

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
ФАКУЛТЕТ ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ

Борислава Д. Вурдеља

**Масеноспектрометријско испитивање
анодних филмова на Ag-Cu-M (M= Zn, In, Pd)
легурама методом ласерске десорпције и
јонизације**

Докторска дисертација

Београд, 2024.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Borislava D. Vurdelja

**Mass spectrometric analysis of anodic films on
Ag-Cu-M (M = Zn, In, Pd) alloys by laser
desorption and ionization method**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2024.

Ментори

Др Станка Јеросимић, редовни професор
Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију

Др Филип Вељковић, виши научни сарадник
Универзитет у Београду – Институт за нуклеарне науке “Винча”,
институт од националног значаја за Републику Србију

Чланови комисије

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

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

Др Милан Миловановић, доцент
Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију

Др Сузана Величковић, научни саветник
Универзитет у Београду – Институт за нуклеарне науке “Винча”,
институт од националног значаја за Републику Србију

Др Стеван Димитријевић, виши научни сарадник
Универзитет у Београду – Иновациони центар ТМФ Београд

Датум одбране:

Захвалница

Овај рад је реализован у Лабораторији за физичку хемију Института за нуклеарне науке “Винча” под руководством др Филипа Вељковића, вишег научног сарадника Института за нуклеарне науке “Винча”, института од националног значаја за Републику Србију

Захвалност пре свега желим да упутим менторима др Филипу Вељковићу на подршци и несебичној помоћи током поставке експеримента, тумачења резултата и израде докторске дисертације и др Станки Јеросимић, редовном професору Факултета за физичку хемију, на посвећеном времену и корисним дискусијама везаним за израду докторске дисертације и несебичној подршци. Хвала на саветима и указаном поверењу.

Посебну захвалност дугујем др Сузани Величковић, научном саветнику института за нуклеарне науке “Винча” и др Стевану Димитријевићу, вишем научном сараднику Иновационог центра ТМФ Београд, на указаној помоћи и подршци током рада, прикупљеним узорцима и упутствима ради побољшања квалитета рада.

Хвала др Мирославу Кузмановићу, редовном професору Факултета за физичку хемију, др Ивани Стојковић Симатовић, ванредном професору Факултета за физичку хемију и др Милану Миловановићу за сву подршку и показано интересовање, на идејама и сугестијама. Зхваљујем др Силвани Димитријевић, вишем научном сараднику Института за Рударство и Металургију у Бору, на корисним саветима и сугестијама приликом писања радова из теме доктората.

Неизмерно сам захвална својој породици на љубави, вери и подршци.

Хвала свим пријатељима који су били уз мене

Београд, 2024.

Борислава Вурдеља

Наслов дисертације

Масеноспектрометријско испитивање анодних филмова на Ag-Cu-M (M= Zn, In, Pd) легурама методом ласерске десорпције и јонизације

Резиме

У индустрији метала појава корозије представља ограничавајући фактор приликом примене и експлоатације метала и њихових легура. Иако је тешко достићи потпуну отпорност према корозији, постићи њен што виши ниво, једна је од кључних карактеристика приликом одабира легура. Отпорност на корозију зависи од фактора као што су хемијски састав, температура, механичка оптерећења и присуство продуката корозије на површини материјала.

У оквиру ове докторске дисертације анализиран је сложени састав анодних филмова формираних на површини трокомпонентних $Ag_{43}Cu_{37}Zn_{20}$, $Ag_{60}Cu_{26}Zn_{14}$, $Ag_{58.5}Cu_{31.5}Pd_{10}$, $Ag_{63}Cu_{27}In_{10}$ легура након напонске поларизације. Развијен је ефикасан метод за анализу корозионих продуката коришћењем комерцијалног (МА)LDI-TOF масеног спектрометра, истовремено проширујући разумевање механизма корозије и карактеризације материјала.

Метода LDI-TOF омогућава анализу корозионих продуката без претходног третмана узорка, истовремено пружајући високу осетљивост и елиминацију интерференције сигнала матрице. Применом ове методе анализирани су формиран метални кластери као потенцијални индикатори за идентификацију корозионих продуката што доприноси бољем разумевању хемијског састава, структуре корозионих продуката као и разумевању механизма корозије и процеса деградације материјала. Ова истраживања представљају унапређење методологије анализе корозионих продуката и доприносе научној заједници у области науке о материјалима и корозији.

Кључне речи: Ag-Cu-Zn, Ag-Cu-In, Ag-Cu-Pd, легуре, анодни филм, корозиони филм, LDI MS, масена спектрометрија, потенциостатска поларизација

Научна област: Физичка хемија

Ужа научна област: Физичка хемија- Спектроскопија

УДК број:

Title

Mass spectrometric analysis of anodic films on Ag-Cu-M (M = Zn, In, Pd) alloys by laser desorption and ionization method

Abstract

In the metal industry, the occurrence of corrosion is a limiting factor during the application and exploitation of metals and their alloys. Although it is difficult to achieve complete resistance to corrosion, achieving its highest level is one of the key characteristics when choosing alloys. Corrosion resistance depends on factors such as chemical composition, temperature, mechanical loads and the presence of corrosion products on the surface of the material.

Within this doctoral dissertation, the complex composition of anodic films formed on the surface of three-component $\text{Ag}_{43}\text{Cu}_{37}\text{Zn}_{20}$, $\text{Ag}_{60}\text{Cu}_{26}\text{Zn}_{14}$, $\text{Ag}_{58.5}\text{Cu}_{31.5}\text{Pd}_{10}$, $\text{Ag}_{63}\text{Cu}_{27}\text{In}_{10}$ alloys after voltage polarization is analyzed. An efficient method for the analysis of corrosion products using a commercial (MA)LDI-TOF mass spectrometer was developed, simultaneously expanding the understanding of corrosion mechanisms and material characterization.

The LDI-TOF method enables the analysis of corrosion products without pretreatment of the sample, while providing high sensitivity and elimination of matrix signal interference. Using this method, formed metal clusters were analyzed as potential indicators for the identification of corrosion products, which contributes to a better understanding of the chemical composition, structure of corrosion products, as well as the understanding of corrosion mechanisms and material degradation processes. These investigations represent an improvement in the methodology of corrosion product analysis and contribute to the scientific community in the field of materials science and corrosion.

Key words: Ag-Cu-Zn, Ag-Cu-In, Ag-Cu-Pd, alloys, anodic film, corrosion film, LDI MS, mass spectrometry, potentiostatic polarization

Scientific field: Physical Chemistry

Narrow scientific field: Physical Chemistry- Spectroscopy

UDK number:

Садржај

1. УВОД	1
2. ОПШТИ ДЕО	3
2.1. Корозија.....	3
2.2. Легуре сребра и бакра и њихов значај.....	6
2.2.1. Легуре Ag-Cu - сребрни лемови.....	6
2.2.2. Легуре Cu-Zn - месинг.....	9
2.2.3. Тројне легуре Ag-Cu-M (M-Zn, Pd и In) и њихов значај.....	12
2.3. Методе које се користе за анализу корозионих филмова.....	13
2.4. Масена спектрометрија.....	14
2.4.1. Јонизационе методе.....	16
2.4.2. Масени анализатори.....	19
2.4.2.1. Магнетни тип масеног анализатора.....	19
2.4.2.2. Квадруполни анализатор.....	21
2.4.2.3. TOF анализатор.....	23
2.4.3. Детектори.....	26
2.4.4. Ласерска масена спектрометрија.....	28
2.4.5. Значај ласерске десорпције/јонизације MS у различитим областима.....	33
ЦИЉ РАДА.....	37
3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО	38
3.1. Ласерска десорпција/јонизација (LDI)MS.....	38
4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА	44
4.1. Оптимизација LDI MS методе.....	44

4.2. LDI MS анализа референтних анодних филмова.....	56
4.2.1. LDI масена спектрометрија анодног филма на површини чистог сребра.....	57
4.2.2. LDI масена спектрометрија анодног филма на површини чистог бабра.....	60
4.3. LDI масена спектрометрија анодних филмова на површини различитих тројних легура.....	66
4.3.1. Масени спектри добијени ласерском десорпцијом/јонизацијом у позитивном моду анодног корозионог филма формираног на $Ag_{60}Cu_{26}Zn_{14}$ легури након анодне потенциостатске поларизације.....	66
4.3.2. Масени спектри добијени ласерском десорпцијом/јонизацијом у негативном моду анодног корозионог филма формираног на површини $Ag_{60}Cu_{26}Zn_{14}$ легуре.....	70
4.3.3. Масени спектри добијени ласерском десорпцијом/јонизацијом у позитивном и негативном моду анодног корозионог филма формираног на $Ag_{58.5}Cu_{31.5}Pd_{10}$ легури након анодне потенциостатске поларизације.....	75
4.3.4. Масени спектри добијени ласерском десорпцијом/јонизацијом у позитивном и негативном моду анодног корозионог филма формираног на $Ag_{63}Cu_{27}In_{10}$ легури након анодне потенциостатске поларизације.....	77
4.4. Примена референтних спектра.....	79
4.5. Предности и мане LDI MS анализе.....	83
5. ЗАКЉУЧАК.....	88
6. ЛИТЕРАТУРА.....	90
7. БИОГРАФИЈА АУТОРА.....	101
Изјава о ауторству.....	104
Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада.....	105
Изјава о коришћењу.....	106

1. УВОД

Уопштено, метал се легира додатком другог метала у одређеној количини, како би му се модификовале особине за одређене примене. Једна од главних особина која се очекује од легура је и њихова отпорност према корозији, која никада није потпуна. Корозија је лимитирајућа особина када се разматрају могућности примене и економске исплативости метала и њихових легура. Стога је од посебне важности боље познавање процеса корозија, што може да буде остварено увођењем нових метода за карактеризацију продуката корозије што проширује фундаментална знања, а самим тим побољшава ефикасности коришћења легура у индустрији.

Јединствена својства бакра и његових легура сврставају их међу најсвестраније доступне инжењерске материјале. Са друге стране, и поред њихове високе цене, легуре сребра су незаменљиве у јако корозионим срединама, као што је нпр. морска вода, где су бакарни аналози неприменљиви. Легуре Ag-Cu-Zn система су отпорне на корозију само ако је садржај сребра преко 43%, стога се корозија у морској води јавља у виду децинкације ових легура. На високим електродним потенцијалима долази до стварања порозних површинских филмова који даље не штите довољно од корозије. Трокомпонентне и четворокомпонентне легуре засноване на Ag-Cu бинарном систему, где су трећа и четврта компонента: цинк, паладијум, индијум, калај или никал, чине посебну категорију сребрних легура за лемљење. У овом раду изабране су тројне легуре: Ag₄₃Cu₃₇Zn₂₀, Ag₆₀Cu₂₆Zn₁₄, Ag_{58.5}Cu_{31.5}Pd₁₀, Ag₆₃Cu₂₇In₁₀. Легура Ag-Cu-Zn, као и легура Ag-Cu-Pd, нашле су примену у стоматологији, као дентални амалгами или као филери за денталне материјале. Ове легуре представљају ефикасну замену за скупље денталне легуре које садрже злато. Легуре Ag-Cu-Pd, које су богате паладијумом, такође су пронашле употребу у изради селективно пропусних мембрана које се користе у процесу пречишћавања водоника. У сфери електронике, легура Ag-Cu-In се користи као везујући метални слој који може да продужи радни век чипа светлосне диоде (LED). Иако су у широкој употреби, отпорност ових легура на корозију није детаљно истражена.

Ласерска десорпција/јонизација помоћу матрице (Matrix-assisted laser desorption and ionization (MALDI)) спада у новије масеноспектрометријске методе чије су главне предности висока осетљивост, широк опсег масе и одсуство фрагментације молекула. Недостатак MALDI MS методе су сигнали матрице и то обично у нижим опсезима масе.

Међутим, ласерска десорпција/јонизација масена спектрометрија (Laser Desorption Ionization mass spectrometry (LDI MS)) избегава ове утицаје матрице и стога представља добар избор методе за анализу једињења ниже до средње молекулске масе као и за анализу површина. Занимљиво је споменути да је за LDI MS само микролитарска количина узорка довољна за детекцију хемијске врсте, при томе не захтева предтретман узорка чиме се умањује проблем услед контаминације узорка.

Циљ ове тезе је да испита могућности примене MALDI MS методе за карактеризацију анодних филмова насталих на површини горе поменутих тројних легура.

Ова докторска дисертација подељена је у три целине, и то: општи део, експериментални део и резултати и дискусија. У општем делу указано је на значај како метала сребра и бакра, тако и на значај њихових легура. Објашњен је појам корозије, појам пасивизације метала као и шта подразумева заштита од корозије. Наведене су предности и недостаци метода које се користе за анализу корозионих филмова. Описана је масена спектрометрија са фокусом на MALDI MS, са посебним освртом на и значај LDI MS.. У трећој целини, резултати и дискусија, представљени су експериментални резултати добијени употребом LDI MS методе која представља нови приступ у карактеризацији корозионих продуката, са одговарајућом дискусијом према постојећим подацима у литератури.

2. ОПШТИ ДЕО

2.1. Корозија

Реч корозија потиче од латинске речи *corrodere* што значи нагризати (Davis J. R., 2000.). Корозија је процес деградације материјала под утицајем (спољне) средине, што подразумева различите атмосферске утицаје или специфичне околности нпр. у индустријским процесима производње и прераде. У скорије време, препознат је проблем корозије под утицајем микроорганизама, као што су: бактерије, алге, гљивице, плесни и њихови метаболити (Blackwood J. D., 2018.). У техничком смислу корозија представља штетан процес, јер смањује вредност употребљеног материјала, носивост конструкције или могућност употребе у некој намени. Процењени економски губици, директни и индиректни, изазвани корозијом на годишњем нивоу глобално превазилазе билион долара, само у Кини за 2015. годину, што је 3,34% бруто националног дохотка (Нон В. и други, 2017.). Неке процене указују да до 20% свих трошкова корозије може да буде у вези са корозијом изазваном микроорганизмима (Flemming H. C., 1994.).

Корозија се најчешће среће код метала (“рђа” гвожђа) и њихових легура, али јавља се и код неметала (нпр. бетон и други грађевински материјали). У суштини овај процес доводи до промене хемијског састава материјала, тако што се награђују хемијска једињења која су стабилнија од почетних. На пример, сребро, не оксидује на ваздуху (на собној температури), али дужим стајањем потамни. Тамна боја (патина) обично потиче од сребро(I)-сулфида, Ag_2S , који настаје реакцијом са траговима водоник-сулфида из ваздуха. Такође, бакар је на сувом чистом ваздуху стабилан. Када се излаже утицају атмосфере он потамни услед настанка оксида и сулфида, након чега се ствара зелена заштитна превлака настала од оксида Cu_2O и базних соли, као што су хидрокси карбоната ($Cu_2(OH)_2CO_3$) или хидроксисулфат ($Cu_2(OH)_2SO_4$) (Poletti D., 2000.).

Корозија је спонтан процес, условљен законима термодинамике. Све промене изазване корозијом могу се описати као хемијске или електрохемијске, с обзиром на тип корозионих агенаса и механизам корозионе реакције. Подела је приказана на Слици 2.1.



Слика 2.1. Подела корозије према типу корозионог агенса и механизму корозионе реакције

Хемијску корозију узрокују гасови: хлор, водоникхлорид, сумпор диоксид, кисеоник и водоник сулфид (углавном на високим температурама). Типична је за индустријска постројења, нарочито код синтезе важних основних хемикалија. Течна хемијска корозија је процес који се одиграва под утицајем неелектролита растворених у органским растварачима, типична је за петрохемију и уопште код нафтних инсталација (Grgur N. B., 2020.).

Електрохемијска корозија (ЕХК) је чешћа и штетнија. Електрохемијска корозија у електролитима, примарно се одиграва у растворима соли (укључујући и слатку воду) у широком распону рН вредности (киселине и базе, са или без присуства неутралне соли). Атмосферска корозија спада такође у електрохемијски тип корозије. Иако се одиграва у атмосфери (гасној фази) због присуства водене паре (практично воде), овај тип корозије се заправо одиграва у течној фази (кондензат или атмосферска падавина). Типични примери су, већ поменуто, “рђања” гвожђа (челика) и патина бакра и његових легура (срећу се код кровова, окапница, олука, споменика). Треба поменути да је у приморским областима састав патине другачији од горе поменутог, па поред Cu_2O овде преовлађују $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ и $\text{Cu}_4\text{Cl}_2(\text{OH})_6$ (Pan C. и други, 2017.).

У основи ЕХК може да буде корозија уз редукцију кисеоника (последича присуства раствореног кисеоника у електролиту) или корозија уз издвајање водоника (ако је у електролиту доминантно присуство водоничног јона). (Grgur N. B., 2020.). Први процес карактеристичан је за метале који имају позитивнији електродни потенцијал од реакције редукције водоника (стандардна водонична електрода), при стандардним условима 0,00 V), тзв. “племените” метале, а други је карактеристичан за метале као што су гвожђе, цинк, земноалкални и алкални метали (са негативнијим електродним потенцијалом од SHE).

Реакције редукције кисеоника и водоника могу се представити следећим једначинама, респективно:



претходне једначине важе за киселу средину.

Процеси природне корозије су дуготрајни, за стварање корозионог филма на површини материјала (метала или легура) потребни су дани, недеље, месеци или године. У лабораторијским условима процес корозије се испитује тако што се жељени материјал подвргне електрохемијском процесу, на тај начин процес корозије је убрзан и интензиван. Најчешће се корозиони процеси прате у троелектродном електрохемијском систему (под контролисаним условима), који се састоји од радне електроде (материјал који се испитује), контра електроде (инертна, обично од платине) и референтне електроде (према којој се мери потенцијал). Анодни филм настао електрохемијском оксидацијом је заправо корозиони слој чији се састав анализира и процењује се утицај корозије на изабрани материјал.

У вези са корозијом треба поменути појам пасивације који се односи на спонтано (или активирано) стварање заштитних слојева (најчешће оксида метала) на површини метала, чиме они постају корозионо отпорни иако су термодинамички веома реактивни. Наношење заштитних премаза, примена инхибитора корозије и катодна и анодна заштита представљају основне поступке који се примењују у заштити од корозије. Заштитни премази (или металне превлаке) користе се за заштиту од атмосферске корозије и код заштите материјала у земљишту, инхибитори корозије налазе примену у воденим срединама, анодна заштита корозије у растворима (ређе), и корозије у земљишту.

2.2. Легуре сребра и бакра и њихов значај

Легуре су смешене два или више елемената, од којих је најмање један елемент метал. Показало се да су чисти метали, као што примењује се у специфичним течним срединама попут концентрованих раствора киселина, а катодна заштита има ширу примену, користи се у случају атмосферске корозије, су бакар и сребро, релативно меки, због чега нису били погодни за израду оружја и оруђа, зато је легирање поступак који је врло рано откривен. У трећем миленијуму пре нове ере направљена је прва легура бакар-калај (Cu-Sn), чувена бронза, која је била врло погодна за обраду захваљујући ниској температури топљења у односу на гвожђе, а бољим механичким својствима (већа тврдоћа и затезна чврстоћа) од метала са ниском тачком топљења, као што је нпр. олово. Колика је била важност Cu-Sn легуре, говори чињеница да је читаво раздобље људског развића названо „бронзано доба“, које је отпочело око 2000. године п.н.е., а тзв. “бронзана индустрија” обележила је неколико векова касније (Higham С. и други, 2011.). Са друге стране, сребро је првобитно коришћено пре свега као накит, а касније за кованице. Сребро из античког доба користило се, такође, у облику легура са бакром, где је било 85-90% сребра (Northover S. M., 2014.). Легура Ag-Cu најчешће се повезује за чувено стерлинг сребро, настало 1300 године, по наредби краља енглеског Едварда I, који је инсистирао да стерлинг (новац) мора имати минимално 92,5% чистог сребра (<https://www.braybrook.co.uk/pages/history-of-sterling-silver> (приступљено, 30.10.2023.)).

2.2.1. Легура Ag-Cu - сребрни лемови

Легуре Ag-Cu због њихове погодне комбинације високе електричне проводљивости и добре обрадивости, имају широк опсег употребе у следећим областима: информационе и комуникационе технологије, енергетика, хемијске прерађивачке индустрије, грађевинарство, измењивачи топлоте, далеководи, кованице, украсни делови итд. Група легура на бази сребра које се називају сребрни лемови¹, користе се као метали пуниоци код спајања феритних и неферитних метала и керамике (Wang H. и Xue S., 2016.). За лемљење се користе легуре: 1) Ag₇₂Cu₂₈, са 72% Ag и 28% Cu (ознака легуре по стандарду-

¹ Лем представља метално везивно средство, које служи за попуњавање зазора код лемљења, чија температура топљења мора бити најмање 50 °С.

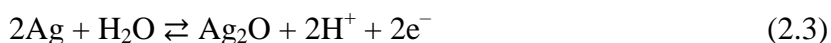
EN 1044 AG 401), и 2) $\text{Ag}_{50}\text{Cu}_{50}$, са 50% Cu и 50% Ag (ознака легуре по стандарду AWS:BVAg-6b (American Welding Society)). Пасте на бази сребра и сребрни лемови своју употребу пронашли су и код нових извора енергије где се као пример могу навести соларни фотонапонски модули (Zemen Y. и други, 2012., Subramanian P. R. и Perezko J. H., 1993.).

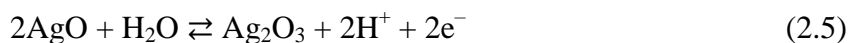
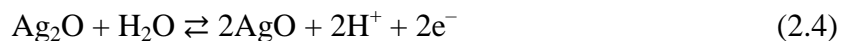
На местима где су потребни чврсти лемови (спојеви) са релативно добром отпорношћу на корозију користе се Ag-Cu легуре. Легура са 10 % бакра поседује двоструко већу тврдоћу од сребра, као и 1,7 пута већу чврстоћу (по затезној чврстоћи). Легуре Ag-Cu поред електричне, одликује и висока топлотна проводљивост. Сличних особина је и већ поменута стерлинг легура (која садржи најмање 92,5% сребра и 7,5% бакра) која се користи у јувелирству. Обзиром на чињеницу да је цена бакра на берзи нижа од цене сребра, легирањем сребра бакром смањује се и цена легуре.

Резултати испитивања електрохемијског понашања легуре бакра и сребра у натријум хидроксиду (Assaf F. H. и други, 2002.) и натријум карбонату (Zaky A. M., 2001.) показали су да се сребро из легуре спорије раствара у поређењу са чистим сребром као и да се брзина растварања смањивала са повећањем садржаја бакра. За разлику од сребра, бакар из легуре се брже растварао у поређењу са чистим бакром и брзина растварања се повећавала са повећањем садржаја сребра (Despić A. R. и Jović V. D., 1995.). Ово је у складу са општим правилом које важи за већину двојних легура: повећање концентрације метала који има нижи корозиони потенцијал (стандардни електродни потенцијал за одређену корозиону реакцију) успорава растварање оног другог (“племенитијег”) и обратно; при чему постоје легуре које од овога одступају.

Иако је веома инертан метал сребро је склоно пасивизацији само донекле у базној средини. Унутар термодинамичке стабилности воде стабилне врсте су само Ag , Ag^+ и Ag_2O , тако да се виши оксиди могу добити само унутар (на) већ створеном анодном филму Ag_2O .

Са становишта анодних филмова посебно је значајна базна средина. Иако је углавном стабилно у базним растворима, на површини сребра се анодном оксидацијом у базном раствору формира амфотерни Ag_2O . Анодна оксидација сребра у базном раствору може се приказати хемијским реакцијама у наставку:



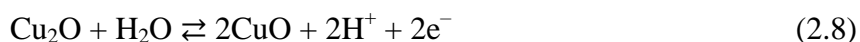


Оксидацијом сребра у воденом раствору хлорида настаје сребро-хлорид:

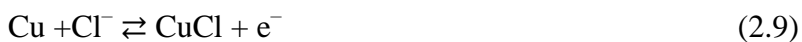


Прво се ствара монослој AgCl , што је праћено акумулацијом Cl^- јона, након чега долази до раста тродимензионих AgCl филмова (ствара се компактан слој). Како би се AgCl формирао без прекида мора постојати транспорт Ag^+ од површине сребрне електроде према електролиту, као и Cl^- од електролита према сребрној електроди (Lin H. и други, 2013.).

Са друге стране, анодна оксидација бакра може се приказати помоћу две хемијске реакције:



Анодно растварање бакра при концентрацији хлоридних јона нижој од $1,0 \text{ mol/dm}^3$ може се приказати следећим хемијским реакцијама (Lee H. P. i Nobe K., 1986.):



Анодним растварањем бакра при високој концентрацији хлоридних јона (већој од $1,0 \text{ mol/dm}^3$) долази до стварања виших комплекса, нпр. CuCl_3^{-2} и CuCl_4^{-3} .

Модестов и саврашници испитивали су електрохемијско понашање бакра у киселом и базном раствору хлоридних јона. Резултати испитивања бакарних електрода у базној средини (pH виши од 8,5) показују да се прво ствара бакар(I)-оксидни (Cu_2O) слој, а прати га стварање бакар(I)-хлоридног (CuCl) слоја. Резултати испитивања у киселој средини (pH нижи од 5,7) показују да се Cu_2O слој ствара испод CuCl слоја који је прво настао. Дакле, електрохемијско понашање бакра у киселом/базном раствору хлоридних јона представља такмичење у стварању Cu_2O слоја (што води до пасивности) и раста CuCl слоја, што резултира тачкастом корозијом (питтинг корозијом од енгл. *pitting*: стварање рупа) (Modestov A. D. и други, 1995.).

Научници Ауман Заку и Омар Наззаци су са сарадницима у два засебна рада испитивали електрохемијско понашање AgCu легура у раствору карбоната/боратном пуферу, где у оба случаја додатком хлоридног јона долази до стварања

$\text{CuCl}_2 \cdot 3[\text{Cu}(\text{OH})_2]/\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и AgCl на површини електроде (Zaky A. M., 2006., Hazzazi O. A. и други, 2008.). За испитивање морфологије површине на електроди коришћен је скенирајући електронски микроскоп (SEM). Овако сложено једињење $\text{CuCl}_2 \cdot 3[\text{Cu}(\text{OH})_2]$ занимљиво је са становишта површинске карактеризације.

Као што је речено корозија метала представља спонтано разарање метала под дејством корозионе средине. Постоји дефиниција која каже да је метал пасиван ако је у значајној мери отпоран на корозију у средини која га окружује и поред изражене термодинамичке тенденције да реагује. Такво стање високе отпорности према корозији представља, горе поменут појам, пасивност (Bobić В. и Jegdić В., 2005.). Рајчић-Вујасиновић М. и сарадници су истраживањем електрохемијског понашања AgCu_{50} легуре потврдили стварање оксида бакра, Cu_2O и CuO . Управо оксид Cu_2O представља полупроводнички материјал који доводи до пасивизације, док хлоридни јони у раствору ометају стварање бакарних оксида и умањују њихово заштитно дејство (Rajčić-Vujanović М., 2013.).

2.2.2. Легура Cu-Zn - месинг

Легирањем бакра цинком побољшавају се његова механичка својства: обрадивост, чврстоћа, отпорност на хабање и тврдоћа. Легуре Cu-Zn могу бити двојне, тројне и сложене, где је садржај бакра најмање 50%, а цинка не више од 45% (за индустријску примену), као основног легирајућег елемента. Код тројних легура, поред бакра и цинка, најчешће је ту олово или калај (у малом проценту, обично 1%) као додатни елемент. Док се код сложених легура у саставу осим Pb и Sn могу наћи: Ni, Fe, Mn, Al и Si (Naboka М. и Giordano J., 2011.).

Хемијски састав, врста као и друге карактеристике легура бакра прописане су стандардом, са ознаком SRPS CEN/TS 13388:2016. Овим стандардом су обухваћене двојне, тројне (Cu-Zn-Pb или Cu-Zn-Sn) и сложене легуре које у технологији производње имају назив - месинг. Двојне легуре бакра и цинка се у овом стандарду обележавају ознакама 500-549L и 550-599M (<https://www.copper.org/resources/standards/euronumb.html> (приступљено, 28.02.2023.)). Код ових легура у зависности од односа бакра и цинка, боја месинга варира, на пример бакарно црвена боја је карактеристична за легуре 5 или 10% цинка, CuZn_{15} има црвену боју (па се тако и назива), карактеристично златно-жуту боју

има месинг са 28% цинка а остали месинзи имају “месингано” жуту која је светлија са порастом концентрације цинка. Неке од основних особина и примена, најчешће коришћених месинга ове врсте су (Callcut V. и Webster P., 2005.):

- 1) Месинзи са ниским садржајем цинка (до максимално 15%) имају боље механичке карактеристике у поређењу са чистим бакром, уз сличну корозиону отпорност и отпорност на децинкацију (имају добру отпорност на децинкацију у умерено корозионим срединама, али и у сланим растворима). На пример CuZn_5 (EN CW500L) и CuZn_{15} (EN CW502L) су легуре погодне за хладну прераду, нису осетљиве на електрохемијску корозију и погодне су за обраду дубоким извлачењем. Ове легуре су погодне за тврдо лемљење и заваривање. Користе се у електротехници, у индустрији сатова, основа за позлату, декоративне сврхе (на пример у јувелирству, због чега су и познате под називом “метали за позлату”), металној и хемијској индустрији.
- 2) Месинге са садржајем цинка од око 30%, где спадају: CuZn_{28} , CuZn_{30} и CuZn_{33} (EN CW504L, CW505L и CW506L), одликују оптималне комбинације особина- могућност извлачења и савијања у великој мери, чврстоћа. Ове легуре одликује већа корозиона отпорност у поређењу са легурама са већим садржајем цинка па су из тих разлога нашле употребу у изради чаура и свих врста цеви, и у многим индустријама. Посебно је карактеристично да се користе за израду музичких инструмената, посебно CuZn_{28} , која се користи и као легура за тврдо лемљење.

Месинзи са 37-42% цинка су легуре које се најчешће употребљавају за израду полупроизвода широког спектра (на пример шипки, профила, вијака, опруга, делова брава), користе се и за израду вентила који налазе примену код система за водоснабдевање. Ови месинзи су посебно погодни за обраду на повишеним температурама при чему се могу ковати до сложених облика.

- 3) Месинзи са 45%-50% цинка спадају у специјалне месинге које одликује кртост, тврдоћа и то да нису погодни за механичку обраду. Углавном се користе као легуре за лемљење.
- 4) Овде је битно поменути два типа месинга са побољшаном отпорношћу на корозију посебно у морској води. Они су варијације CuZn_{28} и CuZn_{40} (EN CW 504L и CW 509L) месинга и садрже 1% калаја ($\text{CuZn}_{28}\text{Sn}_1$ (EN CW 706R)- адмиралски месинг и $\text{CuZn}_{39}\text{Sn}_1$ (CW719R)- морнарски месинг).

Као што је већ истакнуто, корозиона постојаност легура је њихова врло важна особина. Herting G. и сарадници су спровели студију са циљем демонстрације разлике у брзинама ослобађања бакра и цинка из месинга (који саржи 20 масених % Zn), као и бакра и калаја из бронзе (која садржи 6 масених % Sn) у поређењу са њиховим чистим металима, у идентичним спољним атмосферским условима. Резултати су показали да се чисти метали и легуре понашају различито када се изложе кишници. Ослобађање бакра и цинка из месинга је текло доста спорије у поређењу са ослобађањем из чистих метала. Резултати ове студије говоре нам да се легуре не могу третирати као смеше хемијских супстанци, тј. не може се предвидети брзина отпуштања појединих састојака из њихових легура на основу брзине отпуштања из чистих метала (Herting G. и други, 2008.).

Велики број светских истраживања фокусира се управо на испитивање елктрохемијског понашања месинга, јер његова корозија умногоме зависи од услова у којима се користи. Па је тако брзина корозије месинга у води од $0,06 - 0,6 \text{ g/m}^2 \cdot 24^{\text{h}}$ (док је у воденој пари показао корозиону отпорност до $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Добру корозиону отпорност месинг показује у базним растворима (изузев амонијачних), док у лимунској киселини брзина корозије месинга износи $1,2 \text{ g/m}^2 \cdot 24^{\text{h}}$ што омогућава његову употребу у прехранбеној индустрији. Брзина корозије месинга у неутралном раствору NaCl износи од $0,6 - 3 \text{ g/m}^2 \cdot 24^{\text{h}}$ до $3 - 45 \text{ g/m}^2 \cdot 24^{\text{h}}$, на температурама од око 20 до $75 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (Avramović Z. и Antonijević M., 2006.).

Појава излужења цинка, позната под називом децинкација, представља посебну карактеристику корозије месинга. Наиме, долази до уклањања цинка из његове легуре са багром при чему остаје порозна структура слабе чврстоће (Selvaraj S. и други, 2003.). До децинкације месинга долази у контакту са растворима, посебно киселим (Awadh S. M. и други, 2009.) и амонијачним (Assouli B. и други, 2003.). Већа концентрација бакра смањује склоност месинга ка селективној корозији. Повећана отпорност на децинкацију може се постићи даљим легирањем (Callcut V. и Webster P., 2005.), на пример додатком $1 - 3\%$ олова (уз конц. Cu од око 60%) или микролегирањем (СА 2718613 А1 патент) никлом, силицијумом, калајем, или њиховим комбинацијама (а раније је коришћен и арсен).

Gamal Ahmed El Mahdy са сарадницима, спровео је испитивање процеса корозије месинга, где је површина месинга, пре излагања $0,5 \text{ M NaCl}$ раствору, на ваздуху пасивирана формирањем комплексног слоја који се састојао од оксида Cu_2O и ZnO .

Резултати су показали да је брзина корозије месинга највећа на почетку процеса, захваљујући растварању цинка. Цинк се брже издваја са површине месинга у поређењу са баком. Растварање цинка може се представити следећом реакцијом:



Када хлоридни јони продру кроз корозионе производе цинка почиње корозија бакра, која се може представити следећом реакцијом:



Даљу контролу процеса корозије преузима редукција кисеоника, која се може представити на следећи начин:



Укратко, корозиони производи који се формирају на површини легуре имају за последицу смањење брзине корозије. У унутрашњем слоју (слоју ближе површини легуре) издвајају се: ZnO и $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2$, док се у спољашњем слоју (слоју који се налази даље од површине легуре) издвајају: Cu_2O , $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$, преко корозионих продуката цинка и доводе до смањења брзине корозије (EL Mahdy G.A., 2005., EL Mahdy и други, 2013.).

2.2.3. Тројне легуре Ag-Cu-M (M-Zn, Pd и In) и њихов значај

Тројне легуре Ag-Cu-M користе се као везива за различите материјале нпр. за лемљење или као пасте/пунила. Легура Ag-Cu-Zn, као и легура Ag-Cu-Pd примене су нашле у стоматологији, као дентални амалгами или филери за денталне материјале (Greener E. H. и Szurgot K., 1982.). Легуре Ag-Cu-Pd представљају замену за скупле денталне легуре са златом. Легуре Ag-Cu-Pd, богате паладијумом употребу су пронашле и у изради селективно пропусних мембрана које служе за процес пречишћавања водоника (Pati S. и други, 2017.). Легура Ag-Cu-In користи се као везујући метални слој што доводи до продужења радног века чипа диоде која емитује светлост (енгл. Light emitting diode (LED)).

