complex atmospheric compositions, identification is performed among ion transition of the elements as like Ca, Na, Al, Fe, Ti, when characteristic notations were used as valuable for this spectroscopic method. At wavelengths applied here it was not possible to register elements as like silicon or oxygen, for which other laser or non-laser

techniques should be used in further investigations, due to the complexity of the problem.

For further investigation, the answers according to the question on the relation between SEM and EDX to the LIBS method, their advantages also disadvantages of these parallel techniques, are expected. Discussions on various contemporary and classical types of mortar and other applications of laser related with cleaning of façades will be provided.

Acknowledgement

The paper is realized under the support from the Ministry of Culture and Information of the Republic of Serbia, as well as the support from the Ministry of Education, Science and Technological Development of the Republic of Serbia, No. TR-340128, No. III45016.

5. REFERENCES

- [1] a) J.F.Asmus, Serendipity, Punctuated, pp.1-9; ASMUS ch. 6, Springer Proceedings in Physics 116; b) Laser cleaning of cultural heritage, Assorestauro, <https://www.assorestauro.org/en/projects/cuba-iila2015/from-qa-022015/laser-cleaning-of-cu8ltural-heritage.html>.
- [2] a) North façade of Florence Cathedral restored, The Florentine, www.theflorence.net/2019/03/30/north-facade-florence-cathedral-restored/, accessed 2019-12-30; b) Cathedral of Florence, a portion of the restoration completed, RossoRubino, www.rossorubino.tc/en/cathedrale-di-firenze-terminata-una-porzione-del-restauro/, accessed 2019-12-30; c) Lasers in the Conservation of Artworks, Lacona VI Proc., Vienna, Sept. 21–25, 2005.
- [3] M.Srećković, A.Bugarinović, V.Svoboda, N.Kovačević, M.Janićijević, N.Borna, N.Kovačević, M.Janićijević, Z.Fidanovski (2013) Selected Aspects of Laser applications in the preservation of cultural heritage, *Contemporary Materials*, 103, 539-563.
- [4] M.Srećković, S.Ostojić, S.Polić, A.Kovačević, S.Jevtić, N.Borna, N.Ratković-Kovačević, Z.Fidanovski, A.Milosavljević (2016) Laser techniques in ecology, cultural heritage preservation and other contemporary tasks, in *Serbian, Energija, ekonomija, ekologija*, 18(3–4), 23-34.
- [5] M.Srećković, S.Polić, A.Bugarinović, V.Svoboda (2016) Laser and problems of conservation of cultural heritage, in *Serbian, Center for talents "Belgrade 2"*, Belgrade.
- [6] S-H.Chen, S.Yip (2018) *Spectroscopy in Biology and Chemistry: Neutron, X-Ray, Laser* [PrintReplica] KindleEdition.
- [7] M.Srećković, M.Kutin, S.Ristić, S.Milić, B.Kaluđerović, M.Janićijević (2006) Nonconventional techniques for evaluation of residual stress with accent on IR and microraman spectroscopy in material investigation, *Technical Diagnostics*, 2(5), 20–29.

- [8] M.Srećković, A.Bugarinović, Ž.Tomić, A. Kovačević, V.Rajković (2012) Laser interaction with material in theory, experiment and reality, Regionalni centar za talente Belgrade II.
- [9] Y.R.Shen (2003) The principles of nonlinear optics, Wiley Interscience, New York.
- [10] M.Srećković, S.Ostojić, B.Đokić, V.Zarubica, A. Kovačević, M.Nešić (2010) Scattering, reflection transmission in theory and practice, the estimation of nonlinear and ultrafast phenomena, *Atti della fondazione Giorgio Ronchi*, 64(4,5), 543–555.
- [11] M.Srećković, S.Blanchard, A.N.Titschenko, J. P.Leicknam (1986) Rapports de Rayleigh, isotropes and anisotropes, facteurs de diffusion moléculaire anisotrope (F_{an}) et anisotropies optique moléculaires du phytol et de quelques solvants organiques mesurés à 632,8 nm avec un laser He-Ne, *Portugal Physics*, 17(3–4), 181–202.
- [12] M.Srećković, M.Kutin, M.Hribšek, M.Pavlović, S. Polić-Radovanović, V. Zarubica (2009) Applications of ELION and other techniques in measurement, control and processing of materials, Institute “Goša”, Society for technical diagnostics of Serbia, Belgrade.
- [13] M.Srećković, J.Ilić, M.Davidović, B.Đokić, Ž.Tomić, Z.Latinović, D.Družijanić (2009) Laser interaction with material – theory, experiments and discrepancies, *Acta Physica Polonica A*, 116(4), 618–621.
- [14] J.C.Vickerman (1997) Surface Analysis-The Principal Techniques, J. Wiley & Sons, Chichester.
- [15] Z.Ristić (2007) Mass and laser spectroscopy for surface analysis, Master Thesis, Faculty of Electrical Engineering, Belgrade.
- [16] The Science and Culture Series – Physics, Series, Editor: A. Zichichi (2018) Proceedings of the 43th Course of the International School of Solid State Physics, EPIOPTICS-10, Ed. A. Cricenti.
- [17] M.Srećković, V.Zarubica, M.Dinulović, S.Milić, A. Janičijević, A.Bugarinović (2009) Laser techniques based on laser material interaction and transformation, *Contemporary Materials* 2008, p.169–191, Banja Luka, 4–5 juli.
- [18] W.Amendola (2016) Laser generated nanoparticles and nanoalloys with plasmonic and magnetic properties for lasers and nanomedicine applications, p-73-78, in *Nano for Health*, Eds. P. R. Andjus, P. M. Spasojević, P. Battinelli, Associazione Italiane e Serbi, Scienziati e studenti Belgrado, Belgrade.
- [19] B.V.Kaludjerović, M.Srećković, M.Janićijević, A. Kovačević, S.Bojanić (2017) Influence of Nd³⁺: YAG laser irradiation on the properties of composites with carbon fibers, *Composites, part B. Engineering*, 125, 165–174.
- [20] D.Lj.Jevtić (2017) Selected chapters/topics from contemporary materials in civil engineering, University of Belgrade – Faculty of Civil Engineering, Belgrade.
- [21] *Recent Developments in Building Diagnosis Techniques* (2016) ed. by J. M. P. Q. Delgado, Springer, Singapore.
- [22] Ch.Zhao, Yi.Zhang, Chong-Chen Wang, Mi.Hou, Al.Li (2019) Recent progress in instrumental techniques for architectural heritage materials, *Heritage Science*, 36(50), 7-13.
- [23] „Conditions for establishing measures of technical protection for reconstruction and sanitation of facades of the objects in 26 Terazije street,” KP2981, KO Stari grad (Old town municipality) in Belgrade, project for the Institute for the protection of cultural monuments of the city of Belgrade, No. 43/19 May 16th, 2019 (author of the principal project of the revitalization of the façade is Tatjana Vudenović, dipl arch. from the Institute of protection of the cultural monuments of the city of Belgrade).
- [24] M.Srećković, S.Ostojić (2018) Paradigmes, definitions and border conditions of laser techniques of interest for cultural heritage, Conference on trend of heritology in industrial and intangible cultural heritage Belgrade, Belgrade.
- [25] A.T.Delegou, G.Mourghi, E.Tsilimantou, Ch. Ioannides, A.Moropolou (2019) A Multidisciplinary Approach for Historic Buildings Diagnosis: The Case Study of the Kaisariani Monastery, *Heritage*, 2, 1211-1232, www.mdpi.com/journal/heritage.
- [26] APLAR 6 Laser cleaning technology for the conservation and restoration, <http://www.iiconservation.org/node/6960>, Retrieved December 27, 2019.
- [27] Restoration of Frescoes, in *Higher Education in Restoration and Cultural Heritage*, Palazzo Spinelli Group, www.palazzospinelli.org/eng/course.asp?id=firenze&idn=176. Retrieved December 27, 2019.
- [28] P.Vujković Cvijin, D.Ignjatijević, I.Mendaš, M. Srećković, L.Pantani, I.Pippi (1987) Reflection Spectra of Terrestrial Surface, Material at CO₂ Laser Wavelength: Effects on DIAL and Geological Remote Sensing, *Appl. Opt.*, 26, 4323–4330.
- [29] M.Srećković, I.Pippi, S.Ostojić, N.Rakočević (2002) Contemporary LIDAR Application, *Technics LVII*, No. 3 / *Electrotechnics*, 51, 1–12, in Serbian.
- [30] M.Srećković, M.Pavlović, Z.Vejnović, S.Ostojić (2015) Lidari, ladari, colidari, diali, Studio 789 TEAM, Belgrade, in Serbian.
- [31] D.A.Cremers, L.J.Radziemski (2009) History and Fundamentals of LIBS, in *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*, ed. by A. W. Miziolek, V. Palleschi, I. Schechter, Cambridge University Press, Cambridge, p.1–39.
- [32] M.Vinic, M.Ivkovic (2014) Laser ablation initiated fast discharge for spectro-chemical applications, *Chemical Industry*, 68, 381–388.
- [33] M.Vinic, M.Ivkovic (2014) Spatial and Temporal Characteristics of Laser Ablation Combined with Fast Pulse Discharge, *IEEE Transaction on Plasma Science*, 42(10), 2598–2599.
- [34] M.B.Cvejić (2014) Space and time spectroscopic diagnostics of laser induced plasma on solid target in air on atmospheric pressure, PhD dissertation, Faculty of Electrical Engineering University of Belgrade, Belgrade.

- [35] A.Kovacevic, I.Stefanovic (1996) Backpropagation Neural Network Algorithm for Deconvolution of Voigt profiles, XVIII SPIG Conference, Kotor (September 2-6, 1996), Contributed papers, p.334.
- [36] V.Shapoval, E.Marotta, C.Ceretta, N.Konjević, M.Ivković, M.Schiorlin, C.Paradisi (2014) Development and Testing of a Self-Triggered Spark Reactor for Plasma Driven Dry Reforming of Methane, Plasma Process. Polym., 11, 787–797.
- [37] T.Walid (2007) Fast LIBS identifications of Aluminium Alloys, Progress in Physics, 2, 87–92.
- [38] J.Ciganović (2020) Pulsed laser action on titanium target: surface effects, PhD Thesis, Faculty of Electrical Engineering, University of Belgrade, Belgrade, in Serbian.

IZVOD

SAVREMENE LASERSKE TEHNIKE I OPŠTA PRIMENA U HERITOLOGIJI I SLUČAJ ZGRADE U BALKANSKOJ ULICI 7, BEOGRAD

Čini se da je uloga lasera u heritologiji i umetnosti u stalnom porastu od kraja 20. veka; rani su pokušaji čišćenja umetničkih objekata, starih spomenika ili artefakata od vremena Hedy Lamar (Hedy Lamarr) i prvih neuspešnih nuklearnih testova, kao i razmišljanja o holografskim zapisima. Posle prve serije okolnosti vezanih za primene laserskih tehnika u restauraciji i konzervaciji, izgleda da je sprezanje reči serendipity, zemblanity i bahramdipity aktivirano. Prošlo je mnogo vremena otkad su obavljani prvi radovi vezani za Porta della Carta Duždeve palate (Palazzo Ducale) u Veneciji - mermerni reljef i rubinski laser. Danas ovaj tip radova može da se tretira kao konvencionalan/standardan i primeni u nizu zemalja [1, 2]. U slučaju Katedrale u Firenci Fonatelo (J. F. Fonatello) je predložio konzervaciju umetničkih objekata, Pizanove (Andrea Pisano) panele na Đotovoj (Giotto) kuli Katedrale.

Jedinstvene uloge kvantnih generatora – lasera – postoje i u restauraciji i u dijagnostici. Osim toga, pitanje postojanja izvora – izvora koji nudi potpuno novi umetnički utisak u odnosu na idealne osobine koherencije – uvelo je nove alate i tehnike i moglo je da (i jeste) primeni mnogo novih procesa i efekata. Novi umetnički pravci su izvedeni, gde je izvor koherencije postao deo novog umetničkog objekta, hologram je izazvao utisak da voz ulazi u masu ljudi, itd. [1–5] Uloga lasera u dijagnostici i u svrhu konzervacije i neke primene na slučaj zgrade u Balkanskoj 7 u Beogradu je prikazana u ovom radu.

Ključne reči: laserske metode, LIBS, heritologija, spektroskopija.

Naučni rad

Rad primljen: 24. 03. 2020.

Rad korigovan: 10. 06. 2020.

Rad prihvaćen: 08. 09. 2020.

Rad je dostupan na sajtu: www.idk.org.rs/casopis

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

УДК 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 fine 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 лакших 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 интеграленом режиму (1,050 ns). 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

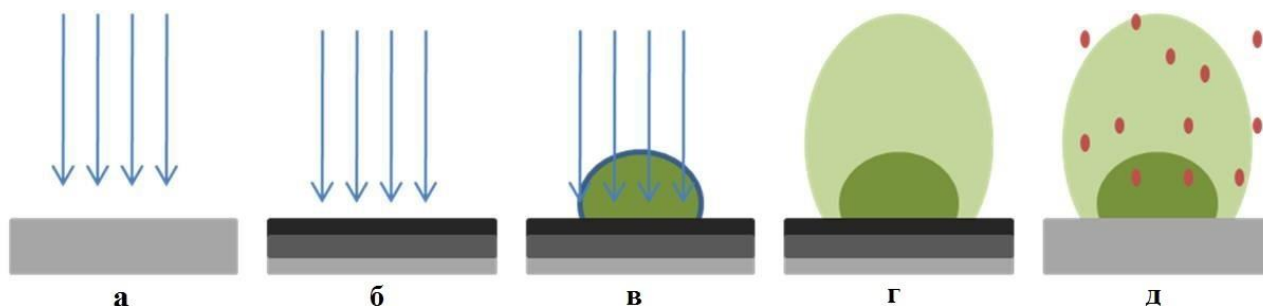
У овом поглављу ће најпре бити речи о аналитичкој техници примењеној за елементну анализу - Спектроскопији ласерски индуковане плазме. У наставку ће бити дат општи приказ метода одређивања параметара плазме, са фокусом на емисионе спектроскопске методе које се најчешће користе за дијагностику ласерски 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:

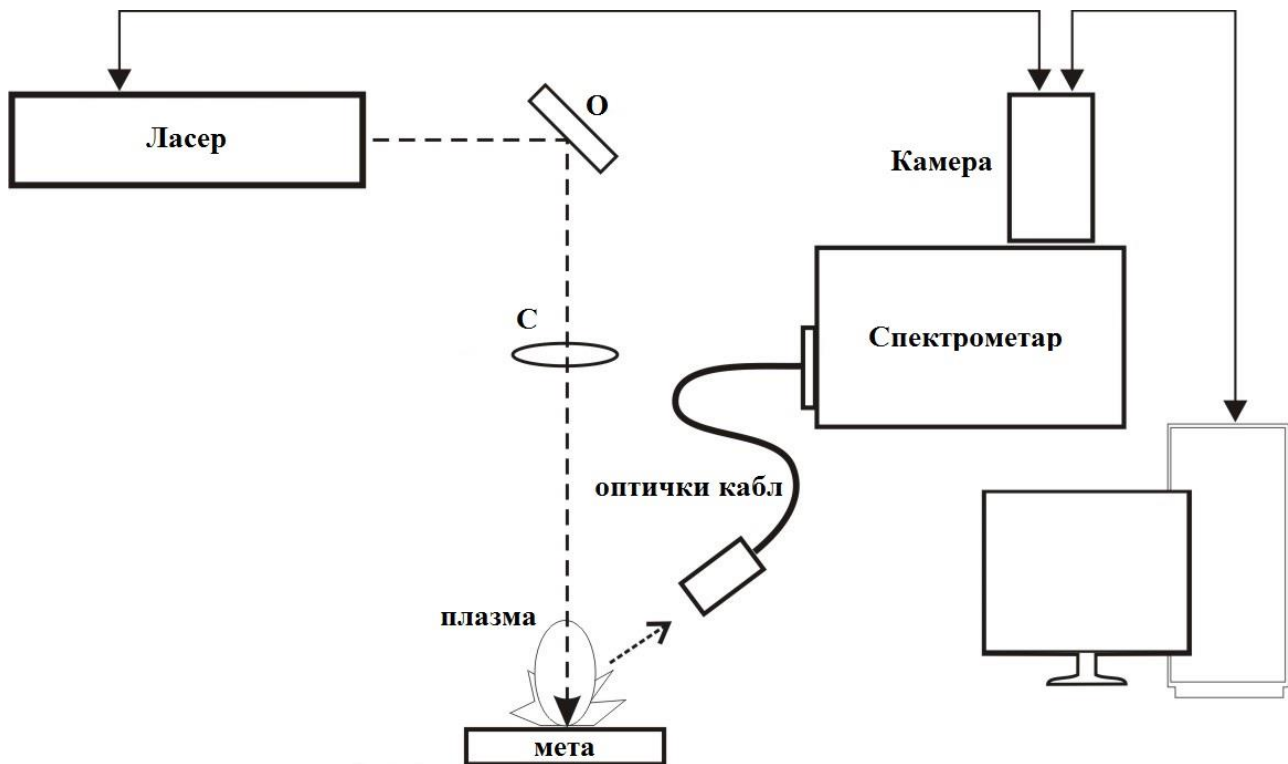
- Флуенс ($F = J/cm^2$) - представља количину енергије која се испоручује јединици површине;
- Ирадијанса или густина снаге ($I = W/cm^2$) - представља количину енергије која се испоручује јединици површине у јединици времена [8].

