

# Ispitivanje utjecaja modifikacije nanočestica željeza s 1,5-difenilkarbazidom pri sorpciji kroma iz vodenih otopina

---

Starešinčić, Valentina

Master's thesis / Diplomski rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:645045>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-19**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Valentina Starešinčić

**ISPITIVANJE UTJECAJA MODIFIKACIJE  
NANOČESTICA ŽELJEZA S 1,5-  
DIFENILKARBAZIDOM PRI SORPCIJI  
KROMA IZ VODENIH OTOPINA**

**Diplomski rad**

predložen Kemijskom odsjeku

Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

radi stjecanja akademskog zvanja

magistre kemije

Zagreb, 2019.



Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za analitičku kemiju Kemijskog odsjeka  
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom izv. prof. dr.  
sc. Sande Rončević i neposrednim voditeljstvom dr. sc. Ivana Nemeta



## Zahvale

*Zahvaljujem mentorici izv. prof. dr. sc. Sandi Rončević na stručnim savjetima, posvećenom vremenu, strpljenju, pomoći i prenesenom znanju tijekom pisanja ovog diplomskog rada.*

*Posebno se zahvaljujem neposrednom voditelju dr. sc. Ivanu Nemetu na korisnim savjetima, nesebičnom pružanju vremena, podršci i ugodnoj radnoj atmosferi.*

*Hvala prof. dr. sc. Dubravki Matković-Čalogović na snimanju uzoraka rentgenskom difrakcijom u polikristalnom uzorku.*

*Hvala Tei Zubin Ferri na snimanju uzoraka metodom SEM.*

*Hvala tehničarki gospođi Barici Škrinjarić na pomoći i ugodnoj atmosferi prilikom snimanja FT-IR spektara.*

*Hvala svim mojim kolegama i prijateljima koji su moje fakultetske dane učinili predivnim životnim poglavljem. Hvala na nesebičnoj pomoći i podršci.*

*Hvala mojim prijateljicama Mateji, Petri, Viktorii, Brigiti i Dolores na strpljenju i riječima podrške kada je to bilo najpotrebnije.*

*Posebno hvala mom Ivanu na pruženoj ljubavi, podršci i strpljenju.*

*I na kraju, najveću zahvalu upućujem roditeljima i bratu koji su me uvijek podržavali, vjerovali u mene kada ja to nisam i bez kojih sve ovo nebi bilo moguće. Ovaj rad posvećujem vama.*

*Valentina*



# Sadržaj

<b>SAŽETAK.....</b>	<b>III</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>V</b>
<b>§ 1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>§ 2. LITERATURNI PREGLED .....</b>	<b>2</b>
<b>2.1. Nanočestice željeza .....</b>	<b>2</b>
2.1.1. <i>Temeljne značajke nanočestica .....</i>	<i>2</i>
2.1.2. <i>Postupci sinteze nanočestica .....</i>	<i>3</i>
2.1.3. <i>Struktura nanočestica i mehanizam djelovanja .....</i>	<i>5</i>
2.1.4. <i>Postupci funkcionalizacije i primjena nanočestica.....</i>	<i>6</i>
<b>2.2. Metode karakterizacije čvrste faze .....</b>	<b>8</b>
2.2.1. <i>Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FT-IR) .....</i>	<i>8</i>
2.2.2. <i>Pretražna elektronska mikroskopija (SEM).....</i>	<i>11</i>
2.2.3. <i>Difrakcija rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku (XRD).....</i>	<i>13</i>
<b>2.3. Uklanjanje kroma(VI) iz vodenih otopina .....</b>	<b>15</b>
2.3.1. <i>Kemijske značajke kroma .....</i>	<i>15</i>
2.3.2. <i>Toksičnost kroma .....</i>	<i>19</i>
2.3.3. <i>Mehanizam uklanjanja kroma pomoću nanočestica željeza .....</i>	<i>19</i>
<b>2.4. Pregled analitičkih metoda.....</b>	<b>21</b>
2.4.1. <i>UV/Vis spektrofotometrija.....</i>	<i>22</i>
2.4.2. <i>Atomska emisijska spektrometrija uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-AES).....</i>	<i>25</i>
2.4.3. <i>Atomska apsorpcijska spektrometrija (AAS) i spektrometrija masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS) u analizi kroma.....</i>	<i>28</i>
<b>§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>30</b>
<b>3.1. Kemikalije.....</b>	<b>30</b>
<b>3.2. Instrumenti i uređaji.....</b>	<b>30</b>
<b>3.3. Priprava uzoraka .....</b>	<b>31</b>
3.3.1. <i>Sinteza neutralnih nanočestica željeza .....</i>	<i>31</i>
3.3.2. <i>Sinteza nanočestica željeza modificiranih s 1,5-difenilkarbazidom.....</i>	<i>32</i>
<b>3.4. Priprava uzoraka .....</b>	<b>33</b>
3.4.1. <i>Priprava otopina za analizu UV/Vis spektrofotometrijom.....</i>	<i>33</i>
<b>3.5. Mjerni postupci .....</b>	<b>37</b>
3.5.5. <i>Analiza uzoraka atomskom emisijskom spektrometrijom .....</i>	<i>39</i>