Услед ограничења употребе кадмијума, због токсичности његових пара по човека приликом лемљења, интензивно се ради на његовој замени. Према уредби европске комисије (EU број 494/2011) забрањена је употреба кадмијума за концентрацију $\geq 0,01\%$. Из овог разлога, најбољу замену за легуре на бази сребра које садрже кадмијум

представљају управо Ag-Cu-Zn легуре. Ag-Cu-Zn се користи или као тројна легура или јој се као додатни легирајући метали додају Ni, Sn, Ga и In (Zhongmin L. и други, 2010.).

Када је реч о корозионој отпорности легура Ag-Cu-Pd у различитим растворима (0,1% натријум сулфиду и 1% млечној киселини, Рингеровом раствору), најбољи резултати добијени су приликом испитивања корозионе отпорности у Рингеров-ом раствору (који представља водени раствор натријума, калијума и калцијума- инфузиони раствор) (Nakayama M. и Ando N., 1999.). Као снажно корозионо средство показао се натријум сулфид, који се иначе употребљава код испитивања отпорности на корозију денталних легура Au-Ag-Cu-Pd. Сребро-хлорид и бакар-хлорид јавили су се као главни производи корозије легура овог система у NaCl раствору (Chiba A. и Kusayanagi Y., 2005.). За корозију је веома значајна растворљивост како „нападачке врсте“, тако и производа корозије. Код примене анодне поларизације, идентификација и карактеризација производа корозије на површини легуре у раствору хлорида може представљати изазов. У саставу анодног филма могу се пронаћи нерастворни хлоридни комплекси, што је и потврђено карактеризацијом анодног корозионог филма формираног на легури $Ag_{43}Cu_{37}Zn_{20}$ у раствору натријум хлорида где се исти састоји од Cu_2O , $CuCl$, $Zn_5(OH)_8 \cdot H_2O$, $\beta-Zn(OH)Cl$ и $Zn_5(OH)_8(Cl)_2 \cdot H_2O$ (Dimitrijević S. P. и други, 2020.).

2.3. Методе које се користе за анализу корозионих филмова

Карактеризација корозионих филмова врши се стандардно следећим методама: рентгенска дифракција (X-ray diffraction (XRD)), Раманова спектроскопија, скенирајућа електронска микроскопија (Scanning Electron Microscopy (SEM)) са енергетско дисперзивном спектрометријом (Energy Dispersive Spektrometry (EDS)), микроанализа електронском сондом (Electron probe Microanalysis (EPMA)) и X-ray фотоелектронска микроскопија (X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)) (De la Fuente D. и други, 2016.; Ma A. L. и други, 2015.; Zhou P. и други, 2017.).

Рентгенска дифракција је метода која пружа највредније информације о хемијском саставу корозионих филмова, међутим, количина узорка коју ова метод захтева може бити проблем. Хемијске врсте које су присутне само у траговима често су недетектоване од стране XRD методе, што може довести до погрешних резултата. Додатно, XRD може дати непотпуне резултате код вишеслојних филмова веће дебљине (реда величине

микрометра), што је управо био случај код раније анализе Ag-Cu-Zn легура (Dimitrijević и други, 2016.). Раманова спектроскопија је у широкој употреби у карактеризацији смеша металних једињења, али ограничење ове методе је чињеница да се може користити само у специфичним случајевима у којима лиганди дају карактеристичне спектре. Елементарна анализа коришћена је за скоро сва једињења где се на основу резултата ове анализе одређују крајње бруто формуле за нека једноставна једињења. За идентификацију једињења из комплексних смеша ова врста анализе не може дати валидне резултате, или је њихово тумачење веома захтевно. EDS има исти недостатак са мањом прецизношћу, и има проблем који се појављује када се користи за анализу елемената чији је атомски број мањи од 11 (Egerton R. F., 2005.). У ову групу елемената спада кисеоник (који је најчешће део корозионих продуката), што компликује анализу резултата.

Наведене методе, осим последње две, примењене су за анализу трокомпонентне легуре, Au-Cu-Zn, у предходним истраживањима (Dimitrijević и други, 2016.). Детаљи поменутих истраживања биће дати у целини резултати и дискусија.

Обзиром на огромни значај корозије, истраживање на тему примене других физичко-хемијских метода за испитивање састава корозионих филмова представља важан аналитички задатак.

2.4. Масена спектрометрија

Масена спектрометрија (Mass Spectrometry - MS) представља важну квалитативну, квантитативну, структурну и изотопску аналитичку методу, која се заснива на мерењу односа масе и наелектрисања (m/z) хемијске врсте која се посматра. Јединствене карактеристике MS обухватају њену могућност да прецизно одреди изотопски састав свих елемената из периодног система елемената, као и директне детекције номиналне/моноизотопске масе молекула (у неким случајевима, моларне масе) узорка (Mentus S. и Damjanović Lj., 2015.). Такође, MS може да произведе и детектује молекулске фрагменте (посебно важно у органској хемији), на основу којих пружа информацију о структурним карактеристикама. У поређењу са било којом другом аналитичком методом, MS је неупоредиво свестранија у пружању структурних информација. Масена спектрометрија поседује изузетно високу осетљивост детекције, пружа могућност

испитавања узорка до реда величине атомола (10^{-18} mol) и зептомола (10^{-21} mol) (Király M., 2016.).

Масена спектрометрија, као инструментална метода која се развија сваким даном, широку примену проналази у различитим индустријским и истраживачким лабораторијама. Примењује се: у многим областима аналитике, као на пример у контроли квалитета хране, за контролу и мониторинг загађења животне средине, у форензици, итд. MS представља важну методу у области фундаменталних (базних) наука, у атомској физици, реакционој кинетици, испитивању јон-молекулских реакција, геохронологији (одређивању апсолутне старости седимената, стена и фосила), одређивање термодинамичких параметара и друго. Нови типови инструмената развијени су за специфичне примене или су модификовани постојећи масени спектрометри (нпр. масена спектрометрија за мерење изотопских односа (Isotope ratio mass spectrometry (IRMS)) у геологији.

MS прешла је значајан пут од пионирских истраживања Thompsona, Dempstera и Astona, до развоја “меких” метода попут MALDI и ESI типова јонизације. Хронологија развоја MS метода кроз XX век приказана је у Табели 2.1.

Табела 2.1. Развој масене спектрометрије од почетка двадесетог века до данас, значајна открића и Нобелове награде додељене у овој области.

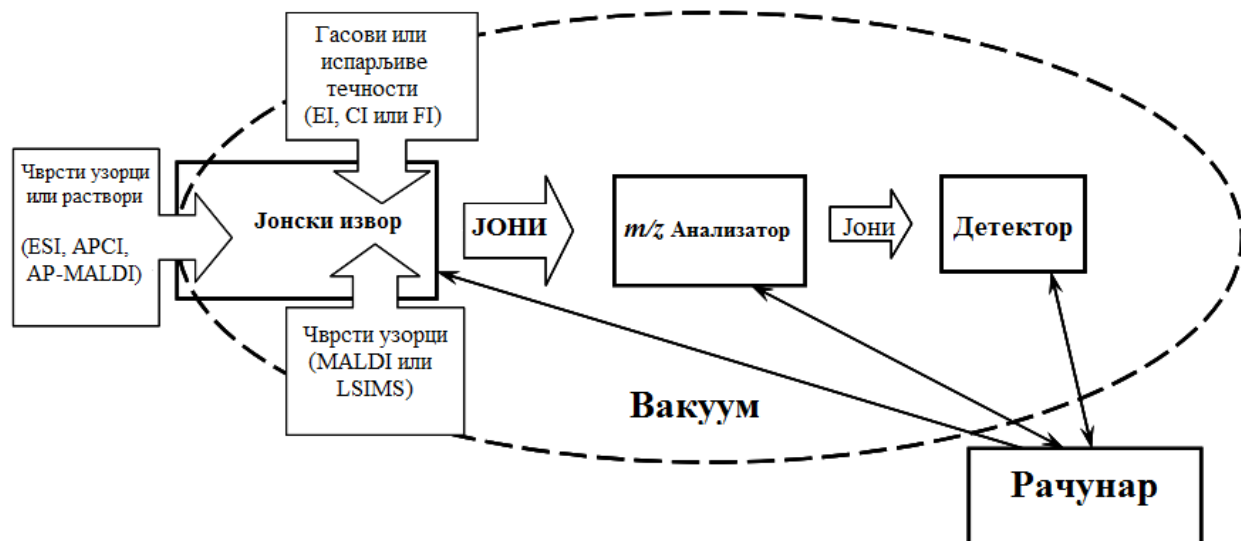
ИСТРАЖИВАЧ	ДОПРИНОС	НОБЕЛОВА НАГРАДА
J. J. Thomson	1897. откриће електрона и 1912. први масени спектар	1906. Физика
A. J. Dempster	1918. јонизација електронима и фокусирање магнетом	
F. W. Aston	1919. одређивање атомске масе и изотопског састава помоћу MS	1922. Хемија
W. Stephens	1946. откривен масени анализатор на бази времена прелета јона (TOF MS)	
J. A. Hipple, H. Sommer, и J. J. Thomas	1949. Јон-циклотрон резонанца (ICR)	
E. G. Johnson и A. O. Nier	1952. Двоструко фокусирајући MS	
W. Paul и H. S. Steinwedel	1953. Квадруполни (Quadrupolni) масени	1989. Физика

анализатори		
J. Beynon	1956. MS високе резолуције	
M. S. B. Munson i F. H. Field	1966. Хемијска јонизација	
Dole	1968. Електроспреј (ESI)	
H. D. Beckey	1969. Десорпција пољем (FDI)	
F. W. MacFarlane и D. F. Torgerson	1974. Плазма десорпција (PDI)	
Comisarow и Marshall	1974. FT-ICR MS	
R. A. Yost i C. G. Enke	1978 Трипл квадруполни MS	
M. Barber	1981. Бомбардовање брзим атомима (FAB)	
J. J. Tanaka, M. Karas, и F. Hillenkamp	1983. Десорпција ласером помоћу матрице (MALDI)	2002. Хемија
J. Fenn	1984. ESI за биомолекуле	2002. Хемија

Колики је значај масене спектрометрије у науци говори и чињеница да су четири Нобелове награде за хемију и физику додељене открићима из ове области.

2.4.1. Јонизационе методе

Масени спектрометри састоје се од четири основна дела: 1) јонског извора- користи се за јонизацију узорка различитим методама; 2) масеног анализатора- служи за раздвајање јона према њиховом односу масе и наелектрисања (m/z); 3) детектора- који мери обилности/интензитета раздвојених јона, као електрични сигнал, при чему се добија масени спектар $I(\text{интензитет јона}) = f(m/z)$; и 4) уређаја за снимање, који претвара сигнал детектора у податке погодне за даљу обраду и проучавање. Јонски извор, анализатор и детектор су у области високог вакуума, да би се спречило сударање јона приликом наведених процеса.



Слика 2.2. Основни делови масеног спектрометра (Значење скраћеница са слике: EI- јонизација електронима (Electron Ionization), CI- хемијска јонизација (Chemical Ionization), FI- јонизација електричним пољем (Field Ionization), ESI- електроспреј јонизација (Electrospray Ionization), APCI- хемијска јонизација на атмосферском притиску (Atmospheric Pressure Chemical Ionization), AP-MALDI- десорпција и јонизација ласером помоћу матрице на атмосферском притиску (Atmospheric Pressure- Matrix-Assisted Laser Desorption and Ionization), MALDI- десорпција и јонизација ласером помоћу матрице (Matrix-Assisted Laser Desorption and Ionization), LSIMS- течна масена спектрометрија секундарних јона (Liquid Secondary Ion Mass Spectrometry) (Watson J. T. и Sparkman O. D., 2007.).

На Слици 2.2. приказани су основни делови масеног спектрометра са неким примерима агрегатних стања узорка као и типови јонизације. У зависности од агрегатног стања у коме се узорак налази (да ли је у питању чврста фаза, течност или раствор и гас) могу се користити различити типови јонизационих метода (видети са Сликe 2.2.). Одабир јонизационе методе, зависи од природе узорка, али и од података који се желе добити, при томе треба водити рачуна и о афинитету према електрону и енергији јонизације једињења која желимо да детектујемо. У складу са овим, у масеним спектрима посебно се лако детектују јони две врсте кластера: “супералкали”, због њихових енергија јонизације које су мање од алкалних атома (овде треба поменути да и други метали, осим алкалних, могу

да граде кластере са енергијама јонизације нижим од нпр. Na) и “суперхалогени”, са афинитетом према електрону који је виши или сличан афинитету халогених елемената.

Јонизационе методе могу бити веома “тврде”, доводе до настајања фрагментисаних јона у великом броју, док су друге “меке” и доводе до настајања једино молекулских јона. Јони се у јонским изворима добијају јонизацијом молекула или атома у гасовитој фази, при чему су најчешће коришћени начини: избијање или додавање електрона из/у омотач или протона. Фрагментација јона се у значајној мери контролише енергијом јонизације. Вишак енергије разбија молекул на карактеристичне фрагменте (што је случај код горе поменутих “тврдих” јонизационих метода).

Гасовити узорци, сликовито описано, пуштају се да једноставно “испуре” у област ниског притиска тј. у јонизациону комору. Јонизација електронима (EI), хемијска јонизација (CI) и јонизација електричним пољем (Field ionization (FI)) су три методе избора за испарљиве и термички стабилне гасовите молекуле. Како је већина једињења термички лабилна или нема довољан напон паре, за јонизацију оваквих једињења користе се методе десорпције/јонизације и тип јонских извора у склопу масеног спектрометра спрегнутог са хроматографом (Gross J. H., 2017.).

Директни јонски извори се могу поделити на јонске изворе течне фазе и јонске изворе чврсте фазе. Чврсти узорци наносе се директно на носаче или се растварају, суше на собној температури, па уносе у инструмент. Узорци у течној фази, зависно од типа јонизације могу бити унети директно или се стављају на подлогу (носач узорка), и након сушења уводе у инструмент. У случају директног начина, раствор се у јонски извор обично уводи распршивањем. Примери за овај тип увођења узорка су: хемијска јонизација на атмосферском притиску (Atmospheric Pressure Chemical Ionization (APCI)), фотојонизација атмосферским притиском (Atmospheric Pressure Photoionization (APP)) као и електроспреј јонизација (ESI). Код другог набројаног типа, узорак се наноси на неиспарљиви носач узорка, код MALDI методе у питању је метална плочица (приказана на Сlici 3.4. у експерименталном делу). Чест случај је и укључивање матрице у чврстом облику или као вискозне течности. До десорпције јона долази деловањем енергетских честица или фотона а даље ови јони бивају усмерени према масеном анализатору утицајем електричног поља. Овај пут производње јона користи се код: десорпције плазмом (Plasma desorption (PD)), десорпције пољем (Field desorption (FD)), десорпције и јонизације

ласером помоћу матрице (Matrix-assisted laser desorption and ionization (MALDI)) и код масене спектрометрије са секундарном јонизацијом (Secondary ion mass spectrometry (SIMS)) док се код јонизације убрзаним атомима или јонима (Fast atom bombardment (FAB)) користи неиспарљиви течни матрикс (у пракси се најчешће користи глицерол).

У масеној спектрометрији је у употреби преко десет метода јонизације. Зарад решавања истраживачких или аналитичких изазова често се прибегава комбиновању више јонизационих метода или се неке постојеће модификују. Описивање принципа рада свих метода јонизације, који се користе у масеној спектрометрији, превазилази оквире овог рада (изнад су поменуте само неке). У оквиру ове дисертације примењена је метода ласерске десорпције/јонизације (LDI) на комерцијалном MALDI-TOF масеном спектрометру за анализу продуката корозије на тројним легурама, зато је у поглављу после масених анализатора дат опис LDI MS методе.

2.4.2. Масени анализатори

Као што је већ речено, основна улога масених анализатора је да изврше раздвајање јона према њиховом односу масе и наелектрисања (m/z). У Табели 2.2. наведене су предности и недостаци пет најзаступљенијих типова масеног анализатора: Магнетни, Квадрупол (Quadrupol (Q)), Јонска замка (Ion Trap (IT)), анализатор на бази времена прелета (Time of Flight (TOF)), анализатор јон циклотронске резонанције са фуријеовом трансформацијом (Fourier-transform ion cyclotron resonance (FTICR)), а укључена су и два инструмента која садрже два масена анализатора- троструки квадрупол и хибридни квадруполни TOF (Q TOF). Наведени масени анализатори се разликују по резолуцији, цени, величини, опсегу масе, као и могућности извођења експеримената тандем масеном спектрометријом (MS/MS).

Табела 2.2. Предности и недостаци масених анализатора (Henderson W. и McIndoe J. S., 2005.)

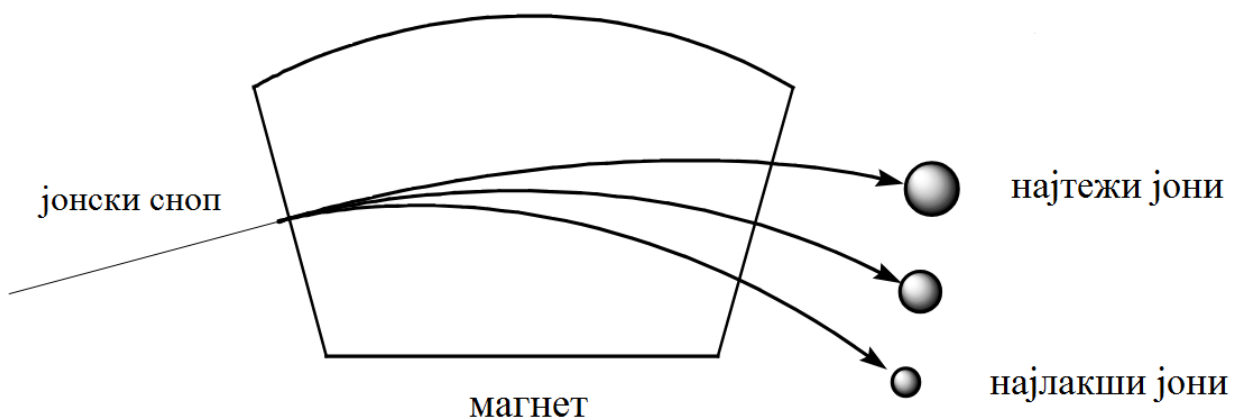
Масени анализатор	Резолуција	Цена	Величина	Опсег маса	MS/MS
Магнетни	++	+	+	++	+
Квадрупол (Q)	+	+++	+++	+	-

Троструки Квадрупол	+	++	+++	++	++
Јонска замка	+	++	+++	++	+++
Анализатор на бази времена прелета (TOF)	++	++	++	+++	+
Q-TOF	++	+	++	+++	++
FTICR	+++	-	+	++	+++

Високе резолуције, ниске цене, мале димензије, велики опсег маса и добра MS/MS способност као најпожељније оцењене су '+++'. Слабији учинци оцењени су '++', '+', или '-'.

2.4.2.1. Магнетни тип масеног анализатора

Магнетни тип представља најстарији тип масеног анализатора. Њега чини тзв. секторско магнетно поље са углом захвата 60, 90 или 180°.



Слика 2.3. Путања јона под утицајем магнетног поља (Henderson W. и McIndoe J. S., 2005.).

Из коморе за јонизацију сноп јона упада нормално на линије сила магнетног поља. Полови магнета имају задатак да распрше јоне у закривљене путање које зависе од односа масе и наелектрисања јона. Са Сlike 2.3. се јасно види да најлакши јони највише скрећу, а најтежи најмање.

Јони наелектрисања z и масе m убрзани су напоном V , и улазе у магнетни сектор са кинетичком енергијом (КЕ):

$$KE = zV = \frac{1}{2} mv^2 \quad (2.14)$$

Центрифугална сила јона мора да балансира Lorentz-овој, којом магнетно поље делује на јоне (јачине B , радијуса r), да би се јони фокусирали:

$$\frac{mv^2}{r} = Bzv \quad (2.15)$$

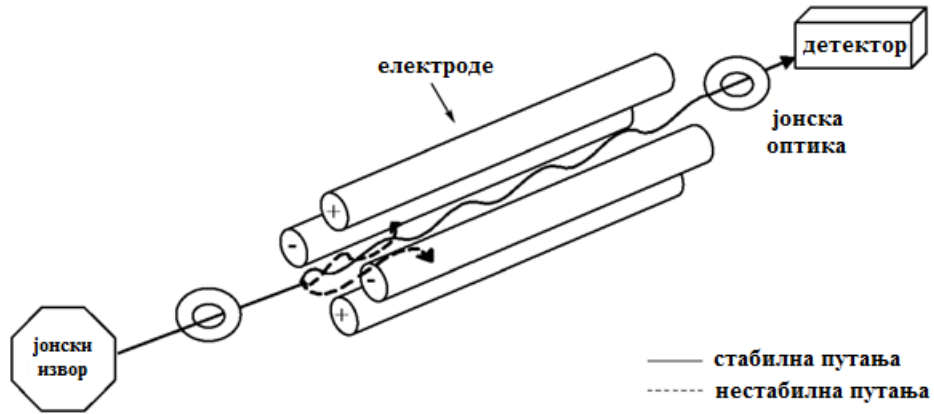
Када се из ове две једначине елиминише v , добија се израз за фокусирање јона датог односа m/z :

$$\frac{m}{z} = \frac{B^2 r^2}{2V} \quad (2.16)$$

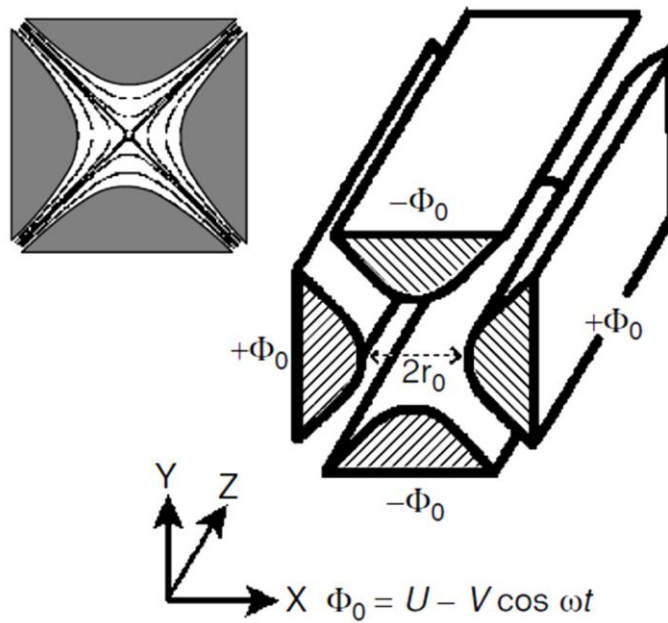
Из једначине 2.16 следи да једноструко наелектрисани јони масе m , убрзани константним електричним пољем V , прелазе познату путању радијуса r , тако да се раздвајање врши променом јачине магнетног поља B , што обезбеђује да до детектора долазе јони различитих маса.

2.4.2.2. Квадруполни анализатор

Квадруполни масени анализатор је најчешће коришћени масени анализатор који је мањи и јефтинији од магнетног анализатора (видети Табелу 2.2.). Квадруполни масени анализатор се састоји од четири хиперболичне или цилиндричне паралелне електроде постављене као на слици 2.4. (У идеалном случају електроде би требало да имају хиперболички пресек, али у пракси су обично цилиндричне.). Пречник електрода обично износи 5 - 15 mm, а њихова дужина 50 - 250 mm, док је размак између супротних електрода мањи од пречника самих електрода. У циљу постизања задовољавајуће резолуције, електроде овог масеног анализатора морају бити униформне (да одступање не буде веће од неколико микрометара) и савршено паралелне.



Слика 2.4. Јонски путеви у квадруполном масеном анализатору (El-Aneed и други, 2009.).



Слика 2.5. Квадрупол са хиперболичким електродама (de Hoffmann E. и Stroonbant V., 2007.).

Супротни парови електрода су међусобно електрично повезани, тако да се између једног пара супротних електрода примењује једносмерни, а између другог пара

наизменични напон. На овај начин се у простору између електрода формира квадруполно електрично поље (попречни пресек кроз квадруполно поље представљен је на слици 2.5. лево горе). Како се може видети са Сlike 2.5., један пар електрода има потенцијал $\Phi_0 = +(U - V \cos \omega t)$ а други пар електрода има супротни потенцијал $-\Phi_0 = -(U - V \cos \omega t)$, где је Φ_0 - потенцијал примењен на електроде, U - једносмерни напон, V - максимална амплитуда радиофреквентног напона, ω - угаона фреквенца радиофреквентног поља и t - је време, док r_0 представља растојање између електрода.

Комбинацијом наведених поља, само јони у уском опсегу m/z имаће стабилну путању кроз квадрупол и стићи ће до детектора, док ће сви остали јони ударати у електроде и бити неутралисани.

Јони се по масама могу раздвајати на два начина:

- 1) константан однос U/V , а мења се ω ;
- 2) ω константно, а мењају се величине U и V .

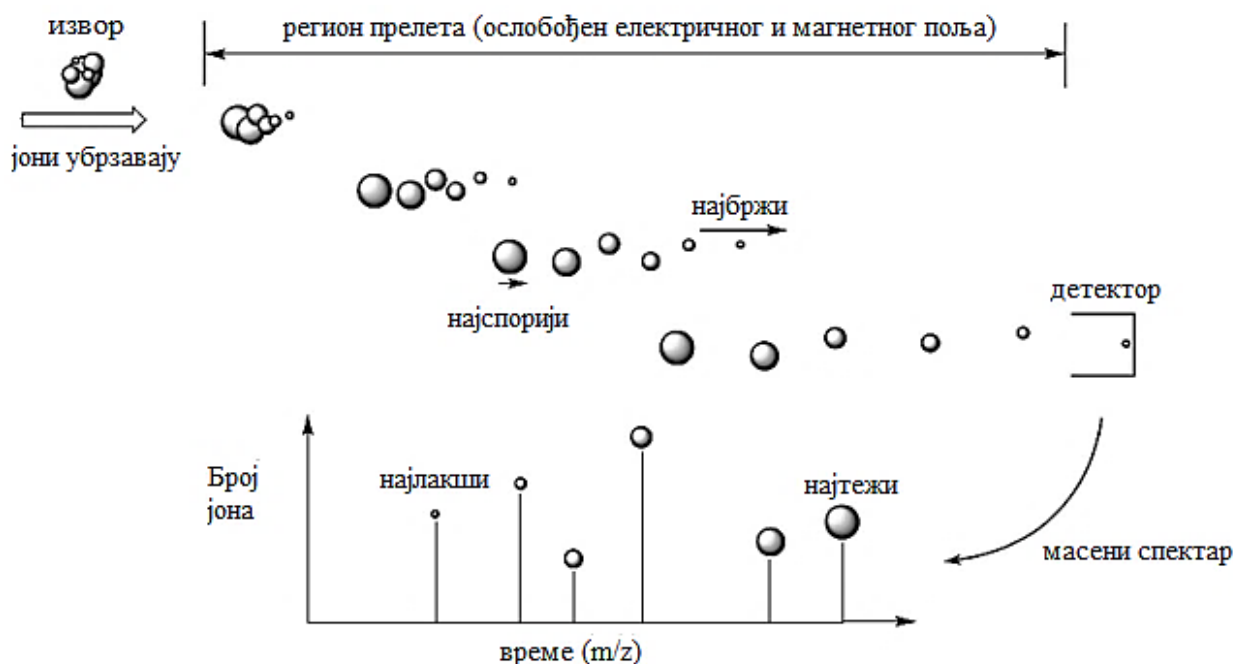
Величине U и V се мењају, али њихов однос је константан. У оваквом систему наелектрисане честице крећу се осцилаторно дуж поља. Одговарајућим одабиром вредности U и V обезбеђује се пролаз јона одређене масе.

Квадруполни анализатор може да ради у два мода: 1) Scan мод- где се снима комплетан масени спектар и 2) Праћење одабраних јона (Selected Ion Monitoring (SIM))- где се снимају одређени јони. Scan мод се најчешће користи за квалитативну анализу, док се SIM мод најчешће користи за квантитативну анализу компонената у траговима у сложеним смешама (јер поседује значајно већу осетљивост од Scan мода) (Sparkman O. D. и други, 2011.)

2.4.2.3. TOF анализатор

Анализатор на бази времена прелета (Time of flight (TOF)) је засигурно најједноставнији масени анализатор. Јони настали у комори за јонизацију се убрзавају помоћу електричног поља и настављају кретање кроз цев TOF анализатора ка детектору. Ако се свим јонима обезбеди иста кинетичка енергија (према једначини 2.14 за KE), добијена брзина јона биће обрнуто пропорционална квадратном корену његове масе. Након убрзања јони путују равном линијом (линеарни TOF (LTOF)) константном брзином дуж цеви прелета (дужине од 1-2 m) где се јони раздвајају према вредностима m/z . Јони са

најнижом m/z вредности путоваће брже и први ће стићи до детектора, а пратиће их јони чија се m/z вредност постепено повећава. Регистрацијом јона од стране детектора, раздвојених по времену доласка, добија се масени спектар (као на слици 2.8.)



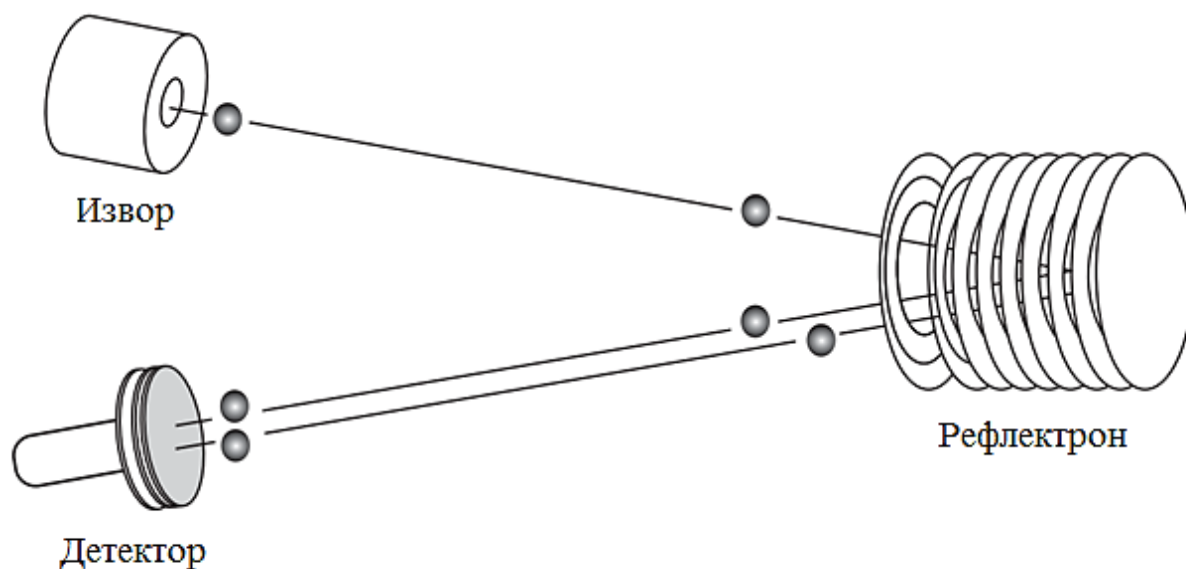
Слика 2.6. Основе LTOF (Henderson W. и McIndoe J. S., 2005.).

TOF масени анализатори су: најбржи- за неколико μs може се добити спектар у широком опсегу масе, имају неограничене масене опсеге (о овоме сведочи рад Bahr U. и сарадника где је TOF коришћен у анализи протеина и гликопротеина масе изнад 25 kDa (Bahr U. и други, 1997.)) и ниску границу детекције, могу се детектовати јони чија се времена прелета разликују за најмање 1 ns. И поред поменуте једноставности, TOF масени анализатор је скупљи у поређењу са квадруполним масеним анализатором због његовог захтева за веома високим вакуумом. Високи вакуум је неопходан ради елиминације судара, како би се при високој резолуцији могли разликовати јони по времену прелета јона.

Овде треба напоменути да, коришћењем методе континуиране екстракције, где јони формирану у извору одмах се екстрахују, јони са истим односом m/z до детектора стижу са малом разликом у времену, тако да се као резултат добија проширени пик (негативан ефекат на резолуцију). Резолуција се може побољшати методом одложене

екстракције (delayed extraction (DE)), где се коригује дисперзија кинетичке енергије јона који излазе из извора, а имају исти однос m/z . Наиме, импулсно електрично поље након кашњења, у трајању од неколико стотина ns до неколико μ s, (вредност бира оператер) обезбеђује да јони истог m/z имају исту кинетичку енергију пре уласка у масени анализатор, што повољно утиче на резолуцију.

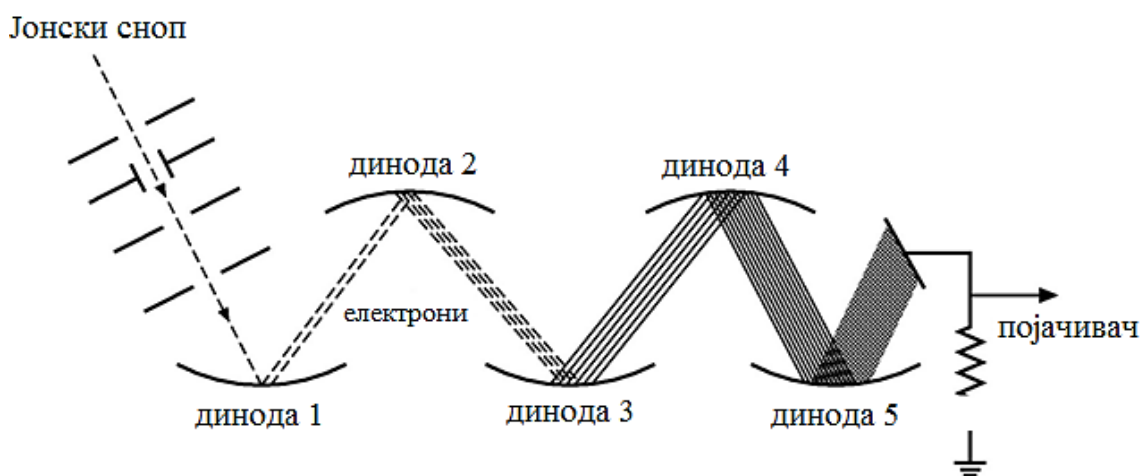
Још један начин за побољшање резолуције је употреба електростатичког рефлектора (рефлектрона). Јони исте вредности m/z , при изласку из извора обично немају исту брзину, што се може приписати нехомогености поља убрзања. Употреба рефлектрона, који се састоји од низа прстенастих електрода и завршне плоче, предупредује овај негативан аспект. Рефлектрон практично обезбеђује да јони одређене вредности m/z са вишком КЕ прелазе дужи пут од јона са нижом КЕ, тако да јони исте вредности m/z стижу истовремено до детектора, што доприноси повећању резолуције. На слици 2.7. може се видети да се рефлектрон налази иза региона прелета јона, а насупрот извору јона.



Слика 2.7. Шематски приказ ТОФ анализатора опремљеног рефлектроном (Flamini R. и Traldi P., 2010.).