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 законског 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 једноструко 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 једноструко 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 преваходно 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 екситације, T_{exc} екситациона 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 екситације 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:

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

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:

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

Неопходно је да анализирани спектралне 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 спектралне линије (једначина 2.3), могуће је дефинисати израз који даје однос интегралних интензитета спектралне 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 спектралне 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

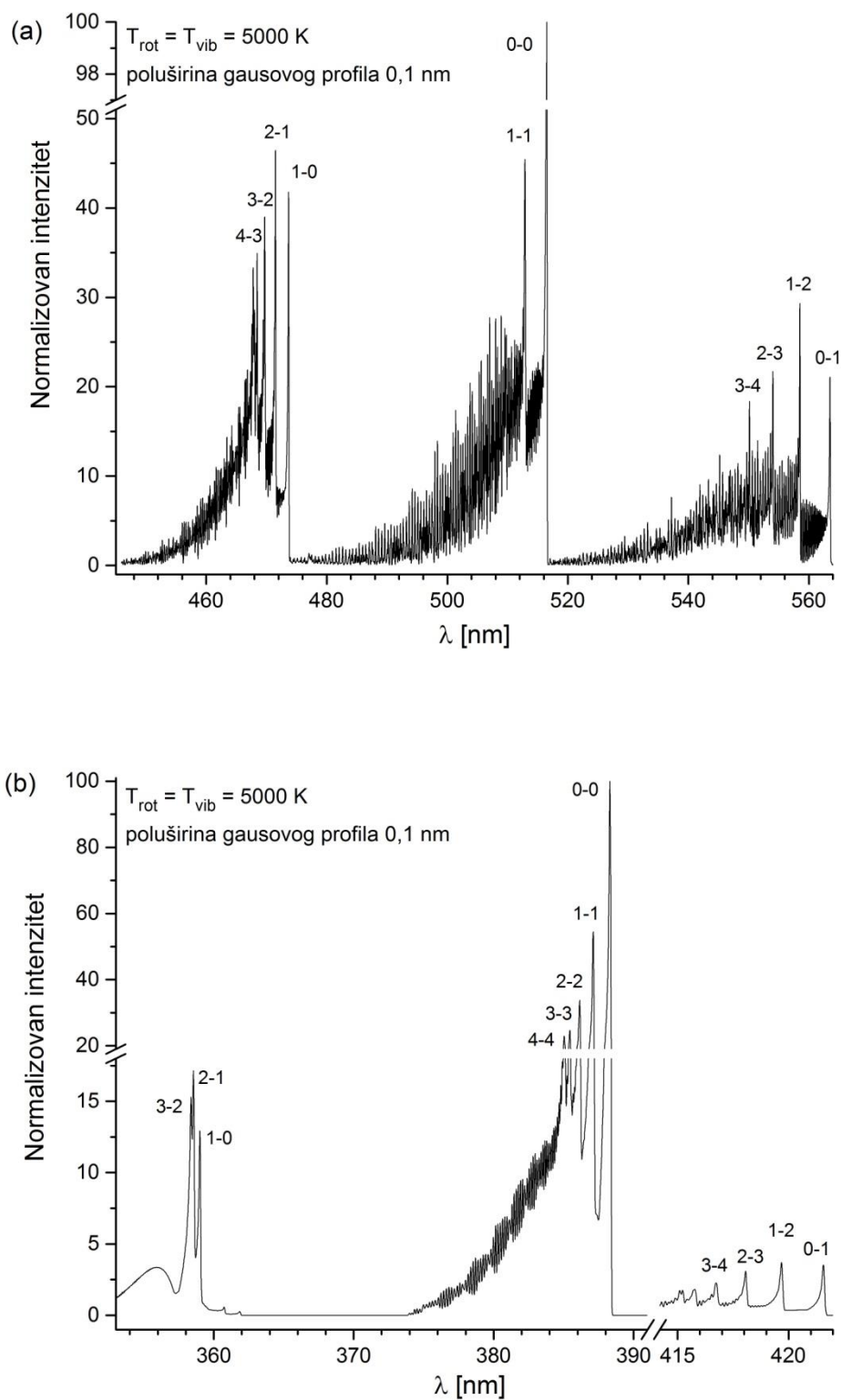
експерименталних спектра, потребно је варирати сва четири параметра. Да би се процедура фитовања поједноставила, а тиме и смањила грешка, згодно је претходно експериментално одредити профил спектралне линије, односно одредити гаусовску и лоренцовску полуширину профила: у том случају се те величине фиксирају, 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 поклопити са синтетисаним спектром. Проста нормализација преко најинтензивнијег чела траке може да доведе до грешке, јер је евентуална самопасорпција 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 течност

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 В 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 узорака. 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 узорака 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 (C₂, 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 анализата. 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 мокрым 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 анализата 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 Рендгенска 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 (детерцент 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 постинуте границе детекције за Cd, Cr, Cu и Zn биле су, редом: 4 ppm, 12 ppm, 1 ppm и 2 ppm. У другом експерименту, уље је ручно 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.

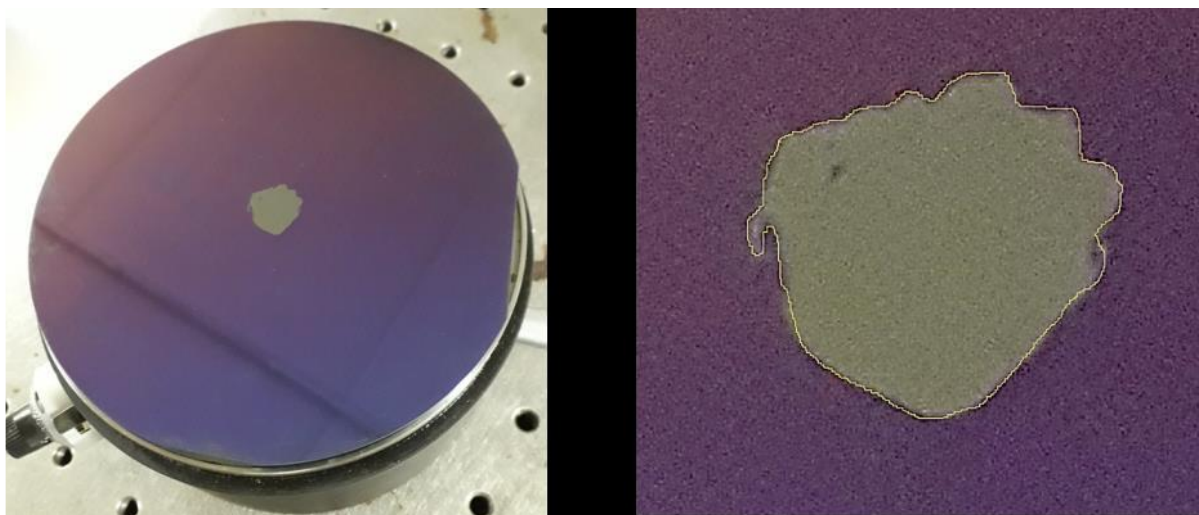
3.1. Припрема узорака

У оквиру ове докторске дисертације анализиран је сертифициован 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 додатих 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: Увећан 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.

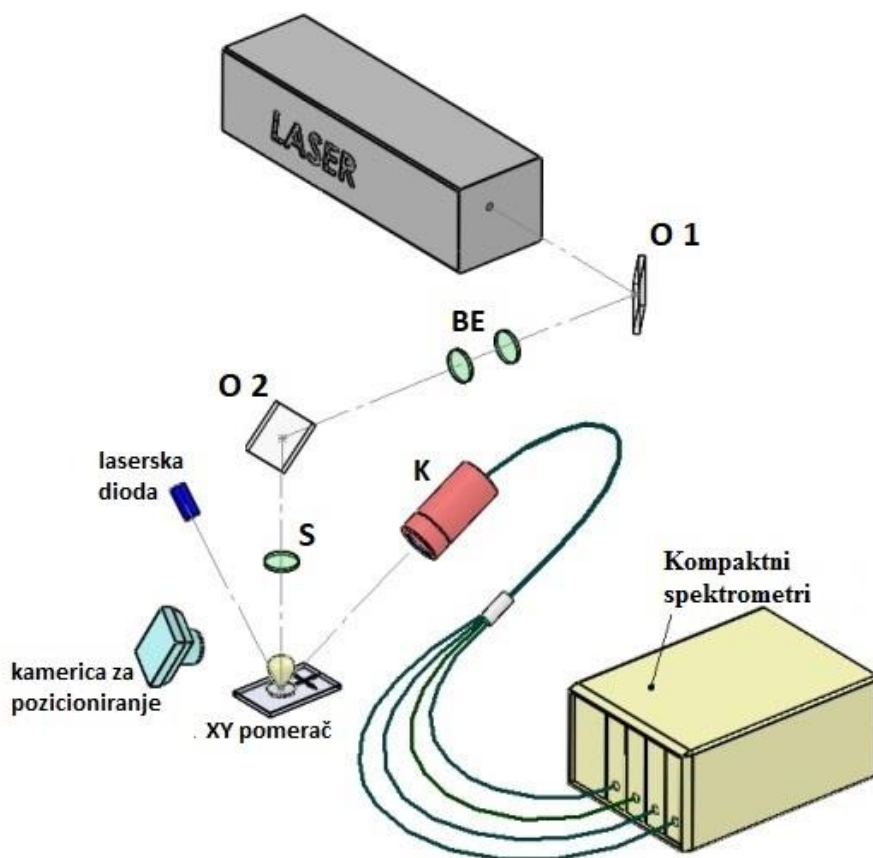
Још један од параметара о коме треба водити рачуна јесте температура на којој се чува уље јер кинематичка вискозност уља зависи од његове температуре. Сертификоване вредности кинематичке вискозности уља на температури од 40°C износе 16 mm²/s за базно уље, односно 70 mm²/s за уље 100. Како би било могуће 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.

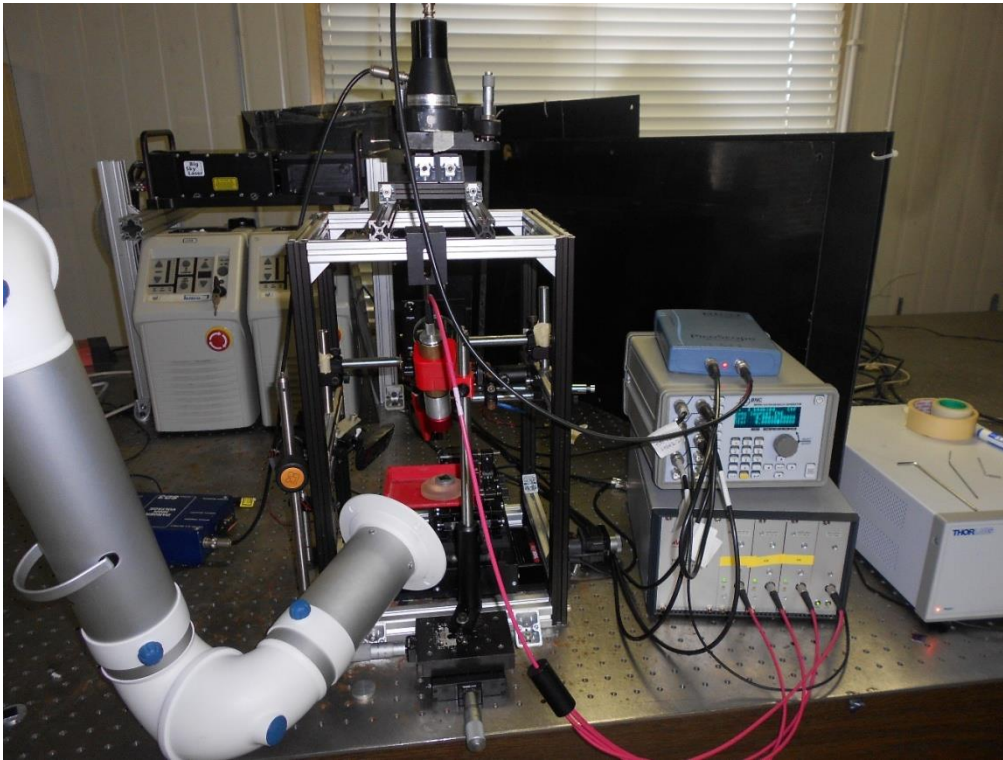


Слика 3.2. Шематски приказ експерименталне поставке за емисиону спектроскопску анализу плазме индуковане дејством Nd:YAG ласера на мету.

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

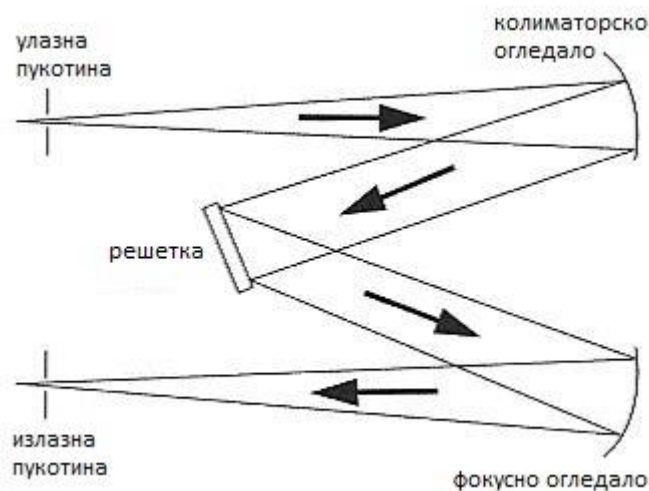
Спектрометар	Решетка [бр. уреза/mm]	Опсег осетљивости [nm]	Коришћени опсег [nm]	Полуширина линија [nm]
1	3600	200-272	200-270	0,07
2	2400	236-406	270-400	0,09
3	2400	398-546	400-546	0,10
4	2400	570-796	570-796	0,16

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-Тарнер типа, чија је конфигурација приказана на Слици 3.4. Черни-Тарнер 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-Тарнер.

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

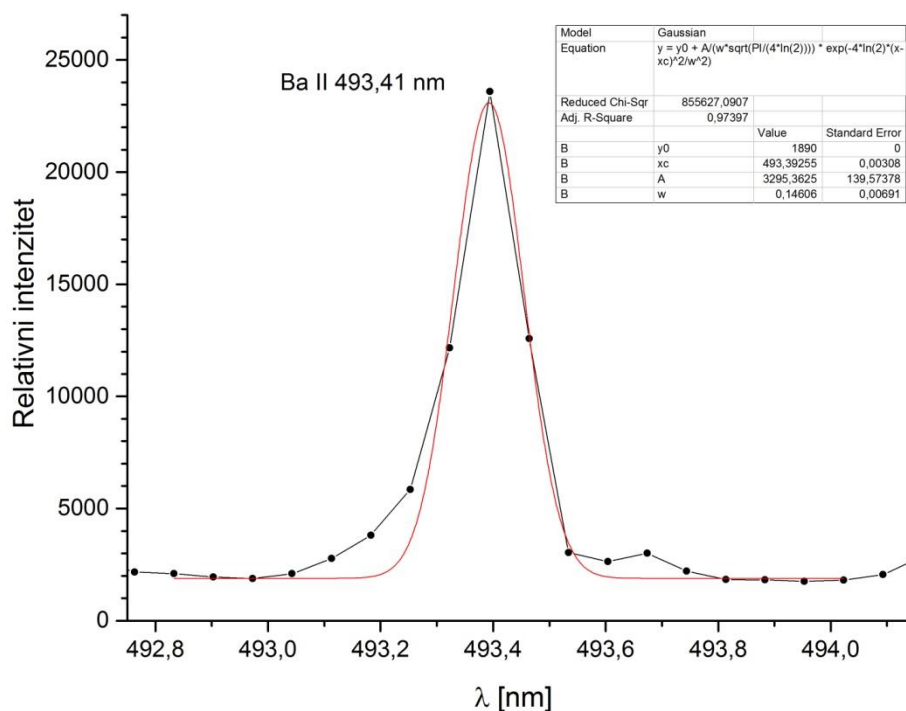
У овом поглављу биће изложена методологија синтезе молекулских спектра Свановог система C_2 и Љубичастог система CN , а затим ће бити дискутована методологија поређења синтетисаних и експерименталних спектра у циљу евалуације температуре, заједно са описом одређивања експерименталних параметара неопходних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

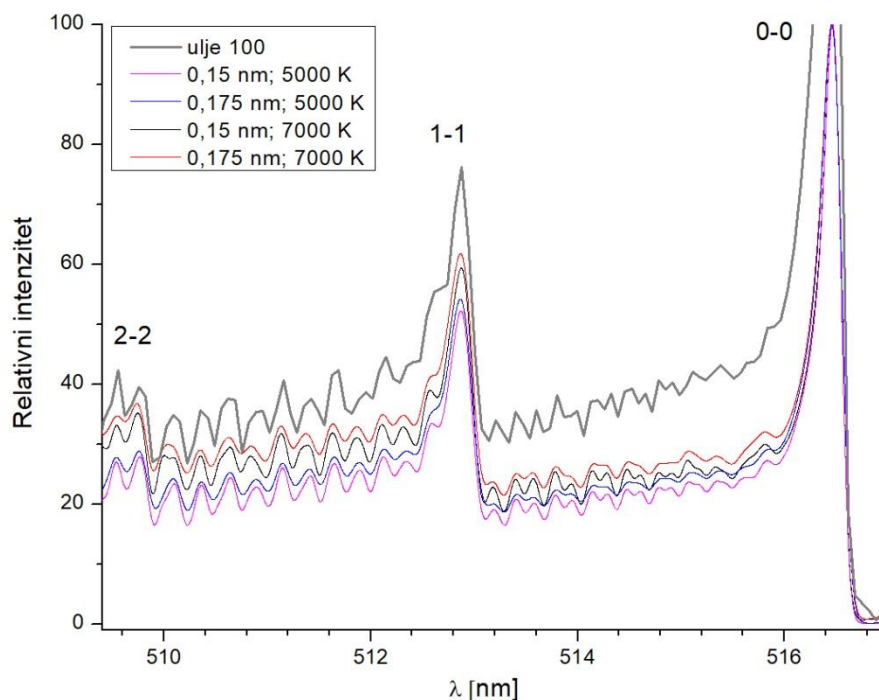
Молекулске врсте	Квантни број доњи-горњи	Секвенца	Таласна дужина чела [nm]	Енергија ексцитације [eV]	
CN <i>Љубичасте систем</i>	4-4		385,09		
	3-3		385,47		
	2-2	$\Delta v = 0$	386,19		
	1-1		387,14		
	0-0		388,34		
	5-6		415,24	3,19	
	4-5		415,81		
	3-4		416,78		
	2-3	$\Delta v = -1$	418,10		
	1-2		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 493,41nm (концентрација 100 ppm у уљу) фитован гаусијанским профилем са фиксираном базном линијом.

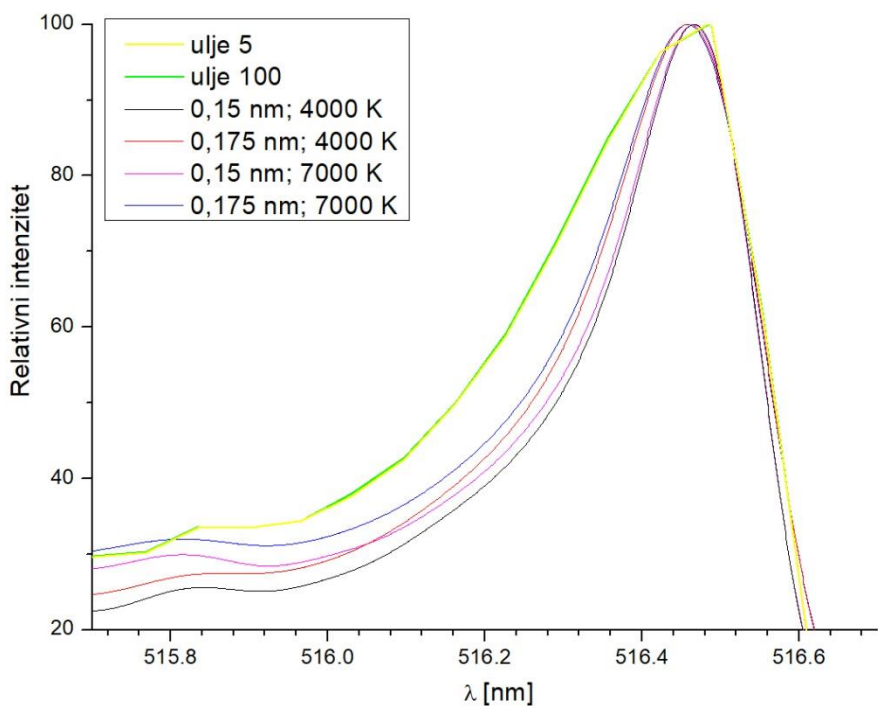
Резолуција добијених спектра у секвенци $\Delta\nu=0$ дозвољава грубу процену инструменталног профила: поређење експерименталног спектра на Слици 3.7. са синтетисаним спектрима за две температуре (5000 и 7000 K) и две гаусовске полуширине (0,015 и 0,0175 nm) указује на то да је инструментални профил 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.



