

Srpsko hemijsko društvo



Serbian Chemical Society

53. savetovanje Srpskog hemijskog društva

Kragujevac 10. i 11. jun 2016.

Ovaj kompakt disk (CD) sadži elektronsku Knjigu radova (u pdf formatu) prezenovanih u okviru 53. savetovanja SHD

U knjizi su **plavom bojom** obeleženi aktivni linkovi ka pojedinim njenim delovima, odnosno to su prečice iz Sadržaja koje vode do naznačenih stranica.

U vrhu svake strane nalaze se prečice ka **Impresumu** i **Sadržaju** knjige, kao i opcijama za štampanje (**Print**), zatvaranje dokumanta, odnosno izlaz iz knjige (**Exit**), i za povratak na ovu stranicu (**Intro**)

Pored toga na disku se nalazi i elektronska kopija (u pdf formatu) Programa i Kratkih izvoda radova. Možete joj pristupiti klikom **OVDE**

53rd Meeting of the Serbian Chemical Society

Kragujevac, Serbia, June 10 and 11, 2016

This CD contains Proceedings (single pdf file) from 53rd Meeting of SCS

One can navigate easily through the book contents by a single click on the appropriate links in Contents (shown in blue color)

All contents of the Proceeding can be accessed through following shortcuts existing at the top of each page: **Impresum** (Impress of the Proceedings), **Contents**, **Index** (Author Index), **Print** (Print manager), **Exit** (which closes the CD) and **Intro** (which leads to this page).

CD contains also a pdf copy of Programme and Book of Abstracts, which can be accessed by clicking **HERE**.



Srpsko hemijsko društvo
Serbian Chemical Society

53. savetovanje
Srpskog hemijskog društva

KNJIGA RADOVA

53rd Meeting of
the Serbian Chemical Society

Proceedings

Prirodno-matematički fakultet, Kragujevac 10. i 11. jun 2016.
Faculty of Science, Kragujevac, Serbia, June 10 and 11, 2016

54(082)(0.034.2)
577.1(082)(0.034.2)
66(082)(0.034.2)
66.017/.018(082)(0.034.2)
502/504(082)(0.034.2)

СРПСКО хемијско друштво. Саветовање (53 ; 2016 ; Крагујевац) Knjiga radova [Elektronski izvor] = Proceedings / 53. savetovanje Srpskog hemijskog društva, Kragujevac, 10. i 11. jun 2016. = 53rd Meeting of the Serbian Chemical Society, Kragujevac, Serbia, June 10 and 11, 2016 ; [organizator] Srpsko hemijsko društvo = [organizer] Serbian Chemical Society ; [urednici, editors] Miloš Đuran, Aleksandar Dekanski]. - Beograd : Srpsko hemijsko društvo = Serbian Chemical Society, 2016 (Beograd : Razvojno-istraživački centar grafičkog inženjerstva TMF). - 1 elektronski optički disk (CD-ROM) ; 12 cm

Sistemska zahtevi: Nisu navedeni. - Nasl. sa naslovnog ekrana. - Radovi na srp. i engl. jeziku. - Tekst ćir. i lat. - Tiraž 150. - Bibliografija uz svaki rad. - Abstracts ; Apstrakti. - Registar. - Sadrži i: Program i kratki izvodi radova = Program & Book of Abstracts / 53. savetovanje Srpskog hemijskog društva, Kragujevac, 10-11. jun 2016.

ISBN 978-86-7132-062-7

a) Хемија - Зборници b) Биохемија - Зборници c) Технологија - Зборници d) Наука о материјалима - Зборници e) Животна средина - Зборници

COBISS.SR-ID 223815692

53. SAVETOVANJE SRPSKOG HEMIJSKOG DRUŠTVA,

PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET KRAGUJEVAC,
10. I 11. JUN 2016.

53rd Meeting of the Serbian Chemical Society,

FACULTY OF SCIENCE KRAGUJEVAC, SERBIA, JUNE 10 AND 11, 2016

Knjiga radova / Proceedings

Izdaje / Published by

Srpsko hemijsko društvo / Serbian Chemical Society, Karnegijeva 4/III, Beograd, Srbija
tel./fax: +381 11 3370 467; www.shd.org.rs, E-mail: Office@shd.org.rs

Za izdavača / For Publisher

Živoslav **TEŠIĆ**, predsednik Društva

Urednici / Editors

Miloš ĐURAN

Aleksandar DEKANSKI

Dizajn, slog i kompjuterska obrada teksta / Design, Page Making and Computer Layout

Aleksandar **DEKANSKI**

Tiraž / Circulation

150 primeraka / 150 Copy

Umnožavanje / Copying

Razvojno-istraživački centar grafičkog inženjerstva, Tehnološko-metalurški fakultet,
Karnegijeva 4, Beograd, Srbija

ISBN 978-86-7132-062-7

Svetovanje su podržali / The meeting is supported by

**Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja
Republike Srbije**



*Ministry of Education, Science and Technological Development
of Republic of Serbia*

SUPERLAB[®]
INSPIRISAN KVALITETOM

Sadržaj / Contents

Plenarno predavanje / Plenary Lecture

Interactions of metal ions with old drugs.....2

Iztok Turel

Interakcije jona metala i jedinjenja sa poznatim farmakološkim svojstvima5

Predavanje po pozvu / Invited Lecture

Proces recenziranja radova u časopisima iz hemije i srodnih oblasti koji se izdaju u Srbiji7