---

<b>§ 4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>41</b>
<b>4.1. Karakterizacija nanočestica željeza .....</b>	<b>41</b>
4.1.1. Karakterizacija metodom SEM .....	41
4.1.2. Karakterizacija metodom XRD .....	46
4.1.3. Karakterizacija nanočestica metodom FT-IR.....	47
<b>4.2. Preliminarna ispitivanja UV/Vis spektrofotometrijom .....</b>	<b>53</b>
<b>4.3. Preliminarna ispitivanja metodom ICP-AES.....</b>	<b>54</b>
<b>4.4. Kontrola ekstrakcije metodom ICP-AES.....</b>	<b>55</b>
4.4.1. Učinkovitost sorpcije kroma iz vodenih otopina pomoću modificiranih nanočestica željeza .....	56
4.4.2. Usporedba sorpcije kroma iz vodenih otopina pomoću modificiranih i nemodificiranih nanočestica željeza.....	62
<b>§ 5. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>64</b>
<b>§ 6. LITERATURNI IZVORI.....</b>	<b>65</b>
<b>§ 7. ŽIVOTOPIS .....</b>	<b>VII</b>



Sveučilište u Zagrebu  
Prirodoslovno-matematički fakultet  
**Kemijski odsjek**

Diplomski rad

## SAŽETAK

### ISPITIVANJE UTJECAJA MODIFIKACIJE NANOČESTICA ŽELJEZA S 1,5-DIFENILKARBAZIDOM PRI SORPCIJI KROMA IZ VODENIH OTOPINA

Valentina Starešinčić

U radu je ispitano uklanjanje kroma(VI) iz modelnih vodenih otopina pomoću neutralnih i modificiranih nanočestica željeza. Pri tome su sintetizirane neutralne nanočestice željeza redukcijom iona željeza(III) iz vodene otopine natrijevim borhidridom. Nanočestice su modificirane s 1,5-difenilkarbazidom u različitim molarnim omjerima liganda i željeza: 1:2, 1:1, 3:2 i 2:1. Sintetizirane nanočestice okarakterizirane su metodama strukturne analize: infracrvenom spektroskopijom (FT-IR), pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM) i difrakcijom rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku (XRD). Rezultati su pokazali da se čestice sastoje od magnetita i  $\alpha$ -željeza. Nakon funkcionalizacije dolazi do promjene dendritične strukture nanočestica u aglomerate s manjim srednjim promjerom sfera. Preliminarna ispitivanja učinkovitosti sorpcije kroma(VI) provedena su UV/Vis spektrofotometrijom. Uklanjanje kroma iz modelnih vodenih otopina nakon sorpcije na modificiranim i neutralnim nanočesticama praćeno je emisijskom spektrometrijom uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-AES). Udio uklonjenog kroma varira između 79 % i 91 %. Rezultati su pokazali da je učinkovitost uklanjanja kroma(VI) izraženija uz dodatak 1,5-difenilkarbazida.

(80 stranica, 37 slika, 19 tablica, 55 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Horvatovac 102a, Zagreb i Repozitoriju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

Ključne riječi: 1,5-difenilkarbazid, ICP-AES, karakterizacija, krom, nanočestice, željezo

Mentor: izv. prof. dr. sc. Sanda Rončević

Neposredni voditelj: dr. sc. Ivan Nemet

Ocjenitelji:

1. izv. prof. dr. sc. Sanda Rončević
  2. doc. dr. sc. Ivana Biljan
  3. prof. dr. sc. Biserka Prugovečki
- Zamjena: prof. dr. sc. Iva Juranović Cindrić

Datum diplomskog ispita: 24. rujna 2019.