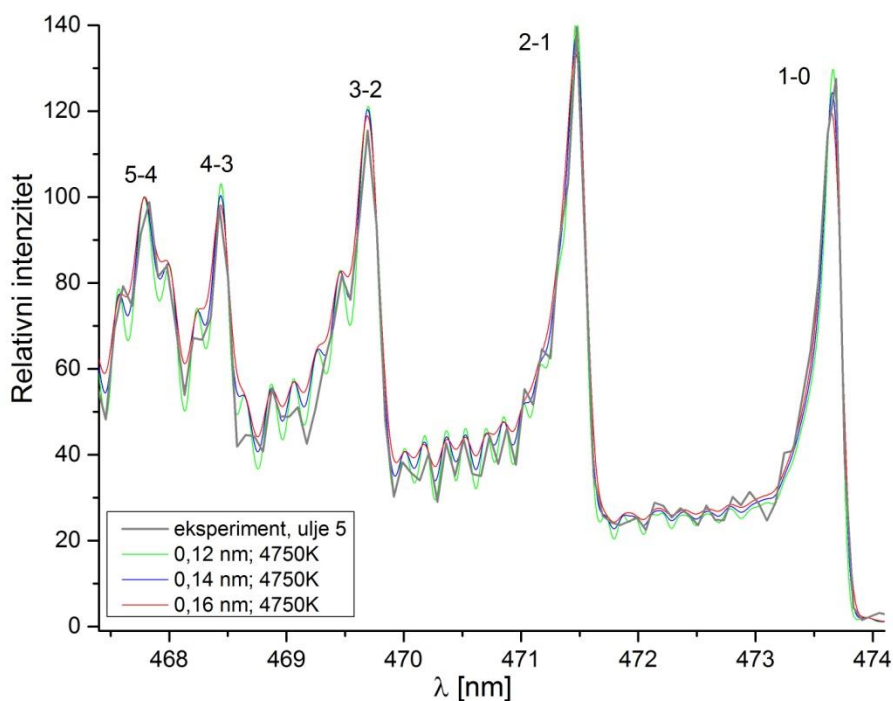
Слика 3.7. Поређење експерименталног и синтетисаних спектра секвенце $\Delta\nu=0$ Свановог система.

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 поменуе траке.

Секвенца $\Delta\nu=+1$ (~ 474 nm) знатно је мање интензивна од секвенце $\Delta\nu=0$, тако да се може очекивати да је много мање подложна самоапсорпцији. На Слици 3.9. приказан је експериментални спектар секвенце $\Delta\nu=+1$ 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.



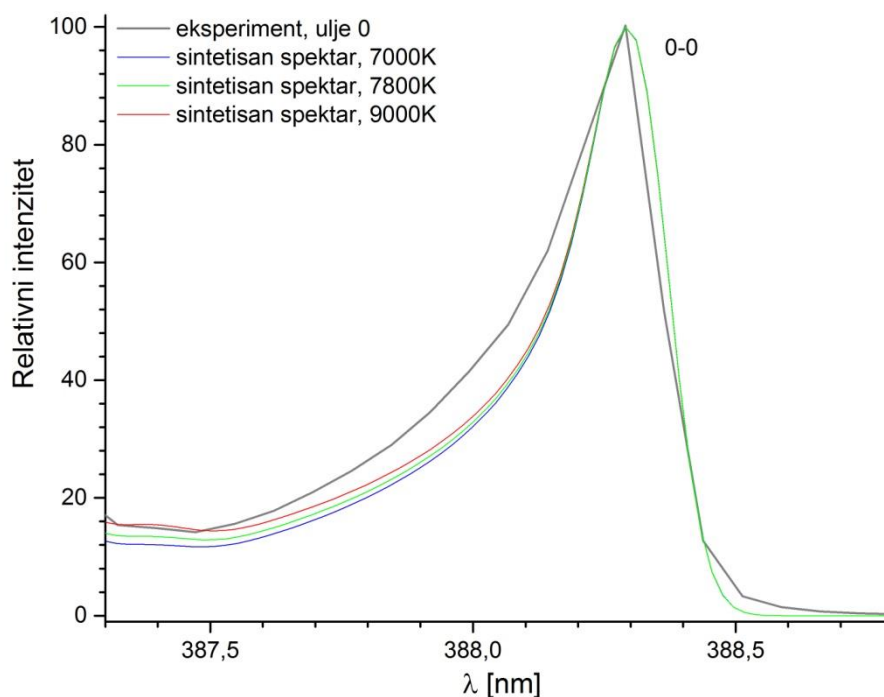
Слика 3.8. Поређење експерименталних и синтетисаних профила чепа 0-0 траке Свановог система.



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 щубичастом 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 $\Delta\nu=0$ (0-0 чело код 388,34 nm), $\Delta\nu=+1$ (1-0 чело код 359,04 nm) и $\Delta\nu=-1$ (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 $\Delta\nu=0$ и $\Delta\nu=-1$ сасвим лепо раздвојена и потенцијално могу послужити за одређивање вибрационе температуре. Из истог разлога није било могуће проценити ширину експерименталног профила.

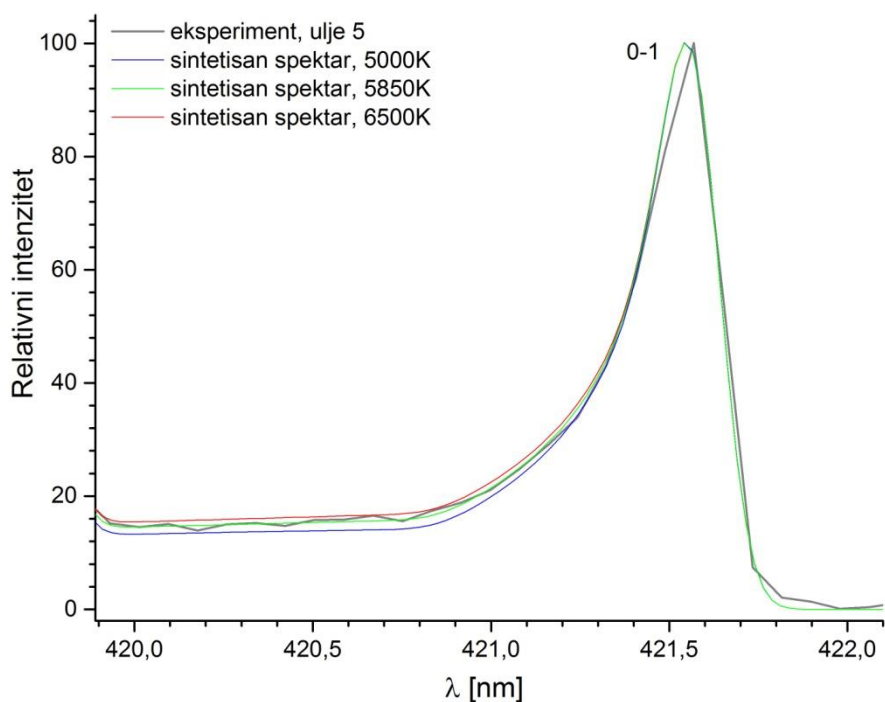


Слика 3.10. Поређење експерименталног и синтетисаних профила чела 0-0 траке Љубичастиог система.

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

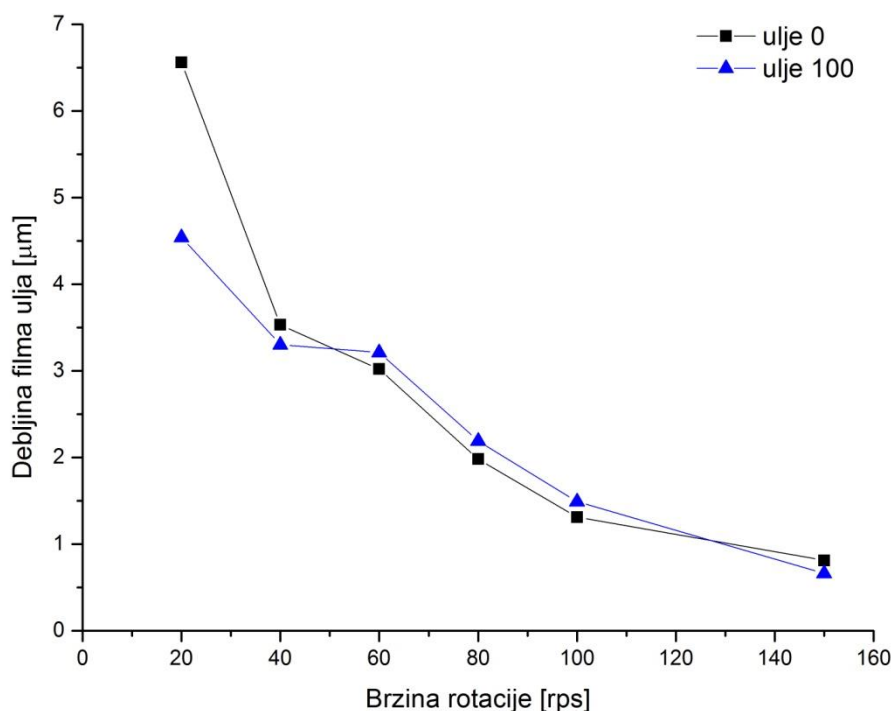
У овом поглављу биће презентовани резултати испитивања плазме која се индукује на филму уља нанесеном на одабрани супстрат, као последица ласерске аблације. Детаљи експерименталне поставке дати су у поглављу 3. У првом делу овог поглавља биће описана оптимизација експерименталних услова неопходна ради 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 узорака уља различитих концентрација започето је сетом мерења у циљу одређивања оптималне дебљине филма. Показано је да је за добијање линијских спектра конституената узорака, 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 узорака [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 g/s), 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 g/s формирају се слојеви уља приближне дебљине, независно од концентрације додатих елемената - око 3,4 μm . Повећање брзине од 40 до 60 g/s 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 g/s, 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 g/s формирају се филмови уља дебљине 2,1 μm . Дебљина филма уља коју је могуће остварити уз примену максималне брзине (150 g/s) износи 0,74 μm . Постизање фиксне дебљине филмова уља је важно како би се осигурало да се

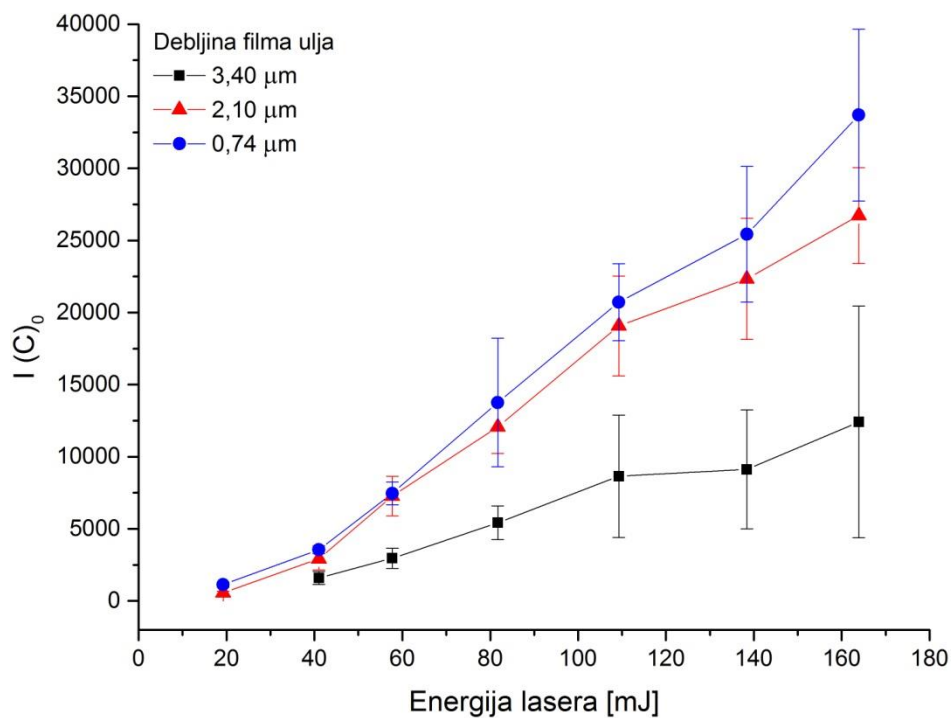
приликом аблације увек узоркује иста количина узорка, што омогућава прецизна квантитативна мерења.



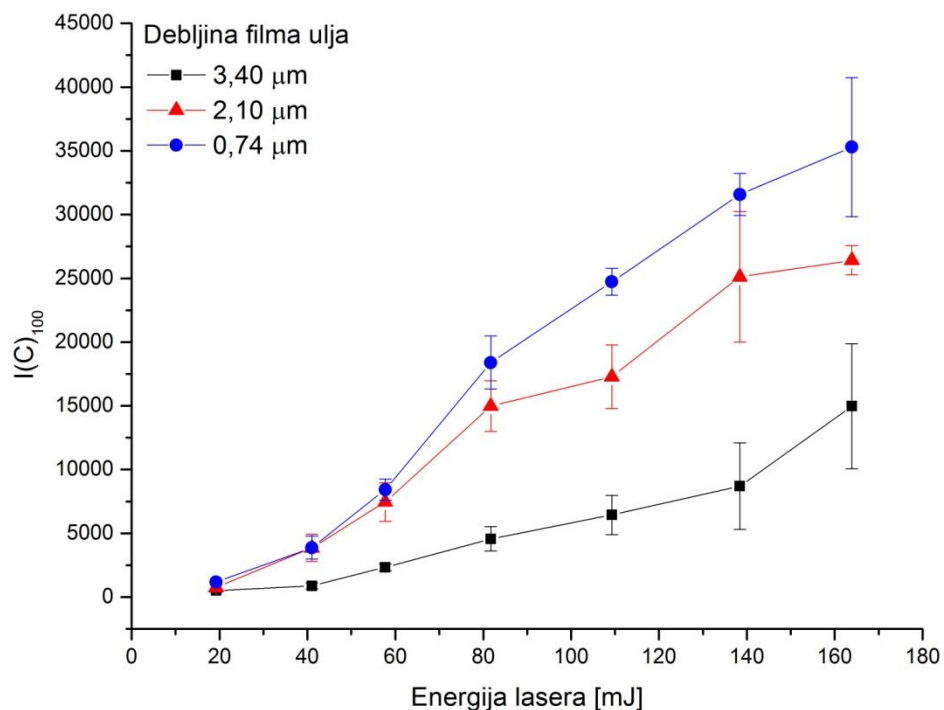
Слика 4.1. Промена дебљине филма уља са примењеном брзине ротације, за базно уље и уље 100.

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.

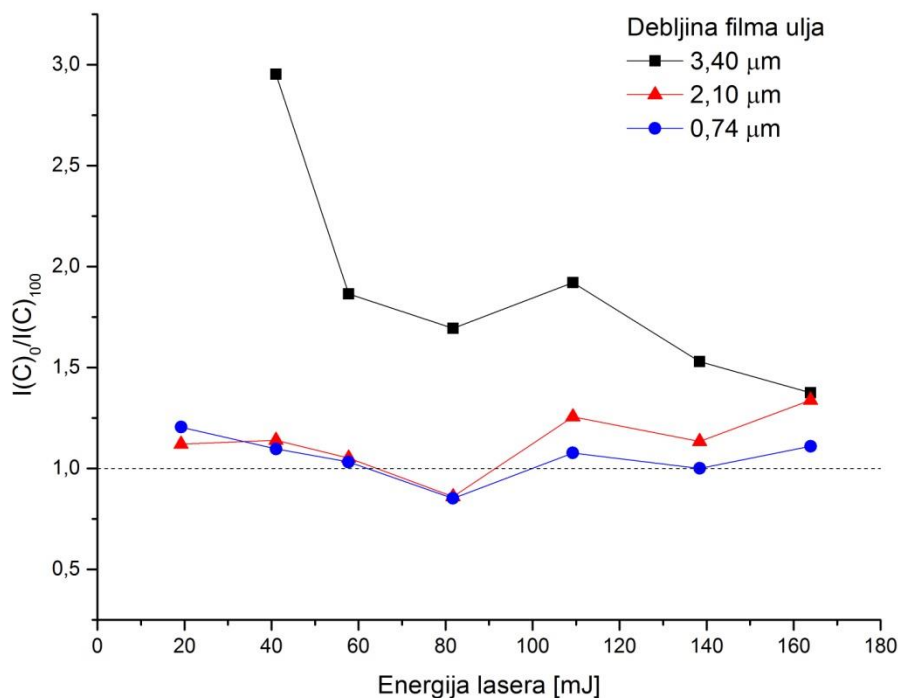
Приликом озрачивања узорка дебљине 3,4 µm применом минималне енергије (20 mJ, 4,9 J/cm²), формирана је плазма врло слабе емисије чији се спектар састоји само од Si I линија. Емисија анализирани Si I линије (288,16 nm) је чак 80 пута слабија него у случају озрачивања чистог супстрата, без наношења уља. 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.



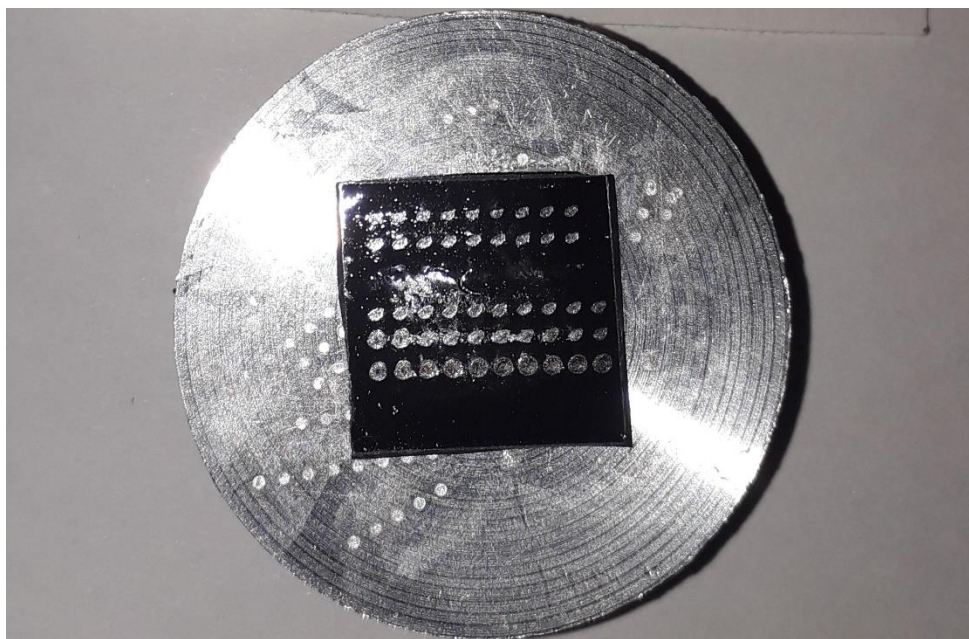
Слика 4.4. Промена односа интензитета пикова C I линије мерене на базном уљу и уљу 100 у зависности од примењене енергије ласера.