Ivana Drvenica, Aleksandar Dekanski, Olgica Nedić

Peer-review process in journals dealing with chemistry and related subjects published in Serbia13

Saopštenja Contributions

Analitička hemija / Analytical Chemistry

Primena plazme indukovane TEA CO₂ laserskim zračenjem za određivanje koncentracije magnezijuma u aluminijumskim legurama15

Sanja M. Živković, Jelena Mutić, Jelena Savović, Miloš Momčilović

Application of plasma induced by TEA CO₂ laser for determining the concentration of magnesium in the aluminum alloys18

Elektrohemijska / Electrochemistry

Nanocrystalline ruthenium oxide coating on titanium, prepared by the sol-gel procedure from colloidal oxide dispersions synthesized in the microwave reactor20

Milica Košević, Gavriilo Šekularac, Ivana Drvenica, Aleksandar Dekanski, Branislav Nikolić, Vladimir Panić

Превлаке нанокристалног рутенијум оксида на титану, добијене сол-гел поступком из колоидне оксидне дисперзије синтетисане у микроталасном ректору24

Uticaj leucina na anodno rastvaranje halkopirita u sumpornoj kiselini.....26

Biljana S. Maluckov, Mile Dimitrijević, Renata Kovačević, Srba Mladenović

The effect of leucine on the anodic dissolution of chalcopyrite in sulfuric acid29

Fizička hemija / Physical Chemistry

Efekat izoljavanja i uticaj temperature na bifazne vodene sisteme na bazi dicianamidnih jonskih tečnosti30

Aleksandra Dimitrijević, Nebojša Zec, Nikola Zdošek, Sanja Dožić, Slobodan Gadžurić, Tatjana Trtić-Petrović

The salting-out effect and impact of temperature on phase diagrams of aqueous biphasic systems based on novel synthesized dicyanamide ionic liquids33

Hemijsko inženjerstvo / Chemical Engineering

Phosphate removal from wastewater by electrocoagulation process using aluminium electrode34

Borislav N. Malinović, Suzana Gotovac Atlagić, Tijana Malinović, Natalija Bjelajac, Aleksandra Milovanović

Uklanjanje fosfata iz otpadne vode procesom elektrokoagulacije primjenom aluminijumske elektrode37

Experimental measurement of volumetric, transport, ultrasonic and refractive index properties of binary mixtures (ethyl oleate + *n*-hexadecane) at different temperatures and atmospheric pressure39

Mohamed A. Aissa, Gorica R. Ivaniš, Ivona R. Radović, Mirjana Lj. Kijevčanin

Експериментално одређивање волуметријских, транспортних, ултразвучних својстава и индекса рефракције бинарних смеша (етил олеат + *n*-хексадекан) на различитим температурама и атмосферском притиску42

Influence of resolution in digital characterization of sand particles size and shape43

Zorana Arsenijević, Mihal Đuriš, Tatjana Kaluđerović Radoičić

Утицај резолуције на дигиталну карактеризацију величине и облика честица песка48

Equation Chapter 0 Section 1Friction factor for water flow through packed beds of spherical particles 49

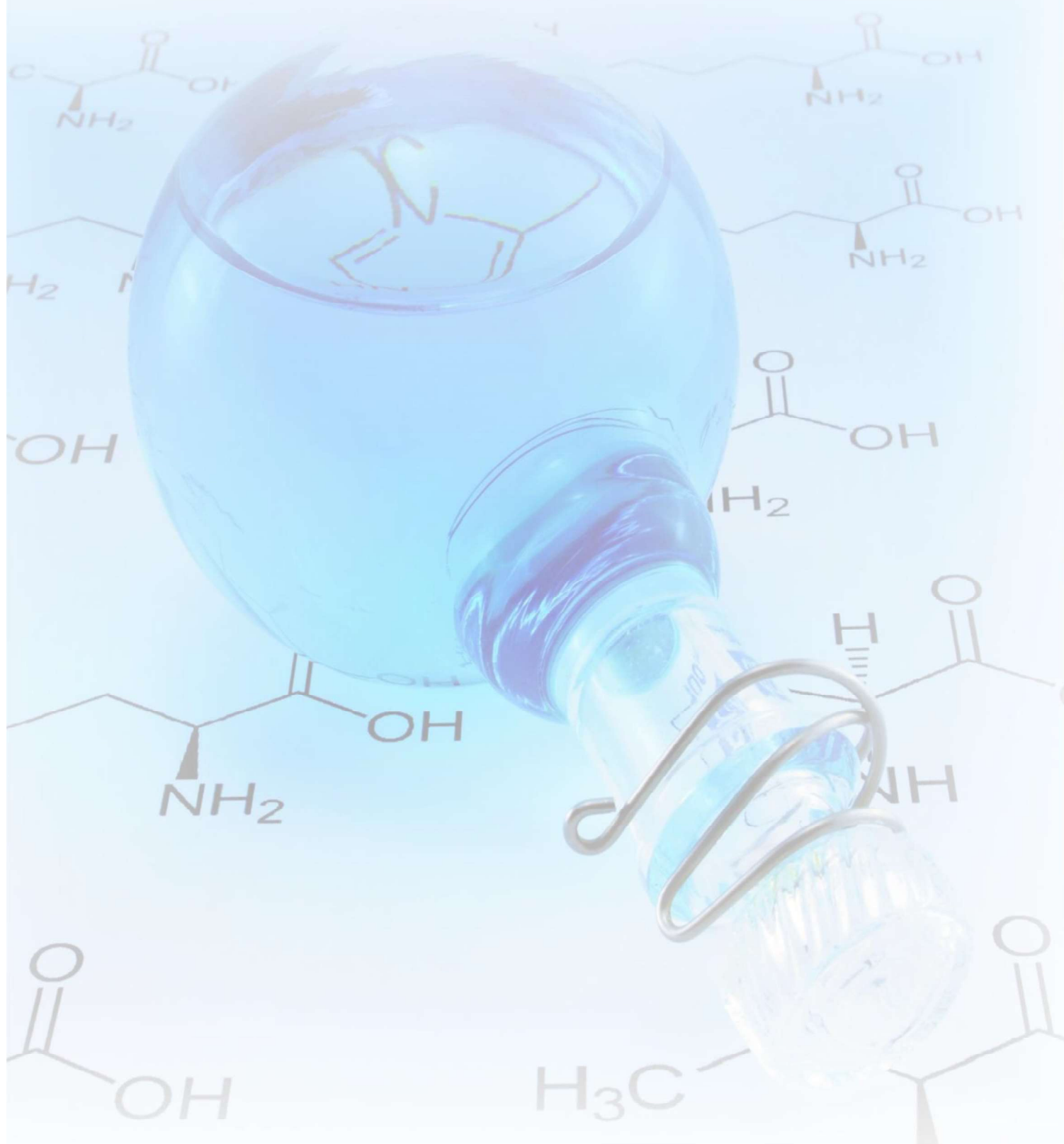
Mihal Đuriš, Zorana Arsenijević, Nevenka Bošković-Vragolović, Radmila Garić-Grulović, Tatjana Kaluđerović Radoičić*