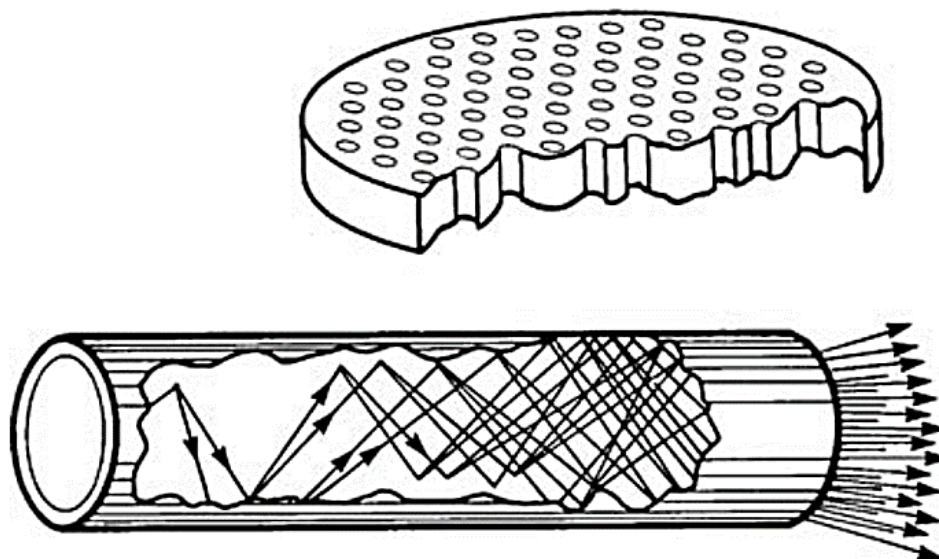
2.4.3. Детектори

За детекторе у MS кажу да су “очи” инструмента, практично то значи да је развој нових побољшаних детектора потребан како бисмо побољшали наш “хемијски вид”. Избор детектора за MS анализу зависи од аналитичких примена и од дизајна инструмента. Улога масеног детектора је да измери интензитет јона за сваки однос m/z . Први MS као детектор су користили фотоплочу, која је постављана на место где је фокус јонских снопова најбољи, а морала је и да се изврши калибрација супстанцом познатог масеног спектра, али ова метода је у суштини постала застарела. Детекција Фарадејевим кавезом (Faraday cup (FC)) се заснива на мерењу директног наелектривања тј. струје, која настаје када јон удари у површину и неутралише се. Фарадејеви детектори су прилично једноставни и јефтине. У савременим уређајима искључиво се користе електронски мултипликатори (Electron multipliers (EM)), који се заснивају на трансферу КЕ приликом судара јона са металном површином (динодом) при чему се стварају секундарни електрони, који се умножавају дајући мерљиву електричну струју. Овакав тип детектора може да садржи од 12 до 20 динода. На слици 2.8. дат је шематски приказ ЕМ, где се види описани процес, који се понавља у геометријској прогресији изазивајући „ефекат лавине“.

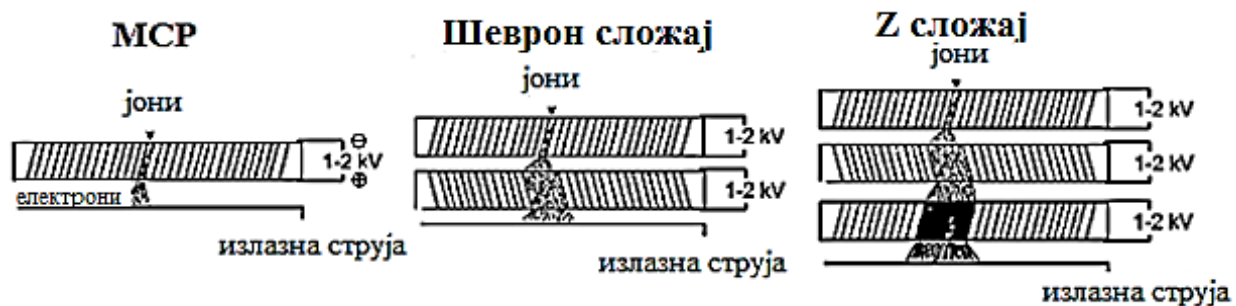


Слика 2.8. Шематски приказ електронског мултипликатора (Watson J. T. и Sparkman O. D., 2007.).

Микроканалски плочасти (Microchannel Plate (MCP)) електронски мултипликатор погодан је за TOF анализаторе (Слика 2.9.).



Слика 2.9. Микроканалски плочасти електронски мултипликатор (de Hoffmann E. и Stroonbant V., 2007.).



Слика 2.10. Повезивање микроканалских плоча (Gross J. H., 2017.).

MCP је округла плоча која садржи мале паралелне цилиндричне канале пречника од 4 – 25 μm . Јони улазе и ударају у зид канала при чему се емитују електрони, који настављају да рикошетирају, тако да настаје велики број секундарних електрона. Коришћењем једне плоче може се достићи увећање броја електрона од $10^2 - 10^4$, међутим, често се користи “сендвич” две или три MCP где увећања броја електрона достижу 10^8 . Да би се спречио улазак јона паралелно са својом осом микроканали су закривљени, тако да када се поставља “сендвич” гледа се да буду супротни један другом (Слика 2.10.).

2.4.4. Ласерска масена спектрометрија

У последњих 50 година метода масене спектрометрије која користи ласер, као извор јона, прешла је огроман пут од примене у испитивању једноставних система до испитивања важних биолошких молекула. Интересантно је обратити пажњу на имена метода које се заснивају на интеракцији ласера са узорком. Неки од назива су: ласерска MS, ласерско испаравање MS, ласерска десорпција MS, ласерска аблација MS, ласерска аблација индуковано спрегнута плазма MS, ласерска десорпција/јонизација MS. Прецизна разлика између десорпције и аблације, строго говорећи остаје неодређена. Сматра се да је ласерска десорпција процес када ласерски зрак уклања малу количину материјала са површине узорка (без значајних оштећења површине) и директно је претвара у гасовиту фазу, тако да се даље разматра емисија јона, атома или молекула у гасовитој фази. Са друге стране, при ласерској аблацији, као резултат интеракције ласера са узорком долази до распршивања узорка и великог нарушавања његове површинске геометрије, електронске структуре, па и стехиометрије (Haglund R. F. и Richard F., 1996.; Haglund R. F., 1997.).

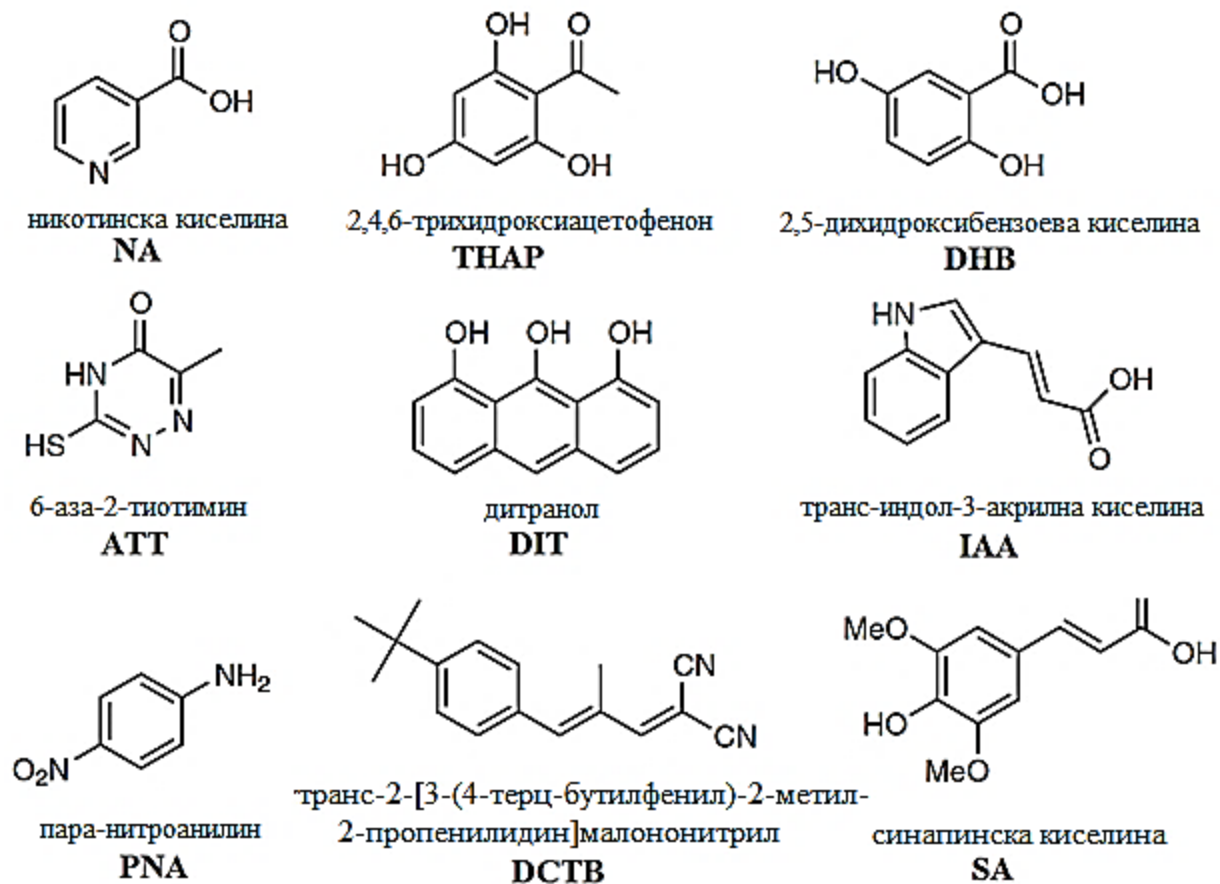
У почетку, коришћени су снажни ласери за испитивање графита, угља, за пиролизу и елементарну анализу. Такође, као масени анализатори примењивани су квадруполни и магнетни анализатори. Данас су у употреби пулсни ласери где ласерски импулс делује на малој површини од 2,5 μm до 5 μm и у веома кратком времену испоручују $10^6 - 10^8 \text{ W/cm}^2$. Анализатори масе компатибилни са импулсном методом јонизације најчешће су анализатори на бази времена прелета (Time of flight (TOF)). Са друге стране, показало се да комбинација циклотронског масеног анализатора са Фуријеовом трансформацијом (Fourier-transform ion-cyclotron resonance mass spectrometer (FT-ICR-MS)) обезбеђује високу резолуцију и тачност инструмента (Cotter J. R., 1987.; Conzemius J. R. и Capellen M. J., 1980.; Miller C. J., Haglund F. R., 1998.; McEwen N. C. и Larsen S. B., 2015.).

Важан корак у примени ове методе било је откриће ласерске јонизације под називом ласер микропробе масени анализатор (laser microprobe mass analyzer (LAMMA)), а која је специфична по томе што је ласерски зрак фокусиран на тачку узорка пречника мањег од 1 μm . Циљ ове методе био је мапирање неорганских јона у биолошком ткиву. Међутим, пажљивом анализом масених спектра откривено је много јона који потичу од малих органских молекула присутних у самом ткиву. Ова истраживања покренула су

питање примене ласера на органске узорке, што је резултирало открићем данас сигурно најпознатије методе ласерске јонизације тзв. MALDI MS (Hillenkamp F. и други 1975.; Karas M. и други 1985.).

За развој MALDI масене спектрометрије у области анализе биолошких макромолекула уз употребу матрице, Нобелова награда у области хемије уручена је Коичију Танаки (Koichi Tanaka) 2002. године. Танака је у свом раду показао да матрица састављена од ултра финог праха кобалта и глицерола раствореног у етанолу и ацетону показује изузетну ефикасност (Tanaka K., 1988.). Исте 1988. године, Михаел Карас (Michael Karas) и Франц Хиленкамп (Franz Hillenkamp) објавили су рад о употреби органских матрица у MALDI MS. Као матрица у њиховом раду коришћена је никотинска киселина, која може да апсорбује 266 nm таласну дужину примењеног Nd:YAG ласера (Karas M., Hillenkamp F., 1988.). Данас се MALDI масени спектрометри рутински користе за анализу малих органских молекула (нпр. липиди, продукти метаболизма) (Schiller J. и други, 2004.), као и за детекцију органских молекула великих маса (нпр. протеини или синтетски полимери (Kussmann M. и други, 1997.; Hidaka H. и други, 2007.).

Пожељне особине матрице за MALDI анализу су вишеструке: 1) мора ефективно да апсорбује зрачење на таласној дужини ласера, 2) мора бити стабилна у вакууму, 3) мора бити мале молекулске масе да може директно прећи у гасовито стање (без течног међустања), 4) мора да поседује способност да подстиче јонизацију узорка који се жели анализирати, 5) мора бити растворљива у растварачима у складу са узорком за анализу, и 6) мора бити хемијски инертна (Watson J. T., Sparkman O. D., 2007.). Већина матрица су органске киселине које имају одговарајуће UV хромофоре (функционалне групе одговорне за апсорпцију у UV-Vis области), што је обично улога ароматичног прстена (погледати Сliku 2.11.).



Слика 2.11. Структурне формуле неких стандардних МАЛДИ матрица (Henderson W. и McIndoe J. S., 2005.).

Фрагментација се може контролисати избором матрице. Матрице се могу поделити на “топле” и “хладне” зависно од њихове склоности фрагментацији. На пример, у истраживању Карас М. и сарадници открили су да се количина фрагмената за протонване гликопротеине смањује редоследом: SA < DHB < ЗНРА, што се слаже са истраживањем Spenglera В. и сарадника (Карас М. и други, 1995.; Spengler В. и други, 1992.; Zhu L. и други, 1995.).

Две ствари су од веома велике важности за MALDI MS анализу: 1) избор матрице и 2) оптимизација поступка припреме узорка. У зависности од узорка који се жели анализирати бира се матрица, која се може разликовати иако молекули имају наизглед сличну структуру. Избор матрице се заснива на таласној дужини ласера који се користи. Уреа, алкохоли, карбоксилне киселине, су примери матрица које се користе са

инфрацрвеним (infrared (IR)) ласерима. IR MALDI се ограничава на примене где дубље продирање IR нуди предност (као пример, може се навести директна десорпција из плоча за танкослојну хроматографију). IR ласери емитују пулсаве у трајању од 6 - 200 ns, док су они код UV ласера у опсегу од 3 - 10 ns (Најчешће коришћени ласери са њиховим карактеристикама наведени су у Табели 2.3.). Овде треба напоменути да су кратки пулсеви потребни ради изазивања тренутне аблације, чиме се избегава термичка деградација узорка. Већином су у употреби UV ласери због ниске цене и једноставности рада, при чему се најчешће користи таласна дужина 337 nm, која одговара азотном ласеру.

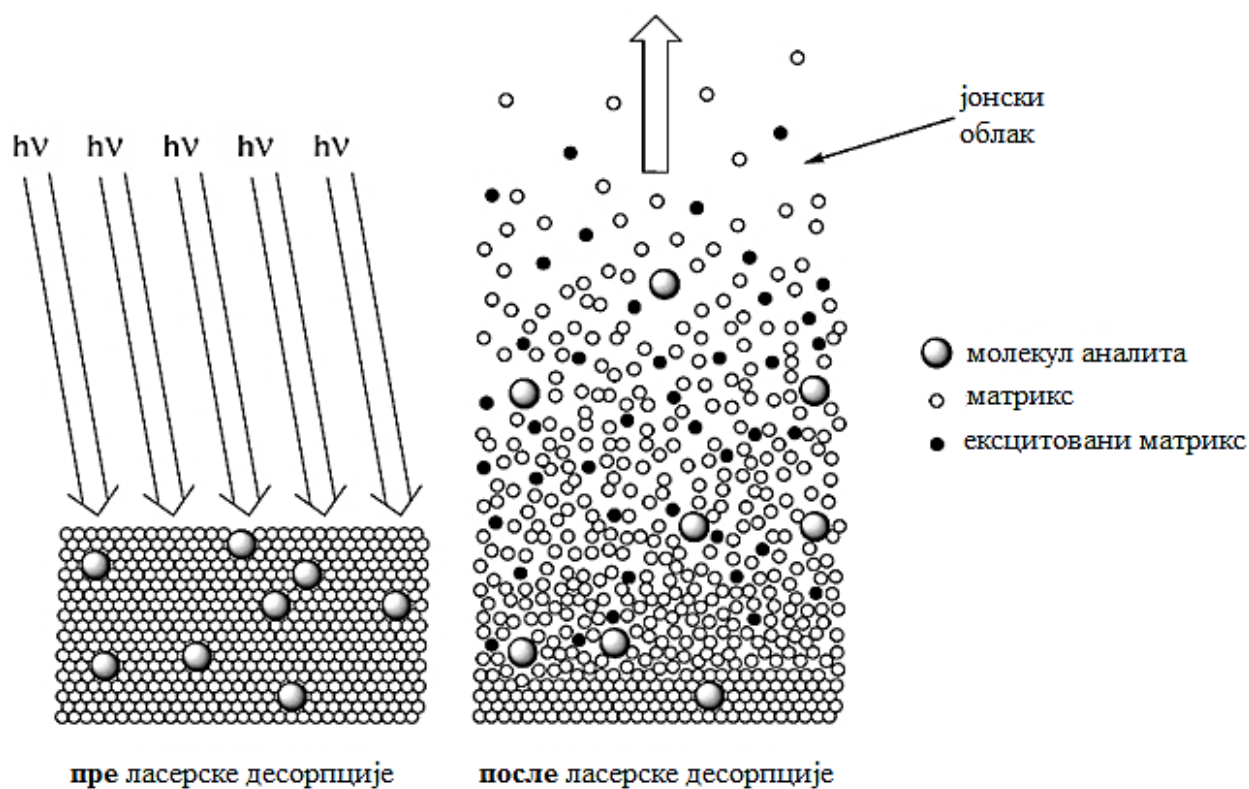
Табела 2.3. Ласери који се најчешће користе за МАЛДИ анализу и њихове карактеристике (Gross J. H., 2017.)

Спектрални опсег	Ласер	Таласна дужина	Енергија (eV)	Ширина импулса
UV	Азотни	337 nm	3,7	<1 ns - неколико ns
UV	Nd:YAG μ 3 (фреквенција утростручена)	355 nm	3,5	обично 5 ns
IR	Er:YAG	2,94 μ m	0,42	85 ns
IR	CO ₂	10,6 μ m	0,12	100 ns

Поред матрица приказаних на слици 2.11., постоје интензивна испитивања примене матрица неорганског порекла. За ову намену развијене су нове методе: површински потпомогнута ласерска десорпција/јонизација (surface-assisted laser desorption/ionization (SALDI))- где се графит користи као површина за наношење узорка, нано потпомогнута ласерска десорпција/јонизација (nanoassisted laser desorption-ionization (NALDI))- где се у улози матрице користе наночестице и десорпција/јонизација на силикону (desorption/ionization on silicon (DIOS))- где се уместо матрице користи порозни силикон (Johanson R. S. и други, 1987.; Tata A. и други, 2012.; Tomer K. B., 1983.; Miladinović S. и други, 2010.).

Једноставност у припреми узорка за анализу и велика толеранција на контаминацију (детергентима, солима, пуферима) одликују MALDI методу. Најчешће

коришћена метода за припрему узорка подразумева мешање узорка са матрицом и наношење капи смеше (узорак-матрица) на MALDI плочицу која се потом оставља на сушење на собним условима (ова метода се још назива метода осушене капи (eng. dried-droplet)). Додавање матрице у великом вишку изолује молекуле узорка у матрици, чиме се спречава формирање кластера што би спречило појаву молекулских јона. Наравно, постоји више начина наношења узорка и матрице: 1) може прво да се нанесе узорак, осуши се, па онда матрица, суши се, или 2) “сендвич систем” матрица/узорак/матрица или матрица/узорак. Јонизација се одвија у условима у којима влада високи вакуум, па је зато веома важно да припремљена плочица са узорком буде добро осушена (Stump M. J. и други, 2002.).



Слика 2.12. Десорпција и јонизација ласером помоћу матрице (Henderson W. и McIndoe J. S., 2005.)

На слици 2.12. може се видети поједностављен приказ MALDI јонизације. Пре ласерске десорпције (слика лево), види се да су молекули узорка кристалисали заједно са молекулима матрице. Опсег односа матрица-испитивани узорак треба да буде од 1000 : 1 до 100 000 : 1, како би се постигао низак степен фрагментације и како би се добио

опитималан MALDI спектар. У извору масеног спектрометра у условима високог вакуума (чиме се минимализују јон-молекул реакције, као и расејање и неутрализација јона), матрица апсорбује зрачење ласера при чему долази до експлозивног фазног прелаза из чврстог у гасовито стање (слика десно).

Када се говори о развоју ласерске јонизације треба напоменути да су и сами масени спектрометри претрпели значајне промене. Данас су то инструменти у којима се врло једноставно (преко одговарајућег програма) варирају инструментални параметри. У почетку су постојали носачи за само један узорак, при томе узорци су били у чврстом или прашкастом стању. У MALDI масеним инструментима, као носач узорака, користе се плочице од нерђајућег челика или злата са 100 или 360 (зависи од произвођача) места за наношење узорка. Узорци могу да буду у течном (потребне су капљице 1 – 5 μ l) или чврстом агрегатном стању. Овакав дизајн инструмента отворио је ново поглавље примене LDI MS, као методе без употребе матрице (Pavlov J. и Attygalle B. A., 2012.).

Треба нагласити да упркос једноставној припреми узорка и импресивном опсегу примене MALDI и LDI методе, природа процеса јонизације са и без матрице још увек је предмет истраживања. Бројни хемијски и физички путеви доприносе формирању јона, укључујући фото-јонизацију у гасној фази, реакције јона и молекула, диспропорционисање, побуђено стање пренос протона, термичка јонизација и десорпција претходно формираних јона. Такође, велики број различитих параметара као што су морфологија површине, тип, облик и величина, физичко-хемијска својства анализата, ласерско зрачење и други инструментални параметри су критични фактори који утичу на крајње аналитичке перформансе у смислу ефикасности генерисања јона. Доприноси свих ових параметара и процеса јављају се као узајамни и истовремени; стога, потпуно разумевање механизма формирања јона LDI методе остаје отворено питање (Zenobi R. и Knochenmuss R., 1998.).

2.4.5. Значај ласерске десорпције/јонизације MS у различитим областима

Досадашња истраживања показала су да је ласерска десорпција/јонизација MS погодна за испитивање како неорганских тако и органских система. На пример, LDI MS може се користити за детекцију малих органских молекула који апсорбују таласну дужину

ласера инсталираног у инструменту. Карактеризација фрагмената органских система (без могућности интеракција са органским матрицама) представља важан задатак у многим областима. Код испитивања металних комплекса употреба матрица могла би да изазове вишеструке забуне у тумачењу масеног спектра, тако да је LDI MS метода избора. Испитивање неорганских система често подразумева идентификацију кластера који настају у гасовитој фази као последица брзог загревања узорка. Испитивања врсте кластера који настају у интеракцији ласер-узорак пружа важне информације не само у области кластера, него се добијена сазнања могу користити за истраживања у другим областима, од индустријских процеса до заштите животне околине. У овом поглављу биће наведени неки од резултата LDI MS анализе.

Тенденција је да се испита интеракција ласера са готово свим врстама материјала. У предходним радовима, показано је да се позитивно и негативно наелектрисани хомогени и хетерогени јони металних кластера, могу ефикасно произвести ласерском интеракцијом различитих узорака, као што је смеша чврстих соли метала, смеша раствора соли метала и смеша раствора матрица/соли метала у MALDI инструментима (Rashidzadeh H. и Guo B., 1999.; McIndoe J. S., 2003.; Kéki S. и други, 2003.; Zhang J. и други, 2003.; Musaeu O. R. и други, 2013.). Недавно је показано да LDI масена спектрометрија може бити ефикасна метода за генерисање и проучавање кластера формираних ласерском аблацијом различитих чврстих материјала, као што су: AgSbS_2 , $\text{P}_p\text{S}_q\text{Se}_r$, AsS_n^+ ($n = 1-7$), и $\alpha\text{-P}_3\text{N}_5$ (Houska J. и други, 2008; Houska J. и други, 2009; Ramirez-Galicia G. и други, 2010; Pangavhane S. D. и други, 2011.). Потврђено је да је ова метода погодна за утврђивање структурних фрагмената из нано-слојева чврстих материјала, као што су: нано-композити алуминијум нитрида, халкогенидна стакла As-S-Se и As-Se (перспективни материјал оптоелектронике), фосфида злата, и Ti-C танких филмова (Pangavhane S. D. и други, 2010.(1); Pangavhane S. D. и други, 2010.(2); Panyala N. R. и други, 2012.; Amato F. и други, 2013.).

Идентификација награђених кластера из различитих узорака може се корисно употребити у различитим областима. На пример, показало се да је LDI MS метода врло погодна за истраживање хемије волфрама због врло ниске границе детекције и способности разликовања, по хемијској структури блиских, волфрамових једињења. Наиме, број и врста детектованих кластера у LDI масеним спектрима волфрамових

једињења као што су Na_2WO_4 , H_2WO_4 , NH_4WO_4 разликују се, што омогућава праћење једињења волфрама у индустријском процесу рециклаже или у области заштите животне средине (Pavlov J. и други, 2009; Dimitrijević B. S. и други, 2021.).

LDI MS игра важну улогу у хемији фулерена, њихових деривата, као и у генерисању различитих врста угљоводоника. Ови резултати могу се повезати са различитим областима од фундаменталне науке, преко нафтне индустрије, области животне средине до испитивања свемира. Данас, LDI MS постаје важна метода за анализу узорака који имају веома ниску растворљивост као што су материјали повезани са смолом (коронен- $\text{C}_{24}\text{H}_{14}$, нафтна смола). Њихови масени спектри садрже карактеристичне пикове који потичу од полицикличних ароматичних угљоводоника (ПАН) и фулерене, што могу бити корисне информације при термичкој обради ових материјала. Испитивања ласерске интеракције са узорком пиролизованог коронена на LDI FTICR MS детектовани су врло велики полициклични ароматични угљоводоници, од 200 атома угљеника. Сматра се да ови резултати могу да помогну у проучавању фотофизике и хемије свемирских ПАН-ова (Wood T. D. и други, 1993; Joblin C. и други, 1997.; Qian K. и други, 2022.).

Интересантно је истаћи да LDI MS може бити значајно побољшана коришћењем више ласера различитих таласних дужина. На пример, анализа индустријских честица (честице аутомобилске емисије, прашине) захтева истовремену детекцију ПАН-ова и метала, при томе ПАН-ови се ефикасније детектују ласерским зрачењем од 193 nm, док једињења хрома снажно апсорбује на 355 nm (Struyf H. и други, 1996.; Carre V. и други, 2005.). Информације које се добијају из LDI масених спектра различитих неорганских оксида и соли корисне су у контроли процеса формирања танких филмова пулсном ласерском депозицијом (pulsed laser deposition (PLD)) и за објашњење хемијских и физичких особина овако добијених филмова. Истраживања LDI масених спектра депонованих слојева ZnSe, ZnO показала су значај промене интензитета ласера на врсте кластера које се формирају, што може да утиче на ефикасност PLD (Kukreja L. M. и други, 2004.; Aubriet F. и Muller J. F., 2002.).

LDI MS метода може се користити за истовремену анализу органских и неорганских једињења на различитим површинама, као што су: керамички материјали, речни седименти. Такође, LDI MS метода може се применити за: детекцију лубриканата на површини ваљаног алуминијума, органских молекула који се користе као помагала за

млевање цемента, за проверу чистоће лимова од угљеничног челика (Poels K. и други, 1996.; Lafargue P. E. и други, 1998.; Cassat P. и други, 1997.)

MALDI визуелизација (imaging) је популарно средство у области биолошких и медицинских истраживања, док је LDI визуелизација (imaging) неправедно потиснута у други план. Контрола квалитета површине материјала у циљу одлучивања да ли се могу даље користити или су за рециклажу важна је у многим областима, а посебно је ово питање осетљиво у ракетној и свемирској индустрији. LDI визуелизација представља снимање LDI масених спектра површине “тачку-по-тачку” при чему се могу добити информације о: хемијској хомогености површине на основу репродуктивности MS у дефинисаним тачкама; технолошким нечистоћама и загађивачима који се уносе на површину у току рада; процену оштећења површине у току времена путем корозије или других промена. Истраживања су показала да је могућа LDI визуелизација површина различитих материјала од метала, легура, до полимерних филмова, папира. Занимљиво је да се помоћу наведене методе могу разликовати типови и састав мастила у писаним текстовима, што отвара могућност за идентификацију допуна и измена насталих у документима, као и проверу аутентичности историјских докумената (Iartsev S. D. и други, 2018.; Pytskii S. I. и други, 2019.; Pytskii S. I. и Buryak K. A., 2011.; Pytskii S. I. и други 2021.).

У ранијим радовима показано је да ласерске методе масене спектрометрије могу да се користе у области корозије. LDI MS је примењена за одређивање дебљине слоја корозије варирањем броја удараца ласера. За одређивање састава корозионог филма код Cu-Ni легура коришћена је метода LAMMA масена спектрометрија са фуријеовом трансформацијом (Fourier Transform Mass Spectrometer (FTMS)) (Colin S. и други, 1998.).

ЦИЉ РАДА

Примарни циљ ове докторске дисертације је развој нове стратегије за анализу сложеног састава анодних филмова формираних на површини трокомпонентних $\text{Ag}_{43}\text{Cu}_{37}\text{Zn}_{20}$, $\text{Ag}_{60}\text{Cu}_{26}\text{Zn}_{14}$, $\text{Ag}_{58.5}\text{Cu}_{31.5}\text{Pd}_{10}$, $\text{Ag}_{63}\text{Cu}_{27}\text{In}_{10}$ легура након напонске поларизације, употребом комерцијалног (МА)LDI-TOF масеног спектрометра. У ту сврху постављено је неколико специфичних циљева, један од њих је био испитати услове примене (МА)LDI-TOF MS методе, на детекцију продуката корозије за наведене легуре, конкретно то подразумева оптимизовати експерименталне услове тј. испитати начине узорковања, избор матрица, утицај површине, утицај растварача, као и утицај инструменталних параметара масеног спектрометра. Разматрати њене предности и ограничења у односу на стандардне методе испитивања продуката корозије (XRD и Раман методама). С обзиром да су продукти корозије наведених легура смеше једињења различитих метала (тачније њихових оксида и соли) у условима (МА)LDI-TOF MS анализе очекује се стварање металних хомогених и хетерогених кластера. Такође, ослањајући се на познату чињеницу да се у методама масене спектрометрије, често, идентификација органских једињења врши детекцијом и анализом њихових фрагмента, следећи циљ овог рада био је испитати могућност примене кластера као индикатора за идентификацију продуката корозије. Из наведеног разлога, испитане су могућности увођења референтних масених спектра (у овом случају то су били масени спектри анодних филмова Ag и Cu добијени под истим условима као и анодни филмови легура) што треба да допринесе једноставнијој интерпретацији LDI масених спектра узорка, и да омогући рутинску примену LDI MS методе у области корозије и површинске карактеризације металних материјала.

Генерално, резултати овог рада имају за циљ ширење знања у области кластера што може да допринесе и дубљем сагледавању механизма корозије.

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

Узорци

Корозиони филмови на површини трокомпонентних легура $\text{Ag}_{43}\text{Cu}_{37}\text{Zn}_{20}$, $\text{Ag}_{60}\text{Cu}_{26}\text{Zn}_{14}$, $\text{Ag}_{58.5}\text{Cu}_{31.5}\text{Pd}_{10}$ и $\text{Ag}_{63}\text{Cu}_{27}\text{In}_{10}$, добијени су потенциостатском анодном поларизацијом у 3,5% раствору NaCl . Примењен је потенцијал од +250 mV у односу на ЗКЕ (Засићену Каломелову Електроду) за легуру $\text{Ag}_{43}\text{Cu}_{37}\text{Zn}_{20}$ и +500 mV у односу на ЗКЕ за легуре са већим садржајем Ag ($\text{Ag}_{60}\text{Cu}_{26}\text{Zn}_{14}$, $\text{Ag}_{58.5}\text{Cu}_{31.5}\text{Pd}_{10}$ и $\text{Ag}_{63}\text{Cu}_{27}\text{In}_{10}$) на температури од $25 \pm 0,5$ °C. Време трајања поларизације износило је 300 s.

3.1. Ласерска десорпција/јонизација (LDI) MS

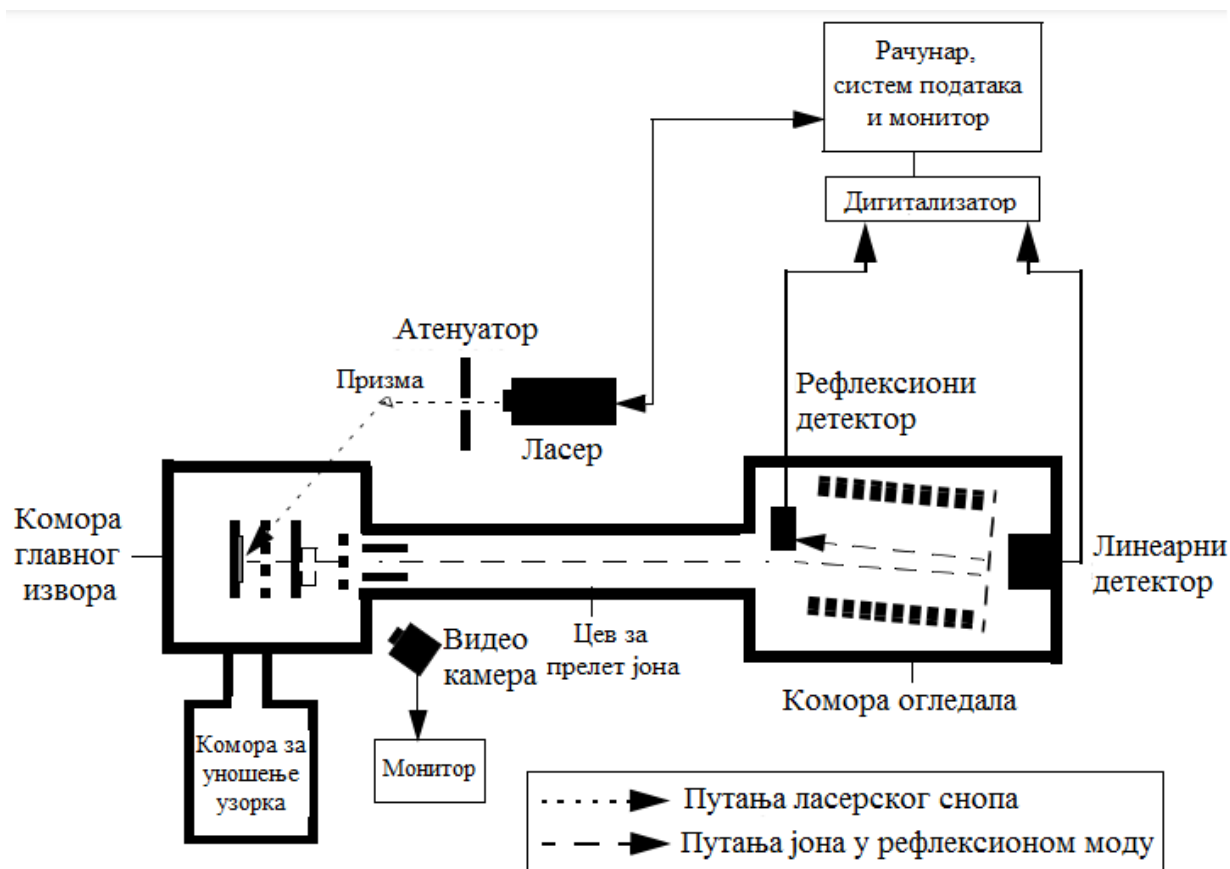
LDI масени спектри свих анодних корозионих филмова у овом раду снимани су на комерцијалном MALDI масеном спектрометру, ознаке Voyager-DE PRO из Sciex-а (USA) (Слика 3.1.). MALDI масени спектрометар опремљен је TOF анализатором који стандардно ради у линеарном и рефлекторном моду.