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

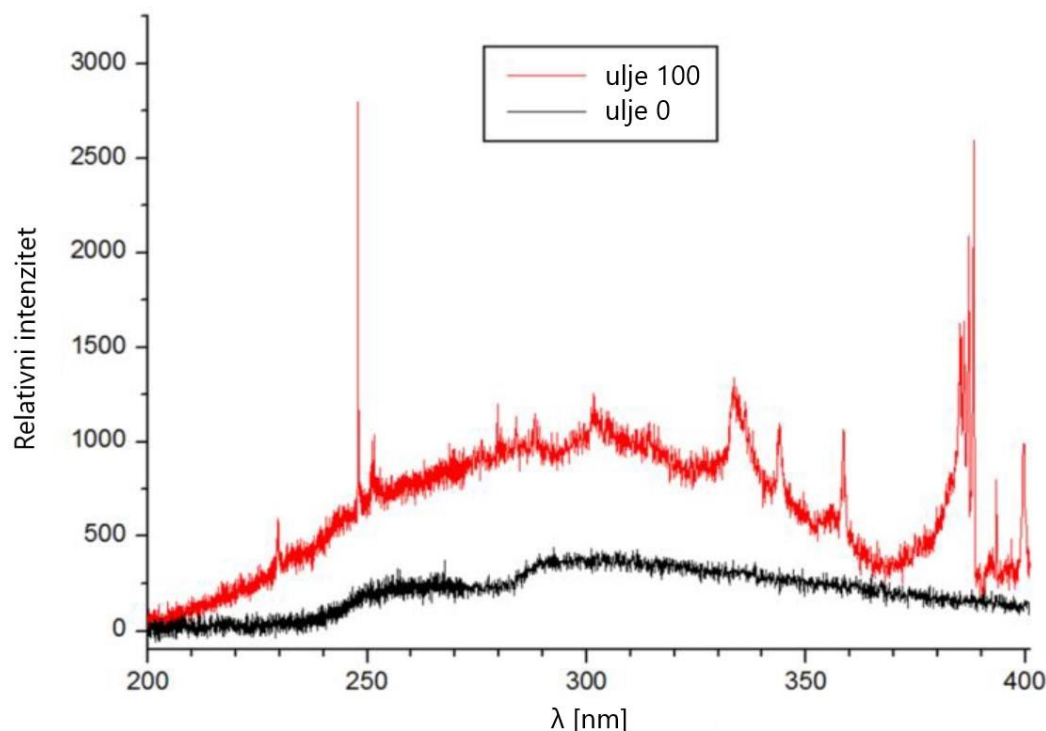
плочице са филмом дебљине $0,74 \mu\text{m}$, однос интензитета линија угљеника за два уља са различитим концентрацијама примеса готово да не одступа од јединице за све примењене енергије ласера, те можемо закључити да се са овом дебљином филма проблем утицаја матрикс ефекта потпуно превазилази.



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 узорака 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.

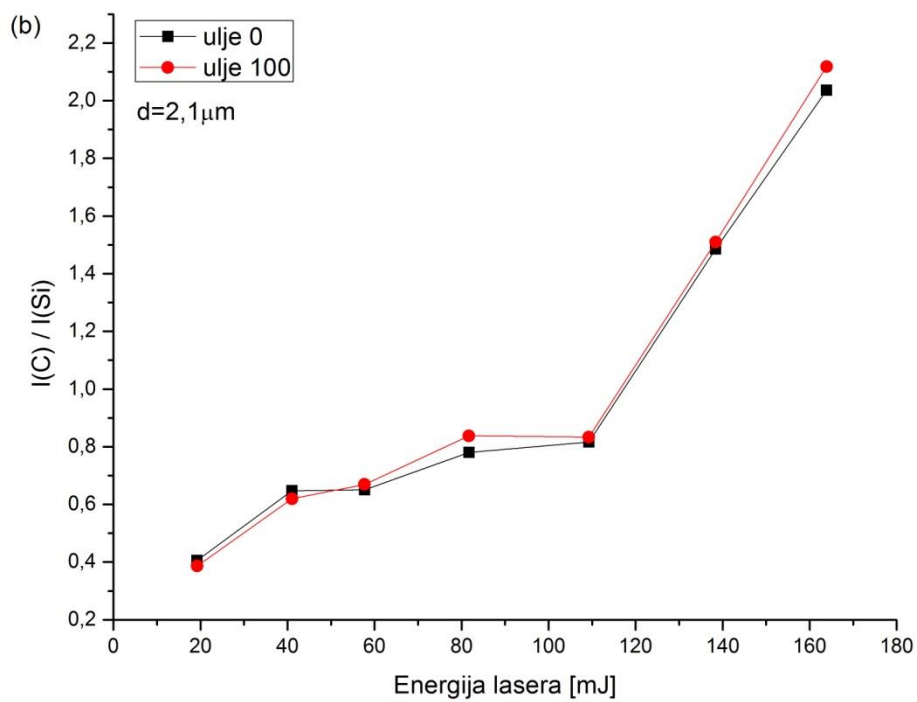
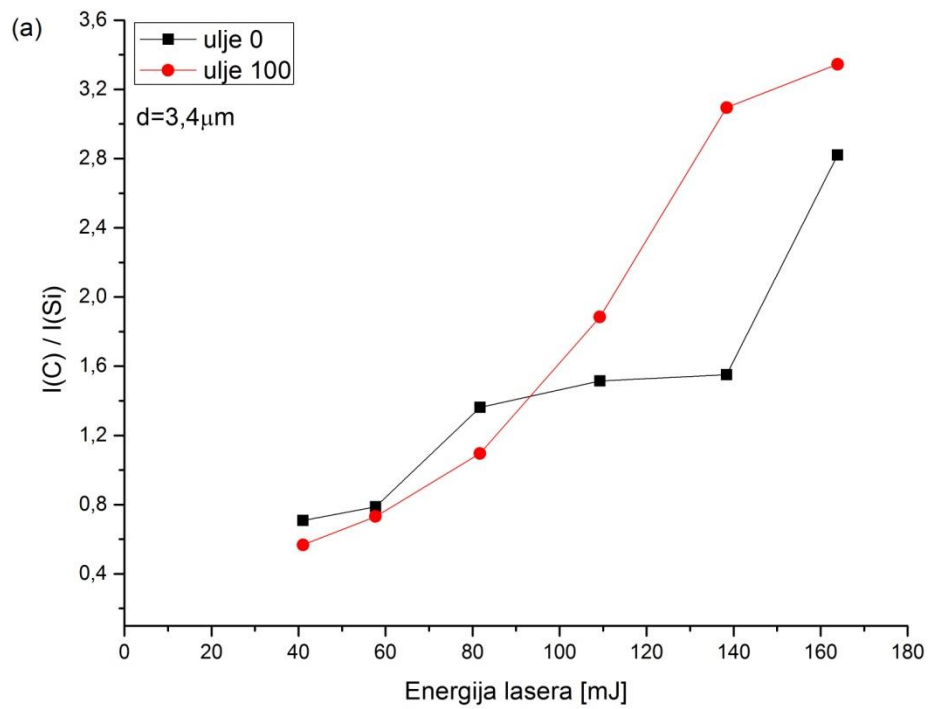
Плазма која се формира на граници чврсто-течно индиректно јонизује околну течност при чему се формира плазма велике густине и температуре [47], што доводи до локалног подизања течног слоја (у нашем случају – филма уља). Како бисмо утврдили да ли се плазма такође формира на самом уљу, вршена су ЛИБС мерења 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.

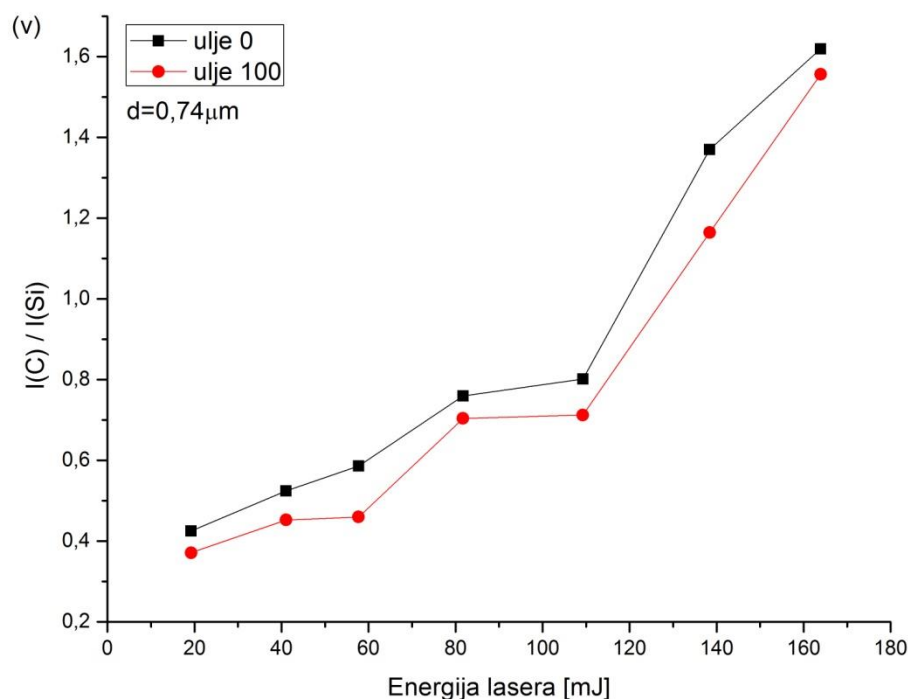


Слика 4.6. Упоредни приказ ЛИБС спектра сниманих на узорцима уља у течном облику (базног и уља 100), са примењеном енергијом ласера од 165 mJ и кашњењем од 0 μ s.

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 Слици 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 Слици 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

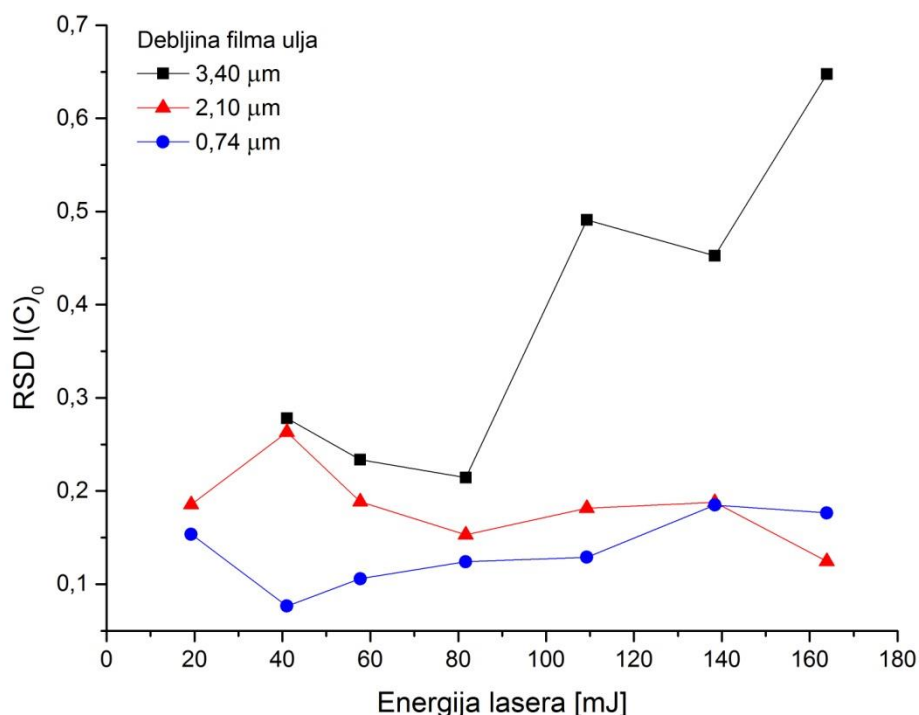
стране формиране плазме. Екранирање је више изражено за дебље слојеве филма због ефикаснијег конфинирања плазме између супстрата и подигнутог течног слоја [64].





Слика 4.7. Однос интензитета линија C I и Si I (288,16 nm) у функцији примењене енергије ласера за два анализирана 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.



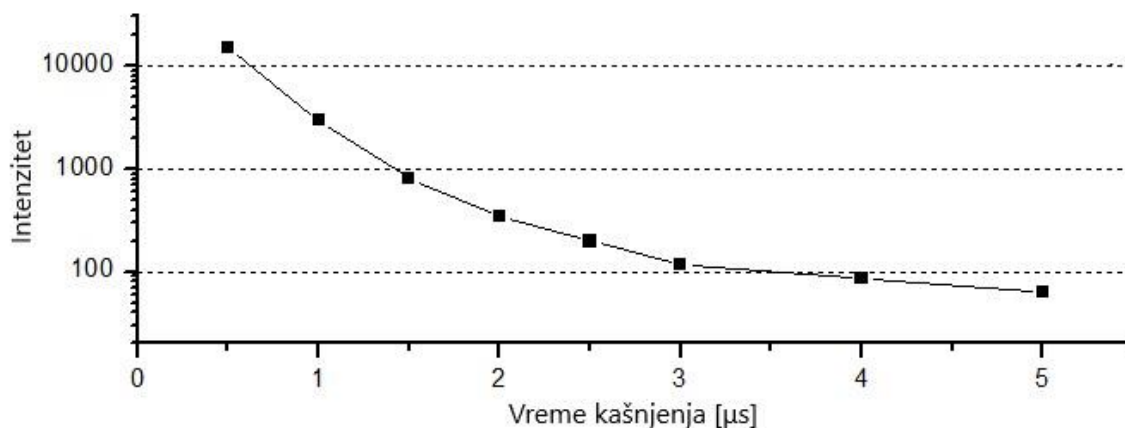
Слика 4.8. Релативна стандардна девијација (РСД) пика C I линије из базног уља у функцији примењене енергије ласера, за три узорка различитих дебљина, рачуната на основу 6 појединачних мерења.

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 C 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.

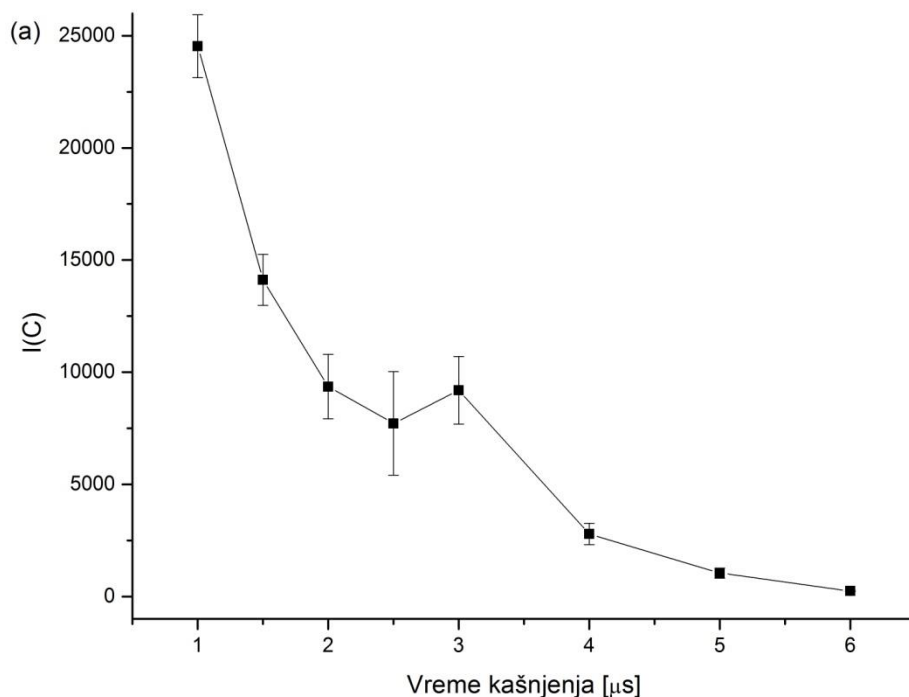
Последњи корак у оптимизацији услова био је одабир времена кашњења снимања. У те сврхе, варирано је време почетка снимања и праћена је емисија уља 100, Слика 4.9. За свако време вршено је озрачивање мете са по 10 узастопних ласерских импулса (сваки на новом месту на мети), при чему је праћен интензитет 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

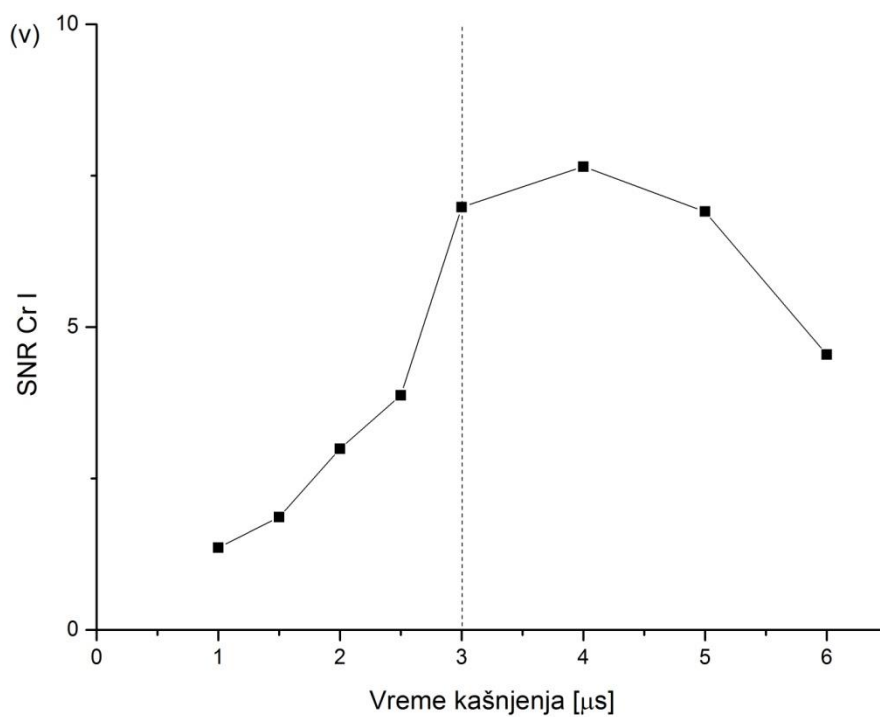
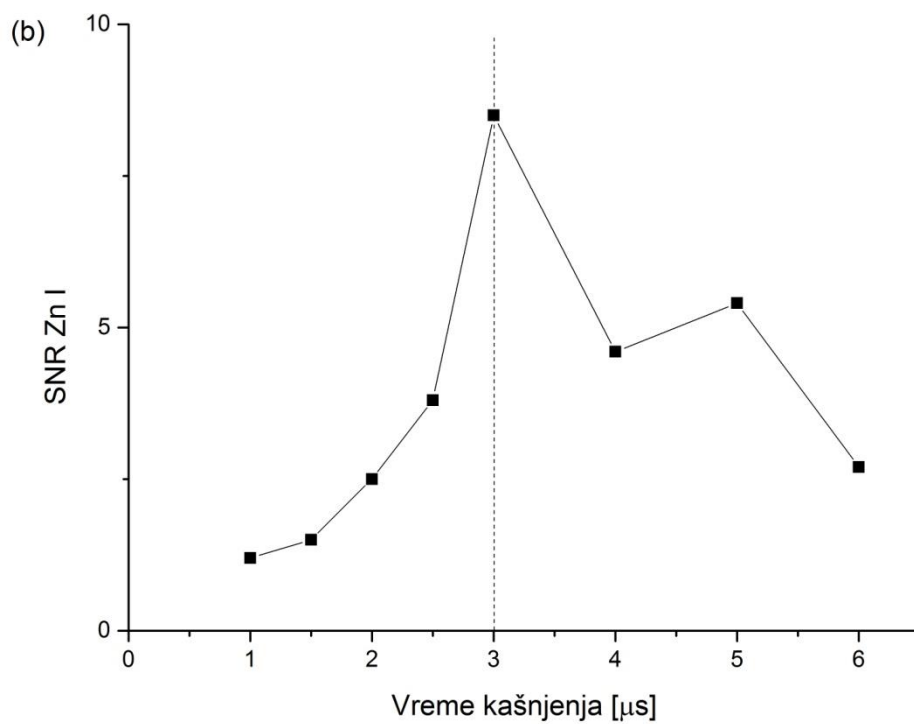
који би могао потпуно да замаскира спектралне линије. У каснијим временима, интензитет зрачења континуума опада, и за време од $2,5 \mu\text{s}$ опадне чак 100 пута, након чега је могуће детектовати линије од интереса.