Koeficijent trenja pri strujanju vode kroz pakovani sloj sferičnih čestica53

Pressure drop in packed beds of spherical particles at ambient and elevated air temperatures	54
<i>Tatjana Kaluđerović Radoičić, Radojica Pešić, Nevenka Bošković-Vragolović, Zorana Arsenijević, Mihal Đuriš</i>	
Pad pritiska u pakovanom sloju sferičnih čestica na sobnoj i povišenim temperaturama	57
Densities, viscosities and refractive indices of binary system <i>N,N</i>-dimethylaniline + 1-butyl-3-methylimidazolium triflate at 288.15 to 333.15 K and at atmospheric pressure	58
<i>Danijela Soldatović, Nikola Grozdanić, Jelena Vuksanović, Ivona Rađović, Mirjana Kijevčanin</i>	
Gustina, viskoznost i indeks refrakcije binarnog sistema <i>N,N</i>-dimetilanilin+ 1-butil-3-metilimidazolium triflatna temperatura od 288.15 do 333.15 K i na atmosferskom pritisku	62
Molecular interactions in the binary system diethyl succinate + 1-hexanol according to mixing deviation properties and FT-IR analysis	63
<i>Divna M. Majstorović, Emila M. Živković, Jovan D. Jovanović, Slobodan P. Šerbanović, Mirjana Lj. Kijevčanin</i>	
Molekulske interakcije prisutne u binarnom sistemu dietil sukcinat + 1-heksanol prema izvedenim veličinama mešanja i FT-IR analizi	67
Meat processing industry wastewater – screening analysis	68
<i>Maja M. Sremački, Jovana Lj. Simić, Jelena R. Radonić, Maja M. Turk Sekulić, Mirjana B. Vojinović Miloradov</i>	
Otpadna voda mesne industrije – skrining analiza	71
Study of pertechetate adsorption from aqueous solution by surfactant-modified clinoptilolite	73
<i>Đorđe Petrović, Sonja Milićević, Ljiljana Matović, Anđelka Đukić, Vladan Milošević, Divna Đokić, Ksenija Kumrić</i>	
Proučavanje adsorpcije pertehetata iz vodenog rastvora primenom površinski modifikovanog klinoptilolita	76
Hemija i tehnologija hrane / Chemistry and Technology of Food	
Određivanje sastava masnih kiselina tokom fermentacije mleka kombuhom i konvencionalnim starter kulturama	78
<i>Snežana Kravić, Spasenija Milanović, Dajana Hrnjez, Zvonimir Suturović, Ana Đurović, Tanja Brezo, Zorica S. Stojanović</i>	
Determination of fatty acids during the fermentation of milk by kombucha and conventional starter cultures	81
Sadržaj sekundarnih metabolita i njihov uticaj na antioksidativnu aktivnost u različitim sortama jagoda	83
<i>Zoran Kukrić, Iva Martić, Ladišlav Vasilišin, Goran Vučić</i>	
The content of secondary metabolites and their impact on the antioxidant activity in different varieties of strawberries	86
Hemija i tehnologija makromolekula / Chemistry and Technology of Macromolecules	
Comparative analysis of hydrolytic, enzymatic and degradation in compost of PCL/PEO diblock copolymers	87
<i>Marijana M. Ponjavić, Marija S. Nikolić, Jasmina Nikodinović-Runić, Sanja Jeremić, Sanja Stevanović, Jasna Djonlagić</i>	
Poređenje hidrolitičke, enzimске i degradacije u kompostu PCL/PEO diblok kopolimera	91
Neorganska hemija / Inorganic Chemistry	
Dinuklearni Pt(II) kompleksi kao efikasni katalitički reagensi za selektivnu hidrolizu peptida	92
<i>Snežana Rajković</i>	
Dinuclear Pt(II) complexes as effective catalytic reagents for the selective hydrolysis of peptides	96
Adsorpcija bakarnih jona na modifikovanom i nedomodifikovanom zeolitu 5A	97
<i>Zora M. Levi, Jelena V. Penavin-Škundrić, Rada R. Petrović, Darko R. Bodroža</i>	
Adsorption of copper ions on modified and unmodified 5A zeolite	101
Organska hemija / Organic Chemistry	
Biološki aktivno vlakno sa ceftriaksonom	102
<i>Pero S. Sailović, Branka B. Rodić Grabovac, Ljiljana N. Topalić-Trivunović</i>	
Biologically active fiber containing ceftriaxone	105
Index Autora / Author Index	107