У масеном спектрометру налази се азотни ласер таласне дужине 337 nm, са временом трајања импулса од 3 ns, који ради на 20 Hz. Између ласера и узорка налазе се призма и подешивач интензитета ласера (attenuator). Призма има задатак да скреће ласерски зрак у јонски извор, док се интензитет ласерског зрака подешава ручно (Manual Laser Control) помоћу скале, која има опсег од 0-4900 арб. јединица², па се ова релативна скала користи за интензитет ласера. Ранг вредности осталих инструменталних параметара који се ручно контролишу приликом извођења експеримента су: убрзавајући напон 20-25 kV, напон на решетки од 0-99,99%.

Као што је уобичајено за масене спектрометре и MALDI MS, у зависности од знака наелектрисања јона који се детектују, има два радна мода: позитивни и негативни. Спектри у оквиру ове докторске дисертације снимани су у:

² Арбитрирана јединица (енг. arbitrary unit (скраћено arb. unit)) је релативна мерна јединица која показује однос количине супстанце, интензитета итд., према унапред одређеном референтном мерењу. Јединица служи само за упоређивање више мерења извршених у сличном окружењу.

1) позитивном, линеарном моду при чему је време одлагања екстракције износило 150 ns, и 2) негативном, рефлекторном моду при чему је време одлагања екстракције износило 100 ns.



Слика 3.1. Voyager-DE PRO радна станица (Applied Biosystems, Service Reference and Troubleshooting Guide Voyager-DE™ STR Biospectrometry™ Workstation Version 5 Series Software, 2001)

Вакуум систем

Вакуум систем обезбеђује потребан радни притисак. Да би формирану јони на свом путу од јонског извора до детектора избегли сударе са другим честицама, тј. са молекулима атмосфере, систем се налази под високим вакуумом. MALDI TOF Voyager de PRO, опремљен је вакуум системом од три пумпе, једна механичка и две турбомолекулске. Механичка (ротациона) пумпа (Слика 3.2.) прави предвакуум турбомолекулској пумпи (Слика 3.3.), при чему је једна турбомолекулска пумпа повезана

са јонизационом комором, а друга је везана за детектор. Механичка пумпа смањује притисак на 10^{-2} Torr-а, турбомолекулске пумпе постижу виши вакуум од 10^{-7} Torr-а.



Слика 3.2. Механичка пумпа.



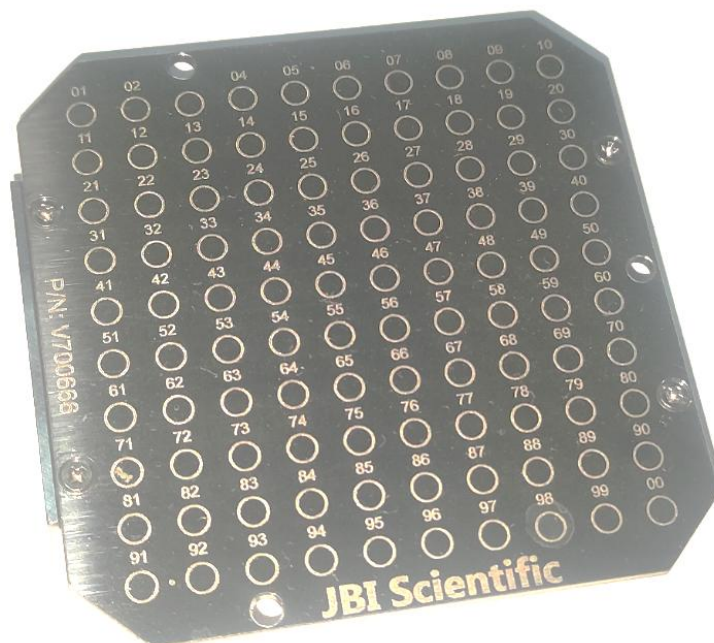
Слика 3.3. Турбомолекулска пумпа.

Припрема узорка за LDI MS мерења

Овде треба подсетити, да најједноставнији начин припреме узорка код MALDI MS методе подразумева мешање раствора одређене концентрације анализата и матрице, која се затим наноси на плочицу и суши. У случају испитивања неорганских система, што најчешће подразумева рад без матрице тј. LDI MS приступ, често се наношење узорка на плочицу врши нестандартним поступцима. На пример, узорак се може механичким путем на различите начине (брусним папиром, дрвеним штапићем, стакленим штапићем) одстранити са одређене површине и без или са употребом растварача нанети на плочицу (Pavlov J. и други, 2009., Zheng Z. и други, 2017.).

Узорак за LDI мерења у овој дисертацији је механички уклоњен са електроде употребом брусног папира од силицијум карбида (SiC) гранулације P1500 (FEPA P), еквивалентно величини зрна $12,6 \pm 1 \mu\text{m}$. Папир је потом стављен у лабораторијску чашу и унет у ултразвучно купатило у трајању од 360 s. Овако добијен узорак суспендован је у 10 μl дејонизоване воде или пропан-2-ол-а. 0,5 μl ових раствора нанесено је директно на

MALDI плочицу³ (Слика 3.4.), и сушено: 1) у инертној атмосфери на температури од 120 °C или 2) на собној температури и притиску. Након сушења узорка плочица је стављена у инструмент где је узорак изложен ласерском зрачењу у условима високог вакуума.



Слика 3.4. Изглед MALDI плочице. Модел плочице са слике је V700666 JBI Scientific и садржи 100 места за припрему узорка (10 x 10 места). Димензије плочице су 55 x 55 mm, док пречник места за припрему узорка износи 3 mm.

Већина елемената у природи налази се у виду смеша изотопа⁴. Идентификација детектованих јона вршена је на основу природног изотопског састава конституената легура. У Табели 3.1. дати су природни изотопски састави елемената који улазе у састав испитиваних легура и раствора (NaCl) који је коришћен у току потенциостатске поларизације.

³ MALDI плочица је плочица од нерђајућег челика са нумерисаним местима, која је специјално направљена за ову врсту уређаја

⁴ Елемент је одређен бројем протона у језгру. Број протона једнак је атомском броју (z) одређеног елемента и одређује његово место у периодном систему елемената. Атоми истог елемента који имају различите масе називају се изотопима тог елемента ($(z=\text{const})$, али различит број неутрона).

Табела 3.1. Природни изотопски састав елемената од важности за идентификацију детектованих јона у овој докторској дисертацији

Елемент	Изотоп	Изотопски састав ⁵
Бакар	⁶³ Cu	100
	⁶⁵ Cu	44,57
Сребро	¹⁰⁷ Ag	100
	¹⁰⁹ Ag	92,90
Цинк	⁶⁴ Zn	100
	⁶⁶ Zn	57,37
	⁶⁷ Zn	8,43
	⁶⁸ Zn	38,56
	⁷⁰ Zn	1,27
Паладијум	¹⁰² Pd	3,73
	¹⁰⁴ Pd	40,76
	¹⁰⁵ Pd	81,71
	¹⁰⁶ Pd	100
	¹⁰⁸ Pd	96,82
Индијум	¹¹³ In	4,48
	¹¹⁵ In	100
Хлор	³⁵ Cl	100

⁵ На ординати масеног спектра интензитет сигнала изражен је у процентима у односу на најинтензивнији (основни) пик који је постављен на 100%

	^{37}Cl	31,96
Натријум	^{23}Na	100

Масени спектри добијени су подешавањем инструменталних параметара, до постизања оптималних услова. На услове снимања, поред инструменталних параметара, велики утицај има хомогеност осушеног узорка у области једног нумерисаног места на плочици за узорке. Није ретка појава да се масени спектри са различитог места, а у оквиру истог нумерисаног места и при истим инструменталним параметрима разликују према односу интензитета главних изотопа, али и према броју детектованих јона. Генерално, LDI масени спектар представља график интензитета, тј. релативне заступљености одговарајуће јонске врсте на ординати (висина пика), и одговарајуће маса/наелектрисање (m/z) вредности на апсцисној оси (положај пика). Пик (максимум или врх) са највећим интензитетом представља основни пик и њему се додељује релативна заступљеност од 100%, док остали пикови добијају пропорционалне вредности.

Анализа LDI масених спектра вршена је поређењем експерименталног изотопског састава са теоријским моделом за предпостављено једињење. Експериментално одређен изотопски састав представља средњу вредност добијену на основу пет мерења при предходно утврђеним, оптималним условима.

4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Резултати и дискусија су дати у следећим сегментима:

- Оптимизација LDI MS методе
- Анализа LDI масених спектра, појединачно, анодних филмова на металној површини од чистог Ag и од чистог Cu, у сврху добијања референтних масених спектра;
- Стандардна анализа LDI масених спектра анодних филмова на површини тројних легура Ag-Cu-X и то: $\text{Ag}_{43}\text{Cu}_{37}\text{Zn}_{20}$, $\text{Ag}_{60}\text{Cu}_{26}\text{Zn}_{14}$, $\text{Ag}_{58.5}\text{Cu}_{31.5}\text{Pd}_{10}$, $\text{Ag}_{63}\text{Cu}_{27}\text{In}_{10}$
- Примена референтних LDI масених спектра
- Предности и недостаци LDI MS методе

Ради једноставности представљања резултата, у тексту испод ће бити наведене заокружене целобројне вредности m/z за изотоп највећег интензитета за једну групу сигнала. Међутим, када се буде говорило о самом изотопском саставу (и на сликама), биће представљене експериментално добијене вредности m/z појединачних изотопа.

4.1 Оптимизација LDI MS методе

Сви корозиони филмови формирану су након анодне потенциостатске поларизације при истим условима (при потенцијалу од +500 mV у односу на ЗКЕ (Засићену Каломелову Електроду на температури од $25 \pm 0,5$ °C), за време трајања поларизације од 300 s, у 3,5% раствору NaCl). Оптимизација је извршена на узорку анодног корозионог филма формираног на површини $\text{Ag}_{43}\text{Cu}_{37}\text{Zn}_{20}$ легуре. Као што је већ напоменуто раније, оптимизација експерименталних услова за LDI анализу подразумева следеће: утицај матрица, утицај површине, утицај растварача, као и утицај инструменталних параметара LDI масеног спектрометра на детекцију свих јонских врста присутних у масеном спектру. Овде су наведена нека општа запажања као резултат оптимизације.

Избор матрице

Урађени су прелиминарни експерименти MALDI методом помоћу две стандардне матрице, 2,5-дихидроксибензоева киселина ((HO)₂C₆H₃CO₂H, DHB, m/z 154,12) и α -цијано-4-хидроксицинаминска киселина (HOC₆H₄CH=C(CN)CO₂H, CHCA, m/z 189,17). Поменуте матрице дају своје карактеристичне сигнале у масеном спектру у региону $m/z < 600$. У позитивном моду LDI масени спектар DHB матрице садржи следеће сигнале: m/z 155, одговара [DHB+H]⁺ јону, m/z 177 одговара адукту Na са матрицом, [DHB+Na]⁺, m/z 137,19 одговара протонованом фрагменту матрице, [DHB-H₂O+H]⁺, m/z 273,21 одговара протонованом фрагменту димера матрице, [2DHB-2H₂O+H]⁺; док у негативном моду детектован је сигнал на m/z 153 који одговара [DHB-H]⁻. У позитивном моду CHCA даје карактеристичне сигнале који потичу од: молекулског јона са водоником [CHCA+H]⁺ на m/z 190, фрагмената насталих губитком угљен диоксида и воде m/z 146 [CHCA-CO₂+H]⁺, m/z 172 [CHCA-H₂O]⁺, адукта са натријумом m/z 212 [CHCA+Na]⁺ фрагмената димера m/z 335 [2CHCA-CO₂+H]⁺; у негативном моду могу се детектовати сигнали који потичу од молекулског јона m/z 188 [CHCA-H]⁻ и јона фрагмената на m/z 144 [CHCA-CO₂-H]⁻, m/z 289 [2CHCA-2CO₂-H]⁻ m/z 333 [2CHCA-CO₂-H]⁻. Наведени резултати су у складу са раније публикованим и спадају у опште познате чињенице из тог разлога масени спектри DHB и CHCA нису приказани у раду (Smirnov I. P. и други, 2004, Dong J. и други, 2018.).

Показало се да употреба матрица може лако да доведе до погрешне идентификације сигнала код MALDI масених спектра узорка, зато је у овом раду изабран LDI MS приступ без употребе матрица на комерцијалном MALDI-TOF-MS.

Избор носача узорка

Код MALDI масених спектрометара као носачи узорка стандардно користе се две врсте плочица, златна и од нерђајућег челика. За потребе истраживања могу се конструисати и плочице од различитих материјала, али циљ ове докторске дисертације био је испитати могућности коришћења комерцијалног MALDI-MS инструмента у стандардним условима за карактеризацију изабраних узорка. У овом раду, сви експерименти су изведени на плочици од нерђајућег челика, пошто коришћењем златне

плочице у масеном спектру може бити детектован карактеристични сигнал Au на m/z 195, што, такође, може негативно да утиче на идентификацију сигнала узорка.

Припрема узорка за LDI MS мерења

За разлику од MALDI MS приступа где су концентрације матрикса и узорка тачно одређене, код LDI-MS методе растварач се често користи само као средство лакшег преношења узорка на плочицу. У овом раду као растварачи коришћени су: Milli-Q ултра чиста вода, етанол и пропан-2-ол. Оптимални резултати добијени су када је узорак механички одстрањен са електроде и помешан са 10 μ l Milli-Q ултра чисте воде. Сваки узорак нанесен је на пет различитих позиција на плочицу од нерђајућег челика, узорци су наносени аутоматском пипетом, у виду капљица, запремине 1 μ l. Сушењем узорка, на собној температури добија се нехомогена заступљеност узорка на изабраном “споту”-месту/позицији (пример на Слици 4.1.). Слична нехомогеност примећена је и при раду са другим растварачима.



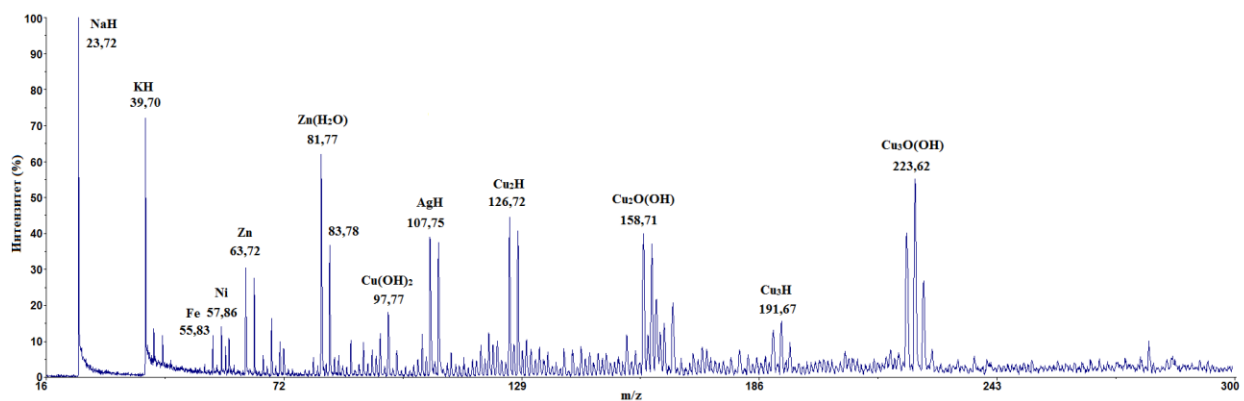
Слика 4.1. Фотографије појединачних спотова/позиција/места увећане камером инсталираном у масеном спектрометру.

Иако је поменута нехомогеност јасно видљива, карактеристични јони за одређени узорак јављају се у сваком од пет LDI масених спектра.

Идентификација LDI масеног спектра

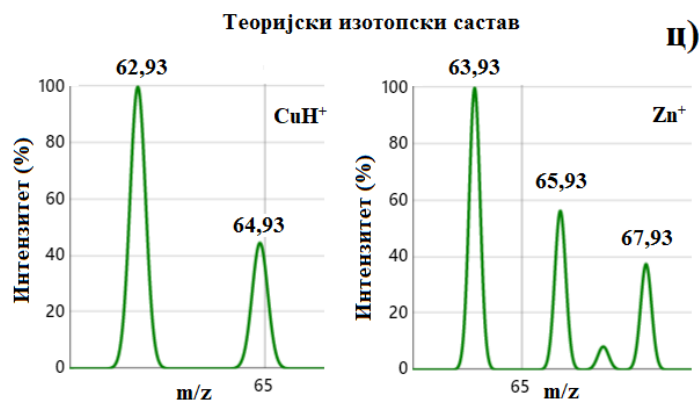
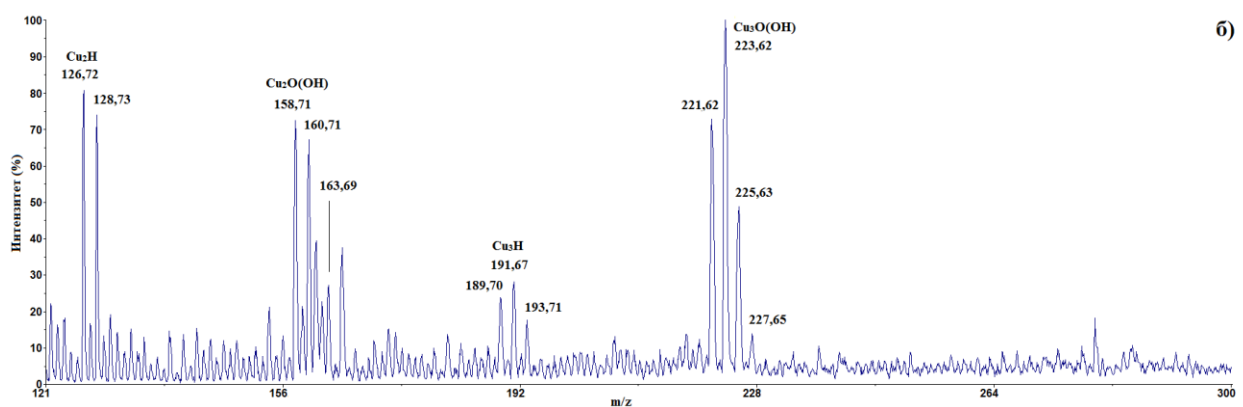
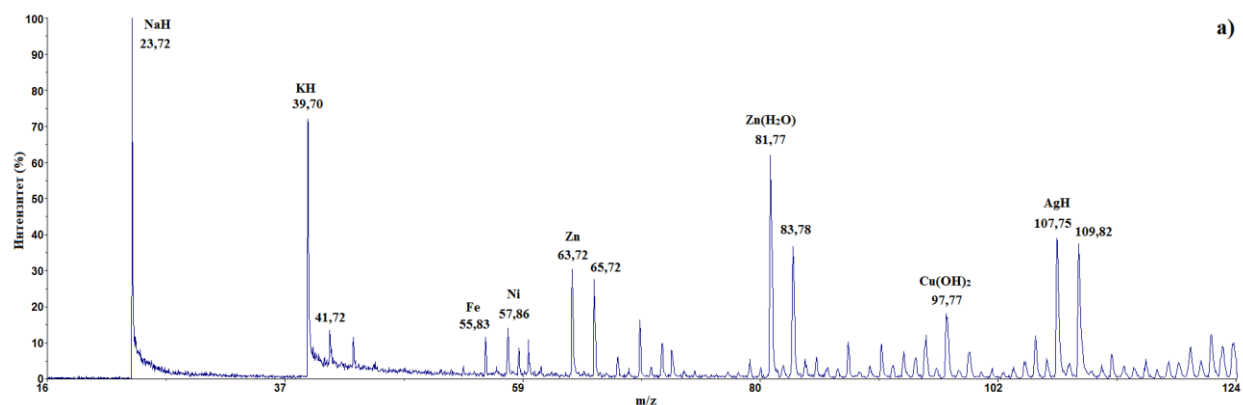
Типичан LDI масени спектар снимљен у позитивном јонском моду анодног корозионог филма $Ag_{43}Cu_{37}Zn_{20}$ легуре (Milli-Q ултра чиста вода) приказан је на Слици

4.2. LDI масени спектри анодних филмова снимани су у линеарном моду пошто, у овом случају, нису примећене значајне разлике између масених спектра снимљених у линеарном и рефлекторном моду. Иако се методом LDI могу формирати једноструко и вишеструко наелектрисани јони, у овом случају сигнали који одговарају вишеструко наелектрисаним јонима нису запажени.



Слика 4.2. LDI масени спектар у позитивном јонском моду раствора анодног корозионог филма $\text{Ag}_{43}\text{Cu}_{37}\text{Zn}_{20}$ легуре у води у опсегу до m/z 300.

У масеном спектру на Слици 4.2. уочава се неколико група главних сигнала. LDI MS метода постиже добро раздвајање изотопа детектованих јона, тако да број изотопа и њихов међусобни однос интензитета омогућавају недвосмислену идентификацију. У циљу идентификације детектованих група сигнала приказани су појединачни увећани делови спектра и то: Слика 4.3. а) m/z 16-124 и Слика 4.3. б) m/z 121-300 са одговарајућим теоријски израчунатим изотопским саставима приказаним на Слици 4.3. ц).



Слика 4.3. Појединачни увећани делови спектра приказаног на Слици 4.2: а) m/z 16-124 , б) m/z 121-300, ц) теоријски израчунати изотопски састави.

Услед поменуте нехомогености израчунати изотопски састав дат је као средња вредност из пет LDI масених спектра датог узорка са пет различитих места. Експериментални изотопски састав упоређиван је са одговарајућим теоријским за

претпостављену стехиометрију јона (изотопи елемента који су од интереса за овај рад као и њихова релативна заступљеност у природи наведени су у Експерименталном делу). Експерименталне и израчунате вредности релативне заступљености појединачних изотопа у групи сигнала (који потичу од главних јона детектованих) у LDI масеном спектру анодног корозионог филма на површини $\text{Ag}_{43}\text{Cu}_{37}\text{Zn}_{20}$ легуре (растварач вода), сумиране су у Табели 4.1.

Табела 4.1. Експерименталне и израчунате вредности релативне заступљености појединачних изотопа у групи сигнала (за главне јоне) у LDI TOF масеном спектру анодног корозионог филма на површини $\text{Ag}_{43}\text{Cu}_{37}\text{Zn}_{20}$ легуре (растварач дестилована вода) (Приказане су средње вредности 5 независних мерења са стандардним девијацијама).

Јони	m/z	Релативна заступљеност изотопа према S/N у LDI масеном спектру	Израчунате вредности	Опсег енергије ласера (арб. јединице)
AgH	107,75	$52,90 \pm 1,82$	51,84	1430-1460
	109,82	$47,09 \pm 1,82$	48,16	
Cu₂H	126,72	$46,89 \pm 1,18$	47,86	1430-1540
	128,73	$41,86 \pm 0,11$	42,63	
	130,79	$11,24 \pm 1,10$	9,52	
Cu₂O(OH)	158,71	$47,41 \pm 0,20$	47,84	1340-1460
	160,71	$41,05 \pm 0,17$	42,65	
	163,69	$11,53 \pm 0,03$	9,51	
Cu₃O(OH)	221,62	$32,32 \pm 0,11$	32,97	1430-1540
	223,62	$41,36 \pm 1,88$	44,20	
	225,63	$20,67 \pm 0,98$	19,80	
	227,65	$5,05 \pm 0,83$	3,00	

Генерално, код LDI MS може се очекивати формирање јона хидридног типа M_nH^+ (где М представља атом метала). Такође, велики број металних кластера може бити

произведен у LDI условима из различитих соли метала (Kéki S. и други, 2004.). У складу са наведеним, у спектру приказаном на Слици 4.3. запажа се стварање катјона типа MH^+ на m/z 23,72 и 39,70 који су идентификовани као NaH^+ и KH^+ , поштујући редослед набрајања. Јони Na^+ и K^+ и/или њихови хидриди су типични јони у свим LDI масеним спектрима и потичу из средстава за прање MALDI плочице. Овде теба имати на уму да је као растварач у потенциостатској поларизацији у процесу добијања анодних филмова коришћен $NaCl$, што је још један извор Na^+ јона. У масеном спектру идентификовани су сигнали који потичу од јона Fe^+ (m/z 55,83, израчуната вредност 55,93) и јона Ni^+ (m/z 57,86; 59,72, израчуната вредност m/z 57,93; 59,93 и 61,92). Ово је у складу са резултатима ICP OES анализе за дати узорак, која је показала да се у анодном филму испитиване легуре налазе Fe и Ni у траговима, мање од укупно 20 ppm (Dimitrijević S. P. и други, 2016.).

LDI MS методом једноставно је разликовати атомске масе бакра (62,92) и цинка (63,92), као и њихове изотопске образце, бакар има два изотопа (^{63}Cu , 100% и ^{65}Cu , 44,57%), а цинк четири (^{64}Zn , 100%, ^{66}Zn , 57,41%, ^{67}Zn , 8,44%, ^{68}Zn , 38,68%). Међутим и поред различитог броја изотопа ова два елемента, јављају се потешкоће у идентификацији групе сигнала око m/z 63. Прво, тешко је направити разлику између јона Zn^+ и CuH^+ јона. Затим у LDI масеном спектру могу бити детектовани и сигнали јона кластера који потичу од $NaCl$, као што су $Na_2(H_2O)^+$ на m/z 63,99 и $Na_2H_2(H_2O)^+$ на m/z 66,00, што додатно компликује идентификацију. Слична недоумица се јавља приликом идентификације сигнала око m/z 80, из разлога што јони кластера $[Na_2Cl-H]^+$ имају два изотопа на m/z 81,77 и 83,78 који се преклапају са сигналима који потичу од прва два изотопа $Zn(H_2O)^+$ (има три изотопа на m/z 81,94; 83,94 и 85,93). Имајући у виду ове чињенице, може се сматрати да групе сигнала око m/z 63 и m/z 80 највероватније потичу од комбинације свих поменутих јона где m/z 63,71; 65,72 и 67,82 води порекло од Zn^+ , а m/z 81,77; 83,78 и 85,92 $Zn(H_2O)^+$, међутим, пошто изотопски сатав у потпуности не одговара само овим јонима, највероватније су присутни и јони CuH^+ , као и јони кластера Na , али на основу ових резултата није могуће одредити њихове заступљености. Због свега поменутог у Табели 4.1. нису наведене вредности изотопског састава за групе сигнала око m/z 63 и 80. У Табели 4.1. су приказане средње вредности релативних заступљености m/z 107,75 и 109,82, (израчуната вредност 107,92 и 109,92), износе $52,90 \pm 1,82$ (израчуната вредност 51,84) и

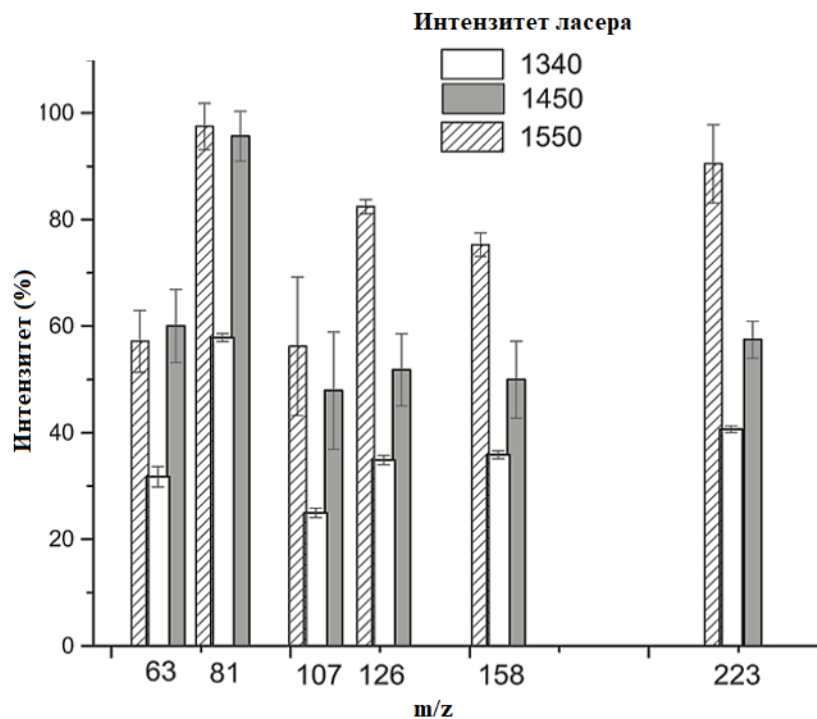
47,09 ± 1,82 (израчуната вредност 48,16), поштујући редослед набрајања. Резултат указује да ови сигнали потичу од јона AgH^+ . Експерименталне вредности m/z 126,72; 128,73 и 130,75 у доброј су корелацији са израчунатим вредностима 126,86; 128,86 и 130,86 које одговарају стехиометријском саставу јона Cu_2H^+ . Релативна заступљеност појединачних изотопа за Cu_2H^+ од 46,89 ± 1,18 (израчуната вредност 47,86), 41,86 ± 0,11 (израчуната вредност 42,63) и 11,24 ± 1,10 (израчуната вредност 9,52), потврђују предложену стехиометрију. Сигнал на m/z 158,71; 160,71 и 163,69 је идентификован као $\text{Cu}_2\text{O}(\text{OH})^+$ (оксидациона стања бабра су бакар(II)), док је сигнал на m/z 221,62; 223,62 и 225,63 идентификован као $\text{Cu}_3\text{O}(\text{OH})^+$ (оксидациона стања бабра су $[\text{2Cu}^{\text{I}} + \text{Cu}^{\text{II}}]$) (релативне заступљености појединачних изотопских комбинација дате су у Табели 4.1.).

Према резултатима датим у Табели 4.1. види се да средње вредности експериментално добијених релативних заступљености за ове јоне разликују се од израчунатих вредности за изотопе највишег интензитета у опсегу од 1-6%; одступање експериментално добијених од израчунатих вредности је највеће код изотопа са најмањом заступљеношћу.

Сигнали нижег интензитета на m/z 97,77; 133,83 и 143,72 идентификовани су као $\text{Cu}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})^+$, $\text{ZnCl}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})^+$ и AgCl^+ , поштујући редослед набрајања.

Утицај интензитета ласера

Опсег интензитета ласера у коме су детектовани LDI масени спектри био је 1340-1550 арб. јединица. Масени спектри добијени су при 200 удараца ласера. У процесу оптимизације праћен је утицај промене интензитета ласера на релативни интензитет најзаступљенијег изотопа за главне групе сигнала детектованих у LDI MS анодном филму на површини $\text{Ag}_{43}\text{Cu}_{37}\text{Zn}_{20}$ легуре (растварач ултра чиста вода) (Слика 4.4.)



Слика 4.4. Приказ зависности релативног интензитета најзаступљенијег изотопа на m/z : 63, 81, 107, 126, 158 и 223 у односу на интензитет ласера (у опсегу од 1340-1550 арб. јединица) (Стандардне девијације су означене као вертикални сегменти.).

Са Сlike 4.4. види се да порастом интензитета ласера у опсегу од 1340-1550 арб. јединица доводи до пораста релативног интензитета код свих изабраних изотопа. Међутим, при повећању интензитета ласера од 1450 до 1550 арб. јединица није примећена значајна промена релативног интензитета сигнала на m/z 63, 81 и 107. Међутим, код сигнала на m/z 126, 158 и 223 примећено је додатно повећавање интензитета у истом опсегу ласера (1450 - 1550 арб. јединица). Ово може да укаже да кластери на m/z 126, 158 и 223 имају нешто веће стабилности од других.

Интензитет ласера исказан је у арбитрираним јединицама и њихове бројне вредности зависе од “старости” инсталираног ласера, нпр. наведене вредности су се показале оптималним код ласера који је тек постављен у инструмент, док се код репарираних ласера или ласера који су на истеку рада вредности разликују. Такође, различити произвођачи користе различите ознаке за исказивање интензитета ласера (код неких се интензитет изражава у процентима). Све ово указује да се резултати добијају у одређеном опсегу интензитета ласера, али који није нужно овај који је наведен. Строго

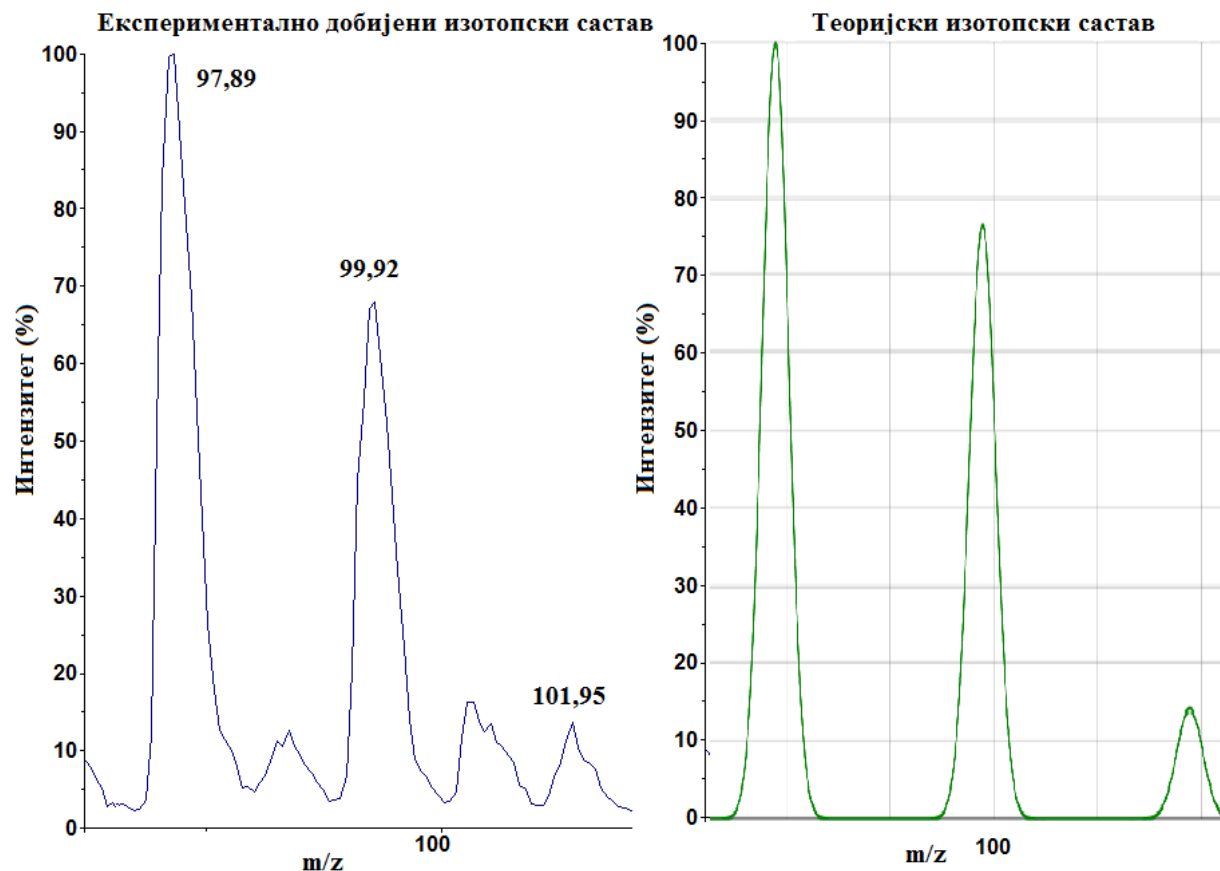
говорећи, варирање интензитета сигнала може да потиче од промене интензитета ласера али и од нехомогене распоређености узорка на “споту” плочице (Слика 4.5.). На Слици 4.5. види се да на једном споту постоје светли и тамни делови, резултати се могу добити са обе површине, али услед нехомогености тешко је тачно утврдити порекло промене интензитета сигнала. Треба поменути да су у литератури код неких узорака уочене зависности између изгледа површине спота и масених спектра, неки узорци дају и специфичан изглед на споту, што није био случај у овом раду.