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 $t=3 \mu\text{s}$.

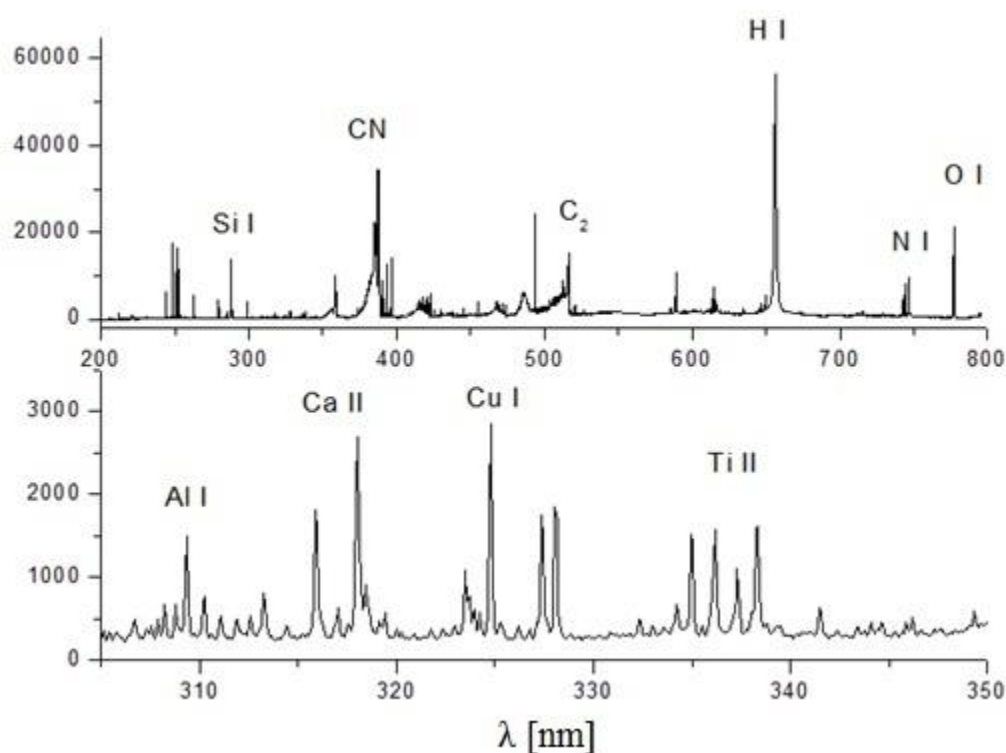




Слика 4.10. Интензитет линије С I (а); Однос сигнал/шум линија Zn I (б) и Cr I (в) у функцији времена кашњења, за уље 100.

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 поменутих условима:



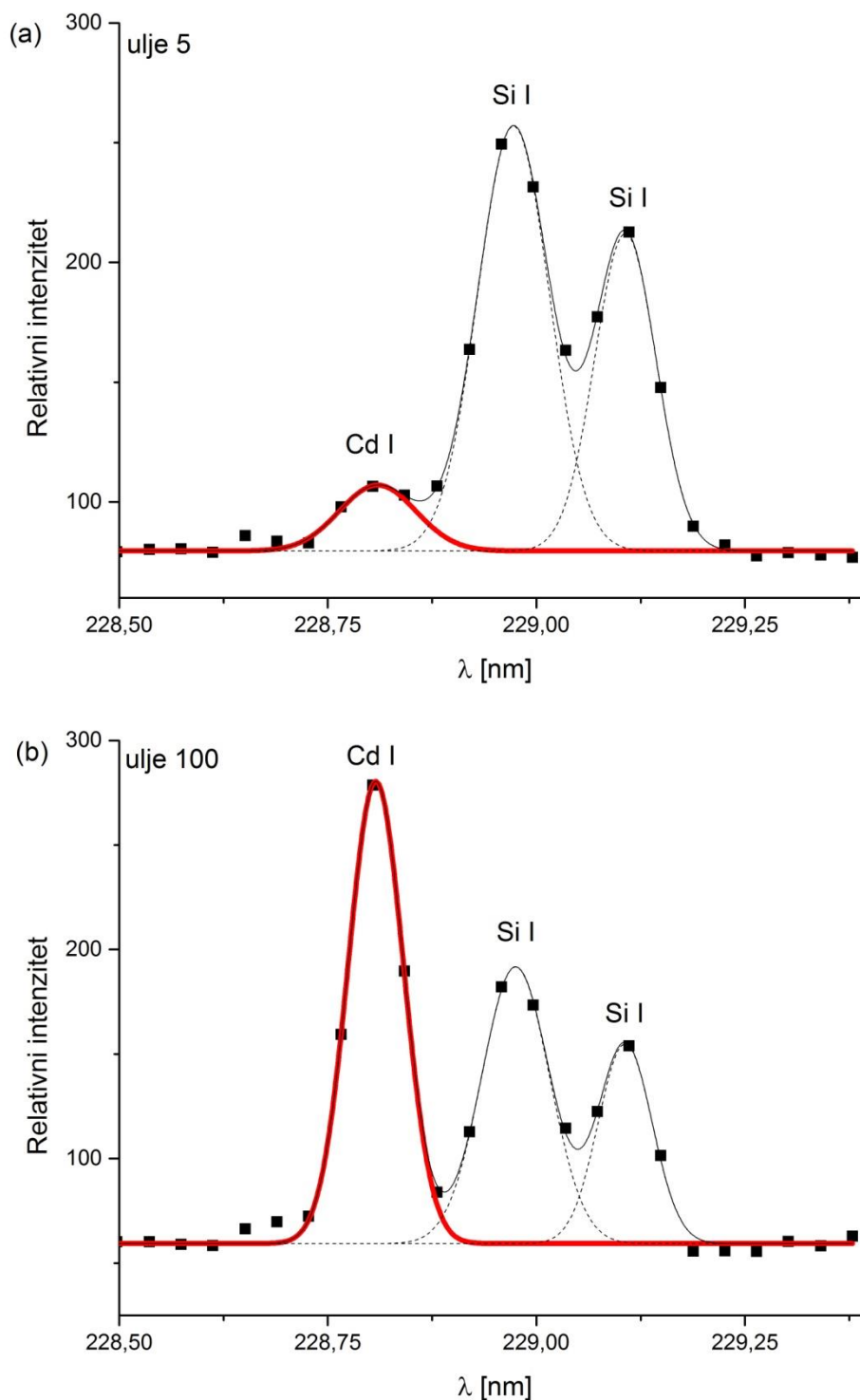
Слика 4.11. Усредњени спектри уља 100.

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

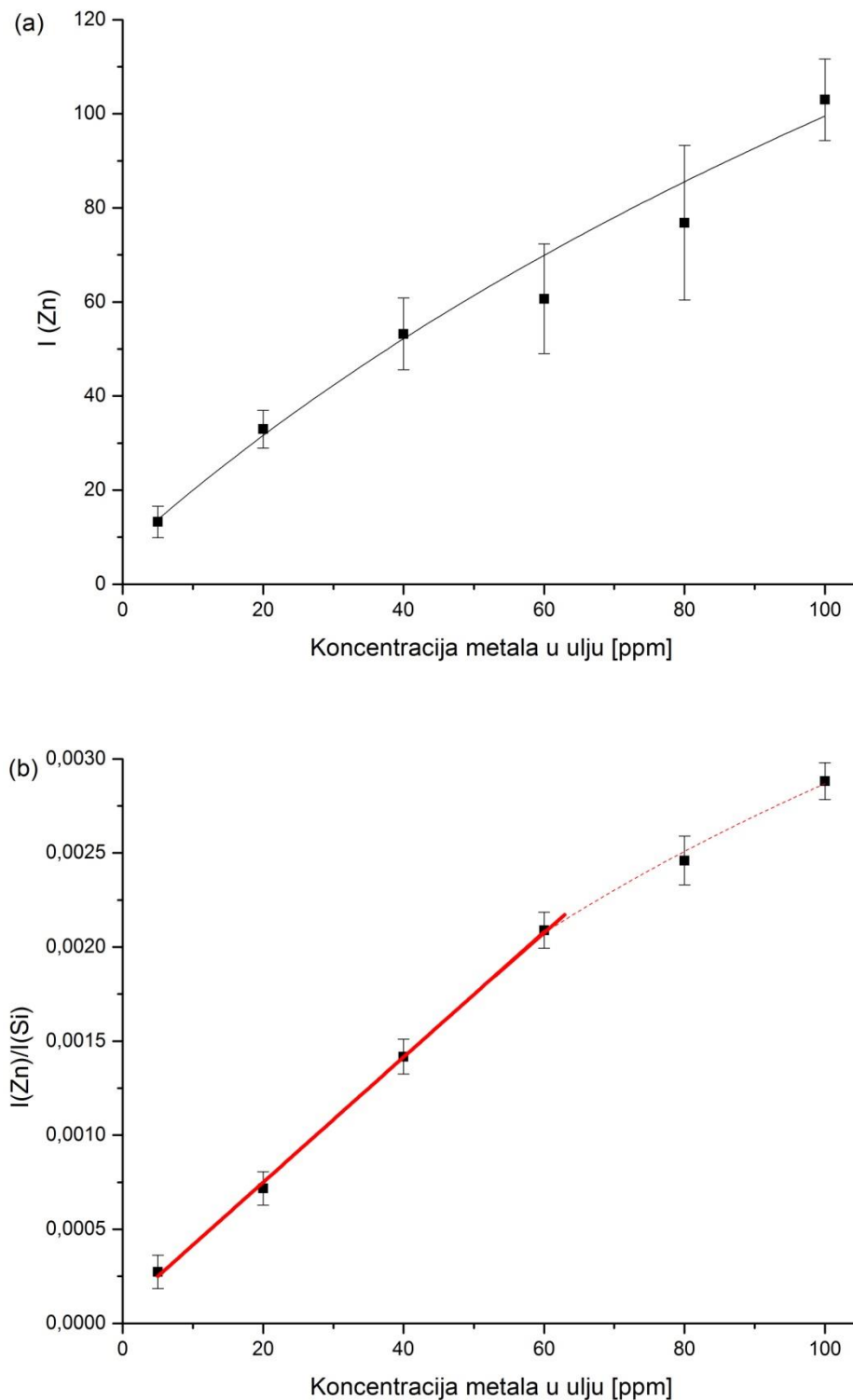
Детектовани спектри су анализирани, при чему су одбачени сви аномални спектри, у којима линија Si I (243,52 nm) варира преко 30% од просечне вредности, што је показатељ да је дошло до аблације супстрата. Одабрани спектри су затим усредњени, линије су фитоване Фојтовим профилем, уз изузетак Cd I линије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



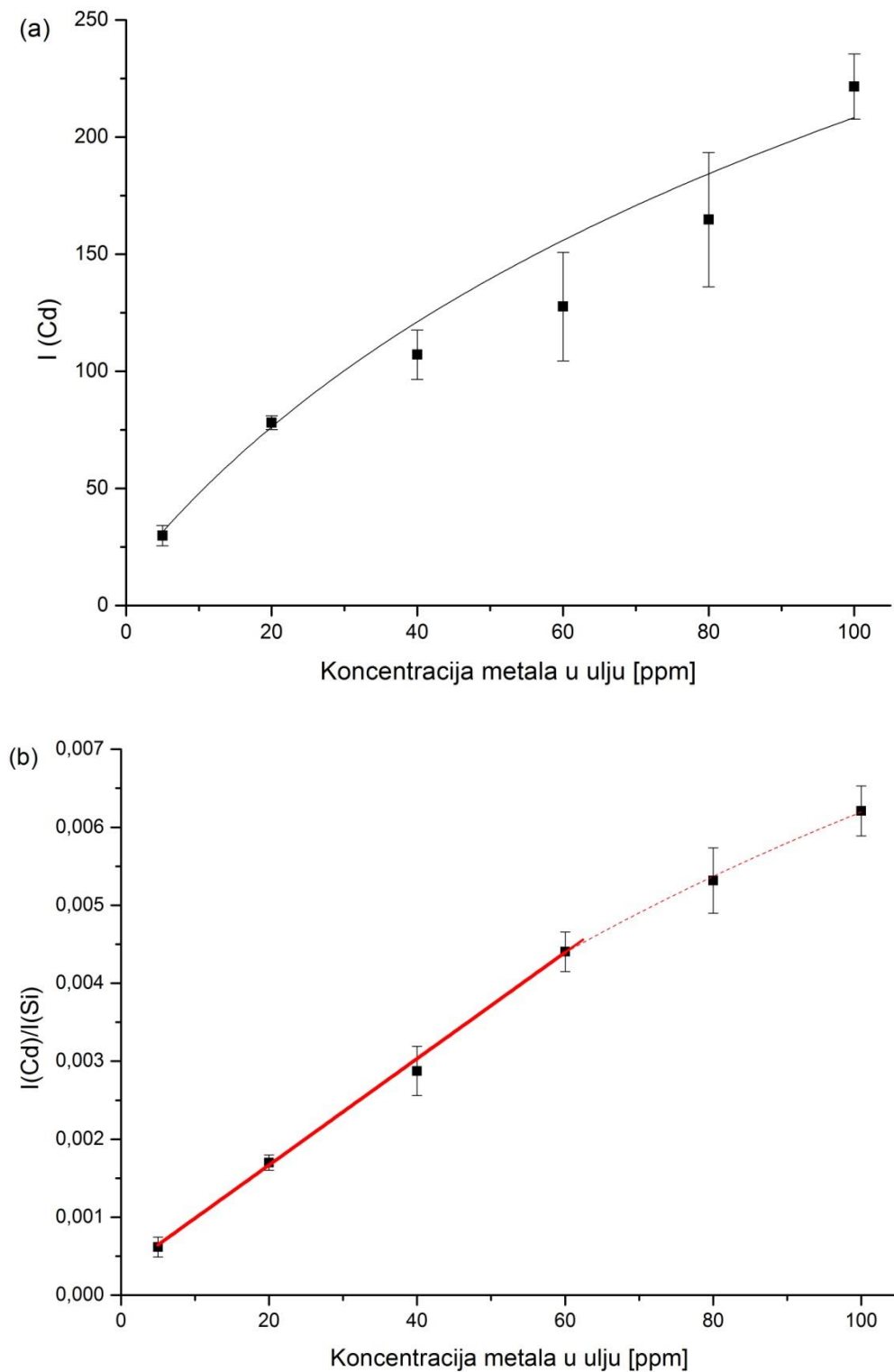
Слика 4.12. Резултати фитовања применом Гаусове функције (црна линија), како би се издвојио пик Cd I (црвена линија) у близини две Si I линије за: **а)** уље 5, **б)** уље 100. Спектри су добијени усредњавањем мерења 5 идентичних узорака, са по 50 експозиција.