Plenarno predavanje

Plenary Lecture



Interactions of metal ions with old drugs

Iztok Turel

Department of Chemistry and Biochemistry, Faculty of Chemistry and Chemical Technology, University of Ljubljana, Večna pot 113, SI-1000 Ljubljana, Slovenia

Introduction

One of important fields that bioinorganic chemistry deals with are interactions of metal ions with biologically important compounds. Without any doubt it was Rosenberg's discovery of cisplatin's cytotoxic properties¹ that was the most important cause for great interest and development in this field of chemistry.

Nowadays, it is well established that many drugs used in clinical practice require the presence of metal ions for their activity. On the other hand, metal ions can also react with drugs and decrease their activity (e.g. due to formation of sparingly soluble compounds). Moreover, it became evident that metal complexes of clinical drugs (that frequently contain electron donor atoms or groups) might exert increased or changed biological activity. With other words – a so called synergistic activity can occur.²

The design of a novel drug is a long-lasting and extremely expensive process.³ Therefore the repurposing of old drugs is very attractive topic nowadays. The quote of Sir James Whyte Black (winner of the 1988 Nobel Prize in medicine) that 'The most fruitful basis for the discovery of a new drug is to start with an old drug', is thus very stimulating.⁴

In the last two decades my lab was and still is involved in studies of metal ions interactions with drugs used in clinical practice (see Figure 1). In this review I will shortly present our efforts in the most representative systems. Quinolone antibacterial agents act most commonly as O,O- ligands. Bidentate bonding of oxygen atoms to the metal center is also typical for some ligands from non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAID) family and also pyridone analogues (in some of these also O,S-coordination is possible). We have also studied interactions with molecules that contain nitrogen atoms which coordinate to the metal. Among these I will present the cases of antiviral drug acyclovir (N or N,O- binding) which is a representative of nucleobase molecules, antibacterial agent ciprofloxacin and its derivatives (N,O- binding) and antifungal azoles (N- binding).

Results and discussion

Quinolones (also quinolonecarboxylic acids or 4-quinolones) are a group of synthetic antibacterial agents containing a 4-oxo-1,4-dihydroquinoline skeleton. More than 10000 analogues are known and more than thirty are or were used for the treatment of bacterial infections of humans and animals. Long ago Höffken *et al.*⁵ reported that concurrent administration of magnesium-aluminium containing antacid and quinolone family member ciprofloxacin (cfH) resulted in a nearly complete loss of activity of the drug in serum.

They have proposed that quinolones interact with metal cations through chelation between the metal and the 4-oxo and adjacent carboxyl groups. Several crystal structures with many metals reported later in the literature clearly confirm this hypothesis.⁶ These functional groups are also required for antibacterial activity, but it is well-known that magnesium ions which coordinate to this part of quinolone molecule are crucial for their activity. So on the one hand metal ions are required for their activity but on the other hand they can completely annul their biological effect. We have been working on the interactions of metal ions with quinolone molecules for many years and most of our results were obtained with this family of drugs. A variety of ligands from this group have been involved in these studies as well as many elements of the periodic table (B, Mg, V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Eu and Bi). Apart from complete physico-chemical characterization, these complexes were evaluated in regard to the properties of the free ligand and the intrinsic biological properties of the metallic species (antibacterial tests, cytotoxicity, enzyme inhibition, interaction of complexes with DNA and serum proteins, etc). The most systematic work was performed on Mg, Cu and Ru complexes. We have been able to isolate a range of magnesium quinolone complexes and determined their crystal structures. Different metal:quinolone ratio and coordination mode of ligand was observed in these complexes. Importantly, these structures were used in studies dealing with details of quinolone mode of action.⁷ From the point of coordination chemistry, copper complexes of quinolones are very interesting and

Analitička hemija / Analytical Chemistry

Primena plazme indukovane TEA CO₂ laserskim zračenjem za određivanje koncentracije magnezijuma u aluminijumskim legurama

Sanja M. Živković, Jelena Mutić*, Jelena Savović, Miloš Momčilović

Institut za nuklearne nauke "Vinča", Laboratorija za fizičku hemiju, PF 522, 11001 Beograd