Слика 4.5. Распоређености узорка на “споту” плочице.

На основу резултата може се укратко сумирати да, оптимални интензитети сигнала при LDI MS анализи добијају се у одређеном опсегу интензитета ласера, који се релативно једноставно одређује приликом самог мерења, а промена интензитета сигнала у датом интервалу је врло мала.

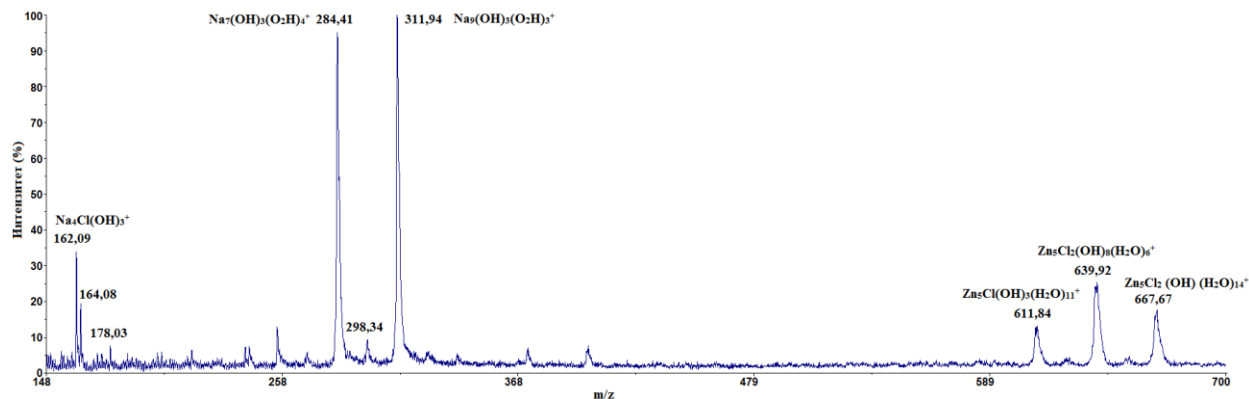
Овде треба нагласити да је у овом случају примећено да при енергији ласера од 1860 арб. јединица може детектовати CuCl^+ јон врло малог интензитета, који није детектован у масеним спектрима при 1340-1550 арб. јединица. На Слици 4.6. може се видети да је постигнуто добро слагање експерименталног (вредности m/z 97,89; 99,92; 101,95) са теоријским изотопским саставом (вредности m/z 97,89; 99,89; 101,89) за CuCl^+ .



Слика 4.6. Поређење експерименталног и теоријског изотопског састава за CuCl , посматрано у позитивном јонском моду из воденог раствора анодног корозионог филма $\text{Ag}_{60}\text{Cu}_{26}\text{Zn}_{14}$ легуре.

Утицај растварача

Познато је да избор растварача може да утиче на услове снимања, као и на број и врсту детектованих сигнала. Сматра се да растварач утиче на брзину сушења узорка, самим тим и на његову кристализацију, што даље може имати утицај на пикове који се појављују у масеном спектру узорка. LDI масени спектар у позитивном јонском моду при енергији ласера од 1741 арб. јединица истог узорка ратвореног у пропан-2-ол-у приказан је на Слици 4.7.



Слика 4.7. LDI масени спектар снимљен у позитивном јонском моду анодног корозионог филма на површини $\text{Ag}_{43}\text{Cu}_{37}\text{Zn}_{20}$ легуре у пропан-2-ол-у у опсегу од m/z 150-700.

Ради прегледности, на Слици 4.7. је приказан LDI масени спектар анодног корозионог филма на површини $\text{Ag}_{43}\text{Cu}_{37}\text{Zn}_{20}$ легуре у пропан-2-ол-у у опсегу маса од m/z 150-700. Идентификација је показала да сигнал на m/z 162, 164 одговара $\text{Na}_4\text{Cl}(\text{OH})_3^+$, док моноизотопни сигнали на m/z 284,41 и 311,94 одговарају $\text{Na}_7(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_4^+$ и $\text{Na}_9(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3^+$ јонима (на $m/z < 150$ сигнали такође потичу од металних кластера натријума и Cl^- или OH^- , па пошто не садржи карактеристичне јоне Ag и Cu тај део LDI MS није приказан на Слици 4.7.). Хетерогени кластери NaCl и NaOH врло лако се формирају у масеним спектрометрима, пошто неки од њих имају врло ниске вредности енергије јонизације, ниже и од Na , нпр. “супералкални” кластери типа Na_nCl^+ .

Међутим, иако су практично доминантни пикови хетерогених кластера натријума, важно је истаћи да су у спектру на Слици 4.7. детектовани сигнали који потичу од $\text{Zn}_5\text{Cl}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_{11}$ (m/z 611,84), $\text{Zn}_5\text{Cl}_2(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_6$ (m/z 639,92), $\text{Zn}_5\text{Cl}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{14}$ (m/z 667,67), а који нису детектовани у масеном спектру сниманом када је растварач дестилована вода (Слика 4.2.). Могуће објашњење је да пропан-2-ол као растварач доводи до убрзаног испаравања узорка и даље повећава могућност посматрања јона у високом опсегу маса ($m/z > 500$).

Упоредна анализа

Сумарно резултати карактеризације продукта корозије у случају $\text{Ag}_{43}\text{Cu}_{37}\text{Zn}_{20}$ легуре добијених Раман и XRD анализом, заједно са LDI MS, у овом раду, приказани су у Табели 4.2.

Табела 4.2. Раман, XRD (Dimitrijević S. и други, 2016.) и LDI MS (ова дисертација) анализа анодног филма на површини $\text{Ag}_{43}\text{Cu}_{37}\text{Zn}_{20}$ легуре, снимљених након потенциостатске поларизације (на +0,25 V, у трајању од 5 min у 3,5% раствору NaCl).

Раманова спектроскопија (ранији рад)	XRD анализа (ранији рад)	LDI MS (ова дисертација)
Ag	Ag	AgH
/	Zn	
CuCl	CuCl	CuCl
$\beta\text{-Zn(OH)Cl}$	$\beta\text{-Zn(OH)Cl}$	$\text{Zn(OH)Cl(H}_2\text{O)}$
Cu_2O	Cu_2O	$\text{Cu}_2\text{O(OH)}$
$\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{Cl})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	$\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{Cl})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	$\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{Cl})_2\cdot(\text{H}_2\text{O})_6$
/	Cu_3Zn	/

Прво треба истаћи да су у претходном истраживању Buckner S. и његови сарадници показали да се ласерском десорпцијом из цинк оксида и сребро(II)-оксида добијају мали позитивни метални јони кластера: Zn_2^+ , Ag_3^+ , Ag_5^+ (Buckner S. и други, 1988). Међутим, у масеном спектру анодног корозионог филма $\text{Ag}_{43}\text{Cu}_{37}\text{Zn}_{20}$ легуре нису детектовани јони кластера типа Ag_n^+ и Zn_n^+ , што је још једна потврда да продукти корозије у овом случају не потичу од оксида Ag и Zn, као што је показано у Табели 4.2.

У раду Dimitrijević S. P. са сарадницима (Dimitrijević S.P. и други, 2016.) приказани су резултати испитивања анодног филма формираног на легури $\text{Ag}_{43}\text{Cu}_{37}\text{Zn}_{20}$, користећи Раман спектроскопију и X-рау дифракциону анализу, након анодне потенциостатске поларизације на +0,25 V, у трајању од 5 min у 3,5% раствору NaCl. Резултати ових испитивања показали су да анодни филм садржи смешу: Ag, CuCl, Cu_2O , $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $\beta\text{-Zn(OH)Cl}$. *Као што се може видети из Tabele 4.2., резултати добијени LDI MS методом у сагласности су са резултатима добијеним Раман и XRD методом.*

4.2 LDI MS анализа референтних анодних филмова

За потребе овог рада треба истаћи да су масени спектри кластера оксида бакра (CuO , Cu_2O) и соли бакра (CuCl , Cu_2Cl , $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) насталих у интеракцији са Nd:YAG

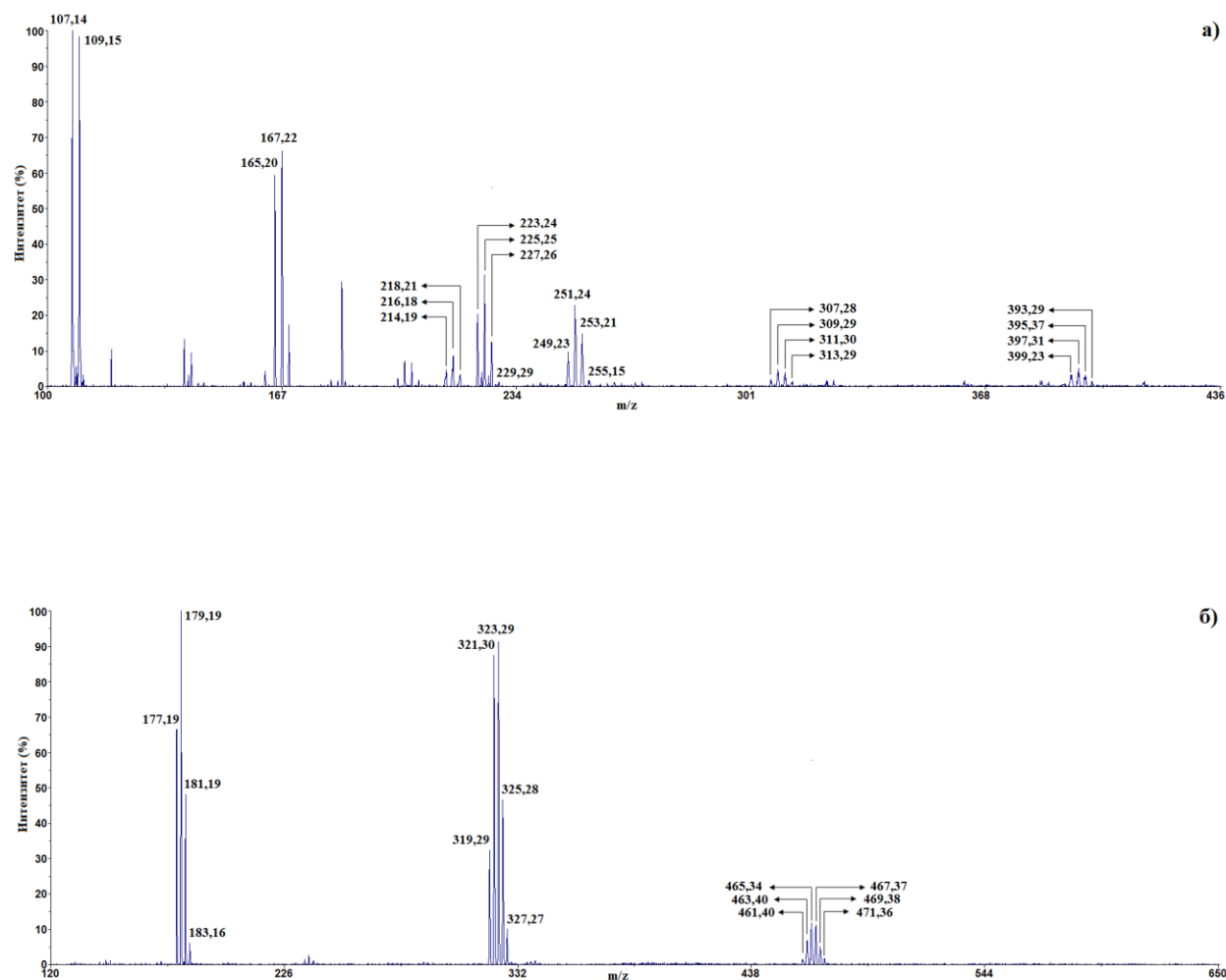
ласерским зрачењем (таласне дужине 266 nm), успешно примењени као референтни масени спектри за карактеризацију корозионог слоја Cu-Ni легуре помоћу LAMMA MS. Наведена једињења бабра изабрана су на основу претпоставке да су то могући производи корозије (ради прегледности детаљи ових истраживања приказивани су, у наредним поглављима, паралелно са резултатима добијеним у овом раду) (Colin S. и други, 1998.).

Сложеност састава анодних филмова утиче на изглед LDI масених спектра, такође, може се очекивати и међусобни утицај метала који улазе у састав легуре, као и њихових једињења на изглед масеног спектра. Стога у овом раду, прво су детаљно разматрани LDI MS анодни филмови добијени на површини чистог Ag и чистог Cu, као потенцијални референтни масени спектри за LDI MS карактеризацију тројних легура Ag-Cu-M (M-Zn, Pd, In).

Референтни спектри добијени на овај начин тј. LDI масени спектри од производа корозије који су настали на површини Ag или Cu (при истим условима као што настају производи корозије испитиваних легура), требало би да омогуће једноставнију идентификацију LDI MS тројних легура, него референтни спектри соли или оксида претпостављених производа корозије (горе поменути приступ). Такође, на основу резултата добијених из LDI MS од производа корозије са површине чистих метала може се размотрити међусобни утицај Ag и Cu и њихових једињења на LDI MS анализу узорка.

4.2.1. LDI масена спектрометрија анодног филма на површини чистог сребра

LDI масени спектри, у позитивном и негативном моду, производа корозије насталих на металној површини од чистог сребра приказани су на Слици 4.8.



Слика 4.8. LDI масени спектри продуката корозије анодног филма на металној површини од сребра добијени у: а) позитивном моду и б) негативном моду.

У позитивном моду LDI масеног спектра доминантни сигнали су на m/z 107,14; 109,15 који одговара Ag^+ . Сигнал на m/z 165,20; 167,22; 168,21 одговара адукту натријума са AgCl , тј. $[\text{AgCl-Na}]^+$ јону. Пикови ниског интензитета идентификовани су на следећи начин: m/z 214,19; 216,18; 218,21 потичу од јона хомогеног кластера сребра, Ag_2^+ ; m/z 223,24; 225,25; 227,26; 229, 29 могу се приписати адукту “супералкалног” кластера Na_2Cl са AgCl тј. $[\text{AgCl-Na}_2\text{Cl}]^+$ јону; m/z 249,23; 251,24; 253,21; 255,15 одговара хетерогеном кластеру среброхлорида, $[\text{Ag}_2\text{Cl}]^+$ или може се написати као $[(\text{AgCl})\text{Ag}]^+$ јон; m/z 307,28; 309,29; 311,30; 313,29 одговара адукту натријума са димером среброхлорида, $[\text{Ag}_2\text{Cl}_2\text{-Na}]^+$

или $[(\text{AgCl})_2\text{Na}]^+$ и m/z 393,29; 395,37; 397,31; 399,23 потичу од хетерогеног кластера сребра може се представити као $[\text{Ag}_3\text{Cl}_2]^+$ или као димер AgCl уз додатак атома Ag , $[(\text{AgCl})_2\text{Ag}]^+$.

На Слици 4.8. б) види се да је LDI масени спектар у негативном моду много једноставнијег састава од спектра у позитивном моду. Три групе сигнала у негативном моду су: m/z 177,19; 179,19; 181,19; 183,16 одговара кластеру среброхлорида са “вишком” атома хлора, $[\text{AgCl}_2]^-$ или $[(\text{AgCl})\text{Cl}]^-$; m/z 319,29; 321,30; 323,29; 325,28; 327,27 одговара кластеру $[\text{Ag}_2\text{Cl}_3]^-$ може се представити и као димер AgCl уз додатак хлора, $[(\text{AgCl})_2\text{Cl}]^-$; m/z 461,40; 463,40; 465,34; 467,37; 469,38; 471,36 идентификован као кластер $[\text{Ag}_3\text{Cl}_4]^-$ или тример среброхлорида уз додатак хлора, $[(\text{AgCl})_3\text{Cl}]^-$.

Ради прегледности, позиције и идентитети сигнала добијених у позитивном и негативном моду LDI масених спектра са Сlike 4.8. приказани су у Табели 4.3. заједно са одговарајућим теоријским вредностима m/z за претпостављене стехиометрије јона.

Табела 4.3. Преглед позиције и идентитет сигнала добијених у позитивном и негативном моду LDI масених спектра анодног филма на површини чистог сребра, са одговарајућим теоријским вредностима m/z за претпостављене стехиометрије јона.

Позиција сигнала m/z за позитиван мод LDI MS	Идентитет пикова	Теоријска вредност m/z идентификованих јона
107,14; 109,15	Ag^+	106,90; 108,90
165,20; 167,22; 168,21	$[\text{AgCl}-\text{Na}]^+$	164,86; 166,86; 168,86
214,19; 216,18; 218,21	Ag_2^+	213,81; 215,81; 217,81
223,24; 225,25; 227,26; 229,29	$\text{AgCl}-\text{Na}_2\text{Cl}^+$	222,82; 224,82; 226,82; 228,82
249,23; 251,24; 253,21; 255,15	$[\text{Ag}_2\text{Cl}]^+$ или $[(\text{AgCl})\text{Ag}]^+$	248,78; 250,78; 252,78; 254,78
307,28; 309,29; 311,30; 313,29	$[\text{Ag}_2\text{Cl}_2-\text{Na}]^+$ или $[(\text{AgCl})_2-\text{Na}]^+$	306,78; 308,73; 310,73; 312,73
393,29; 395,37; 397,31; 399,23	$[\text{Ag}_3\text{Cl}_2]^+$ или $[(\text{AgCl})_2\text{Ag}]^+$	390,65; 392,65; 394,65, 396,65; 398,65; 400,65

Позиција сигнала m/z за негативан мод LDI MS	Идентитет пикова	Теоријска вредност m/z идентификованих јона
177,19; 179,19; 181,19; 183,16	$[\text{AgCl}_2]^-$ или $[(\text{AgCl})\text{Cl}]^-$	176,84; 178,84; 180,83; 182,84
319,29; 321,30; 323,29; 325,28; 327,27	$[\text{Ag}_2\text{Cl}_3]^-$ или $[(\text{AgCl})_2\text{Cl}]^-$	318,72; 320,71; 322,71; 324,71; 326,71; 328,71
461,40; 463,40; 465,34; 467,37; 469,38; 471,36	$[\text{Ag}_3\text{Cl}_4]^-$ или $[(\text{AgCl})_3\text{Cl}]^-$	460,59; 462,59; 464,58; 466,58; 468,58; 470,58; 472,59; 474,58

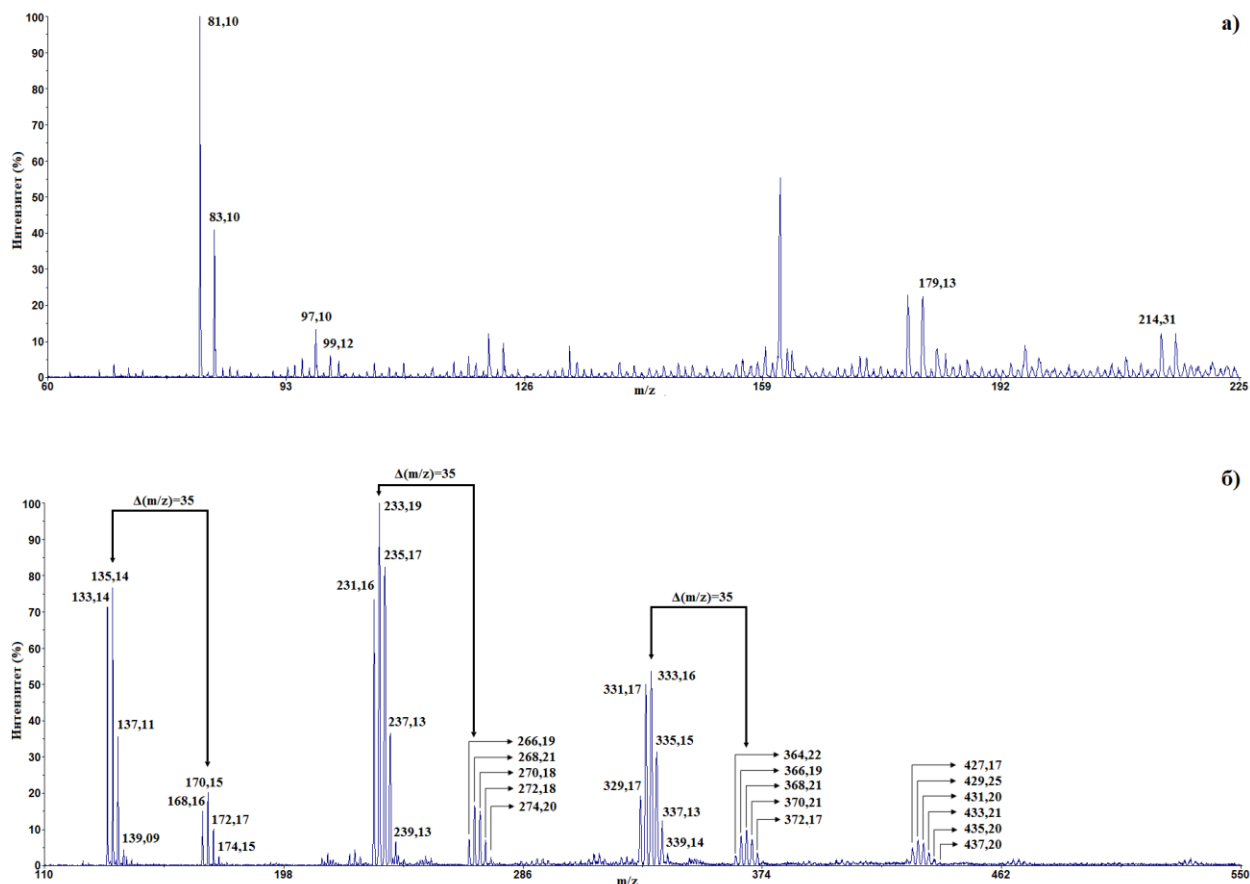
Резултати ранијих истраживања показали су да LDI масени спектри соли AgCl садрже сигнале Ag^+ , Ag_2^+ , Ag_2Cl^+ , Ag_3Cl^+ , Ag_2Cl_2^+ , Ag_3Cl_3^+ јона (Qin Q. и други, 1997.). Поређењем ранијих истраживања и резултата из Табеле 4.3. видимо да постоје одступања, међутим врсте идентификованих јона у оба мода, као што су: јони среброхлорида, њихови димери и тримери са одговарајућим адуктима, јасно указују на присуство AgCl. Што значи да је AgCl продукт корозије у анодном филму на површини чистог сребра. Треба приметити да је Ag^+ јон доминантан у позитивном моду LDI MS, што указује да је сребро присутно у анодном филму као продукт корозије. Резултати LDI MS анализе у сагласности су са XRD анализом датог узорка.

4.2.2. LDI масена спектрометрија анодног филма на површини чистог бакра

LDI масени спектри у позитивном и негативном моду продуката корозије насталих на металној површини од чистог бакра приказани су на Слици 4.9.

Позитиван LDI масени спектар продуката корозије насталих на металној површини од чистог бакра (Слика 4.9. а)) садржи релативно мали број сигнала и то: један доминантни сигнал и три групе сигнала ниског интензитета. Доминантни сигнал на m/z 81,10; 83,10 потиче од хидратисаног јона бакра, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})]^+$. Сигнали ниског интензитета: m/z 97,10; 99,12 идентификован је као адукт воде са бакар(II)-оксид-ом, $[\text{CuO}(\text{H}_2\text{O})]^+$, m/z 179,13 одговара кластеру бакар-хидроксида са два молекула воде, $[\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ или

$[\text{Cu}(\text{OH})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$, m/z 214,31 потиче од бакар(I)-оксида са четири молекула воде, $[\text{Cu}_2\text{O}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$.



Слика 4.9. LDI масени спектри продуката корозије анодног филма на металној површини од бакура добијени у: а) позитивном моду и б) негативном моду.

Негативни мод LDI MS анодног филма на површини чистог бакура (Слика 4.9. б)) садржи: три доминантне групе сигнала, две групе сигнала ниског интензитета и б група сигнала врло ниског интензитета.

На Слици 4.9. б) су означени размаци између добијених група сигнала. Детектовани сигнали идентификовани су на следећи начин: m/z 133,14; 135,14; 137,11; 139,09 потиче од кластера бакар хлорида типа $[\text{CuCl}_2]^-$ или $[(\text{CuCl})\text{Cl}]^-$, m/z 168,16; 170,15; 172,17; 174,15 је кластер бакар хлорида са два атома хлора у вишку, $[\text{CuCl}_3]^-$ или

$[(\text{CuCl})\text{Cl}_2]^-$, m/z 231,16; 233,19; 235,17; 237,13; 239,13 потиче од димера бакархлорида уз додатак једног атома хлора, $[\text{Cu}_2\text{Cl}_3]^-$ или $[(\text{CuCl})_2\text{Cl}]^-$, m/z 266,19; 268,21; 270,18; 272,18; 274,20 одговара димеру бакархлорида са два атома хлора у вишку, $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4]^-$ или $[(\text{CuCl})_2\text{Cl}_2]^-$, m/z 329,17; 331,17; 333,16; 335,15; 337,13; 339,14 је тример бакархлорида са атомом хлора, $[\text{Cu}_3\text{Cl}_4]^-$ или $[(\text{CuCl})_3\text{Cl}]^-$, m/z 364,22; 366,19; 368,21; 370,21; 372,17 идентификован је као тример бакархлорида са два атома хлора, $[\text{Cu}_3\text{Cl}_5]^-$ или $[(\text{CuCl})_3\text{Cl}_2]^-$, m/z 427,17; 429,25; 431,20; 433,21; 435,20; 437,20 води порекло од тетрамера бакархлорида уз додатак хлора, $[\text{Cu}_4\text{Cl}_5]^-$ или $[(\text{CuCl})_4\text{Cl}]^-$, сигнали врло ниског интензитета изнад m/z 450 могу потицати од тетрамера бакархлорида уз додатак два хлора, $[\text{Cu}_4\text{Cl}_6]^-$ или $[(\text{CuCl})_4\text{Cl}_2]^-$ (m/z око 468,35), пентамера бакархлорида са једним атомом хлора, $[\text{Cu}_5\text{Cl}_6]^-$ или $[(\text{CuCl})_5\text{Cl}]^-$ (m/z 538,48) и хексамером бакархлорида са једним атомом хлора Cu_6Cl_7^- или $[(\text{CuCl})_6\text{Cl}]^-$ (m/z 629,12).

Као и у претходном случају, ради једноставности идентитет сигнала добијених на Слици 4.9. и теоријске вредности m/z за стехиометрије идентификованих јона дате су у Табели 4.4.

Табела 4.4. Преглед позиције и идентитет сигнала добијених у позитивном и негативном моду LDI масених спектра анодног филма на површини чистог бакра, са одговарајућим теоријским вредностима m/z за претпостављене стехиометрије јона.

Позиција сигнала m/z за позитиван мод LDI MS	Идентитет пикова	Теоријска вредност m/z идентификованих јона
81,10; 83,10	$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})^+$	80,94; 82,94
97,10; 99,12	$\text{CuO}(\text{H}_2\text{O})^+$	96,94; 98,93
179,13	$\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2^+$	178,88
214,21	$\text{Cu}_2\text{O}(\text{H}_2\text{O})_4^+$	213,90
Позиција сигнала m/z за позитиван мод LDI MS	Идентитет пикова	Теоријска вредност m/z идентификованих јона
133,14; 135,14; 137,11; 139,09	CuCl_2^-	132,87; 134,86; 136,86; 138,86
168,16; 170,15; 172,17; 174,15	CuCl_3^-	167,84; 169,83; 171,83; 173,83
231,16; 233,19; 235,17; 237,13;	Cu_2Cl_3^-	230,77; 232,76; 234,76; 236,76;

239,13		238,76
266,19; 268,21; 270,18; 272,18; 274,20	Cu_2Cl_4^-	265,73; 267,73; 269,72; 271,73; 273,72
329,17; 331,17; 333,16; 335,15; 337,13; 339,14	Cu_3Cl_4^-	328,66; 330,66; 332,65; 334,65; 336,65; 338,65)
364,22; 366,19; 368,21; 370,21; 372,17	Cu_3Cl_5^-	363,63; 365,63; 367,63; 369,62; 371,62
427,17; 429,25; 431,20; 433,21; 435,20; 437,20	Cu_4Cl_5^-	426,56; 428,56; 430,56; 432,55; 434,55; 436,55
468,35	Cu_4Cl_6^-	
538,48	Cu_5Cl_6^-	
629,12	Cu_6Cl_7^-	

Ради утврђивања порекла добијених јона кластера, овде се морамо осврнути на ранија истраживања. Као што је већ поменуто, процес интеракције ласера са солима бакар хлорида као што су, бакар(I)-хлорид, бакар(II)-хлорид, бакар-трихидрохлорид, била је предмет испитивања других аутора, кластери који су детектовани у ранијим истраживањима, врста масеног спектрометра и ласера дати су Табели 4.5.

Табела 4.5. Кластери детектовани у процесу интеракције различитих врста ласера са солима CuCl_2 , CuCl , и $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$

Узорци Масени спектрометар	CuCl_2		CuCl		$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	
	Позитиван МОД	Негативан МОД	Позитиван МОД	Негативан МОД	Позитиван МОД	Негативан МОД
LDI-FTICR- MS Nd:YAG ласер 355 nm [43]	Cu_2Cl^+ Cu_3Cl_2^+	Cu_2Cl_3^- , Cu_3Cl_4^- ,	/	/	/	/
LAMMA Nd:YAG ласер 266 nm [44]	Cu_2Cl^+ Cu_3Cl_2^+	CuCl_2^- , CuCl_3^- , Cu_2Cl_3^- , Cu_2Cl_4^- Cu_3Cl_4^-	Cu_2Cl^+ , Cu_3Cl_2^+	CuCl_2^- , Cu_2Cl_3^- , Cu_3Cl_4^-	Cu^+ $\text{Cu}_2(\text{OH})^+$ Cu_2Cl^+	CuCl_2^- , Cu_2Cl_3^-

LDI FTMS ехцимер ласер 248 nm [44]	Cu_2Cl^+	CuCl_2^- , CuCl_3^- Cu_2Cl_3^-	Cu_2Cl^+	CuCl_2^- , CuCl_3^-	Cu^+ $\text{Cu}_2(\text{OH})$ Cu_2Cl^+	CuCl^- Cu_2Cl_3^-
LDI TOF MS N_2 ласер 337 nm [45]	/	CuCl_2 , CuCl_3 , Cu_2Cl_3 , Cu_2Cl_4 , Cu_2Cl_5 , Cu_3Cl_4 , Cu_3Cl_5 , Cu_3Cl_6 , Cu_4Cl_7 , Cu_5Cl_9	/	/		

Као што је приказано у Табели 4.5. коришћени су различити типови ласера и различити анализатори маса, на пример: Nd:YAG ласер (таласна дужина 355 nm) код LDI Фуријеове трансформације јон циклотрон резонантне масене спектрометрије (LDI Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometer (LDI-FTICR-MS)), Nd:YAG laser (таласна дужина 266 nm) код ласер-микропроба масени анализатор (laser microprobe mass analyzer (LAMMA)), екцимерни ласер (таласна дужина 248 nm) код LDI Фуријеова трансформација масена спектрометрија (LDI Fourier transform mass spectrometer (LDI-FT-MS)), азотни ласер (таласна дужина 337 nm) код LDI-TOF-MS.

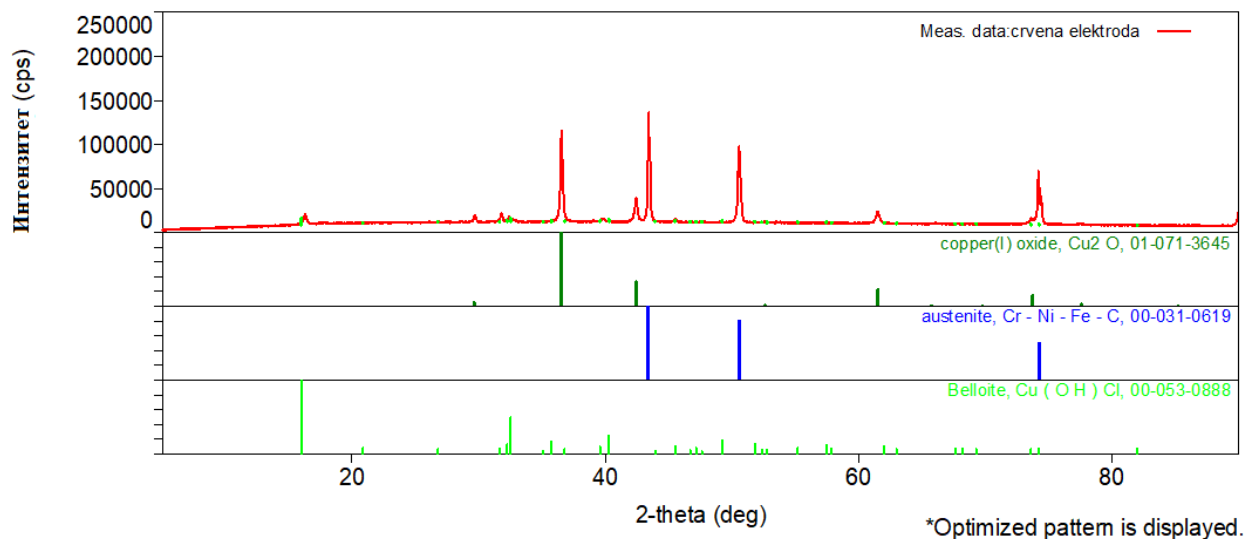
Ранија експериментална истраживања показала су да соли бакар(I) и бакар(II) хлорида могу бити извор стварања сличних врста кластера (Табела 4.5.) и то: у позитивном моду то су кластери типа Cu_2Cl^+ и Cu_3Cl_2^+ , а у негативном моду, већ наведени Cu_mCl_n^- кластери (нпр. CuCl_2 , CuCl_3 , CuCl_4 , CuCl_5 , CuCl_6 , Cu_2Cl_2 , Cu_2Cl_3 , Cu_2Cl_4 , Cu_2Cl_5 , Cu_2Cl_6) (Colin S., и други, 1998.; Zhang J. и други, 2003.; Ko Y. J. и други, 2011.; Ruttink P. J. A. и други, 2011.). при чему је бакар у представљеним кластерима у различитим оксидационим стањима. Као што видимо у Табели 4.5., ласерском јонизацијом, тешко је разликовати CuCl од CuCl_2 соли. Треба приметити да у LAMMA масеним спектрима соли $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, детектовани су слични кластери у негативном моду као и код соли CuCl од CuCl_2 . Међутим, у позитивном моду, у случају $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ детектовани су јони кластера $\text{Cu}_2(\text{OH})^+$, који нису у случају CuCl од CuCl_2 . Овај податак може да буде врло користан за идентификацију $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ соли у одговарајућим узорцима.