4.1.3. Калибрационе криве

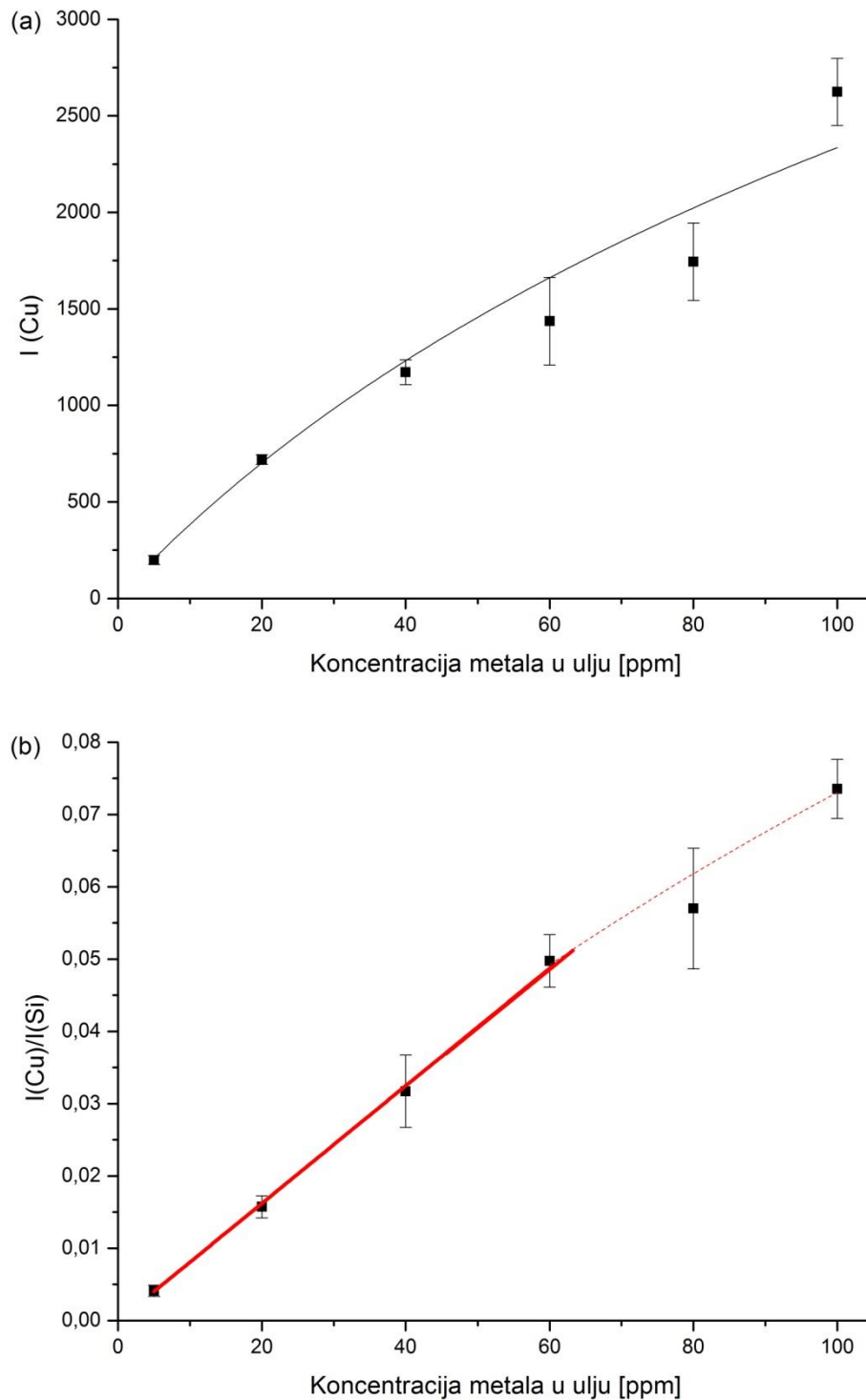
Калибрационе криве конструисане су за 4 елемента: цинк, кадмијум, бакар и хром, Сlike 4.13.-4.16.



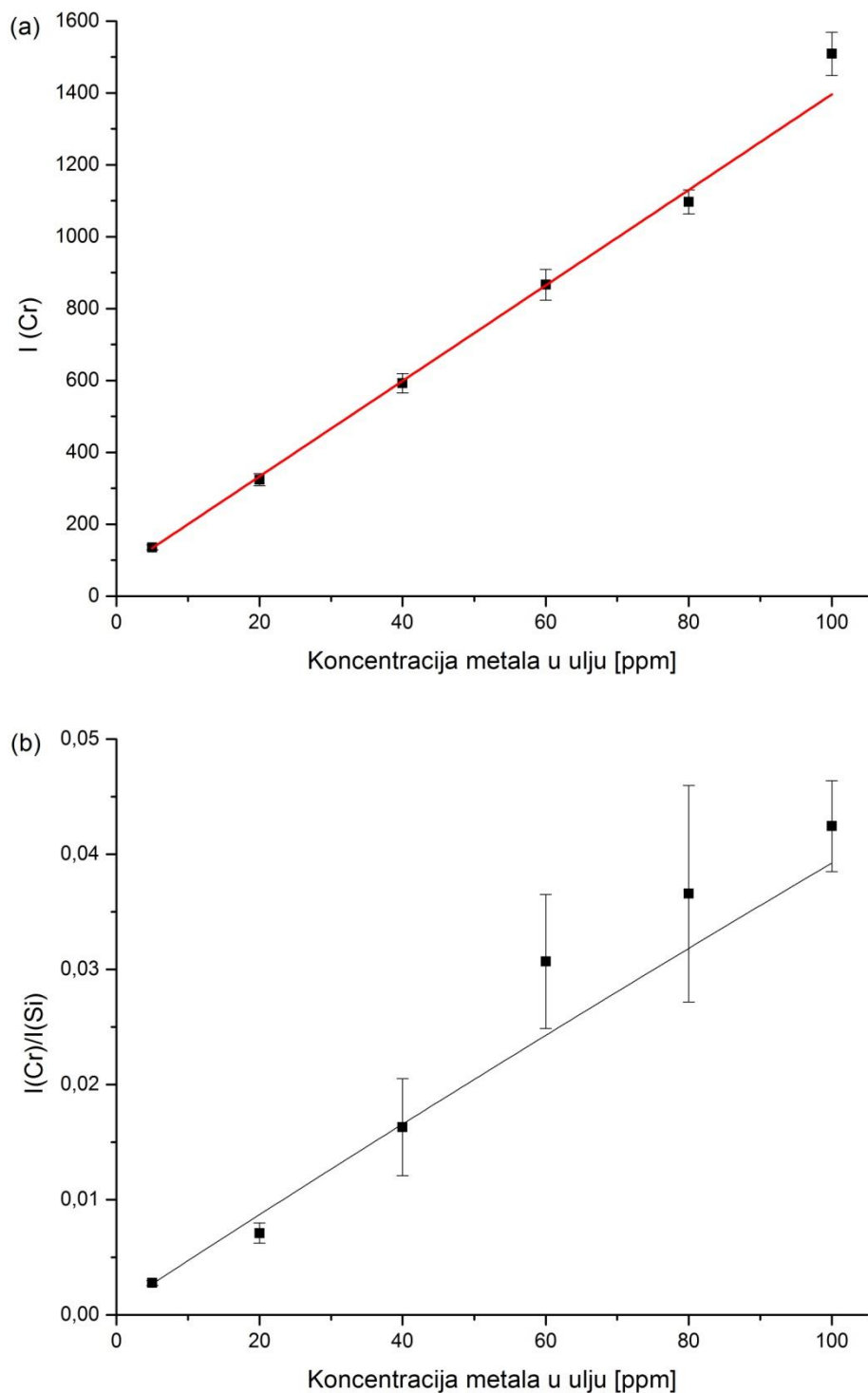
Слика 4.13. Калибрационе криве за Zn: **а)** без нормализације, **б)** нормализоване на интензитет линије Si I. Црвеним је означена калибрациона крива коришћена за прорачун границе детекције елемента.



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.

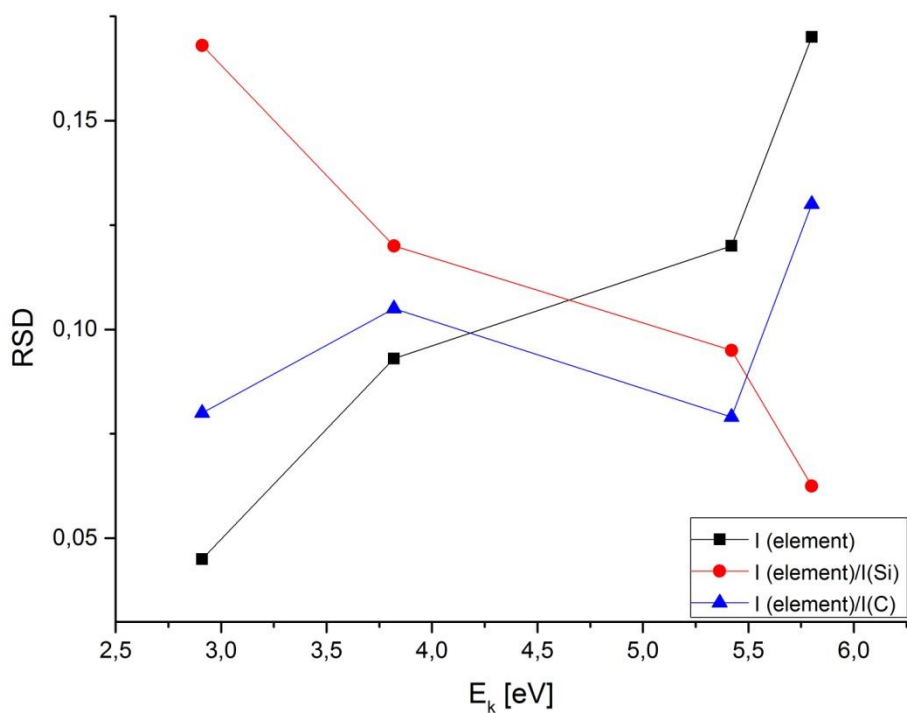


Слика 4.16. Калибрационе криве за Cr: **а)** без нормализације, **б)** нормализоване на интензитет линије Si I. Црвеним је означена калибрациона крива коришћена за прорачун границе детекције елемента.

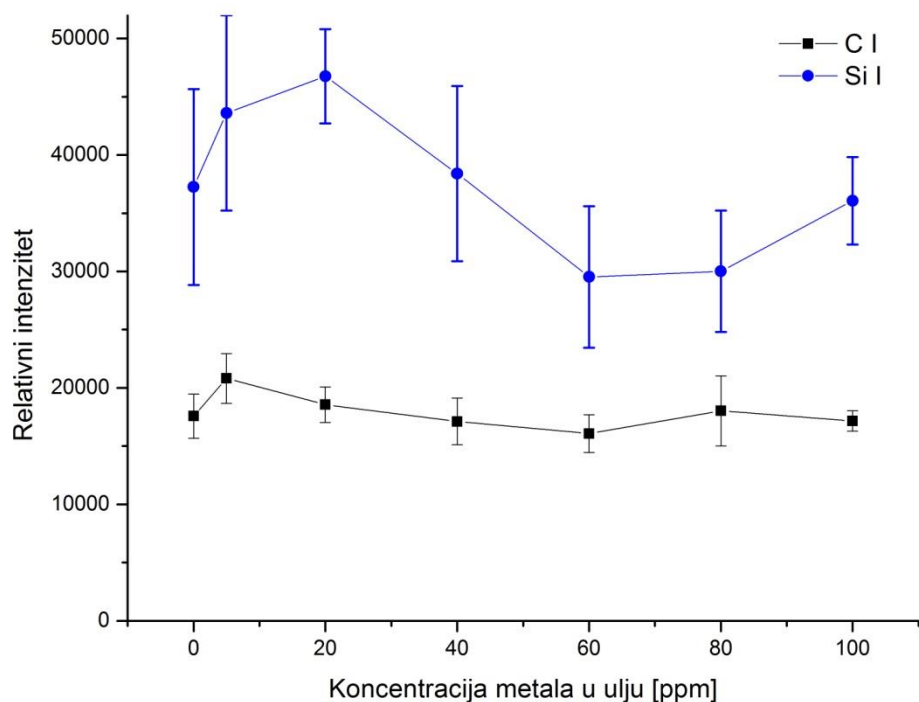
Хром показује линеарну зависност интензитета у целом опсегу концентрација, док интензитети осталих елемената показују линеарни пораст до концентрације од 60 ppm, након чега долази до сатурације, Сlike 4.13.-4.16. Нормализацијом интензитета линија на линију силицијума (288,16 nm) која потиче од супстрата, 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 ексцитације (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 ексцитације 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 ексцитације вредност РСД опада. Нормализација на С I, који има највишу енергију ексцитације ($E_k=7,68$ eV), не доводи до неке уочљиве функционалне зависности РСД од енергије ексцитације 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 ексцитације 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 ексцитације 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 екситације.



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

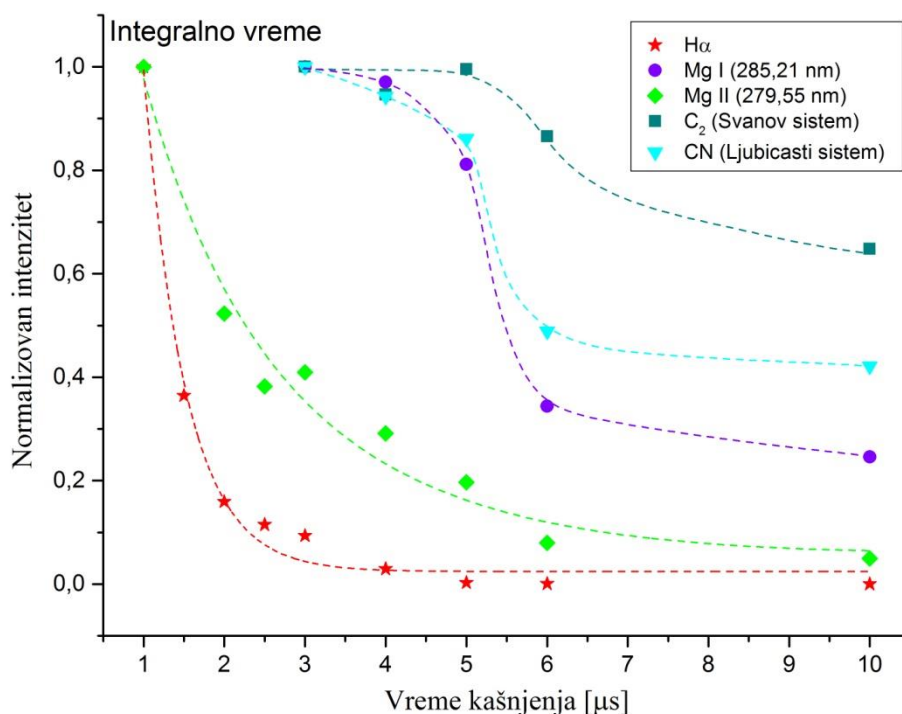
Границе детекције које је могуће мерити применом предложене технике су изнад прописаних од стране Светске здравствене организације за јестива уља (0,1 ppm за Cu и Cr; 0,05 ppm за Cd). Измерене ГД за цинк су упоредиве са онима добијеним применом ДП ЛИБС технике за екситацију узорака уља нанесених на филтер 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 ppb 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 μ s након почетка трајања ласерског импулса. Спектрални параметри атомских и молекулских врста коришћених за дијагностику плазме приказани су у табелама датим у Експерименталном делу.



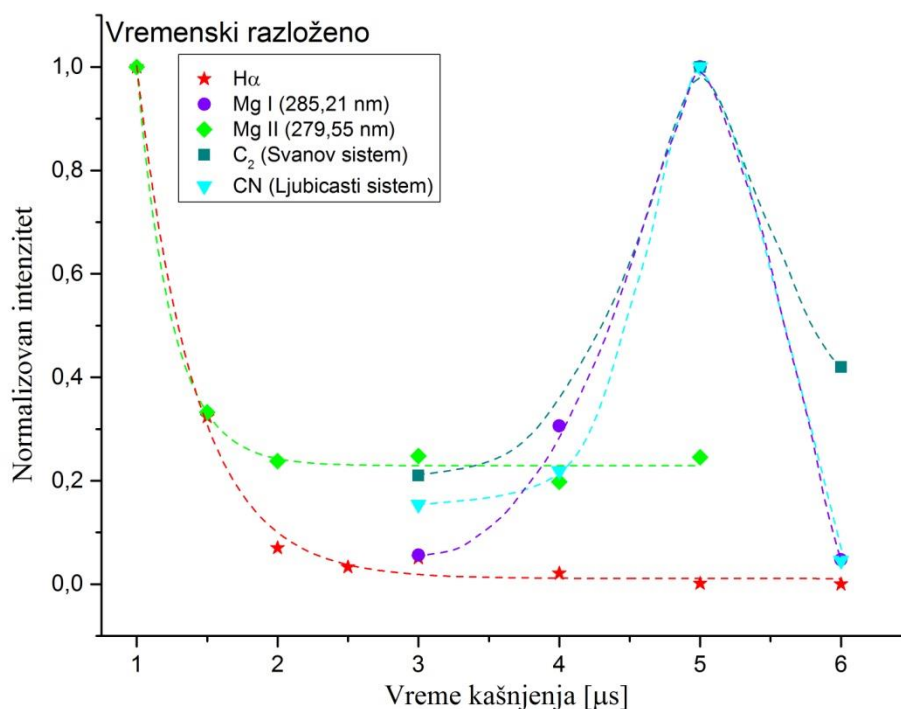
Слика 4.19. Нормализовани интензитети више врста присутних у плазми узорка уље 100 у функцији од времена кашњења за интегрално време снимања ($t=1,050$ ms).

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 μ s.

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 μ s, након чега почиње да опада.

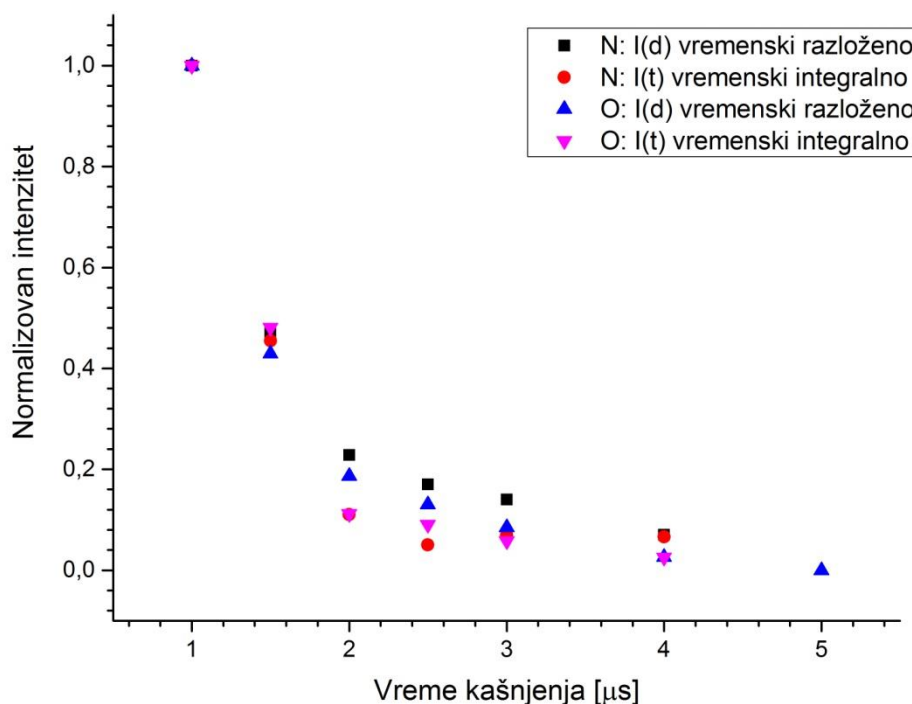
Значајна емисија молекулских трака C_2 и CN регистрована је тек од 3 μ s. У почетним временима плазма је превише врућа и махом се састоји из јона, док су за формирање молекула погодније ниже температуре, када се плазма већ хлади. Обе траке показују максималне вредности у 5 μ s, након чега њихови интензитети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

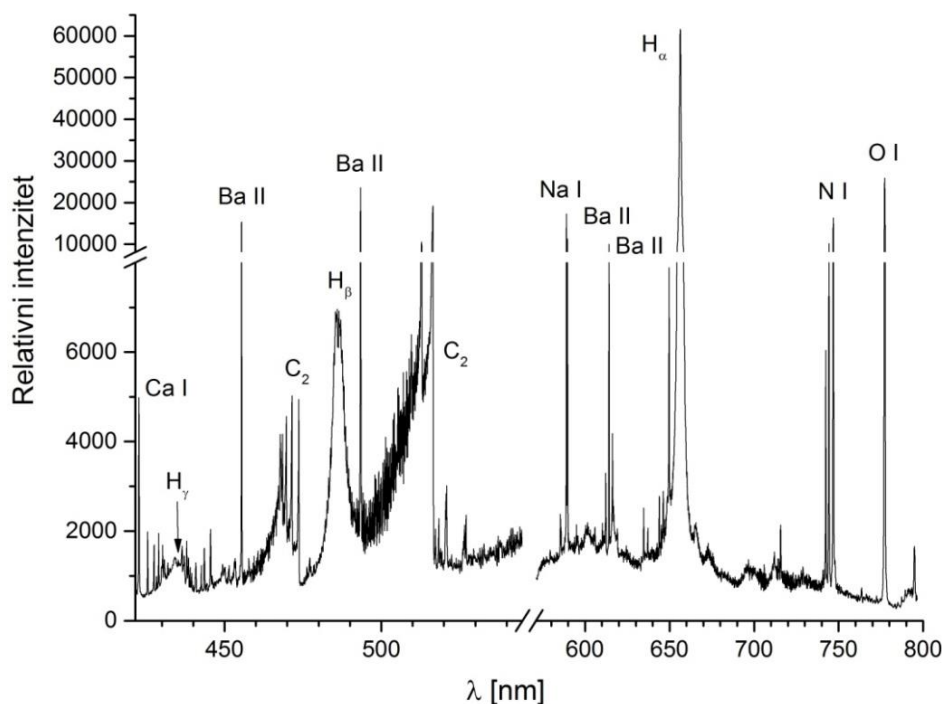
На Слици 4.21. приказани су нормализовани интензитети спектралних линија атома азота (N I 746,84 nm) и кисеоника (O I 777,32 nm) у функцији времена кашњења, за временски интегрална и временски разложена мерења.