*Univerzitet u Beogradu, Hemijski fakultet, Studentski trg 12-16, pr. 158, 11000 Beograd

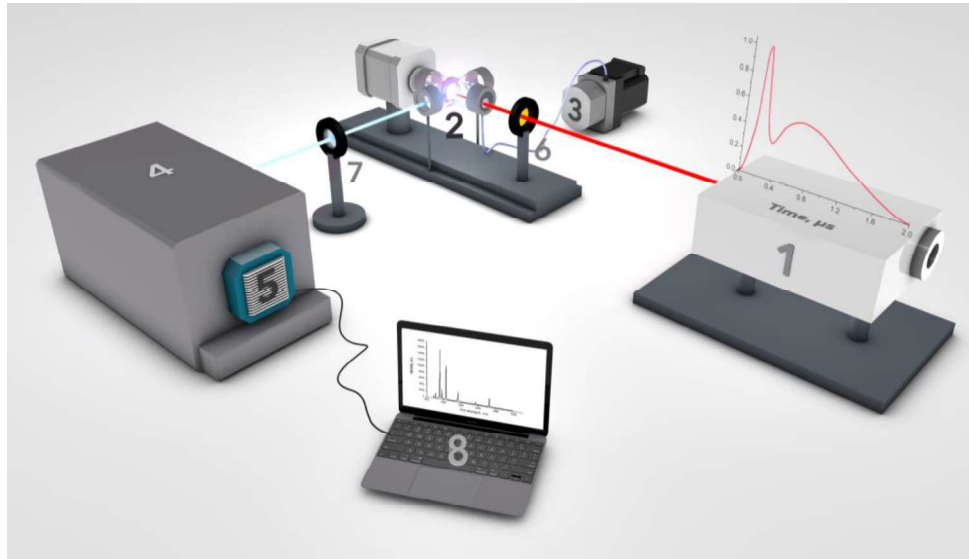
Uvod

Laserski indukovana plazma predstavlja široko korišćeni emisioni izvor za spektroskopiju. Ova analitička tehnika poznata je pod nazivom spektroskopija laserski indukovano probija – LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy). LIBS se može koristiti za analizu bilo koje vrste uzoraka (čvrstih, tečnih, gasovitih), najčešće bez prethodne pripreme a masa potrebna za analizu je vrlo mala¹. Zbog svoje univerzalnosti i jednostavnosti, LIBS je našla veliku primenu kao metoda spektrohemijske analize u različitim oblastima: geologiji, biohemiji, arheologiji, monitoringu životne sredine, praćenju industrijskih procesa, svemirskim istraživanjima i mnogim drugim¹⁻⁵. Brza i pouzdana analiza elemenata prisutnih u legurama veoma je važna za kontrolu kvaliteta proizvoda. Legure aluminijuma imaju veliku primenu u savremenoj industriji a jedan od glavnih legirajućih elemenata je magnezijum koji pojačava tvrdoću aluminijuma i otpornost na koroziju, ali istovremeno smanjuje formabilnost i provodljivost. Kvantitativna analiza legura aluminijuma LIBS-om često je bila predmet proučavanja⁶⁻⁸. Za ovu svrhu uobičajeno se koristi LIBS sistem koji se sastoji iz Nd:YAG lasera, spektrometra i detektora sa vremenskom rezolucijom. Primena TEA CO₂ laserskog zračenja ($\lambda=10,6\mu\text{m}$) za analizu metala i metalnih legura mnogo je ređa zbog manje energije fotona u odnosu na Nd:YAG laser, kao i visoke reflektivnosti metala u infracrvenom delu spektra. Sa druge strane, TEA CO₂ laser ima i prednosti zbog talasne dužine zračenja i vremenskog profila laserskog impulsa. Interakcija nanosekundnog laserskog impulsa sa metalnom metom dovodi do ablacije, isparavanja i jonizacije materijala, a pri dovoljno velikoj gustini snage i do stvaranja plazme iznad površine mete⁹. Indukovana plazma apsorbira preostali deo TEA CO₂ laserskog impulsa kroz proces inverznog zakočnog zračenja, što dovodi dodatnog zagrevanja i povećanja ekscitacije. Apsorpcioni koeficijent plazme proporcionalan je kvadratu talasne dužine laserskog zračenja zbog čega je ovaj proces mnogo efikasniji za TEA CO₂ nego za Nd:YAG lasersko zračenje. Laboratorijski LIBS spektrometar na bazi TEA CO₂ lasera uspešno je primenjen za analizu bakra i njegovih legura i postignute su zadovoljavajuća osetljivost i niske granice detekcije^{3,4}. Cilj ovog rada je ispitivanje mogućnosti primene plazme indukovane TEA CO₂ laserom za određivanje Mg u legurama aluminijuma.