Поређењем добијених резултата током израде ове докторске дисертације (азотни ласер 335 nm) са резултатима ранијих истраживања, (добијени помоћу различитих врста ласера), уочава се тренд да се у позитивном моду детектује мањи број јона, док је у негативном моду идентификована серија кластера типа Cu_mCl_n^- или $[(\text{CuCl})_m\text{Cl}_n]^-$, где је $m=1-5$, $n=1-9$. Теоријска истраживања других аутора показала су да кластери CuCl_2 , Cu_2Cl_3 и Cu_2Cl_4 , са језгром $(\text{CuCl})_2$ имају особине “суперхалогена” тј. имају афинитете према електрону изнад 3,6 eV (Ко У. Ј. И други, 2011.). Практично, у области масене спектрометрије ово значи да се наведени “суперхалогени” лако детектују, што објашњава богатији спектар у негативном него у позитивном моду.

У ранијим истраживањима откривено је да позитиван мод LDI FT-MS оба оксида бакра, CuO и Cu_2O , садржи само јоне Cu^+ . Међутим, у позитивном моду LAMMA-MS бакар(I) оксида детектовани су Cu^+ , Cu_2^+ , Cu_2O^+ јони, а када је узорак био бакар(II) оксид идентификовани су Cu^+ , Cu_2^+ , Cu_3^+ , Cu_2O^+ , Cu_3O^+ јони. Интересантно је да у негативном моду LDI-FT-MS и LAMMA-MS, кластери бакар оксида нису детектовани. Разлог може да буде да кластери бакар оксида нису довољно стабилни у раније испитиваним условима.

На основу спектара на Слици 4.9. и ранијих истраживања, можемо закључити да анодни филм створен на површини чистог Cu има сложени састав: негативан мод открива серију кластера који могу да воде порекло од једињења бакра и хлора, CuCl и/или CuCl_2 ; позитиван мод, захваљујући детектованом хидратисаном $\text{Cu}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2^+$ указује на присуство мале количине бакар-хидроксиоксида $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, док хидратисани $\text{Cu}_2\text{O}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ јони указују на могуће присуство бакар(I)-оксида, Cu_2O .

Ради поређења, а услед сложености LDI масеног спектра анодног филма бакра, нисмо користили раније резултате XRD анализе продуката корозије бакра, него су у оквиру овог рада урађени XRD спектри приказани на Слици 4.10.



Слика 4.10. XRD спектри продуката корозије бакра.

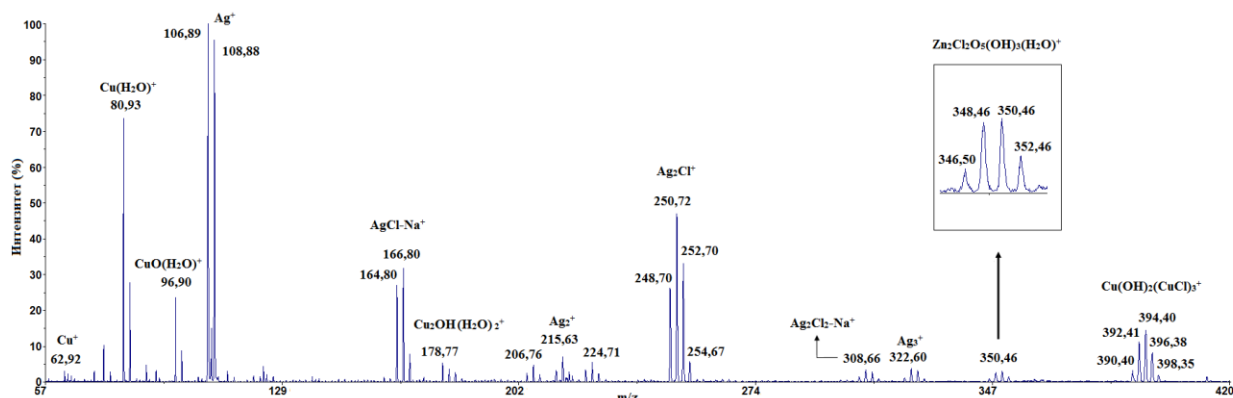
XRD анализа показује да су продукти корозије сложена смеша једињења CuCl , Cu_2O и $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$.

4.3. LDI масена спектрометрија анодних филмова на површини различитих тројних легура

У оквиру овог поглавља биће приказани LDI масени спектри у позитивном и негативном моду анодних филмова за површини $\text{Ag}_{60}\text{Cu}_{26}\text{Zn}_{14}$, $\text{Ag}_{58.5}\text{Cu}_{31.5}\text{Pd}_{10}$, $\text{Ag}_{63}\text{Cu}_{27}\text{In}_{10}$ легура. Идентификација добијених јона извршена је стандардним начином, на основу изотопског састава предпостављених стехиометрија.

4.3.1. Масени спектри добијени ласерском десорпцијом/јонизацијом у позитивном моду анодног корозионог филма формираног на $\text{Ag}_{60}\text{Cu}_{26}\text{Zn}_{14}$ легури након анодне потенциостатске поларизације

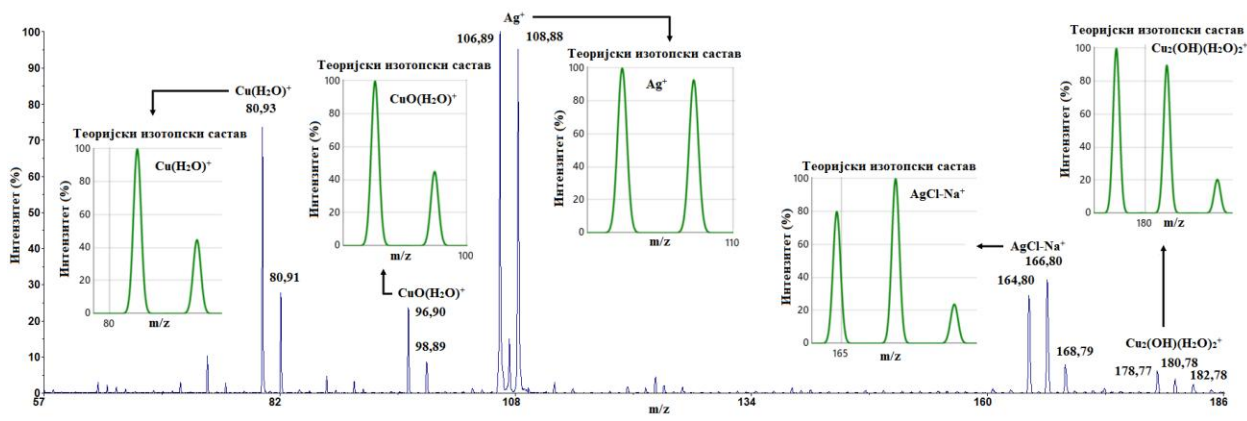
На Слици 4.11. приказан је LDI масени спектар у позитивном моду анодног корозионог филма формираног на површини $\text{Ag}_{60}\text{Cu}_{26}\text{Zn}_{14}$ легуре након анодне потенциостатске поларизације.



Слика 4.11. LDI масени спектар у позитивном јонском моду анодног корозионог филма формираног на $Ag_{60}Cu_{26}Zn_{14}$ легури. На Слици 4.11. посебно је издвојен изотопски састав за $Zn_2Cl_2O_5(OH)_3(H_2O)^+$ јон.

У позитивном моду у LDI масеном спектру анодног корозионог филма формираног на $Ag_{60}Cu_{26}Zn_{14}$ легури уочава се пет главних група сигнала и више група сигнала ниског интензитета.

У циљу идентификације на Слици 4.12. су приказани експериментални и теоријски изотопски састави за главне групе сигнала.



Слика 4.12. Експериментални и теоријски изотопски састави за главне групе сигнала у позитивном јонском моду анодног корозионог филма формираног на $Ag_{60}Cu_{26}Zn_{14}$ легури.

Средња вредност релативне заступљености појединачних изотопа за главне групе сигнала у позитивном моду LDI масеног спектра (одређена на основу 5 LDI MS мерења са

5 различитих спотова) приказана је у Табели 4.6. У Табели 4.6. су дате вредности стандардне девијације експерименталних мерења, теоријске вредности релативне заступљености изотопа и релативни однос између експерименталних и теоријских вредности изражен у процентима.

Табела 4.6. Експерименталне и теоријске вредности релативних заступљености појединачних изотопских комбинација у групи сигнала који потичу од главних сигнала детектованих у LDI масеном спектру у позитивном јонском моду $\text{Ag}_{60}\text{Cu}_{26}\text{Zn}_{14}$ легуре, тачност експерименталних резултата у поређењу са овим теоријским вредностима

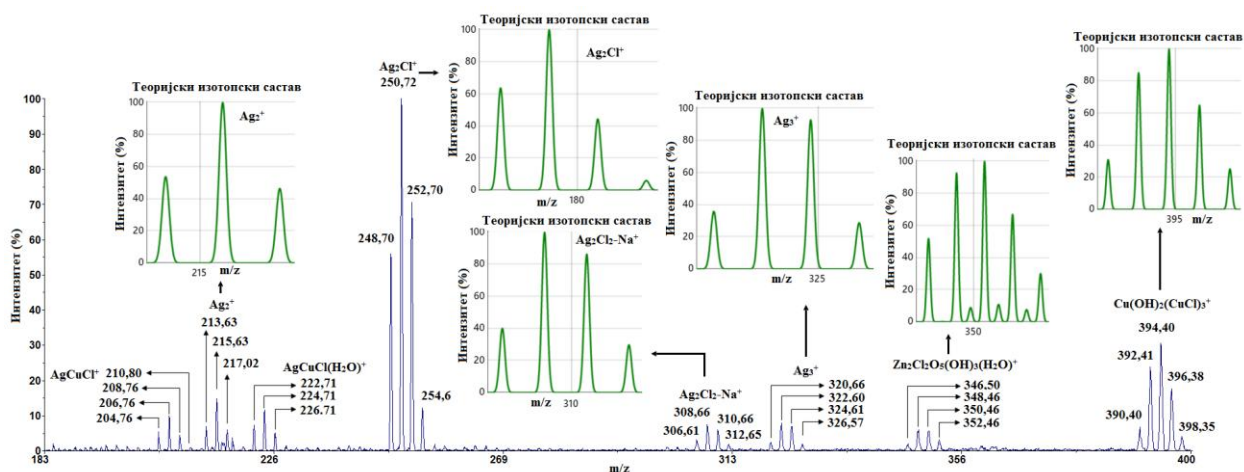
Јони	Релативна заступљеност изотопа према S/N у LDI масеном спектру	Теоријске вредности релативне заступљености изотопа	Тачност експерименталних резултата у поређењу са овим теоријским вредностима (%)
$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})^+$	$69,61 \pm 1,38$	69,15	0,66
	$30,38 \pm 1,38$	30,84	1,49
Ag^+	$51,45 \pm 0,25$	51,84	0,75
	$48,55 \pm 0,25$	48,16	0,81
AgCl-Na^+	$39,16 \pm 0,40$	39,15	0,02
	$49,54 \pm 0,37$	49,07	0,96
	$11,29 \pm 0,01$	11,77	0,81
Ag_2Cl^+	$20,85 \pm 0,74$	20,29	2,76
	$44,43 \pm 0,36$	44,30	0,29
	$29,39 \pm 0,52$	29,73	1,14
	$4,77 \pm 0,46$	5,67	15,87
$\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{CuCl})_3^+$	$9,81 \pm 0,42$	9,84	0,30
	$26,77 \pm 1,60$	27,12	1,29
	$31,55 \pm 1,36$	31,34	0,67
	$20,42 \pm 0,89$	20,82	1,92
	$5,86 \pm 0,24$	8,14	30,2

$5,77 \pm 0,35$

1,88

67,42

Експерименталне вредности релативне заступљености појединачних изотопа у већини случајева биле су 1-2% њихове теоријске вредности. Наравно, постоје и нека драстична одступања, која се најчешће срећу код изотопа ниске заступљености, али могу да буду и код других изотопа уколико долази до преклапања изотопа различитих јона. На основу приказаних резултата може се видети да главни сигнали потичу од следећих јона: $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})^+$ (m/z 80,93; 82,93; израчуната вредност 80,94; 82,94), Ag^+ (m/z 106,89; 108,88; израчуната вредност 106,91; 108,90), $\text{AgCl}\text{-Na}^+$ (m/z 164,80; 166,80; 168,78; израчуната вредност 164,86; 166,86; 168,86), Ag_2Cl^+ (m/z 248,70; 250,72; 252,70; 254,67; израчуната вредност 248,78; 250,78; 252,78; 254,78), $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{CuCl})_3^+$ (m/z 390,40; 392,41; 394,40; 396,38; 398,35; 401,12; израчуната вредност 390,63; 392,63; 394,63; 396,63; 398,63; 400,63). У Табели 4.6. нису представљене релативне заступљености појединачних изотопа за групе сигнала ниског интензитета, јер у наведеним случајевима обично нису сви теоријски очекивани изотопи детектовани. На Слици 4.13. су приказани експериментални и теоријски изотопски састави за групе сигнала ниског интензитета.



Слика 4.13. Експериментални и теоријски изотопски састави за групе сигнала ниског интензитета у позитивном јонском моду анодног корозионог филма формираног на $\text{Ag}_{60}\text{Cu}_{26}\text{Zn}_{14}$ легури.

Упркос чињеници да су детектовани сигнали ниског интензитета, неки изотопски обрасци могу се јасно уочити, као нпр. изотопски обрасци $Zn_2Cl_2O_5(OH)_3(H_2O)^+$ који су приказани увећани на слици (Слика 4.11.). Јони ниског интензитета детектовани у овом LDI масеном спектру протумачени су на следећи начин: Cu^+ (m/z 62,83; 66,80, израчуната вредност 62,96; 64,96), $CuO(H_2O)^+$ (m/z 96,90; 98,88; израчуната вредност 96,94; 98,93), $Cu_2OH(H_2O)_2^+$ (m/z 178,77; 180,78; 182,78; израчуната вредност 178,88; 180,88; 182,88), $AgCuCl^+$ (m/z 204,76; 206,76; 208,76; 210,80; израчуната вредност 204,80; 206,80; 208,80; 210,79), Ag_2^+ (m/z 213,63; 215,63; 217,02, израчуната вредност 213,81; 215,81; 217,81), $AgCuCl(H_2O)^+$ (m/z 222,71; 224,71; 226,71, израчуната вредност 222,81; 224,81; 226,81), $Ag_2Cl_2-Na^+$ (m/z 306,61; 308,66; 310,66; 312,65, израчуната вредност 306,74; 308,74; 310,74; 312,65), Ag_3^+ (m/z 320,66; 322,60; 324,61; 326,57; израчуната вредност 320,71; 322,71; 324,71; 326,71), $Zn_2Cl_2O_5(OH)_3(H_2O)^+$ (m/z 346,50; 348,46; 350,46; 352,46; израчуната вредност 345,78; 347,78; 349,78; 351,77).

Релативна заступљеност појединачних изотопа за јоне ниског интензитета на m/z 204,76; 206,76; 208,76; 210,80, било је могуће израчунати, њихове вредности износе $27,00 \pm 0,76$ (израчуната вредност 27,08), $45,40 \pm 0,54$ (израчуната вредност 46,00), $23,31 \pm 0,36$ (израчуната вредност 23,27), $4,29 \pm 0,94$ (израчуната вредност 3,63), поштујући редослед набрајања. Резултат јасно указује на присуство $AgCuCl^+$ јона.

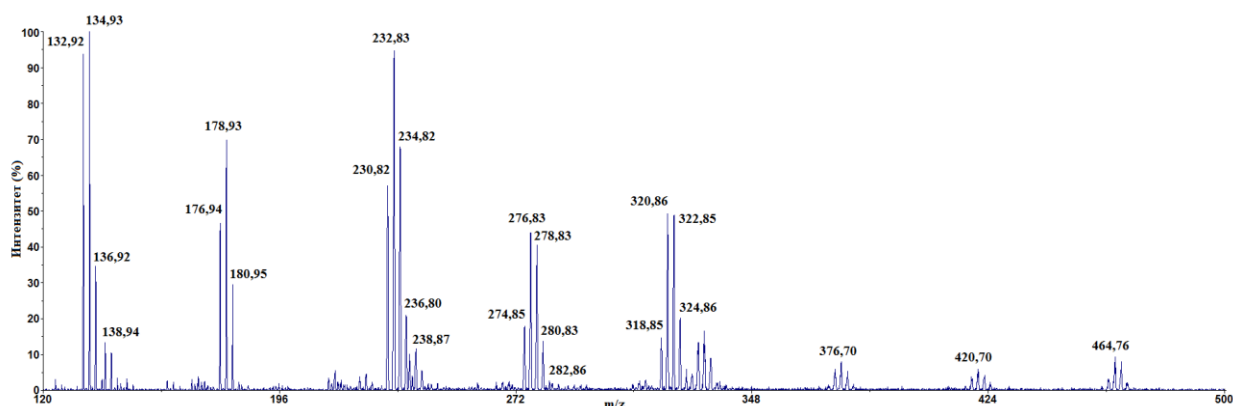
На основу приказаних резултата видимо да су у позитивном моду у LDI масеном спектру узорка детектовани адукти натријума са $AgCl$ и Ag_2Cl_2 . Ово је у сагласности са ранијим истраживањем где су у масеном спектру пара $NaCl/AgCl$ смеше детектовани јони $AgCl-Na^+$ и $Ag_2Cl_2-Na^+$ (Kapala J. и Skudlarski K., 1991.). Такође, ранија истраживања Qin Q. и сарадника показала су да приликом ласерске аблације $AgCl$, у масеном спектру доминантне врсте су: Ag^+ , Ag_2Cl^+ , Ag_3Cl^+ . У истом експерименту откривено је и формирање: Ag_2^+ , $Ag_2Cl_2^+$ и $Ag_3Cl_3^+$ (Qin Q. и други, 1997.).

У масеном спектру доминантни су јони који потичу од сребра, идентификовани јони кластера Ag_2Cl^+ , Ag_2^+ , $Ag_2Cl_2-Na^+$ и Ag_3^+ , указују да је главни продукт корозије на површини испитиване легуре $AgCl$.

Код идентификације једињења бакра потребно је размотрити и LDI масене спектре у негативном моду.

4.3.2. Масени спектри добијени ласерском десорпцијом/јонизацијом у негативном моду анодног корозионог филма формираног на површини $\text{Ag}_{60}\text{Cu}_{26}\text{Zn}_{14}$ легуре

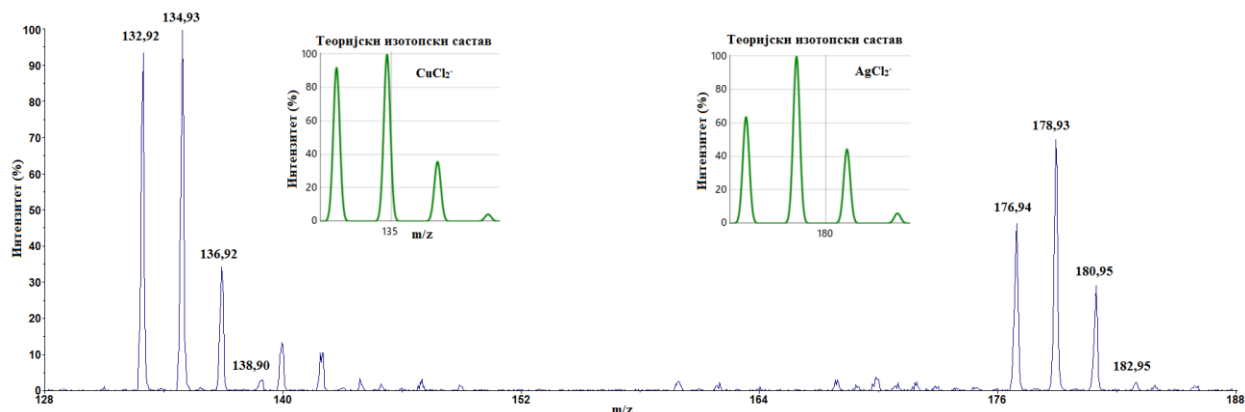
Масени спектри добијени ласерском десорпцијом/јонизацијом у негативном моду анодног филма на површини $\text{Ag}_{60}\text{Cu}_{26}\text{Zn}_{14}$ легуре приказан је на Слици 4.14.



Slika 4.14. LDI масени спектар у негативном јонском моду анодног филма на површини $\text{Ag}_{60}\text{Cu}_{26}\text{Zn}_{14}$ легуре.

Масени спектар анодног филма $\text{Ag}_{60}\text{Cu}_{26}\text{Zn}_{14}$ легуре (Слика 4.14.) карактерише јасно одвојене групе сигнала и то: највећег интензитета око m/z 135 и 233, средњег око m/z 179, 277 и 323, најмањег интензитета су сигнали око m/z 333, 377, 421, 465.

На Слици 4.15. су приказани експериментални и теоријски изотопски састави за групе сигнала високог и средњег интензитета и то m/z 132-139 и m/z 175-183.



Слика 4.15. Поређење експерименталног и теоријског изотопског састава јона кластера детектованих у анодном филму $\text{Ag}_{60}\text{Cu}_{26}\text{Zn}_{14}$ легуре.

Експерименталне вредности m/z 132,92; 134,93; 136,92; 138,90, у доброј су корелацији са израчунатим вредностима m/z 132,87; 134,86, 136,86; 138,86, који одговарају стехиометријском саставу јона CuCl_2^- . Средња експериментална вредност релативног односа интензитета индивидуалне комбинације изотопа у групи сигнала за CuCl_2^- јон (одговарајуће теоријске вредности су наведене у заградама), износе $39,72 \pm 0,72$ (теор. 39,45), $42,51 \pm 1,16$ (теор. 43,16), $14,51 \pm 0,54$ (теор. 15,54) и $1,52 \pm 0,30$ (теор. 1,85) за сигнале на m/z 132,92; 134,93; 136,92; 138,94. Добро слагање експерименталних и теоријских вредности указује да је заиста детектован CuCl_2^- јон (Слика 4.15). Нешто сложенија ситуација је приликом идентификације групе сигнала m/z 175-183. Наиме, теоријске вредности m/z 176,84; 178,83; 180,83; 182,83, одговарају AgCl_2^- јону, док m/z 176,82; 178,82; 180,82; 182,82, одговарају Cu_2ClO^- јону (може да буде написан и као $[(\text{CuCl})\text{CuO}]^-$). Ово је пример када поређење експерименталних и теоријских вредности m/z није довољан доказ за комплетну идентификацију, јер теоријске m/z два јона могу бити тако блиских вредности да их је тешко разликовати експериментално. Средња експериментална вредност релативног односа интензитета изотопа на m/z 176,94; 178,93; 180,95; 182,95, износи редом $30,08 \pm 1,27$; $47,32 \pm 0,81$; $20,11 \pm 1,68$; $2,60 \pm 0,88$, одговарајуће теоријске вредности у случају јона AgCl_2^- су: 29,57; 46,64; 20,89; 2,89; док теоријске вредности за Cu_2ClO^- су следеће: 36,07; 43,94; 17,66; 2,33. Вредности разлика између експерименталних и теоријских вредности указују да је детектован AgCl_2^- јон (Слика 4.15). Идентификација свих осталих јона извршена је на идентичан начин: m/z

230,82; 232,83; 234,82; 236,80; 238,87, одговара Cu_2Cl_3^- јону, m/z 274,85; 276,83; 278,83; 280,83; 282,86, одговара AgCuCl_3^- јону, m/z 318,85; 320,86; 322,85; 324,86, одговара Ag_2Cl_3^- . У Табели 4.7. наведене су експерименталне вредности релативног односа интензитета индивидуалне комбинације изотопа у одређеној групи сигнала заједно са стандардном девијацијом, као и њихове одговарајуће теоријске вредности и апсолутна грешка експерименталних мерења за јоне детектоване у LDI масеном спектру у негативном јонском моду добијене у случају $\text{Ag}_{60}\text{Cu}_{26}\text{Zn}_{14}$ легуре.

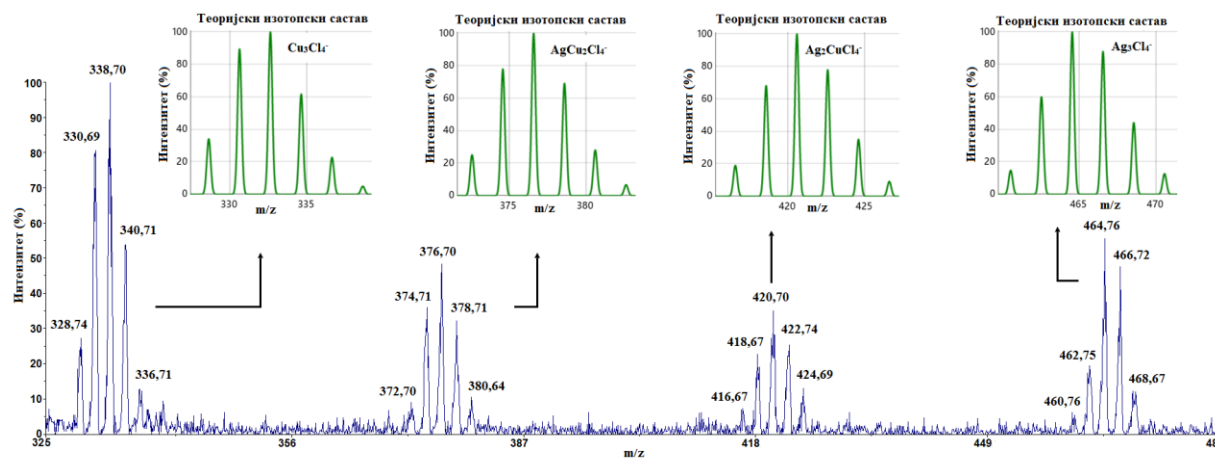
Табела 4.7. Средње експерименталне вредности релативног односа интензитета индивидуалне комбинације изотопа у одређеној групи сигнала, заједно са стандардном девијацијом, њихове одговарајуће теоријске вредности и апсолутна грешка експерименталних мерења за јоне детектоване у LDI масеном спектру у негативном јонском моду добијени у случају $\text{Ag}_{60}\text{Cu}_{26}\text{Zn}_{14}$ легуре.

Јони детектовани у негативном моду LDI MS за $\text{Ag}_{60}\text{Cu}_{26}\text{Zn}_{14}$	Експерименталне вредности	Теоријске вредности Апсолутна грешка	Јони детектовани у негативном моду LDI MS за $\text{Ag}_{60}\text{Cu}_{26}\text{Zn}_{14}$	Експерименталне вредности	Теоријске вредности Апсолутна грешка
CuCl_2^-	$39,72 \pm 0,72$	$39,45 \Delta 0,27$	AgCl_2^-	$30,08 \pm 1,27$	$29,57 \Delta 0,51$
	$42,51 \pm 1,16$	$43,16 \Delta 0,65$		$47,32 \pm 0,81$	$46,64 \Delta 0,68$
	$14,52 \pm 0,54$	$15,54 \Delta 1,02$		$20,11 \pm 1,68$	$20,89 \Delta 0,78$
	$1,52 \pm 0,30$	$1,86 \Delta 0,34$		$2,60 \pm 0,88$	$2,89 \Delta 0,29$
Cu_2Cl_3^-	$21,13 \pm 1,92$	$20,61 \Delta 0,52$	Ag_2Cl_3^-	$11,26 \pm 0,88$	$11,58 \Delta 0,32$
	$39,65 \pm 1,64$	$38,39 \Delta 1,26$		$32,31 \pm 2,76$	$32,76 \Delta 0,45$
	$26,83 \pm 3,56$	$28,45 \Delta 1,61$		$33,99 \pm 0,57$	$34,55 \Delta 0,56$
	$10,20 \pm 1,60$	$10,48 \Delta 0,28$		$16,13 \pm 1,78$	$16,89 \Delta 0,76$
	$2,17 \pm 0,67$	$1,92 \Delta 0,25$		$3,55 \pm 0,44$	$3,87 \Delta 0,32$

AgCuCl_3^-	$15,33 \pm 0,79$	$15,45 \Delta 0,12$	Cu_3Cl_4^-	$10,87 \pm 2,86$	$10,97 \Delta 0,10$
	$36,21 \pm 0,70$	$36,27 \Delta 0,06$		$26,49 \pm 5,09$	$28,89 \Delta 2,40$
	$30,46 \pm 3,53$	$31,92 \Delta 1,46$		$37,47 \pm 0,79$	$32,46 \Delta 5,01$
	$11,60 \pm 0,67$	$13,42 \Delta 1,82$		$17,15 \pm 3,17$	$20,19 \Delta 3,04$
	$2,49 \pm 0,49$	$2,72 \Delta 0,23$		$7,35 \pm 4,62$	$7,49 \Delta 0,14$

Разлика између експерименталних и теоријских вредности креће од $\Delta 0,06$ до $\Delta 1,82$. Међутим, треба истаћи да је разлика у већини случајева око или испод $\Delta 0,5$, што је доказ да су стехиометрије детектованих јона, наведене у Табели 4.7., добро претпостављене.

У масеном спектру на Слици 4.16. детектоване су групе сигнала врло ниског интензитета на m/z 333, 377, 421, 464. Увећан LDI масени спектар у негативном моду са одговарајућим теоријским изотопским саставом претпостављених стехиометрија јона за одговарајуће групе сигнала m/z 328-338; m/z 372-381; m/z 416-425; m/z 460-469 приказани су на Слици 4.16.



Слика 4.16. Увећан LDI масени спектар у негативном моду са одговарајућим теоријским изотопским саставом претпостављених стехиометрија јона за одговарајуће групе сигнала m/z 328-338; m/z 372-381; m/z 416-425; m/z 460-469.

Експерименталне вредности односа сигнал/шум, за јоне врло ниског интензитета, понекада су доступне, на пример за групу сигнала m/z 328,7360; 330,6932; 332,7049; 334,7105; 336,7136 релативног односа интензитета изотопа износи редом $10,87 \pm 2,86$

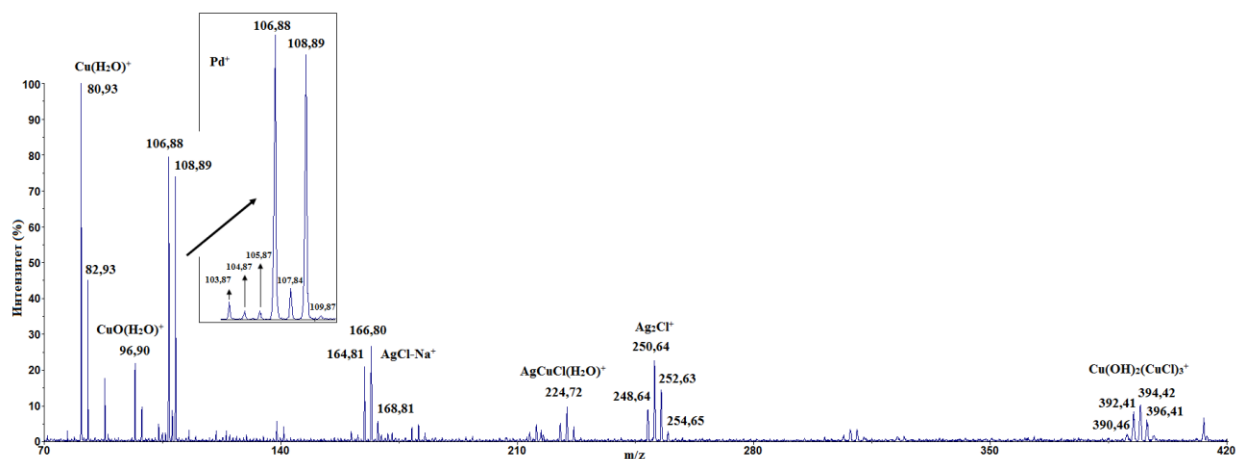
(10,97); $26,49 \pm 5,09$ (28,89); $37,47 \pm 0,79$ (32,46); $17,15 \pm 3,17$ (20,19); $7,35 \pm 4,62$ (7,49), што указује на постојање јона кластера Cu_3Cl_4^- (израчунате вредности наведене су у заградама), с тим што је апсолутна грешка мерења већа него у другим случајевима. Група сигнала m/z 372,6994; 374,7102; 376,7030; 378,7078; 380,6421 може да води порекло од кластера јона стехиометрије $\text{Cu}_4\text{Cl}_3\text{O}^-$ изотопског састава m/z 373 (30,8%), **375 (85%)**, **377 (100)**, **379 (65,1%)**, 381 (25,4) и 383 (5,9%) или $\text{AgCu}_2\text{Cl}_4^-$ изотопског састава m/z 373 (24,9), **375 (77,6)**, **377 (100)**, **379 (69,7)**, 381 (28,5) и 383 (6,9). На основу односа три главна сигнала (подебљане вредности у тексту), посебно ако се посматра однос сигнала m/z 375 и 379 (експерименталне вредности m/z 374,7102 и 378,7078), и њихов однос према најинтензивнијем изотопу (m/z 376,7030) може се рећи да је порекло детектованог јон кластера $\text{AgCu}_2\text{Cl}_4^-$ (може да се представи и као $[(\text{AgCl})(\text{CuCl})_2\text{Cl}]^-$, Слика 4.16.). Порекло групе сигнала m/z 416,6679; 418,6467; 420,6953; 422,7430; 424,6893 претпостављено је на основу поређења две стехиометрије кластера: $\text{Ag}_2\text{CuCl}_4^-$ ($[(\text{AgCl})_2(\text{CuCl})\text{Cl}]^-$) m/z 417 (18,8%), **419 (67,8%)**, **421 (100%)**, **423 (78,5%)**, 425 (35,6%), 427 (9,4%) и $\text{AgCu}_3\text{Cl}_3\text{O}^-$ ($[(\text{AgCl})(\text{CuCl})_2\text{CuO}]^-$) m/z 417 (22,9%), **419 (74,3%)**, **421 (100%)**, **423 (73,0%)**, 425 (31,4%), 427 (7,9%). Резултати указују да је детектован јон кластера $\text{Ag}_2\text{CuCl}_4^-$. На сличан начин претпостављено је да група сигнала m/z 460,7611; 462,7460; 464,7596; 466,7192; 468,6731 потиче од јона кластера Ag_3Cl_4^- .

На основу приказаног, резултате можемо сумирати на следећи начин. У случају $\text{Ag}_{60}\text{Cu}_{26}\text{Zn}_{14}$ доминантни јони су CuCl_2^- и Cu_2Cl_3^- , а детектован је јон Cu_3Cl_4^- , малог интензитета, што указује на присуство CuCl као продукта корозије. Ово је у сагласности са ранијим истраживањима где је показано да су доминантне врсте које потичу од бакра, као продукти корозије у раствору NaCl , управо соли CuCl , а не оксиди CuO (Zaky A. M., 2006.; Hazzazi O. A., 2008.). Присуство јона AgCl_2^- и Ag_2Cl_3^- средњег интензитета и Ag_3Cl_4^- ниског интензитета указује на присуство и AgCl .