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 $\Delta\nu=0$ 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]:

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

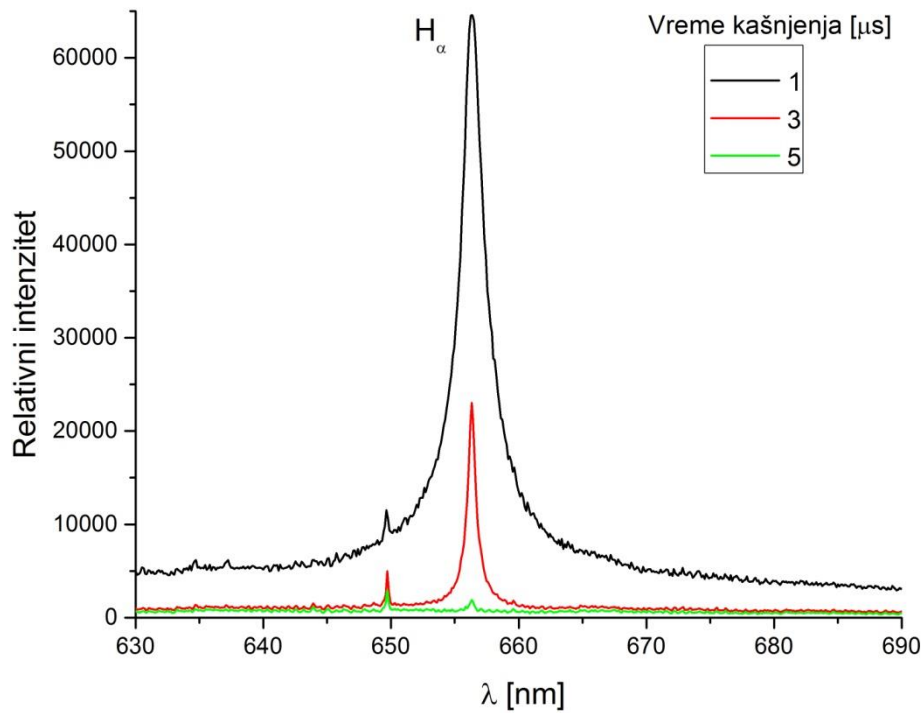
где су w_V , w_L , w_G , w_D и w_i ширине ($FWHM$) укупног измереног (Фојт), Лоренцовог, Гаусовог, Доплеровог и инструменталног профила који је одређиван експериментално. За одређивање концентрације електрона из Штарковог профила H_α линије коришћена је апроксимативна формула [79,80]:

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

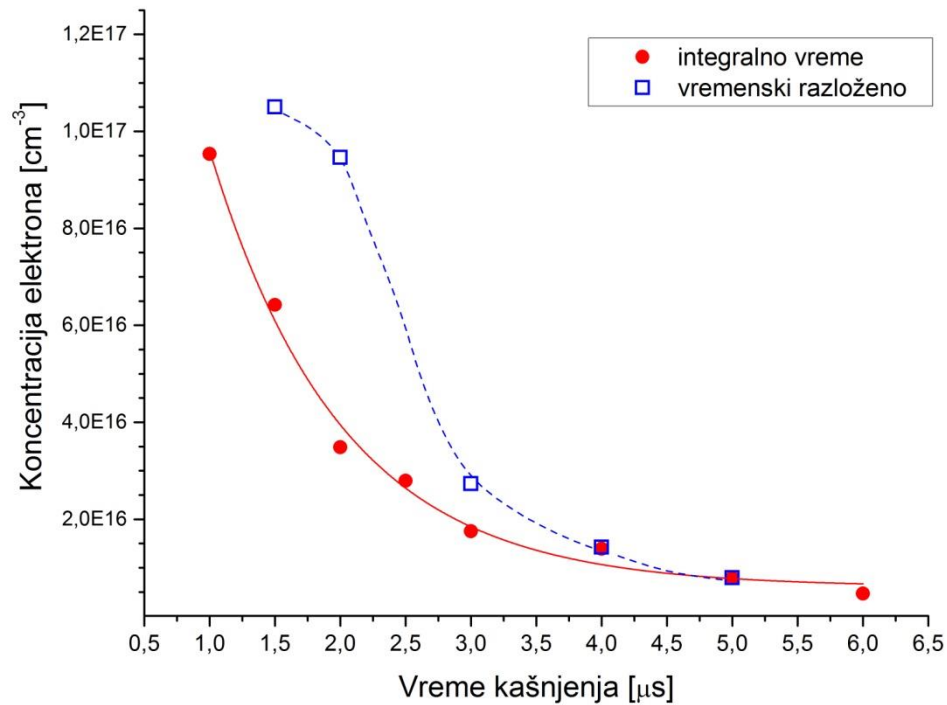
где је w_{SA} полуширина профила на половини површине ($HWHH$). Пошто је профил H_α линије близак Лоренцијану, оправдано је увести једнакост $w_{SA}=w_S=w_L$ [79]. Овде треба нагласити да се наведена формула разликује од оригиналне [80], где је $HWHH$ коришћено уместо наведеног $FWHM$ [81].

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 .

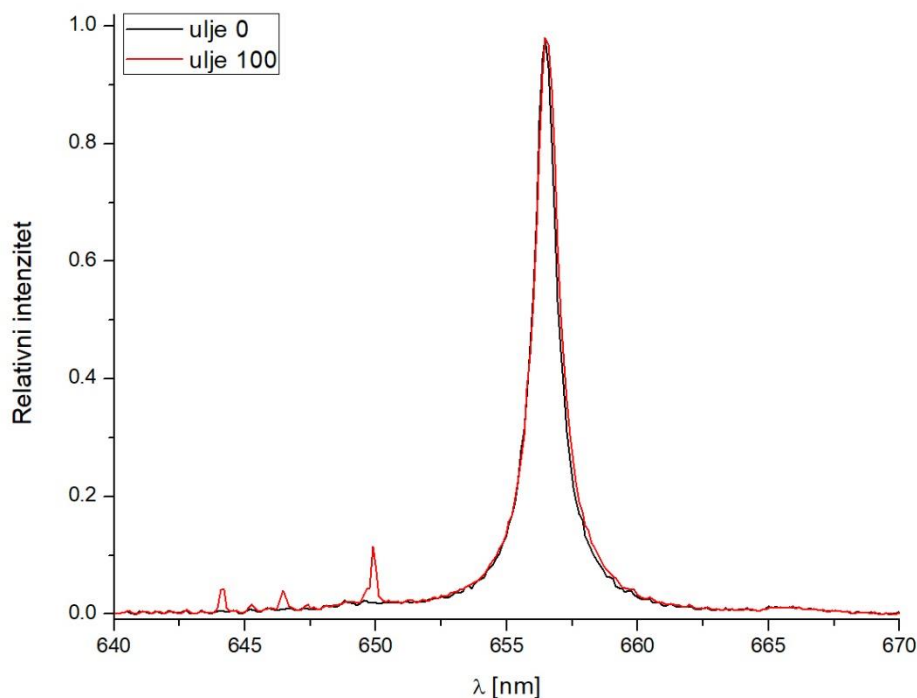
Поређење профила H_α линије снимљених при истим експерименталним условима, али за уља са различитим концентрацијама додатих елемената, показује слаб утицај концентрације додатих елемената на концентрацију електрона. На Слици 4.25. приказан је део спектра око H_α линије добијен при истим експерименталним 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.



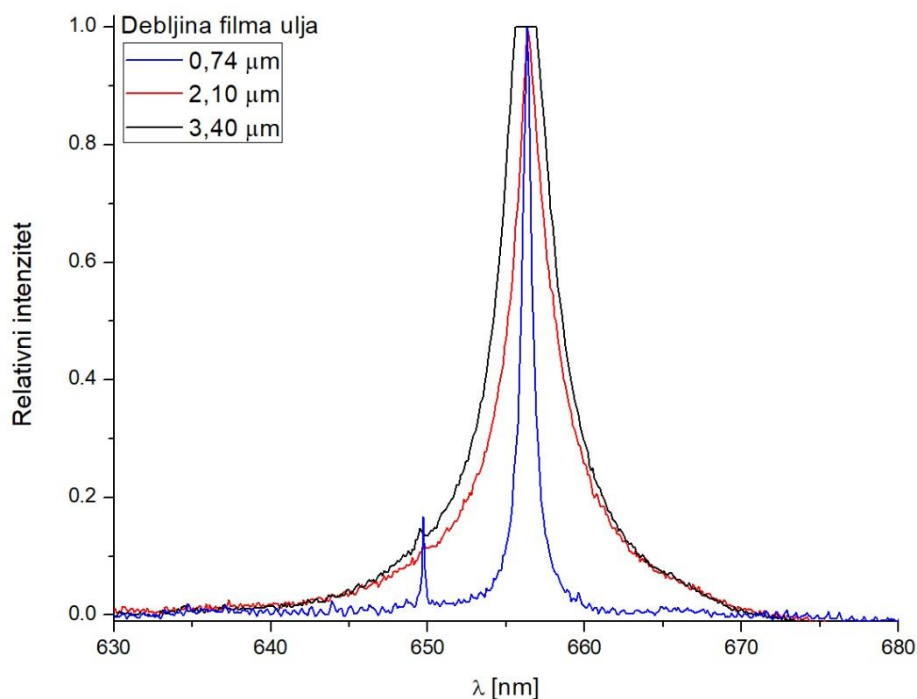
Слика 4.23. Утицај времена кашњења на интензитет и профил H_{α} линије за уље 100.



Слика 4.24. Концентрација електрона одређена на основу полуширине H_{α} линије, из временски интегралних и временски разложених спектра.



Слика 4.25. Профил H_{α} линије за чисто уље и уље 100.



Слика 4.26. Изглед профила H_{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 $0,74 \mu\text{m}$. Мерење профила H_{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 израза, 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.

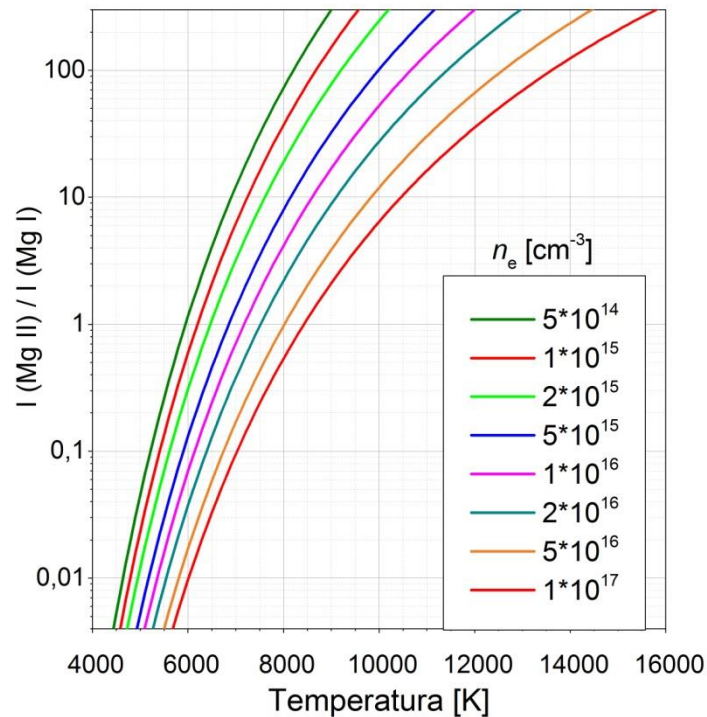
Табела 4.3. Коришћене аналитичке линије, припадајуће константе прелаза и енергије ексцитације [67].

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}).

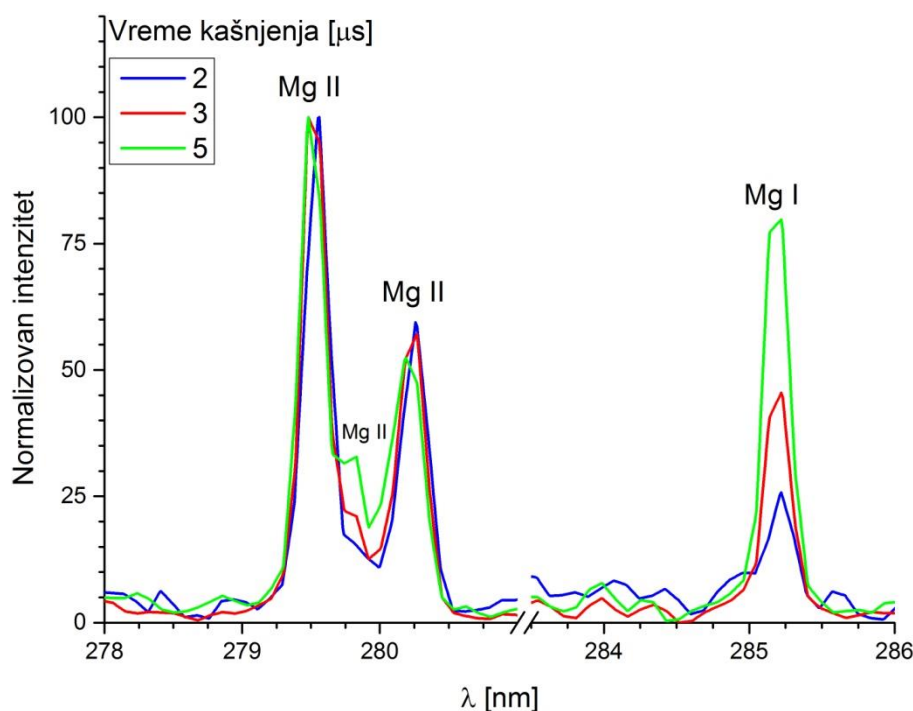


Слика 4.27. Зависност односа интензитета јонске (279,55 nm) и атомске линије Mg (285,21 nm) за различите концентрације електрона.

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 ексцитације (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 ($3,48 \cdot 10^{15}$).

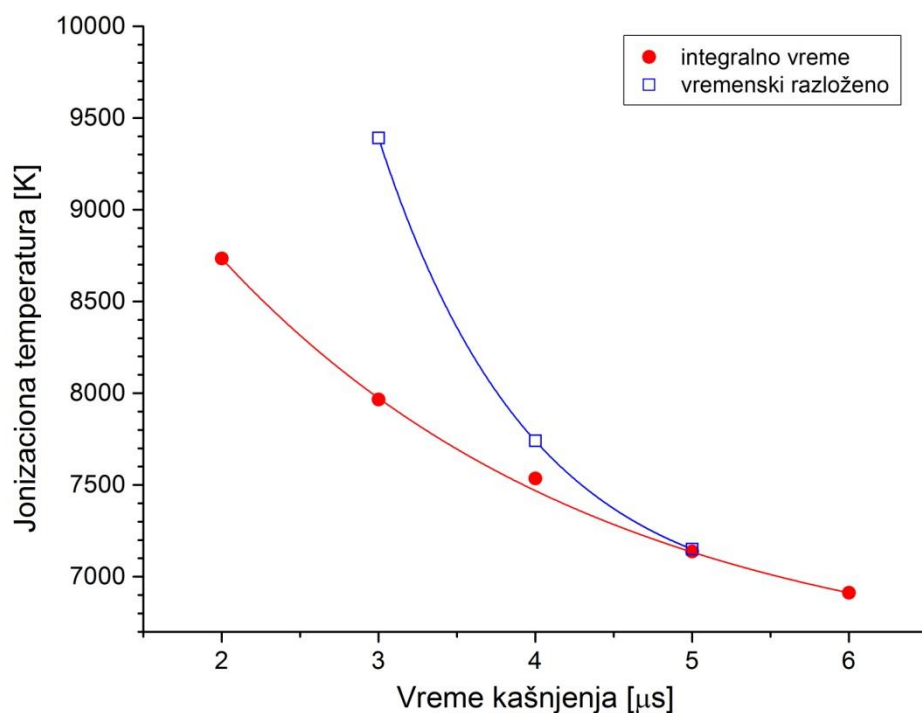
Односи интензитета одговарајућих атомских и јонских линија магнезијума мерени су за различита времена кашњења у односу на ласерски импулс. У сврху илустрације ефекта, приказан је део спектра у интервалу 278 до 286 nm, Слика 4.28. За тачан прорачун извршена је деконволуција коришћењем три пика (заправо 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

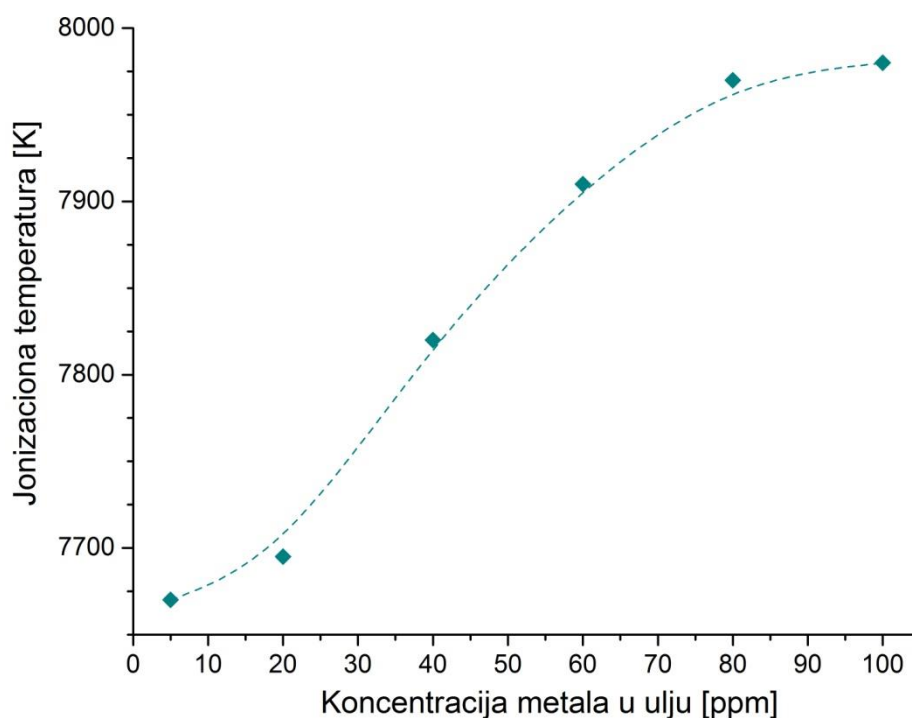
вредности процењене из временски интегралних спектра, процењена T_{jon} представља усредњену вредност, различиту од оне рачунате из временски разложених спектра, који одговарају одређеном интервалу времена живота плазме.