Eksperimentalni deo

Na slici 1. prikazan je šematski dijagram eksperimentalne postavke korišćene za LIBS analizu aluminijumskih meta. Za ovaj eksperiment korišćen je transversalno ekscitovani atmosferski ugljendioksidni (TEA CO₂) laser koji je razvijen u Institutu Vinča¹⁰. Ovaj kompaktni, impulsni, nanosekundni laser radi u visoko multimodnom režimu i emituje zračenje u infracrvenom delu spektra na 10,6 μm . Karakteristike laserskog impulsa su sledeće: širina na polovini maksimuma visine početnog „pika“ iznosi oko 100 ns dok je dužina „repa“ impulsa oko 2 μs . Uzorci su smešteni unutar staklene vakuumske komore čija je zapremina oko 500 cm³ i na čijim krajevima se nalaze prozori od NaCl i CaF₂. Komora je povezana sa vakuum pumpom, a pritisak vazduha tokom eksperimenta iznosio je 0,5 mbar. Površina uzorka ozračivana je laserskim snopom fokusiranim uz pomoć ZnSe sočiva koje je propusno za infracrveno zračenje i čija žižna daljina je 13,0 cm. Sočivo je smešteno u poseban metalni držač koji omogućava njegovo pomeranje do $\pm 2,0$ cm u odnosu na položaj žiže. Upadni ugao laserskog zračenja u odnosu na površinu mete bio je 90° sve vreme ozračivanja. Za konstruisanje kalibracionih krivih korišćeni su sertifikovani uzorci (standardi) aluminijumskih legura, a koncentracije magnezijuma prikazane su u tabeli 1. Standardi legura aluminijuma AL-6016, AL-6063, AL-3105, AL-5005a i AL-6061 i kontrolni uzorak aluminijumske legure sa nepozatom koncentracijom magnezijuma AL-XX su bili u obliku diska prečnika 35 mm i debljine 5 mm. Pre ozračivanja, svi uzorci su tretirani standardnim metalografskim postupkom koji podrazumeva brušenje silicijum karbidnim brusnim papirom

granulacije 800, zatim ultrazvučno čišćenje alkoholom i sušenje u struji toploga vazduha. Za nastajanje stabilne i reproducibilne plazme neophodna je sveža površina uzorka između dva laserska impulsa što je postignuto rotacijom uzorka korišćenjem kontinualnog servo motora čija je brzina iznosila 0,5 o/min. Za spektralnu analizu plazme i merenja spektralnih linija magnezijuma korišćena je vremenski-integraljena prostorno-razložena emisiona spektroskopija laserski indukovane plazme (TISR-LIPS). Ova metoda se zasniva na činjenici da se intenzivna emisija kontinuuma uglavnom emituje iz zone plazme koja je u neposrednoj blizini površine mete, dok sa udaljavanjem od mete intenzitet kontinualnog zračenja brzo opada. Zbog toga je moguće dobiti dobar odnos signala i pozadine snimanjem spektralne emisije iz prostorno razdvojenog dela plazme, bez vremenskog razdvajanja signala. Prednost ove metode, u odnosu na vremenski razloženu spektroskopiju laserski indukovane plazme, je smanjena kompleksnost i cena detekcionog sistema.



Slika 1. Šematski dijagram LIBS sistema. 1-TEA CO₂ laser i vremenski profil laserskog impulsa, 2-staklena vakuumska komora sa držačem uzorka, 3-vakuumpumpa 4- monohromator, 5-CCD kamera, 6 i 7 sočiva, 8-računar

Optička emisija iz laserski indukovane plazme posmatrana je u pravcu paralelnom površini mete, na rastojanju 3 mm od površine mete. Izabrani deo plazme projektovan je pomoću ahromatskog sočiva na ulazni razrez Carl-Zeiss PGS2 monohromatora sa CCD kamerom ALTA F1007 kao detekcionim sistemom. U primenjenim uslovima, laser je radio na frekvenciji 1,3 Hz dok je vreme ekspozicije kamere bilo 60 s za sve snimljene spektre. Dobijeni spektri odgovaraju akumulaciji ~ 80 uzastopnih spektara. Intenzitet laserskog zračenja kojim su ozračivane sve mete iznosio je 30 MW cm⁻².

Tabela 1. Koncentracije magnezijuma u standardima aluminijumskih legura

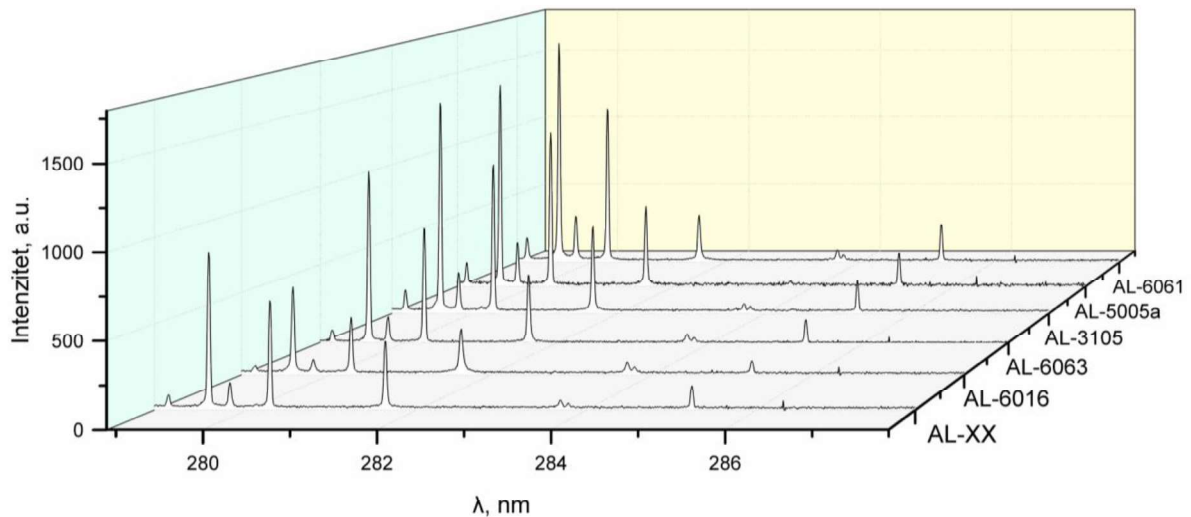
Oznaka	AL-6016	AL-6063	AL-3105	AL-5005a	AL-6061
c _{Mg} / % (m/m)	0,26 ± 0,01	0,49 ± 0,01	0,70 ± 0,02	0,78 ± 0,01	1,10 ± 0,01