Јони AgCuCl_3^- , AgCuCl_4^- , $\text{Ag}_2\text{CuCl}_4^-$, су врло ниског интензитета, највероватније су кластери који настају услед присуства AgCl и CuCl у корозионом филму (биће касније детаљније разматрани).

4.3.3. Масени спектри добијени ласерском десорпцијом/јонизацијом у позитивном и негативном моду анодног корозионог филма формираног на $\text{Ag}_{58.5}\text{Cu}_{31.5}\text{Pd}_{10}$ легури након анодне потенциостатске поларизације

Позитиван мод LDI масеног спектра анодног корозионог филма формираног на површини $\text{Ag}_{58.5}\text{Cu}_{31.5}\text{Pd}_{10}$ легуре представљен је на Слици 4.17.



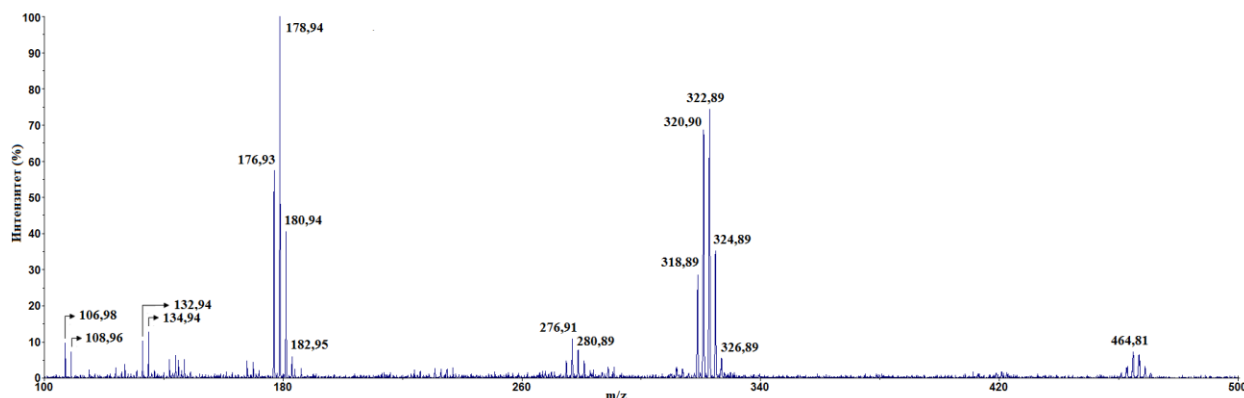
Слика 4.17. LDI масени спектар у позитивном јонском моду анодног корозионог филма $\text{Ag}_{58.5}\text{Cu}_{31.5}\text{Pd}_{10}$ легуре (на посебној слици је издвојен изотопски састав за Pd^+ јон)

Масени спектар анодног филма на површини $\text{Ag}_{58.5}\text{Cu}_{31.5}\text{Pd}_{10}$ легуре показује високи степен сличности са LDI масеним спектром у случају $\text{Ag}_{60}\text{Cu}_{26}\text{Zn}_{14}$ легуре. Главне разлике су у релативном интензитету јона, која је мања у односу на сигнале детектоване код $\text{Ag}_{60}\text{Cu}_{26}\text{Zn}_{14}$ легуре, мањи је и број детектованих сигнала, али су врсте идентификованих јона исте.

Масени спектар на Слици 4.17. садржи две главне групе сигнала и више група сигнала ниског интензитета. Сигнали су идентификовани као и у претходном случају на следећи начин: m/z 80,93 одговара $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})^+$ и m/z 106,88 одговара Ag^+ јону. Између два изотопа сребра идентификован је јон Pd^+ (на m/z 107,84) врло ниског интензитета, остали сигнали ниског интензитета били су m/z 96,90 одговара $\text{CuO}(\text{H}_2\text{O})^+$, m/z 164,81; 166,80; је AgClNa^+ , m/z 224 је $\text{AgCuCl}(\text{H}_2\text{O})^+$, m/z 250 Ag_2Cl^+ , m/z 394 је $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{CuCl})_3^+$.

Разлика у интензитету сигнала и броју детектованих јонских врста може бити показатељ веће корозионе отпорности $\text{Ag}_{58.5}\text{Cu}_{31.5}\text{Pd}_{10}$ у односу на $\text{Ag}_{60}\text{Cu}_{26}\text{Zn}_{14}$.

Негативан мод LDI масеног спектра анодног корозионог филма формираног на површини $\text{Ag}_{58.5}\text{Cu}_{31.5}\text{Pd}_{10}$ легуре представљен је на Слици 4.18.



Слика 4.18. LDI масени спектар у негативном јонском моду анодног филма $\text{Ag}_{58.5}\text{Cu}_{31.5}\text{Pd}_{10}$ легуре.

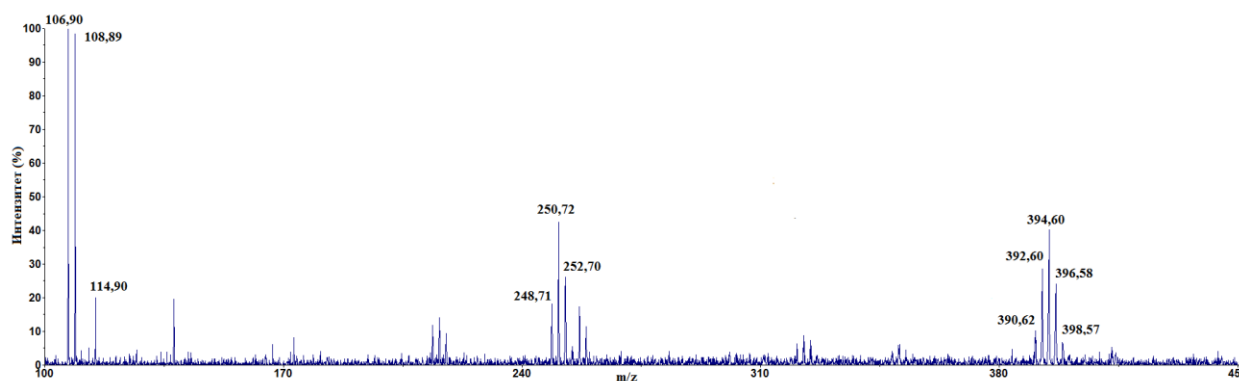
У негативном моду анодни филм Ag-Cu легуре са Pd даје масени спектар који има много мањи број детектованих група сигнала него код тројне легуре са Zn. На Слици 4.18. се виде два главна сигнала око m/z 179 и око m/z 323 који су идентификовани као кластери сребро хлорида и то AgCl_2^- и Ag_2Cl_3^- , поштујући редослед набрајања. У спектру се још налазе сигнали ниског интензитета око m/z 135 одговара кластеру бабра CuCl_2^- , m/z 277 одговара мешовитом кластеру сребра и бабра AgCuCl_3 и m/z 465 који одговара кластеру сребра Ag_3Cl_4^- .

У случају легуре $\text{Ag}_{58.5}\text{Cu}_{31.5}\text{Pd}_{10}$, негативан мод LDI масеног спектра садржи доминантан јон AgCl_2^- , јон нешто мањег интензитета Ag_2Cl_3^- , и јон ниског интензитета Ag_3Cl_4^- што указује да је продукт корозије AgCl. За разлику од Ag-Cu-Zn легуре, овде је детектован CuCl_2^- јон врло ниског интензитета, што указује на присуство CuCl али у врло малој количини.

Микроструктурна и микрохемијска истраживања тројне Ag-Cu-Pd легуре указују на тежњу Pd да у фази богатој бакром формира Cu_3Pd суперрешетку (интерметална фаза). Растворљивост паладијума у фази богатој бакром је увек много већа у поређењу са фазом богатом сребром (Chen K. I. и други, 1996.).

4.3.4. Масени спектри добијени ласерском десорпцијом/јонизацијом у позитивном и негативном моду анодног корозионог филма формираног на $\text{Ag}_{63}\text{Cu}_{27}\text{In}_{10}$ легури након анодне потенциостатске поларизације

Позитиван мод LDI масеног спектра анодног корозионог филма формираног на површини $\text{Ag}_{63}\text{Cu}_{27}\text{In}_{10}$ легуре представљен је на Слици 4.19.

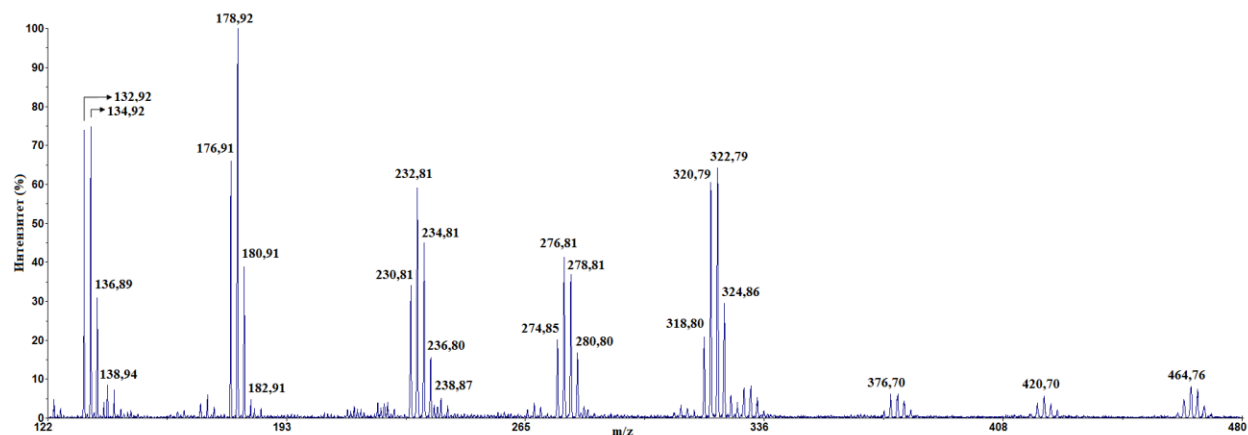


Слика 4.19. LDI масени спектар у позитивном јонском моду анодног корозионог филма $\text{Ag}_{63}\text{Cu}_{27}\text{In}_{10}$ легуре.

Масени спектар легуре са In сличан је масеним спектрима код $\text{Ag}_{60}\text{Cu}_{26}\text{Zn}_{14}$ и $\text{Ag}_{58.5}\text{Cu}_{31.5}\text{Pd}_{10}$.

Као што се види на Слици 4.19. главни јон на m/z 107 потиче од Ag^+ док сигнали око m/z 250 и 394 идентификовани су као кластер сребра Ag_2Cl^+ и кластер бакра сложеног састава $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{CuCl})_3^+$. Сигнал на m/z 114,94 одговара In^+ .

Негативан мод LDI масеног спектра анодног корозионог филма формираног на површини $\text{Ag}_{63}\text{Cu}_{27}\text{In}_{10}$ легуре представљен је на Слици 4.20.



Слика 4.20. LDI масени спектар у негативном јонском моду анодног филма $\text{Ag}_{63}\text{Cu}_{27}\text{In}_{10}$ легуре.

Масени спектар у негативном моду анодног филма на површини $\text{Ag}_{63}\text{Cu}_{27}\text{In}_{10}$ легуре показује високи степен сличности са одговарајућим LDI масеним спектром $\text{Ag}_{60}\text{Cu}_{26}\text{Zn}_{14}$ легуре (детектован је исти број главних и сигнала ниског интензитета). Сигнали су идентификовани на исти начин и то: главни сигнали m/z 135 је CuCl_2^- , m/z 178,93 је AgCl_2^- , m/z 232 је Cu_2Cl_3^- , m/z 276 је AgCuCl_3^- , m/z 320 Ag_2Cl_3^- ; сигнали ниског интензитета m/z 333 је Cu_3Cl_4^- , m/z 376 је $\text{AgCu}_2\text{Cl}_4^-$, m/z 420 $\text{Ag}_2\text{CuCl}_4^-$, m/z 464 је Ag_3Cl_4^- . Однос интензитета идентификованих јона у случају $\text{Ag}_{63}\text{Cu}_{27}\text{In}_{10}$ и $\text{Ag}_{60}\text{Cu}_{26}\text{Zn}_{14}$ легуре нешто се разликује и то: код $\text{Ag}_{60}\text{Cu}_{26}\text{Zn}_{14}$ редослед је био $\text{CuCl}_2^- > \text{Cu}_2\text{Cl}_3^- > \text{AgCl}_2^- > \text{Ag}_2\text{Cl}_3^- > \text{AgCuCl}_3^-$ док је код $\text{Ag}_{63}\text{Cu}_{27}\text{In}_{10}$ редослед јона $\text{AgCl}_2^- > \text{CuCl}_2^- > \text{Ag}_2\text{Cl}_3^- > \text{Cu}_2\text{Cl}_3^- > \text{AgCuCl}_3^-$.

Резултати у случају $\text{Ag}_{63}\text{Cu}_{27}\text{In}_{10}$ показују да су основни продукти корозије AgCl и CuCl једињења, што је врло слично претходно наведеним.

4.4. Примена референтних спектра

Као што је већ поменуто LDI масени спектри анодних филмова на површини чистог Ag и Cu разматрани су из два разлога: да се олакша идентификација продуката корозије код тројних легура Ag-Cu-X и да се испита утицај различитих метала који улазе у састав легуре на њихове LDI масене спектре. У Табели 4.8. наведени су сви јони идентификовани у LDI масеним спектрима Ag и Cu (главни јони су подебљани у табели), наведене су вредности m/z за најинтензивнији изотоп и извршено је поређење са LDI

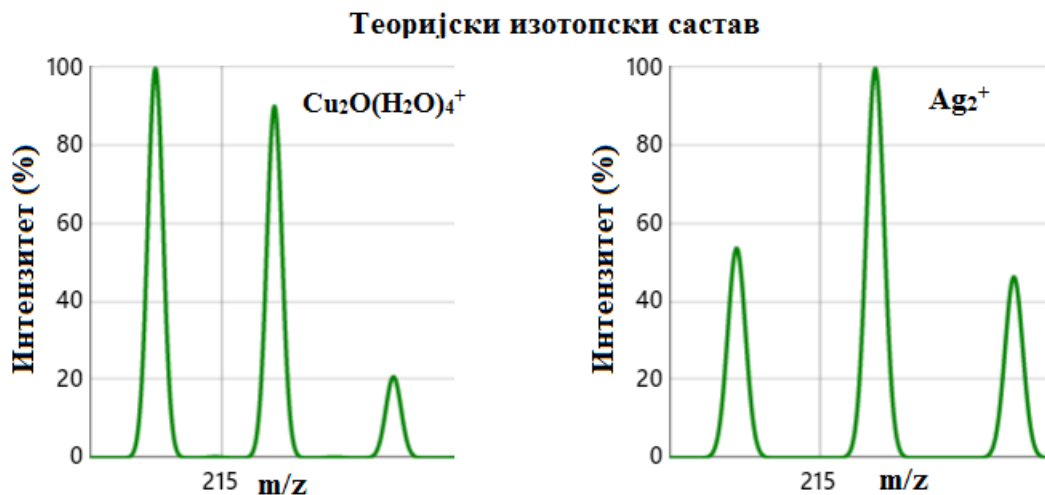
масеним спектрима легура (знак X коришћен је да покаже присуство датог јона у спектрима легура).

Табела 4.8. Приказ јона идентификованих у LDI масеним спектрима Ag и Cu, и поређење са LDI масеним спектрима легура

<i>m/z</i>	Реф. Ag (поз.)	Ag ₆₀ Cu ₂₆ Zn ₁₄	Ag _{58.5} Cu _{31.5} Pd ₁₀	Ag ₆₃ Cu ₂₇ In ₁₀
107	Ag ⁺	x	x	x
167	[AgCl-Na] ⁺	x	x	
216	Ag ₂ ⁺	x		
225	AgCl-Na ₂ Cl ⁺			
251	[Ag ₂ Cl] ⁺ или [(AgCl)Ag] ⁺	x	x	x
309	[Ag ₂ Cl ₂ -Na] ⁺ или [(AgCl) ₂ -Na] ⁺	x		
395	[Ag ₃ Cl ₂] ⁺ или [(AgCl) ₂ Ag] ⁺			
<i>m/z</i>	Реф. Ag (нег.)			
179	[AgCl ₂] ⁻ или [(AgCl)Cl] ⁻	x	x	x
323	[Ag ₂ Cl ₃] ⁻ или [(AgCl) ₂ Cl] ⁻	x	x	x
465	[Ag ₃ Cl ₄] ⁻ или [(AgCl) ₃ Cl] ⁻	x	x	x
<i>m/z</i>	Реф. Cu (поз.)			
81	Cu(H ₂ O) ⁺	x	x	
97	CuO(H ₂ O) ⁺	x	x	
179	Cu ₂ (OH)(H ₂ O) ₂ ⁺			
214	Cu ₂ O(H ₂ O) ₄ ⁺	x		
<i>m/z</i>	Реф. Cu (нег.)			
135	CuCl ₂ ⁻ или	x	x	x

(CuCl)Cl			
170	CuCl₃⁻ или (CuCl)Cl₂		
233	Cu₂Cl₃⁻ или (CuCl)₂Cl	x	x
268	Cu₂Cl₄⁻ или (CuCl)₂Cl₂		
333	Cu₃Cl₄⁻ или (CuCl)₃Cl	x	x
368	Cu₃Cl₅⁻ или (CuCl)₃Cl₂		
431	Cu₄Cl₅⁻ или (CuCl)₄Cl		
466	Cu₄Cl₆⁻ или (CuCl)₄Cl₂		
530	Cu₅Cl₆⁻ или (CuCl)₅Cl		
628	Cu₆Cl₇⁻ или (CuCl)₆Cl		

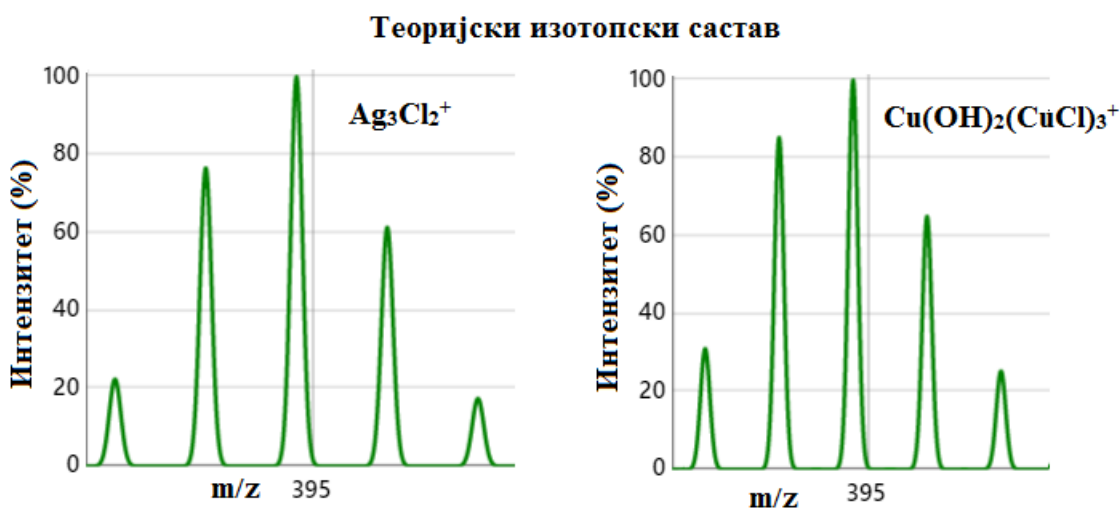
У Табели 4.8. треба приметити да код масених спектра Ag и Cu не долази до преклапања m/z кластера који су формирани од продуката корозије на површини ових метала. Подударане вредности m/z за кластере који потичу од једињења сребра са онима који воде порекло од једињења бакра изазвале би конфузију при идентификацији сигнала LDI MS од узорка. Овде треба указати на податак да кластери ниског интензитета Ag_2^+ и $Cu_2O(H_2O)_4^+$ имају изотопе на сличним вредностима m/z , међутим однос интензитета изотопа је визуелно довољно различит да се лако утврђује порекло ових јона (Слика 4.21.).



Слика 4.21. Теоријски изотопски састав $\text{Cu}_2\text{O}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ и Ag_2^+ .

Резултати у Табели 4.8. показују да су јони идентификовани у референтним спектрима детектовани у спектрима легура, тако да једноставним поређењем референтних и LDI MS узорка може да се изврши идентификација масених спектра узорка, без компликоване процедуре описане у претходним поглављима.

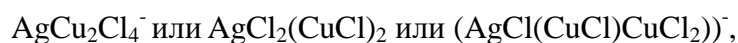
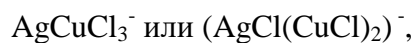
Приликом поређења група сигнала од референтних и масених спектра узорка, обавезно треба разматрати, поред вредности m/z најинтензивнијег јона, и однос свих изотопа. На пример: у позитивном моду код сва три узорка детектована је група сигнала око m/z 395, изотопски састав указује на $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{CuCl})_3^+$ кластер, док код референтних масених спектра на m/z 395 идентификован је као Ag_3Cl_2^+ (Слика 4.22.).



Слика 4.22. Теоријски изотопски састав Ag_3Cl_2^+ и $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{CuCl})_3^+$

Поређењем референтних спектра са спектрима узорка може се приметити да постоје додатни сигнали у позитивном и негативном моду код сва три узорка, који нису детектовани у референтним LDI MS. У позитивном моду детектован је, већ поменути, $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{CuCl})_3^+$ кластер.

У негативном моду код свих узорка детектован је биметални кластер AgCuCl_3^- , као и кластери $\text{AgCu}_2\text{Cl}_4^-$, $\text{Ag}_2\text{CuCl}_4^-$ ниског интензитета. Наведени кластери могу се записати на више начина:



Наведене додатне сигнале никако не треба занемарити, они могу да пруже додатне информације које могу бити од значаја за карактерисање процеса корозије. Кластер $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{CuCl})_3^+$ указује на сложени састав једињења Cu који су присутни у анодном филму, где поред CuCl највероватније су присутни и хидроксиди и/или хидрокси хлориди бакра (оксиди бакра и хлоридни анјони $\text{Cu}(\text{I})$, али првенствено хидрокси хлориди, то је извесно.

Присуство AgCuCl типа јона извесно потврђује да су доминантни продукти корозије код Ag-Cu легура у наведеним условима AgCl и једињења бакар хлорида, међутим и наведени кластери биметала могу бити и продукти корозије на које није довољно обраћена пажња у процесу идентификације другим методама.

Истраживања других аутора указала су да корозија Ag-Cu са додатом концентрацијом Cl^- јона резултира стварањем једињења као што су: бакар(II)-хлорид ($\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), $\text{CuCl}_2 \cdot 3[\text{Cu}(\text{OH})_2]$, и AgCl преко читавог низа реакција, које предвиђају постојање једињења типа $\text{Cu}_x\text{Ag}_{y-1}$ (Hazzazi O. A. и други, 2008.)

Резултати LDI MS анализе могу бити нова смерница у разматрању ових процеса. Приказани резултати сугеришу да, као што постоје базе података фрагментних јона за одговарајућа органска једињења, у овом случају формирање база података од референтних масених спектра који су добијени од продуката корозије на металима који улазе у састав

легура (практично база података кластера идентификованих у референтним LDI MS) могу значајно да скрате време анализе LDI MS легуре.

4.5. Предности и мане LDI MS анализе

Ради јаснијег сагледавања предности и ограничења LDI MS анализе у односу на друге методе у Табели 4.9. представљени су заједно резултати добијени приликом израде ове дисертације и резултати Раман и XRD (Dimitrijević S. P., 2020.). Из разлога што код LDI MS методе присуство одговарајућих кластера указује на хемијски састав продуката корозије, у Табели 4.9. наведени су и кластери на основу којих су изведени закључци.

Табела 4.9. Поређење резултата анализа Раман, XRD (Dimitrijević S. P., 2020.), LDI MS у позитивном јонском моду и негативном LDI MS моду за узорак анодног филма добијеног са површине $\text{Ag}_{60}\text{Cu}_{26}\text{Zn}_{14}$ легуре.

Узорак	Раман анализа	XRD анализа	LDI MS позитиван мод	LDI MS негативан мод
$\text{Ag}_{60}\text{Cu}_{26}\text{Zn}_{14}$	Ag	Ag	Ag (из Ag^+ , Ag_2^+ , Ag_3^+)	/
	AgCl	AgCl	AgCl (из Ag_2Cl^+ , AgCl^- , Na^+ , $\text{Ag}_2\text{Cl}_2\text{Na}^+$)	AgCl (из Ag_2Cl_3^- , Ag_3Cl_4^-)
	/	/	AgCuCl	AgCuCl ₃ ⁻ , AgCu ₂ Cl ₄ ⁻ или [(AgCl)(CuCl) ₂ Cl] ⁻ , Ag ₂ CuCl ₄ ⁻ или ([(AgCl) ₂ (CuCl)Cl] ⁻)
	/	AgZn	/	/
	CuCl	CuCl	(CuCl) ₃ Cu(OH) ₂	CuCl (из Cu ₂ Cl ₃ и Cu ₃ Cl ₄ ⁻)
	Cu ₂ O	Cu ₂ O	Cu ₂ OH(H ₂ O) ₂ CuO(H ₂ O)	/
	/	/	/	CuCl ₂ (из AgClCuCl ₂) ⁻ , AgCu ₂ Cl ₄ ⁻ или [(AgCl)(CuCl)CuCl ₂] ⁻ ,

	/	/	/	Ag ₂ CuCl ₄ ⁻ или [(AgCl) ₂ (CuCl ₂) ⁻]
	/	/	/	AgCl ₂
	β -Zn(OH)Cl	Zn ₂ OCl ₂ x2H ₂ O	Zn ₂ Cl ₂ O ₅ (OH) ₃ (H ₂ O) ⁺	/
Ag_{58.5}Cu_{31.5}Pd₁₀	Ag	Ag	Ag (из Ag ⁺)	/
	AgCl	AgCl	AgCl (из AgCl ⁻ Na ⁺ , Ag ₂ Cl ⁺)	AgCl (из Ag ₂ Cl ₃ ⁻ , Ag ₃ Cl ₄ ⁻)
	/	/	AgCuCl	/
	/	/	Cu (Cu(H ₂ O) ⁺)	/
	/	/	CuO (CuO(H ₂ O) ⁺)	/
	CuCl	CuCl	Cu(OH) ₂ (CuCl) ₃	CuCl ₂ ⁻
	/	Cu ₃ Pd	/	
	/	Pd	Pd	
	/	/	AgCuCl(H ₂ O)	/
Ag₆₃Cu₂₇In₁₀		Ag	Ag (из Ag ⁺)	/
		AgCl	AgCl (из Ag ₂ Cl ⁺)	AgCl (из Ag ₂ Cl ₃ ⁻ , Ag ₃ Cl ₄ ⁻)
		Cu	Cu	/
		CuCl	/	CuCl (из Cu ₂ Cl ₃ и Cu ₃ Cl ₄ ⁻)
		Cu ₂ O	/	/
		Cu(OH) ₃ CuCl	Cu(OH) ₂ (CuCl) ₃ ⁺	
	/	/	In	/
	/	/	/	AgCuCl ₃ ⁻ , AgCu ₂ Cl ₄ ⁻ или [(AgCl)(CuCl) ₂ Cl] ⁻ , Ag ₂ CuCl ₄ ⁻ или [(AgCl) ₂ (CuCl)Cl] ⁻

Кластери добијени у позитивном и негативном LDI MS моду природно се разликују, али воде порекло од истих једињења. Нпр. позитивни мод LDI MS за Ag₆₀Cu₂₆Zn₁₄, даје адукте сребро-хлорида са натријумом (AgCl-Na⁺) и хетерогене кластере са вишком металног јона (типичне за наведени мод) (Qin Q. и други, 1997., Rashidzadeh H.

и Guo B., 1999.). што је директна потврда да је продукт корозије AgCl (Табела 4.9.). Са друге стране, хетерогени метални кластери са вишком халогеног елемента типични за негативни мод (Табела 4.9.), а такође представљају потврду присуства AgCl. Као главни продукт корозије недвосмислено, за све три методе код сва три узорка, је AgCl. Такође, у референтним и анодним филмовима узорака јасно је показано присуство Ag и у позитивном јонском моду детектовани су јони бакра врло ниског интензитета и адукт бакра са водом који је јасно детектован код легура са Zn и Pd.

У Табели 4.9. видимо одступања приликом детекције оксида бакра. На пример, у позитивном јонском моду детектован је бакар (II) оксид врло ниског интензитета код легура са Zn и Pd, док је XRD анализа показала присуство бакар (I) оксида. Интересантно је да је у сва три узорка детектован јон $(\text{CuCl})_3\text{Cu}(\text{OH})_2^+$ средњег интензитета, присуство овог јона је показано XRD анализом само у случају легуре са In. Без обзира на све различитости између XRD и LDI MS метода, овде треба имати на уму да је бакар оксид детектован у траговима код обе методе, јер се корозија одвијала у случају када је Cl^- концентрација велика тако да је оксиде бакра тешко очекивати. Показано је да додавање хлоридних јона доводи до компетитивне адсорпције између Cl^- и OH^- јона на површини легуре. Последица овога је стварање CuCl , $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 3[\text{Cu}(\text{OH})_2]$ и AgCl и заостало формирање Cu_2O , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuO , Ag_2O_2 и AgO на површини легуре (Hazzazi O. A. и други, 2008.; Zaky A. M., 2006), што може да буде објашњење за низак интензитет јона $\text{Cu}_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_2^+$ и $\text{CuO}(\text{H}_2\text{O})^+$ у односу на јон $(\text{CuCl})_3\text{Cu}(\text{OH})_2^+$ у LDI масеним спектрима легуре.

У случају негативног мода присуство CuCl , показано је на основу кластера бакар хлорида, који имају у вишку хлоридни јон, што је у доброј сагласности са резултатима Раман и XRD анализе (Dimitrijević S. P. и други, 2016., Dimitrijević S. P. и други, 2020.).

У негативном јонском моду LDI MS показује да се у легурама Ag-Cu у присуству Zn и In добијају слични корозиони продукти (Слика 4.13.), док Pd утиче на смањење продуката корозије (Слика 4.16.), што је у сагласности са ранијим истраживањима.

Из Табеле 4.9. јасно се види да су резултати хемијског састава анодног филма формираног на $\text{Ag}_{58.5}\text{Cu}_{31.5}\text{Pd}_{10}$ легури, добијени стандардним методама (Раман, XRD) и LDI MS анализом, веома слични.

Постоје и неке специфичности примењених метода, на пример може се приметити, да присуство Cu_3Pd и AgZn детектовано XRD анализом, није потврђено LDI MS методом.

Такође LDI MS методом идентификован је, већ разматрани сет биметалних кластера типа, $\text{Ag}_x\text{Cu}_y\text{Cl}_z^+$, које Раман и XRD нису детектовале.

У области корозије интересантно је обратити пажњу на AgCl_2^- и CuCl_2^- који су детектовани у сва три случаја врло јасно. Наведени јони могу бити кластери који се формирају интеракцијом ласерског зрачења са CuCl и AgCl . Међутим, познато је да је генерално доминантан бакар(I) хлоридни комплекс у раствору CuCl_2^- (Zhao H. и други, 2013.). При анодној оксидацији и концентрацији Cl^- јона испод $0,7 \text{ mol/dm}^3$ и потенцијалу од $+0,4 \text{ V vs ZKE}$ ($0,6 \text{ mol/dm}^3$ и $+0,5 \text{ V}$ у овој дисертацији) у раствору доминира CuCl_2^- јон (Braun M. и Nobe K., 1979.). Код Ag(I) растворних врста, AgCl_2^- је у термодинамичкој равнотежи са AgCl и термодинамички је стабилан при врло ниским активностима растворних врста (ред величине $0,01 \text{ mmol}$), уз даљу равнотежу са другим AgCl_{x+1}^{x-} (Dimitrijević S. P., 2015.). У складу са овим подацима, може се претпоставити да се извесна количина ових једињења задржава у порозном филму или да је адсорбована на површини филма, тако да би присуство CuCl_2^- и AgCl_2^- јона у негативном јонском моду LDI масеног спектра била директна потврда ове претпоставке.

Главне предности LDI MS методе су следеће: потребно је јако мало узорка (мање од милиграма), није потребна припрема узорка, упркос нехомогеном распореду узорка на споту репродуктивност спектра је добра, за оптимизацију инструменталних параметара потребно је врло мало времена, увођење референтних спектра значајно смањује време идентификације продуката корозије, резултати LDI MS анализе су у сагласности са другим методама. Начин узимања узорка је такав да се анализа не мора вршити са електроде. На пример, брусни папир има карбида па представља компликацију код EDS анализе, а помоћу њега се могу скинути и филмови са јаком адхезијом (нпр. употребом тефлонске траке не могу се скинути слојеви уз саму электроду).

Главни недостатак: и поред тога што кластери представљају јасне индикаторе присуства одређене соли или оксида, постоји потешкоћа за одређивање порекла одређених кластера. Овај недостатак може се превазићи додатним експерименталним и теоријским испитивањима стабилности и структуре кластера који су од интереса у области корозије.

5. ЗАКЉУЧАК

- На основу резултата добијених испитивањем у оквиру ове докторске дисертације може се закључити да се мање сложени спектри и поузданији подаци добијају без употребе матрице, због чега су сви спектри добијени без употребе матрице, тј. LDI-MS методом.
- Како се код LDI-MS методе растварач често користи да би се узорак лакше пренео на плочицу, у оквиру овог рада употребљени су: дестилована вода, етанол и пропанол. Показало се да се најоптималнији резултати региструју механичким одстрањивањем узорка са електроде и мешањем са 10 μl растварача воде.
- У LDI масеном спектру раствора анодног корозионог филма $\text{Ag}_{43}\text{Cu}_{37}\text{Zn}_{20}$ легуре у води, у позитивном јонском моду, при опсегу енергије ласера од 1430 – 1550 арб. јединица детектовани су главни сигнали који потичу од: Zn^+ , $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})^+$, AgH^+ , Cu_2H^+ , $\text{Cu}_2\text{O}(\text{OH})^+$, $\text{Cu}_3\text{O}(\text{OH})^+$. Анализом приказа зависности релативног интензитета главних изотопа у односу на интензитет ласера утврђено је да релативни интензитет код наведених изотопа расте са порастом интензитета ласера.
- Резултати добијени анализом спектра и преглед фотографија појединачних “спотова” указују да поред промене интензитета ласера, промена интензитета сигнала може да потиче и од нехомогене заступљености узорка на изабраном “споту”.
- У LDI масеном спектру раствора анодног корозионог филма $\text{Ag}_{43}\text{Cu}_{37}\text{Zn}_{20}$ легуре у пропан 2-ол-у, у позитивном јонском моду, при енергији ласера од 1741 арб. јединица детектовани су сигнали који потичу од $\text{Zn}_5\text{Cl}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_{11}^+$, $\text{Zn}_5\text{Cl}_2(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_6^+$, $\text{Zn}_5\text{Cl}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{14}^+$, који нису детектовани у воденом раствору истог узорка.
- У LDI масеном спектру анодног корозионог филма формираног на $\text{Ag}_{60}\text{Cu}_{26}\text{Zn}_{14}$ легури: у позитивном јонском моду- детектовани су главни сигнали који потичу од: $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})^+$, Ag^+ , AgCl-Na^+ , Ag_2Cl^+ , $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{CuCl})_3^+$, док су у негативном јонском моду- детектовани главни сигнали који потичу од: CuCl_2^- , AgCl_2^- , Cu_2Cl_3^- , Ag_2Cl_3^- , AgCuCl_3^- , Cu_3Cl_4^- , што указује на присуство CuCl и AgCl у корозионом филму.
- LDI масени спектар анодног корозионог филма формираног на $\text{Ag}_{58.5}\text{Cu}_{31.5}\text{Pd}_{10}$ легури се од LDI масеног спектра у случају легуре $\text{Ag}_{60}\text{Cu}_{26}\text{Zn}_{14}$ разликује у релативном

интензитету јона -мањи је у односу на сигнале детектоване код $\text{Ag}_{60}\text{Cu}_{26}\text{Zn}_{14}$ легуре, што такође указује на присуство AgCl као продукта корозије, али и CuCl иако у врло малој количини.