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 K. 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 K, наспрам 9600 K 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.

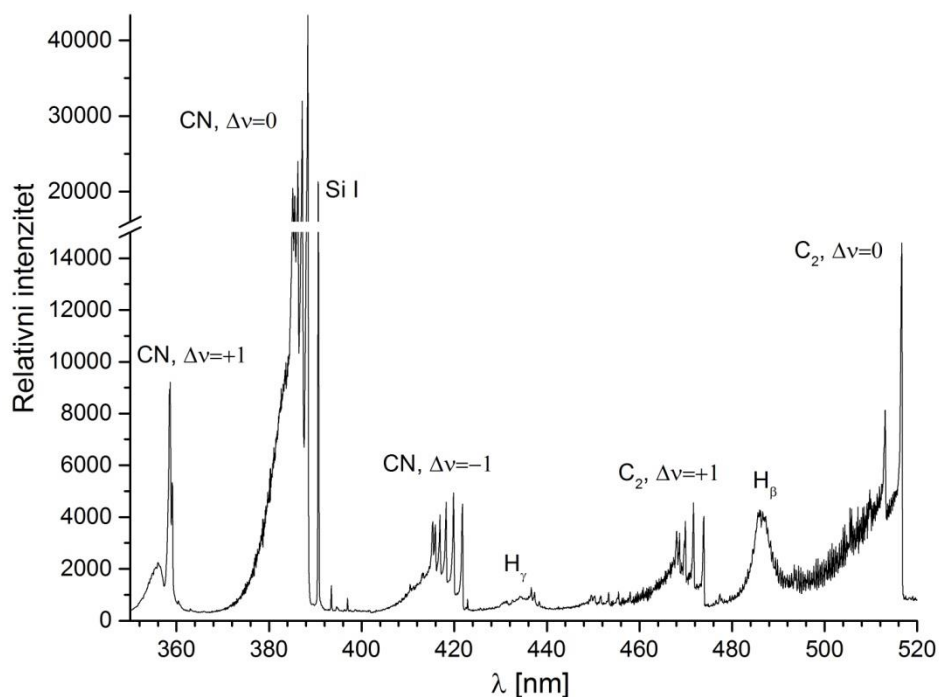


Слика 4.30. Јонизациона температура у функцији концентрације рачунате из временски разложених спектара. Вредности T_{jon} одређене из односа линија Mg II 279,55 nm и Mg I 285,21 nm.

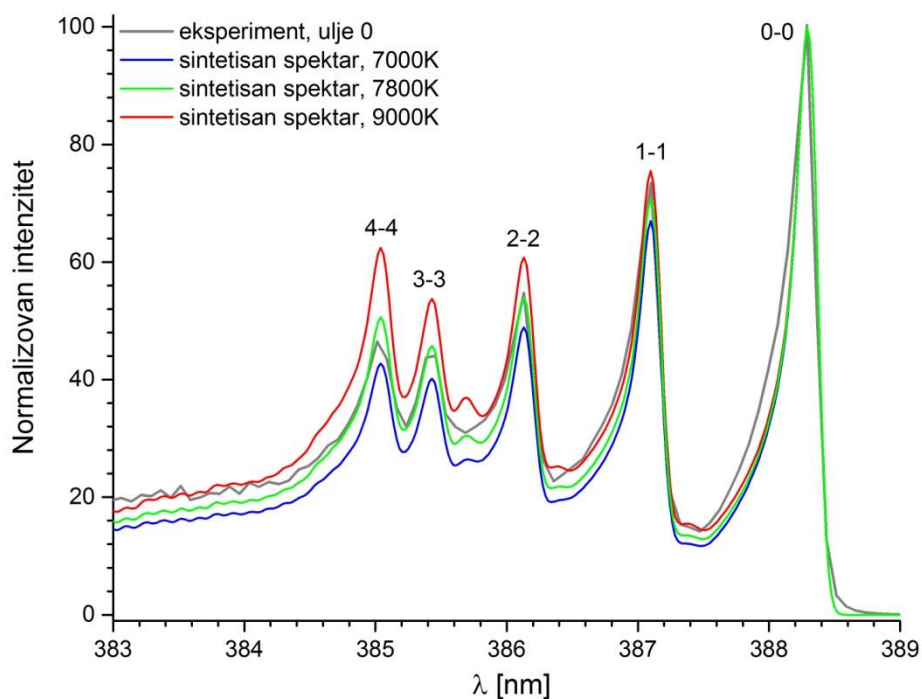
4.2.3.2. Одређивање температуре гаса помоћу молекулских трака CN и C₂

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.

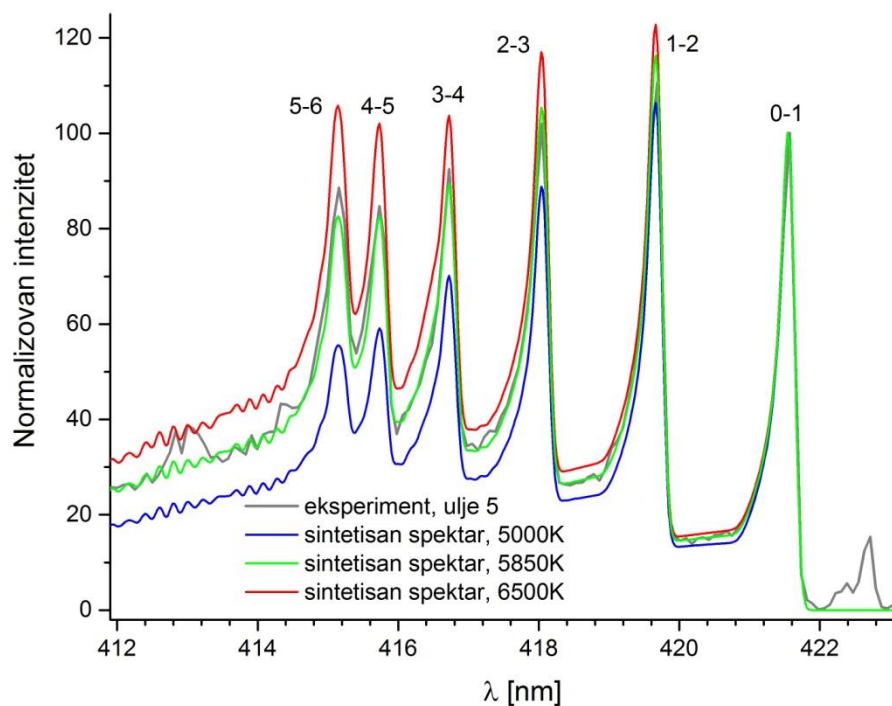


Слика 4.32. Поређење експерименталног и синтетисаних спектра Љубичастог система CN молекула, секвенца $\Delta v=0$ за базно уље.

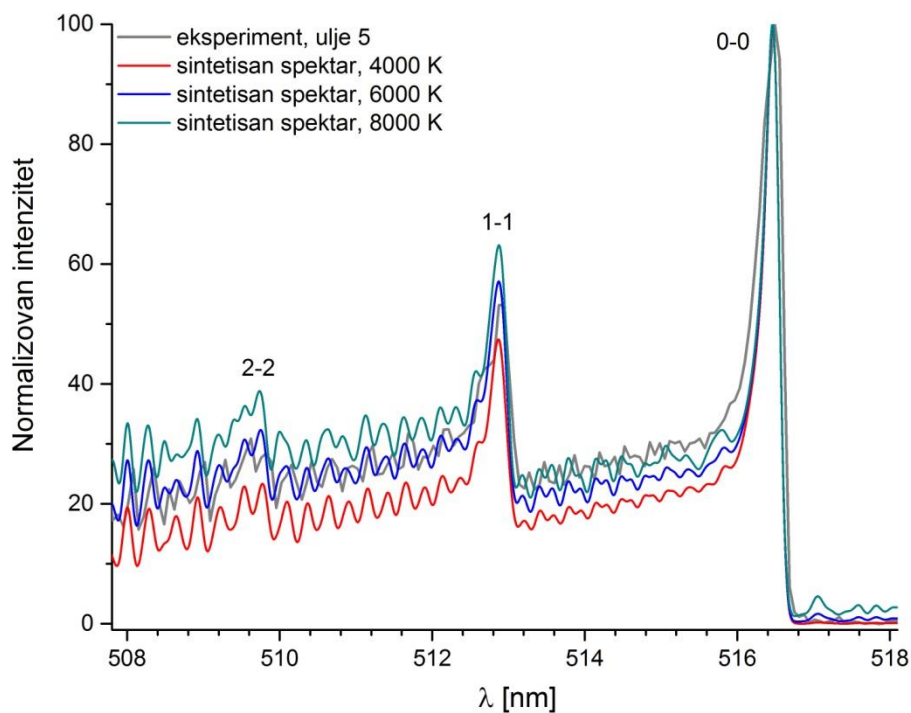
С обзиром на резолуцију спектрометара коришћених за снимање спектра, ротациона структура регистрованих CN трака није развијена тј. не може се употребити у дијагностичке сврхе, али су чела вибрационих трака секвенци $\Delta\nu=0$ и $\Delta\nu=-1$ сасвим лепо раздвојена и потенцијално могу послужити за одређивање вибрационе температуре. На Слици 4.32. приказан је део експерименталног спектра базног уља, као и спектри секвенце $\Delta\nu=0$ 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 $\Delta\nu=-1$ су далеко боље разложене и довољног интензитета за одличан однос сигнала према шуму. Ипак су знатно мањег интензитета од секвенце $\Delta\nu=0$, 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 $\Delta\nu=0$ 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 $\Delta\nu=0$, 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.

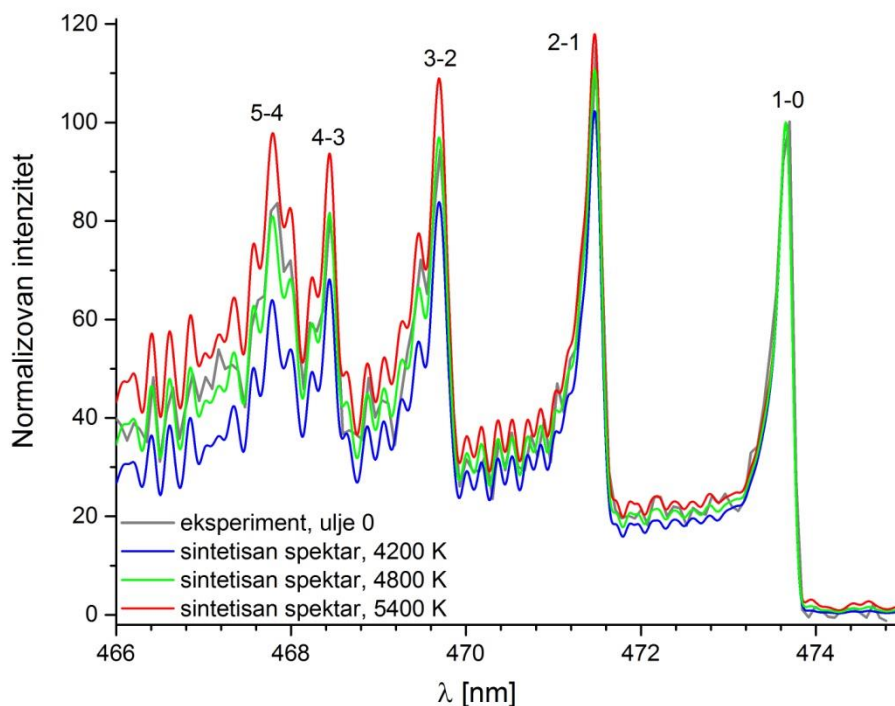


Слика 4.33. Поређење експерименталног и синтетисаних спектра Љубичастог система CN молекула, секвенца $\Delta\nu=-1$ за уље 5.



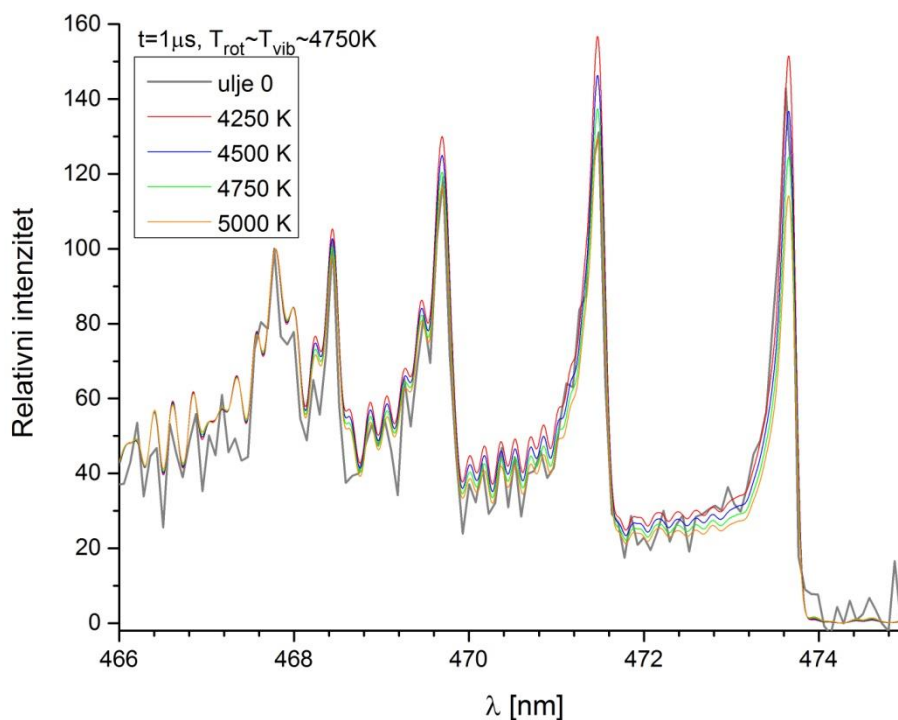
Слика 4.34. Поређење експерименталног и синтетисаних спектра Свановог система C_2 молекула, секвенца $\Delta\nu=0$ за уље 5.

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.

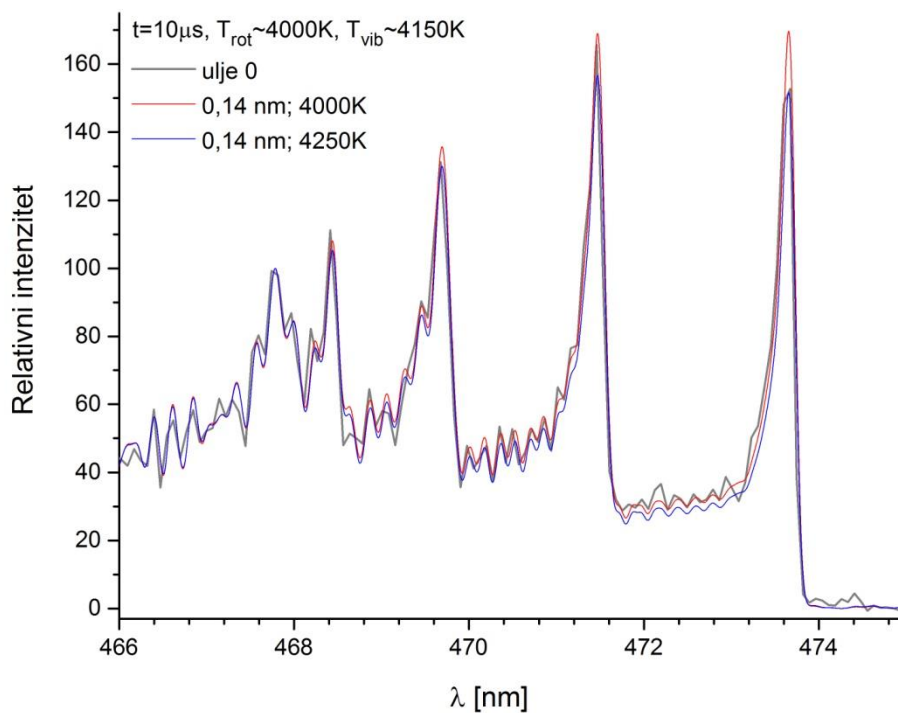


Слика 4.35. Поређење експерименталног и синтетисаних спектра Свановог система C_2 молекула, секвенца $\Delta v=+1$ за базно уље.

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 компонената 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 дебљином 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 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.

Поређењем секвенце $\Delta v=1$ Свановог система C_2 молекула са одговарајућим синтетисаним спектрима, процењена је вредност вибрационе температуре на 4800 K, са тачношћу бољом од 300 K. 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 K) очигледно се разликују од оних одређених из молекулских трака C_2 (4800 K). Разлог за то крије се у чињеници да ова два молекула имају различите механизме формирања, као и различите енергије дисоцијације и екситације. Очекивана температура максималне емисије C_2 у односу на CN систем трака, у равнотежним условима, нижа је за неких 700 K, што се угрубо слаже са резултатима приказаним у овој тези.

Код методе одређивања екситационе температуре (T_{exc}) из односа интензитета спектралних линија атома истог јонизационог стања, грешка јако зависи од разлике енергија екситације две линије. Ако су концентрације емитујуће врсте релативно мале, сасвим је могуће да се линије повољнијих виших енергија екситације уопште не детектују, тј. биће уочене само спектралне линије са енергијама екситације блиским енергији екситације 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 екситације, 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 екситације.

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 екситације 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 екситацију 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 проф. 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.