Referentna metoda – ICP-OES

Radi provere tačnosti dobijene koncentracije Mg u kontrolnom uzorku aluminijumske legure primenom LIBS tehnike, napravljen je špon mase 250 mg koji je tretiran sa 10 ml 36,46% HCl (Fisher Chemicals) i 2 ml 65% HNO₃ (Macron Fine Chemicals). Dobijeni rastvor razblažen je do 100 ml bidestilovanom vodom i analiziran na Spectroflame ICP spektrometru koji je prethodno kalibrisan serijom kalibracionih rastvora dobijenih razblaživanjem standardnog rastvora magnezijuma koncentracije 1000 ppm (J.T. Baker).

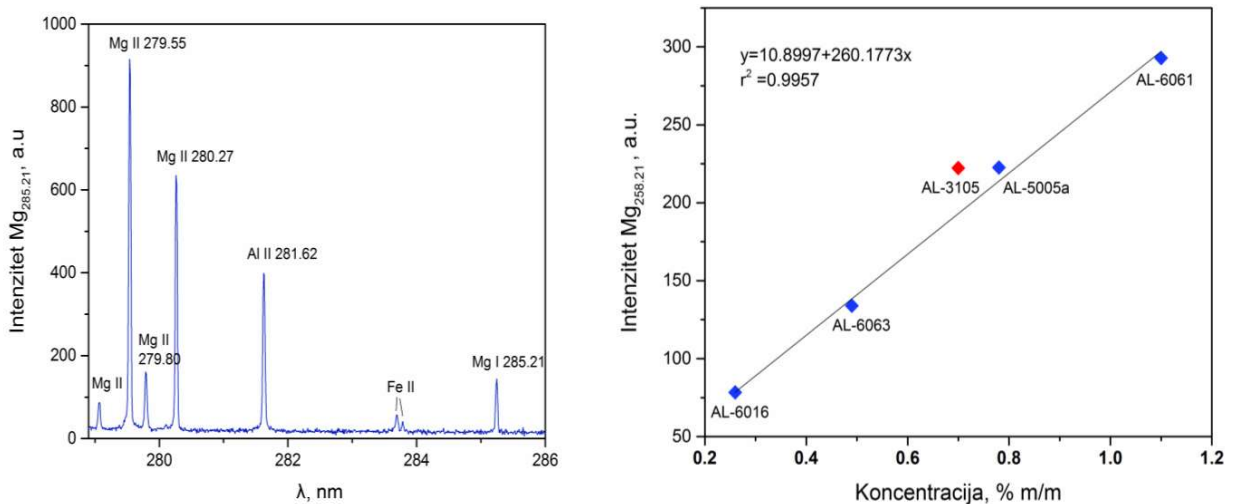
Rezultati i diskusija

Plazma je generisana ozračivanjem uzorka TEA CO₂ laserskim zračenjem u atmosferi vazduha na pristisku 0,5 mbar. Prostirala se oko 8 mm od površine mete i uočavala su se dva različita i jasno odvojena dela: a) primarna plazma veličine oko 1 mm izrazito bele boje i b) sekundarna plazma veličine oko 7 mm svetlo ljubičaste boje. Optička emisija plazme posmatrana je na 3 mm od površine mete i svaki spektar snimljen je tri puta. Vremenski-integraljeni spektri za Mg prikazani su na slikama 2 i 3. Spektri se sastoje od dobro razdvojenih, oštih emisionih linija sa niskim intenzitetom emisije pozadine. Za konstruisanje kalibracione krive korišćeni su intenziteti koji su dobijeni Lorencovim fitovanjem atomske linije Mg (285,21 nm). Ova linija je izabrana zato što je simetrična, dovoljno osetljiva u ispitivanom opsegu koncentracije Mg i pored nje ne postoje linije koje se delimično preklapaju sa njom kao što je to slučaj kod jonskih linija Mg koje su intenzivnije.