- Резултати добијени анализом LDI масеног спектра анодног корозионог филма формираног на $\text{Ag}_{63}\text{Cu}_{24}\text{In}_{10}$ легури показују сличност са масеним спектрима у случају легура $\text{Ag}_{60}\text{Cu}_{26}\text{Zn}_{14}$ и $\text{Ag}_{58.5}\text{Cu}_{31.5}\text{Pd}_{10}$, са разликом у интензитету идентификованих јона – у случају $\text{Ag}_{60}\text{Cu}_{26}\text{Zn}_{14}$ редослед је био $\text{CuCl}_2^- > \text{Cu}_2\text{Cl}_3^- > \text{AgCl}_2^- > \text{Ag}_2\text{Cl}_3^- > \text{AgCuCl}_3^-$ док је код $\text{Ag}_{63}\text{Cu}_{27}\text{In}_{10}$ редослед јона $\text{AgCl}_2^- > \text{CuCl}_2^- > \text{Ag}_2\text{Cl}_3^- > \text{Cu}_2\text{Cl}_3^- > \text{AgCuCl}_3^-$. И у случају $\text{Ag}_{58.5}\text{Cu}_{31.5}\text{Pd}_{10}$ резултати показују да су основни продукти корозије AgCl и CuCl .
- Поређењем ранијих резултата анализа Раман, XRD (Dimitrijević S. P., 2020.) са LDI MS добијеним у оквиру ове докторске дисертације уочава се да је главни продукт корозије, за све три методе код сва три узорка, AgCl .
- Резултати показују да главни продукти корозије потичу од Ag и Cu (пре свега јер су производи корозије Zn и In растворни), трећа компонента легуре може бити детектована у LDI MS али њихова једињења нису примећена осим у случају легуре са Zn где је детектован јон слабог интензитета $\text{Zn}_2\text{Cl}_2\text{O}_5(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})^+$.
- Генерално, LDI метода може бити комплементарна двема поменутиим методама у случају идентификације неорганских врста анодног корозионог филма формираног у случају свих горе поменутих легура. LDI MS може дати веома запажене резултате у случају вишеслојних филмова јер боље детектује унутрашње слојеве у поређењу са XRD а осетљивија је у поређењу са Раман методом.
- LDI методом детектован је Cu у двовалентном облику (оксид и хлорид) што је врло вероватно на потенцијалима на којима је рађена анодна поларизација. Наравно, није извесно али указује на њих (у раствору постоји Cu^{2+} јон и исти је детектован ICP-OES методом). Cu_2O није доказан иако на њега указује XRD. CuO , као и хидроксиди и хидрохлориди Cu(II) такође су значајан налаз, јер су врло могући и спомињу се у литератури.
- Детектовани „виши“ хлориди сребра (AgCl_{x+1}^{x-}) су такође навођени у литератури и њихово присуство у испитиваном анодном филму представља веома вероватну могућност. Исто важи и за бакар.

6. ЛИТЕРАТУРА

1. Avramović Z., Antonijević M., The brass corrosion, *Zaštita materijala* 47 (2006) 49-60
2. Awadh S. M., Al Kharafi F. M., Ateya B. G., Selective dissolution of alpha brass in acid noncomplexing media, *Journal of The Electrochemical Society*, 156 (2009) C114-C121
3. Amato F., Panyala N. R., Vašina P., Havel J., Laser desorption ionisation quadrupole ion trap time-of-flight mass spectrometry of titanium-carbon thin films, *Rapid Commun Mass Spectrom*, 27 (2013) 1196-1202
4. Assaf F. H., Zaky A. M., Abd El-Rehim S. S., Cyclic voltammetric studies of the electrochemical behaviour of copper–silver alloys in NaOH solution, *Applied Surface Science*, 187 (2002) 18-27
5. Assouli B., Srhiri A., Idrissi H., Characterization and control of selective corrosion of α , β^2 -brass by acoustic emission, *NDT&E International* 36 (2003) 117–126
6. Aubriet F., Muller J. F., About the atypical behavior of CrO₃, MoO₃, and WO₃ during their UV laser ablation/ionization, *Journal of Physical Chemistry A*, 106 (2002) 6053 – 6059
7. Bahr U., Stahl-Zeng J., Gleitsmann E., Karas M., Delayed extraction time-of-flight MALDI mass spectrometry of proteins above 25000 Da, *Journal of Mass Spectrometry*, 32 (1997) 1111-1116
8. Blackwood D. J., An electrochemist perspective of microbiologically influenced corrosion, *Corrosion and Materials Degradation* 1 (2018) 59–76
9. Bobić B., Jegdić B., Piting korozija nerđajućih čelika deo I: Teorijske osnove i metode ispitivanja, *Zaštita materijala*, 46 (1) (2005) 23-30
10. Braun M., Nobe K., Electrodissolution kinetics of copper in acidic chloride solutions, *Journal of The Electrochemical Society*, 126 (1979) 1666–1671
11. Buckner S., Gord J., Freiser B., Gas phase studies of Zn⁺², Ag⁺³, and Ag⁺⁵, *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 3678-3682
12. Wang H., Xue S. B., Effect of Ag on the properties of solders and brazing filler metals, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27 (2016) 1-13

13. Watson J. T., Sparkman O. D., Introduction to Mass Spectrometry, 4th Edition: Instrumentation, Applications, and Strategies for Data Interpretation, John Wiley & Sons, Chichester, West Sussex, England, 2007
14. Wood T. D., Van Cleef G. W., Mearini M. A., Coe J. V., Marshall A. G., Formation of giant fullerene gas - phase ions (C_{2n+} , 60_{2n}^{500}): laser desorption/electron ionization Fourier - transform ion cyclotron resonance mass spectrometric evidence. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 7 (1993) 304 – 311
15. Grgur N. B., Korozija i zaštita, TMF, Beograd, 2020
16. Greener E. H., Szurgot K., Properties of Ag-Cu-Pd disperzed phase amalgam: Compressive strength, creep, and corrosion, Journal of Dental Research, 61 (1982) 1192-1194
17. Gross J. H., Mass Spectrometry: A Textbook 3rd Edition, Springer International Publishing AG Cham, Switzerland, 2017
18. Davis J. R., Corrosion: Understanding the basics, Asm International, Materials Park, Ohio, 2000
19. De la Fuente D., Alcantara J., Chico B., Diaz I., Jimenez J. A., Morcillo M., Characterisation of rust surfaces formed on mild steel exposed to marine atmospheres using XRD and SEM/Micro-Raman techniques, Corros Sci, 110 (2016) 253-264
20. Despić A. R., Jović V. D., Electrochemical Deposition and Dissolution of Alloys and Metal Composites—Fundamental Aspects, Modern Aspects of Electrochemistry, Springer US, Boston, MA, (1995) 143-232
21. de Hoffmann E., Stroonbant V., Mass Spectrometry: Principles and Applications 3rd Edition, John Wiley & Sons, Chichester, West Sussex, England, 2007
22. Dimitrijević S. P., Elektrohemijska i površinska karakterizacija trokomponentnih legura sistema Ag-Cu-Zn u blisko neutralnim hloridnim rastvorima, Doktorska disertacija, Tehnički fakultet u Boru, 2015
23. Dimitrijević S. P., Vurdelja B. D., Dimitrijević S. B., Veljković F. M., Kamberović Ž. J., Suzana V. R., Complementary methods for characterization of the corrosion products on the surface of Ag₆₀Cu₂₆Zn₁₄ and Ag_{58.5}Cu_{31.5}Pd₁₀ brazing alloys, Corrosion Reviews, 38 (2020) 111-125

24. Dimitrijević S. P., Lazarević Z. Ž., Rajčić-Vujasinović M., Dimitrijević S. B., Petrović M., Gilić M., Jokić B. M., Raman spectroscopy study of anodic film on Ag₄₃Cu₃₇Zn₂₀ alloy, *Optoelectronics and Advanced Materials- Rapid Communications*, 10 (2016) 777-780
25. Dong J., Ning W., Mans J. D., Mans D. J., A binary matrix for the rapid detection and characterization of small-molecule cardiovascular drugs by MALDI-MS and MS/MS, *Analytical Methods*, 10 (2018) 572-578
26. Egerton R. F., *Physical principles of electron microscopy*, Vol. 56, New York: Springer, 2005
27. El-Aneed A., Cohen A., Banoub J., Mass Spectrometry, Review of the Basics: electrospray, MALDI, and commonly used mass analyzers, *Applied spectroscopy reviews*, 44 (2009) 210-230
28. El-Mahdy G. A., Dyab A. K., Atta A. M., Al-Lohedan H. A., Brass Corrosion under a single droplet of NaCl, *International Journal of Electrochemical Science*, 8 (2013) 9858 – 9867
29. El-Mahdy G. A., Electrochemical impedance study on brass corrosion in NaCl and (NH₄)₂SO₄ solutions during cyclic wet-dry conditions, *Journal of Applied Electrochemistry*, 35 (2005) 347-353
30. Zaky A. M., Role of Cl⁻ in breakdown of Cu-Ag alloys passivity in aqueous carbonate solutions, *Electrochimica Acta*, 51 (2006) 2057-2062
31. Zemen Y., Teusch H., Kropke G., Pingel S., Held S., The impact of busbar surface topology and solar cells soldering process, *Proceedings of 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Frankfurt, Germany*, (2012) 24-28
32. Zenobi R., Knochenmuss R., Ion formation in MALDI mass spectrometry, *Mass spectrometry reviews*, 17 (1998) 337-366
33. Zhang J., Frankevich V., Knochenmuss R., Friess S. D., Zenobi R., Reduction of Cu(II) in Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry, *J Am Soc Mass Spectrom*, 14 (2003) 42–50
34. Zhao H., Chang J., Boika A., Bard J. A., Electrochemistry of High Concentration Copper Chloride Complexes, *Anal. Chem.*, 85 (2013) 7696–7703
35. Zheng Z., Pavlov J., Attygalle A. B., Detection and Imaging of Chrome Yellow (Lead Chromate) in Latent Prints, Solid Residues, and Minerals by Laser-Desorption-Ionization Mass Spectrometry (LDI-MS), *Journal of Mass Spectrometry*, 52 (2017) 347-352

36. Zhongmin L., Songbai X., Xianpeng H., Liyong G., Wenhua G., Study on microstructure and property of brazed joint of AgCuZn-X (Ga, Sn, In, Ni) brazing alloy, *Rare Metal Materials and Engineering*, 39 (2010) 397-400
37. Zhou P., Hutchison M. J., Erning J. W., Scully J.R., Ogle K., An in situ kinetic study of brass dezincification and corrosion, *Electrochimica Acta*, 229 (2017) 141-154
38. Zhu L., Parr G. R., Fitzgerald M. C., Nelson C. M., Smith L. M., Oligodeoxynucleotide fragmentation in MALDI/TOF mass spectrometry using 355-nm radiation, *Journal of the American Chemical Society*, 117 (1995) 6048-6056
39. Iartsev S. D., Matyushin D. D., Pytskii I. S., Kuznetsova E. S., Buryak A. K., Laser desorption ionization mass spectrometry imaging for the study of metal surfaces, *Surface Innovations*, 6 (2018) 244–249
40. Joblin C., Masselon C., Boissel P., de Parseval P., Martinovic S., Muller J. F., Simulation of interstellar aromatic hydrocarbons using ion cyclotron resonance. Preliminary results, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 11 (1977) 1619 – 1623
41. Johnson R. S., Martin S. A., Biemann K., Stults J. T., Watson J. T., Novel fragmentation process of peptides by collision-induced decomposition in a tandem mass spectrometer: differentiation of leucine and isoleucine, *Anal. Chem.*, 59 (1987) 2621-2625
42. Kapala J., Skudlarski K., The thermodynamics of $\{x\text{NaCl} + (1 - x)\text{AgCl}\}$ measured by mass spectrometry, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 23 (1991) 667-670
43. Karas M., Bahr U., Strupat K., Hillenkamp F., Tsarbopoulos A., Pramanik B. N., Matrix dependence of metastable fragmentation of glycoproteins in MALDI TOF mass-spectrometry, *Anal Chem*, 67 (1995) 675
44. Karas M., Bachmann D., Hillenkamp F., Influence of the wavelength in high-irradiance ultraviolet laser desorption mass spectrometry of organic molecules, *Analytical chemistry* 57 (1985) 2935–2939
45. Karas M., Hillenkamp F., Laser desorption ionization of proteins with molecular masses exceeding 10,000 daltons, *Analytical Chemistry*, 60 (1988) 2299–2301
46. Kéki S., Nagy L., Deák G., Zsuga M., Bimetallic Silver-Gold Clusters by Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization, *Journal of American Society for Mass Spectrometry*, 15 (2004) 1455-1461

47. Kéki S., Szilágyi L. S., Török J., Deák G., Zsuga M., High Aggregation Number Silver Clusters by Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization: Role of Matrixes on the Gas-Phase Reduction of Silver Ions, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 4818–4825
48. Király M., Vékey K., Antal I., Ludányi K., Mass spectrometry: past and present, *Acta pharmaceutica Hungarica*, 86 (2016) 3-11
49. Ko Y. J., Wang H., Pradhan K., Koirala P., Kandalam A. K., K. Bowen H., Jena P., Superhalogen properties of $CumCln$ clusters: Theory and experiment, *J. Chem. Phys.*, 135 (2011) 244312
50. Kukreja L. M., Rohlfing A., Misra P., Hillenkamp F., Dreisewerd K., Cluster formation in UV laser ablation plumes of ZnSe and ZnO studied by time - of - flight mass spectrometry, *Applied Physics A*, 78 (2004) 641 – 644
51. Kussmann M., Nordhoff E., Rahbek-Nielsen H., Haebel S., Rossel-Larsen M., Jakobsen L., Gobom J., Mirgorodskaya E., Kroll-Kristensen A., Palm L., Roepstorff, P., Matrix-assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry Sample Preparation Techniques Designed for Various Peptide and Protein Analytes, *Journal of Mass Spectrometry*, 32 (1997) 593–601
52. Lafargue P. E., Chaoui N., Millon E., Muller J. F., Derule H., Popadenec A., The laser ablation/desorption process used as a new method for cleaning treatment of low carbon steel sheets, *Surface and Coatings Technology*, 106 (1998) 268 – 276
53. Lin H., Frankel G.S., Abbott W.H., Analysis of Ag corrosion products, *Journal of the Electrochemical Society*, 160 (2013) C345-C355
54. Ma A. L., Jiang S. L., Zheng Y. G., Ke W., Corrosion product film formed on the 90/10 copper-nickel tube in natural seawater: Composition/structure and formation mechanism, *Corros Sci*, 91 (2015) 245-261
55. Mentus S., Damjanović Lj., Fizičko-hemijska analiza, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 2015
56. Miladinovic S., De Vriendt V., Robotharm S. A., Maseri F., Lucas S., Wilkins C. L., Laser desorption/ionization fourier transform mass spectrometry of thin films deposited on silicon by plasma polymerization of acetylene, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 2 (2010) 411–420
57. Miller J. C., Haglund R. F., Jr., Laser ablation and desorption, Vol. 30. San Diego: Academic Press, 1998

58. Modestov A. D., Zhou G. D., Ge H. H., Loo B. H., A study by voltammetry and the photocurrent response method of copper electrode behavior in acidic and alkaline solutions containing chloride ions, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 380 (1995) 63-68
59. Musaev O. R., Driver M. S., Sutter E. A., Caruso A. N., Wrobel J. M., Kruger M. B., Influence of the liquid environment on the products formed from the laser ablation of tin, *Appl Phys A*, 113 (2013) 355–359
60. McEwen C. N., Larsen B. S., Fifty years of desorption ionization of nonvolatile compounds, *International Journal of Mass Spectrometry*, 377 (2015) 515-531
61. McIndoe J. S., Laser synthesis of transition metal clusters, *Transition metal chemistry*, 28 (2003) 122-131
62. Naboka M., Giordano J., Copper alloys, Nova Science Publishers, 2011
63. Nakayama M., Ando N., Immersion test of the Ag–Pd–Cu alloy system, *Shigaku*, 86 (1999) 768-778
64. Northover S. M., Northover J. P., Microstructures of ancient and modern cast silver–copper alloys, *Materials Characterization*, 90 (2014) 173-184
65. Pavlov J., Attygalle A. B., Laser Ionization Mass Spectrometry of Inorganic Ions, *Mass Spectrometry Handbook*, John Wiley & Sons, (2012) 1207-1227
66. Pavlov J., Braida W., Ogundipe A., O'Connor G., Attygalle A. B., Generation and Detection of Gaseous W₁₂O₄₁[•] and Other Tungstate Anions by Laser Desorption Ionization Mass Spectrometry, *J Am Soc Mass Spectrom*, 20 (2009) 1782–1789
67. Pangavhane, S. D., Němec, P., Wagner, T., Janča, J., & Havel, Laser desorption ionization time-of-flight mass spectrometric study of binary As-Se glasses, *Rapid Communications Mass Spectrometry* 24 (2010.(2)) 2000-2008
68. Pangavhane S. D., Hebedova L., Alberti M., Havel J., Laser ablation synthesis of new phosphorus nitride clusters from alpha-P₃N₅ via laser desorption ionization and matrixassisted laser desorption ionization time-of-flight mass spectrometry, *Rapid Commun Mass Spectrom*, 25 (2011) 917-924
69. Pangavhane, S. D., Houška, J., Wágner, T., Pavlišta, M., Janča, J., Havel, J., Laser ablation of ternary As-S-Se glasses and time-of-flight mass spectrometric study, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 24 (2010.(1)) 95-102

70. Pan C., Lv W., Wang Z., Su W., Wang C., Liu S., Atmospheric corrosion of copper exposed in a simulated coastal-industrial atmosphere, *Journal of materials science & technology*, 33 (6) (2017) 587-595
71. Panyala N. R., Peña-Méndez E. M., Havel J., Laser ablation synthesis of new gold phosphides using red phosphorus and nanogold as precursors, *Laser desorption ionization time-of-flight mass spectrometry*, *Rapid Commun Mass Spectrom*, 26 (2012) 1100-1108
72. Pati S., Jat R. A., Anand N. S, Derose D. J., Karn K. N., Mukerjee S. K., Parida S. C., Pd-Ag-Cu dense metallic membrane for hydrogen isotope purification and recovery at low pressures, *Journal of Membrane Science* 522 (2017) 151–158
73. Poels K., Van Vaeck L., Struyf H., Van Espen P., Adams F., Terry H., De Bruyne P., Feasibility of Fourier transform laser microprobe mass spectrometry for the analysis of lubricating emulsions on rolled aluminium, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 10 (1996) 1351 – 1360
74. Poleti D., *Opšta hemija*, TMF Beograd, 2000
75. Pytskii S. I., Buryak K. A., Laser Desorption/Ionization MassSpectrometric Study of Surface Chemistry of Ad0 and AMg6 Alloys, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 47 (2011) 133–138
76. Pytskii S.I., Kuznetsova S.E. & Buryak K. A., Surface Signal Integration As a Way of Evening Physical and Chemical Factors when Analyzing Stainless Steel for Chlorine Content. *Russ. J. Phys. Chem.* 95 (2021) 2319–2324
77. Pytskii S. I., Minenkova V. I., Kuznetsova S. E., Zalavutdinov K. R., Uleanov V. A. and Buryak K. A., Surface chemistry of structural materials subjected to corrosion From the journal *Pure and Applied Chemistry*, 92 (2020) 1227-1237
78. Rajčić-Vujasinović M., Grekulović V., Stević Z., Vuković N., Potentiostatic oxidation of AgCu50 alloy in alkaline solution in the presence of chlorides, *Corrosion Science* 70 (2013) 221–228
79. Ramirez-Galicia G., Pena-Mendez E. M., Pangavhane S. D., Alberti M., Havel J., Mass spectrometry and ab initio calculation of AsSn⁺ (n = 1–7) ion structures, *Polyhedron* 29 (2010) 1567–1570
80. Rashidzadeh H., Guo B., Generation of large gas-phase silver cluster ions by laser desorption ionization of silver-containing salts, *Chemical physics letters*, 310 (1999) 466-470

81. Ruttink P. J. A., Terlouw J. K., Luider T. M., Burgers P. C., Structure and dissociation characteristics of metal chloride anion clusters containing redox-active metal ions studied by laser desorption and electrospray ionization mass spectrometry and ab initio calculations, *Journal of Mass Spectrometry*, 46 (2011) 223-229
82. Selvaraj S., Ponmariappan S., Natesan M. and Palaniswamy N., "Dezincification of Brass and its Control - An Overview" *Corrosion Reviews*, 21 (1) (2003) 41-74
83. Silvana B. Dimitrijević, Suzana R. Veličković, Aleksandra T. Ivanović, Filip M. Veljković, Milan M. Jovanović, Željko Kamberović, Stevan P. Dimitrijević, Recovery of tungsten trioxide from waste diamond core drilling crowns by nitric acid leaching, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 101 (2021) 10569
84. Smirnov I. P., Zhu X., Taylor T., Huang Y., Ross P., Papayanopoulos I. A., Martin S. A., and Pappin D. J., Suppression of α -Cyano-4-hydroxycinnamic Acid Matrix Clusters and Reduction of Chemical Noise in MALDI-TOF Mass Spectrometry, *Anal. Chem.*, 76 (2004), 2958–2965
85. Sparkman O. D., Penton Z. E., Kitson F. G., *Gas chromatography and mass spectrometry: a practical guide- second edition*, Academic press, Oxford, UK, 2011
86. Spengler B., Kaufmann R., Gentle probe for tough molecules: Matrix-assisted laser desorption mass spectrometry, *Analysis* 20 (1992) 91
87. Struyf H., Van Vaeck L., Kennis P., Gijbels R., Van Grieken, R., Chemical characterization of neo - ceramic powders by time - of - flight and Fourier transform laser microprobe mass spectrometry, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 10 (1996) 699 – 706
88. Stump M. J., Fleming R. C., Gong W. H., Jaber A. J., Jones J. J., Surber C. W., Wilkins C. L., Matrix-assisted laser desorption mass spectrometry, *Applied Spectroscopy Reviews*, 37 (2002) 275-303
89. Subramanian P. R., Perepezko J. H., The Ag-Cu (silver-copper) system, *Journal of Phase Equilibria*, 14 (1993) 62–75
90. Schiller J., Suß R., Arnhold J., Fuchs B., Leßig J., Muller M., Petkovic M., Spalteholz H., Zschornig O., Arnold K., Matrix-assisted laser desorption and ionization time-of-flight (MALDI-TOF) mass spectrometry in lipid and phospholipid research. *Progress in lipid research*, 43 (5) (2004) 449-488

91. Tanaka K., Waki H., Ido Y., Akita S., Yoshida Y., Yoshida T., Matsuo T., Protein and polymer analyses up to m/z 100 000 by laser ionization time-of-flight mass spectrometry, *Rapid communications in mass spectrometry*, 2 (8) (1988) 151–153
92. Tata A., Fernandes A. M., Santos V. G., Alberici R. M., Araldi D., Parada C. A., Braguini W., Veronez L., Silva Bisson G., Reis F., Alberici L. C., Eberlin M. N., Nanoassisted Laser Desorption-Ionization-MS Imaging of Tumors., *Anal. Chem.*, 84 (2012) 6341–6345
93. Tomer KB, Crow FW, Gross ML. Location of double-bond position in unsaturated fatty acids by negative ion MS/MS, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 5487-5488.
94. Flamini R., Traldi P., *Mass spectrometry in grape and wine chemistry*, Vol. 22. Hoboken, NJ: Wiley, 2010
95. Flemming, H. C., *Mikrobielle Werkstoffzerstörung–Grundlagen: Ökonomisch-technischer Überblick.*, *Materials and Corrosion* 45 (1994) 5-9
96. Haglund J. R., Richard F., 2. Mechanisms of Laser-Induced Desorption and Ablation, *Experimental Methods in the Physical Sciences*, Academic press, 30 (1997) 15-138
97. Haglund J. R., Richard F., Microscopic and mesoscopic aspects of laser - induced desorption and ablation, *Applied Surface Science*, 96 (1996) 1 – 13
98. Hazzazi O. A., Zaky A. M., Amin M. A, Abd El Rehim S. S., Passivation and Cl- Induced Depassivation of Cu-Ag Alloys in Borate Buffer Solutions, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 3 (2008) 489–508
99. Henderson W., McIndoe J. S., *Mass Spectrometry of Inorganic, Coordination and Organometallic Compounds: Tools – Techniques – Tips*, John Wiley & Sons, Chichester, West Sussex, England, 2005
100. Herting G., Goidanich S., Wallinder I, O., Leygraf C., Corrosion-induced release of Cu and Zn into rainwater from brass, bronze and their pure metals. A 2-year field study, *Environ. Monit. Assess.*, 144 (2008) 455–461
101. Higham, C., Higham, T., Ciarla, R. Douka, K., Kijngam, A., Rispoli, F., The origins of the bronze age of Southeast Asia, *Journal of world prehistory*, 24 (2011) 227–274
102. Hidaka H., Hanyu N., Sugano M., Kawasaki K., Yamauchi K., Katsuyama, T., Analysis of human serum lipoprotein lipid composition using MALDI-TOF mass spectrometry, *Annals of Clinical & Laboratory Science*, 37 (2007) 213-221

103. Hillenkamp F., Kaufmann R., Nitsche R., Unsöld E., Laser microprobe mass analysis of organic materials, *Nature* 256 (1975) 119–120
104. Hou B., Li X., Ma X., Du C., Zhang D., Zheng M., Xu W., Lu D., Ma, F. (2017). The cost of corrosion in China, *Materials Degradation*, 18 (2017) 86–96
105. Houska J., Alberti M., Havel J., Laser ablation synthesis of phosphorus sulphides, selenides and ternary PpSqSer clusters from various precursors, *Rapid Commun Mass Spectro*, 22 (2008) 417–423
106. Houska J., Pena-Mendez E. M., Kolar J., Frumar M., Wagner T., Havel J., Laser ablation of AgSbS₂ and cluster analysis by time-of-flight mass spectrometry, *Rapid Commun Mass Spectrom* 23 (2009) 1715–1718
107. <https://www.braybrook.co.uk/pages/history-of-sterling-silver>(приступљено, 30.10.2023.)
108. <https://www.copper.org/resources/standards/euronumb.html> (приступљено, 28.02.2023.)
109. Callcut V., revised by Webster P., (2005) *The brasses – properties and applications*, Copper Development Association
110. Carré V., Aubriet F., Scheepers P. T., Krier G., Muller J. F., Potential of laser ablation and laser desorption mass spectrometry to characterize organic and inorganic environmental pollutants on dust particles, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 19 (2005) 871 – 880
111. Cassat P., Muller J. F., Manuelli P., Vichot A., Colombet P., In situ detection of triethanolamine in Portland cement by laser desorption and matrix - assisted laser desorption/ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 11 (1997) 1612 – 1615
112. Colin S., Krier G., Jolibois H., Hachimi A., Muller J. F., Chambaudet A., Characterization of the corrosion layer of copper - nickel alloys in a synthetic sweat medium by FTMS and LAMMA laser microprobes, *Applied Surface Science*, 125 (1998) 29 – 45
113. Conzemius R. J., Capellen J. M., A review of the applications to solids of the laser ion source in mass spectrometry, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, 34 (1980) 197-271
114. Cotter R. J., *Laser mass spectrometry: an overview of techniques, instruments and applications*, *Analytica chimica acta*, 195 (1987) 45-59

115. Chen K. I., Chern Lin J. H., Ju C. P., Microstructure and segregation behavior of palladium in silvercopper-palladium alloys, *J Dent Res*, 75 (1996) 1497–1502
116. Chiba A, Kusayanagi Y., Corrosion of dental Au-Ag-Cu-Pd alloys in 0.9% sodium chloride Solution, *Corr Sci Techn*, 4 (2005) 19-22
117. Qian K., Clingenpeel A. C., Mennito A. S., Ryan D. J., Gross A. S., Smith S. E., Laser Desorption Ionization of Large Condensed Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Petroleum Pitch and Thermally Treated Products, *Energy Fuels*, 36 (2022) 8674–8683
118. Qin Q., Zhou M., Mao D., Time-of-flight mass spectrometric study on UV laser ablation of silver chloride, *Applied surface science*, 119 (1997) 321-329



7. БИОГРАФИЈА АУТОРА

Борислава Вурдеља (рођена Пајкић) је рођена 09.10.1988. године у Новом Саду. Основну школу “Вук Стефановић Караџић” завршила је у Бачкој Паланци, а потом уписала Хемијско-прехрамбену и текстилну школу “Урош Предић” у Зрењанину, где је проглашена за ђака генерације. Дипломирала је на Природно-математичком факултету, Универзитета у Новом Саду, 2012. године са темом “Синтеза и биолошка активност 3β -Ацетокси-D-хomoандрост-5-ено [16,17-е] тетразола” и стекла звање дипломирани биохемичар.

Од 2012. до 2013. године похађала је мастер студије на Факултету за физичку хемију, Универзитета у Београду и стекла звање мастер физикохемичар. Назив теме мастер рада је био: “Добијање и детекција супералкалних литијум-хлоридних кластера помоћу масене спектрометрије”.

У току 2013. године уписала је докторске студије на Факултету за физичку хемију, Универзитета у Београду. Од јануара 2017. године запослена је на месту инжењера истраживања и развоја у компанији Таркетт доо у Бачкој Паланци.

Публикације проистекле из докторске дисертације:

Radovi u vrhunskom međunarodnom časopisu- M21

1. **Vurdelja Borislava D.**, Dimitrijević Stevan P., Dimitrijević Silvana B., Kamberović Željko J., Veličković Suzana R., Characterization of the $\text{Ag}_{43}\text{Cu}_{37}\text{Zn}_{20}$ alloy surface after potentiostatic polarization using LDI-TOF mass spectrometry, *Corrosion Reviews*, 35 (2017) 473–481 (IF (2015) 1,526 21/73 Metallurgy & Metallurgical Engineering)
<https://doi.org/10.1515/corrrev-2017-0065>
2. Dimitrijević Stevan P., **Vurdelja Borislava D.**, Dimitrijević Silvana B., Veljković Filip M., Kamberović Željko J., Veličković Suzana R., Complementary methods for characterization of the corrosion products on the surface of $\text{Ag}_{60}\text{Cu}_{26}\text{Zn}_{14}$ and $\text{Ag}_{58.5}\text{Cu}_{31.5}\text{Pd}_{10}$ brazing alloys, *Corrosion Reviews*, 38 (2020) 111–125 (IF (2020) 2,40 23/80; IF(2021) 3,690 19/79 Metallurgy & Metallurgical Engineering)
<https://doi.org/10.1515/corrrev-2019-0067>
3. Veljković M. Filip, Dimitrijević P. Stevan, Dimitrijević B. Silvana, **Vurdelja D. Borislava**, Matović Z. Branko, M, Stoiljković M. Milovan, Kamberović J. Željko, Veličković R. Suzana, Prospective of the LDI MS to characterization the corrosion products of silver-copper alloys on an example of the Ag-Cu-X (X-Zn, Pd, In) system, *Arabian Journal of Chemistry*, 16 (2023) 104461 (IF(2022) 6,00 49/178 Chemistry)
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2022.104461>

Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u izvodu- M34

1. **Vurdelja B.**, Dimitrijević S. B., Dimitrijević S. P., Veljković F., Kamberović Ž., Veličković S., Negative-Mode LDI-MS of corrosion products on the surface of AgCu-X (X-Zn, Pd, In) alloys, In *PHOTONICA2019: 7th International School and Conference on Photonics & Machine Learning with Photonics Symposium: Book of abstracts*, Belgrade: Vinča Institute of Nuclear Sciences, University of Belgrade, 2019, p. 155-155
<https://vinar.vin.bg.ac.rs/handle/123456789/11882>

Radovi saopšteni na skupu međunarodnog značaja štampani u celini- M33

2. **Vurdelja B.**, Veljković F., Rajčić B., Dimitrijević S., Dimitrijević S., Kamberović J. Ž., Veličković S., Characterization of the anodic films formed on the $\text{Ag}_{60}\text{Cu}_{26}\text{Zn}_{14}$ alloy by the LDI mass spectrometry, *The 50th International October Conference on Mining and Metallurgy*, 2018, p. 261-264
<http://technorep.tmf.bg.ac.rs/handle/123456789/6981>

Остале публикације:

Rad u međunarodnom časopisu- M23

1. Veljković, F., **Vurdelja, B.**, Rajčić, B., Veličković, S., Ionization Energies of $\text{LinCln} - 1$ ($n = 3, 4,$ and 5) Clusters Studied by the Modified Knudsen Cell Mass Spectrometry Method, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 93 (2019) 2699–2702
<https://doi.org/10.1134/S0036024419130302>

Radovi saopšteni na skupu međunarodnog značaja štampani u celini- M33

1. **Pajkić B.**, Milošević M., Veličković S., Generation of gas-phase lithium chloride cluster ions by laser desorption/ionization mass spectrometry, In *Physical chemistry 2014: 12th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry*, Society of Physical Chemists of Serbia, 22-26 (2014) 160-163
https://hdl.handle.net/21.15107/rcub_vinar_9184

Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u izvodu- M34

1. F. Veljković, J. Djustebek, M. Veljković, **B. Pajkić**, S. Veličković, Production of nonstoichiometric “Superalkali” clusters $\text{LinCln}-1$ by mass spectrometry, Fifteenth annual conference “YUCOMAT 2013”, September 2-6, 2013. Herceg Novi, Montenegro, The Book of Abstract p. 67

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Борислава Вурдеља

број индекса 2013/0307

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Масеноспектрометријско испитивање анодних филмова на Ag-Cu-M (M= Zn, In, Pd) легурама методом ласерске десорпције и јонизације

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

Потпис докторанда

У Београду, _____

Прилог 2.

**Изјава о истоветности штампане и електронске верзије
докторског рада**

Име и презиме аутора Борислава Вурдеља

Број индекса 2013/0307

Студијски програм Докторске академске студије физичке хемије

Наслов рада Масеноспектрометријско испитивање анодних филмова на Ag-Cu-M (M= Zn, In, Pd) легурама методом ласерске десорпције и јонизације

Ментор Др Станка Јеросимић, редовни професор Факултета за физичку хемију

Др Филип Вељковић, виши научни сарадник Института за нуклеарне науке "Винча"

Потписани/а Борислава Вурдеља

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања 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 докторанда

У Београду, _____

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

Масеноспектрометријско испитивање анодних филмова на Ag-Cu-M (M= Zn, In, Pd) легурама методом ласерске десорпције и јонизације

која је моје ауторско дело.

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

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

1. Ауторство

2. Ауторство - некомерцијално

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима

5. Ауторство – без прераде

6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

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 прераде. 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 прераде. 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.