Slika 2. 3D dijagram dobijenih spektara za sve uzorke u spektralnoj oblasti od 279-288 nm

Kalibraciona kriva Mg prikazana je na slici 4. Korelacija između LIBS signala (intenziteta emisionog pika) i koncentracije analita u standardima aluminijumskih legura bila je linearna u opsegu koncentracija 0,26 - 1,10 % m/m. Dobijeni rezultati određivanja nepoznate koncentracije magnezijuma u kontrolnom uzorku legure aluminijuma predstavljeni su kao srednja vrednost tri merenja \pm relativna greška očitavanja i upoređeni sa rezultatima dobijenim ICP-OES metodom, tabela 2. Primenom F -testa upoređene su varijanse dobijenih rezultata radi poređenja preciznosti a primenom t -testa upoređene su eksperimentalno određene srednje vrednosti radi poređenja tačnosti. U tabeli 2. prikazane su izračunate i kritične vrednosti za parametre F i t (nivo poverenja 95%). Iz priloženog možemo videti je $F_{izr} < F_{krit}$, i $t_{izr} < t_{krit}$ odnosno da ne postoje statistički značajne razlike u preciznosti i tačnosti između ove dve metode.



Slika 3. Deo vremenski-integraljenog spektra plazme indukovane na meti AL-XX**Slika 4.** Kalibraciona kriva Mg za legure aluminijuma

Standardna devijacija pozadine σ , izmerena u okolini izabrane emisione linije, i nagib kalibracione krive s , iskorišćeni su za računanje limita detekcije ovog elementa pomoću formule $LOD = 3 \sigma / s$ ¹.

Tabela 2. Koncentracija Mg u kontrolnom uzorku AL-XX i vrednosti dobijene primenom F i t testa

	LIBS	ICP-OES	F_{izr}/F_{krit}	t_{izr}/t_{krit}	LOD
$c_{Mg} / \% (m/m)$	$0,50 \pm 0,04^*$	$0,496 \pm 0,009$	3,67/19,00	3,02/3,18	0,008 (0.01)

* procenjena greska za nivo poverenja 95 %

Zaključak

Plazma je generisana ozračivanjem uzoraka aluminijumskih legura sa TEA CO₂ laserskim zračenjem intenziteta 30 MWcm⁻² u atmosferi vazduha na pritisku 0,5 mbar. Vremenski integrisani emisioni spektri magnezijuma prisutnog u uzorcima aluminijumskih legura upotrebljeni su za konstruisanje kalibracione krive zavisnosti LIBS signala od koncentracije analita. Dobijena je linearna korelacija ($r^2=0,9957$) u opsegu koncentracija od 0,26-1,10 % m/m, a potom je izvršeno određivanje koncentracije magnezijuma u uzorku legure aluminijuma. Upotrebom statističkih testova upoređeni su rezultati i utvrđeno je da nema statistički značajne razlike u preciznosti i tačnosti između određenih koncentracija Mg u uzorku primenom LIBS i ICP-OES metode. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da se laboratorijski LIBS spektrometar baziran na impulsnom TEA CO₂ laseru može uspešno primeniti za kvantitativnu analizu magnezijuma u legurama aluminijuma.

Zahvalnica: Ova istraživanja su podržana od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (projekat br. 172019).

Application of plasma induced by TEA CO₂ laser for determining the concentration of magnesium in the aluminum alloys

The analytical capability of plasma induced by nanosecond infrared TEA CO₂ laser radiation under reduced air pressure for determination of Mg in aluminum alloys was investigated. Sharp and well resolved spectral lines of Mg, with negligibly low background emission, were obtained from a plasma region 3 mm above the target surface. A calibration curve for Mg was constructed using certified aluminium alloy samples. A linear relationship between LIBS signal and analyte concentration was obtained ($r^2 = 0.9957$) in the range from 0,26 -1,10 % w/w, and used for determination of Mg in a control sample. As a reference method for quantification of Mg in the control sample inductively coupled plasma - optical emission spectroscopy (ICP-OES) was used. Good agreement between LIBS and ICP-OES results was obtained. The results confirm that TEA CO₂ LIBS is an effective technique for quantitative analysis of Mg in aluminum alloy samples.

Reference

1. D.W. Hahn, N. Omenetto *Appl Spectrosc.* 66 (2012) 347-419.
2. J. Savovic, M. Stoilkovic, M. Kuzmanovic, M. Momcilovic, J. Ciganovic, D. Rankovic, S. Zivkovic, M. Trtica, *Spectrochim. Acta B* 118 (2016) 127-136.
3. M. Momcilovic, M. Kuzmanovic, D. Rankovic, J. Ciganovic, M. Stoilkovic, J. Savovic, M. Trtica, *Appl. Spectrosc.* 69 (2015) 419-429.
4. M. Momčilović, J. Ciganović, D. Ranković, U. Jovanović, M. Stoilković, J. Savović, M. Trtica, *J. Serb. Chem. Soc.* 80 (2015) 1505-1513.
5. M.S. Trtica, J. Savovic, M. Stoilkovic, M. Kuzmanovic, M. Momcilovic, J. Ciganovic, S. Zivkovic, *Proc. SPIE* 9810 (2015) 981010.
6. G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, A. Salvetti, E. Tognoni, P. A. Benedetti, F. Brioschib, F. Ferrario, *J. Anal. At. Spectrom.* 21 (2006) 697-702.
7. M. Sabsabi, P. Cielo, *Appl. Spectrosc.* 49, (1995) 499-507
8. L. Hong-kun, L. Ming, C. Zhi-jiang, L. Run-hua, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 18 (2008) 222.

9. J. Herman, C. Boulmer-Leborgne, I.N. Mihailescu, B. Dubreuil, *J. Appl. Phys.* 73 (1993) 1091-1000.
10. Milan S. Trtica, *Proc. SPIE* 1276 (1990) 106.