University of Zagreb  
Faculty of Science  
**Department of Chemistry**

Diploma Thesis

## ABSTRACT

### INVESTIGATION OF EFFECTS OF 1,5-DIPHENYLCARBAZIDE MODIFIED IRON NANOPARTICLES ON CHROMIUM SORPTION FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Valentina Starešinčić

Removal of chromium(VI) from model aqueous solution using bare and modified iron nanoparticles was investigated. Zero-valent iron nanoparticles were synthesized by sodium borohydride reduction of iron(III) ions in water solution. Nanoparticles were functionalized by addition of 1,5-diphenylcarbazide in different molar ratios of ligand and iron (1:1; 1:2; 3:2; 2:1). Synthesized nanoparticles were characterized by structural analysis methods such as infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction of polycrystals (XRD). It was found that particles consisted of magnetite and  $\alpha$ -Fe. Dendritic structure of bare particles was changed after functionalization into agglomerates along with decrease of average diameter of spheres. Preliminary test of chromium removal efficiency was performed using UV/VIS spectrophotometry. Removal of chromium from water solutions was analysed using inductively coupled atomic emission spectrometry (ICP-AES). Mass fraction of removed chromium was varied between 79 % - 91%. The obtained results showed that efficiency of chromium(VI) removal is pronounced with addition of 1,5-diphenylcarbazide.

(80 pages, 37 figures, 19 tables, 55 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, Zagreb, Croatia and in Repository of the Faculty of Science, University of Zagreb

Keywords: 1,5-diphenylcarbazide, characterization, chromium, ICP-AES, iron, nanoparticles

Mentor: Dr. Sanda Rončević, Associate Professor

Assistant mentor: Dr. Ivan Nemet, Senior Research Assistant

Reviewers:

1. Dr. Sanda Rončević, Associate Professor
  2. Dr. Ivana Biljan, Assistant Professor
  3. Dr. Biserka Prugovečki, Full Professor
- Substitute: Dr. Iva Juranović Cindrić, Full Professor

Date of exam: September 24th 2019.



## § 1. UVOD

Nanotehnologija je inženjerstvo i „umjetnost“ manipuliranja materijalima nano veličine (1-100 nm). Danas se sve više koriste dostignuća nanotehnologije u području zaštite okoliša. Istraživanja su pokazala da neutralne nanočestice željeza (eng. *zero valent iron nanoparticle - nZVI*) učinkovito uklanjaju različite zagađivače kao što su klorirana organska otapala, pesticidi, organske boje i metalni ioni: krom(VI), arsen(III), olovo(II), bakar(II) i nikal(II). U posljednjih nekoliko godina razvijene su različite metode sinteze neutralnih nanočestica željeza kao i postupci njihove funkcionalizacije u svrhu poboljšanja stabilnosti, adsorpcijskih svojstava i učinkovite isporuke *in situ*. Jedinstvena fizikalno-kemijska svojstva, netoksičnost i ekonomičnost omogućuju široku upotrebu nanočestica željeza.<sup>1,2</sup>

Neutralne nanočestice željeza primjenjuju se u uklanjanju toksičnih specija kroma. Krom(VI) je izrazito toksičan i kancerogen i kao takav se prema protokolima US EPA (eng. *United States Environmental Protection Agency*) smatra prioritetnim zagađivačem. Velika aktivna površina nanočestica, reaktivnost i sposobnost redukcije omogućuju brzo i učinkovito uklanjanje kroma (VI) iz vodenih sustava. Istraživanja su pokazala da se modificiranjem nanočestica željeza različitim ligandima koji sadrže amino skupine povećava učinkovitost uklanjanja kroma(VI). Time su otvorena brojna pitanja u odabiru odgovarajućeg liganda, uvjetima sinteze i mehanizmu djelovanja.<sup>3</sup>

U ovom radu ispitana je metoda uklanjanja kroma(VI) iz vodenih otopina putem sorpcije modificiranim nanočesticama željeza. Sintetizirane nanočestice željeza modificirane su 1,5-difenilkarbazidom koji je standardni reagens pri spektrofotometrijskom određivanju sadržaja kroma u uzorcima iz okoliša. Sintetizirane neutralne nanočestice željeza i modificirane nanočestice okarakterizirane su spektroskopskim metodama kao što su infracrvena spektroskopija (FT-IR), difrakcija rentgenskog zračenja u polikristalnom uzorku (XRD) i pretražna elektronska mikroskopija (SEM). Emisijskom spektrometrijom uz induktivno spregnutu plazmu kvantitativno je određen sadržaj kroma u vodenim otopinama, nakon ekstrakcijskih postupaka pomoću neutralnih i modificiranih nanočestica željeza.

Svrha rada je proučiti modifikaciju nanočestica uvođenjem 1,5-difenilkarbazida i utvrditi moguće promjene u učinkovitosti uklanjanja kroma(VI) iz vodenih otopina.

## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Nanočestice željeza

#### 2.1.1. Temeljne značajke nanočestica

Nanočestice su materijali veličine od 1 do 100 nm. Mogu se podijeliti u nekoliko skupina ovisno o njihovoj veličini, morfologiji, obliku i kemijskim svojstvima. Skupine u koje se dijele uključuju: metalne nanočestice, polimerne nanočestice, ugljikove nanočestice, poluvodičke nanočestice, lipidne nanočestice i keramičke nanočestice. Posjeduju jedinstvena fizikalna i kemijska svojstva koja su posljedica njihove nano veličine i velike aktivne površine. Struktura čestica, oblik i veličina također utječu na njihovu reaktivnost. Zbog jedinstvenih svojstava imaju široku primjenu u različitim područjima ljudske djelatnosti kao što su zaštita okoliša, medicinska dijagnostika, istraživanja temeljena na energiji i sl.<sup>4</sup>

Nanočestice željeza, iz skupine metalnih nanočestica, jedan su od najčešće korištenih nanomaterijala. Izvrsna adsorpcijska svojstva, velika reaktivnost, sposobnost redukcije, magnetičnost i dobra mobilnost omogućuju njihovu široku primjenu. Zbog karakterističnih svojstava i relativno niske cijene vrlo često se koriste za uklanjanje različitih zagađivača iz vodenih sustava. Istraživanja su pokazala učinkovito uklanjanje pesticida, kloriranih otapala, organskih boja te anorganskih zagađivača kao što su nitrati, perklorati i ioni teških metala, upotrebom nanočestica željeza.<sup>5,6</sup>

Nedostatak nanočestica željeza je njihova laka zapaljivost i nestabilnost na zraku pri čemu dolazi do stvaranja zaštitnog sloja oksida. Oksidacija se djelomično može spriječiti čuvanjem nanočestica u etanolu. Zbog težnje aglomeraciji, brzog sedimentaciji i posljedično ograničenoj pokretljivosti u vodenim sustavima, primjena nanočestica u okolišu je popriličan izazov. Kako bi se poboljšala stabilnost nanočestica predložena su dva pristupa: elektrostatska i sterička stabilizacija. Elektrostatska stabilizacija temelji se na prenošenju ili povećanju površinskog naboja čestice, a sterička stabilizacija na adsorpciji dugolančanih organskih molekula (npr. surfaktanata). Moguća je i kombinirana elektro-sterička stabilizacija upotrebom ionskih polimera (npr. polielektrolita).<sup>5,7</sup>

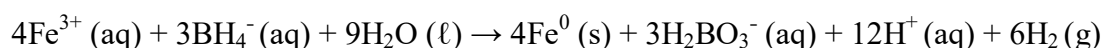
### 2.1.2. Postupci sinteze nanočestica

Nanočestice željeza mogu se sintetizirati različitim fizikalnim i kemijskim metodama koje se temelje na procesima mljevenja, litografije, nukleacije iz homogenih otopina i reakcijom s reducirajućim sredstvima. Metode sinteze mogu se podijeliti u dvije različite skupine, ovisno o korištenom pristupu, pri čemu se razlikuju pristupi „*bottom up*“ i „*top-down*“.<sup>7,8</sup>

Pristup „*bottom-up*“ uključuje udruživanje individualnih atoma i molekula u formiranju struktura nano veličine. Ovaj pristup koristi široki spektar reducensa kako bi se željezovi ioni iz otopine preveli u Fe<sup>0</sup>. U suprotnosti prvom pristupu, pristup „*top-down*“ uključuje usitnjavanje granuliranih čestica ili čestica mikro veličine. Različitim kemijskim i fizikalnim postupcima, navedene čestice se prevode u nanočestice. Odabir pristupa za sintezu neutralnih nanočestica ovisi o željenom obliku i veličini nanočestica, ali i o troškovima postupka sinteze.<sup>7</sup>

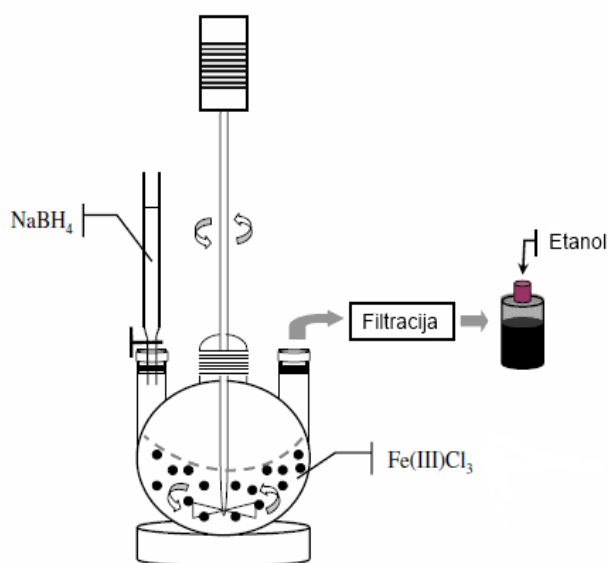
Sinteza neutralnih nanočestica željeza redukcijom iona željeza(II) ili željeza(III) pomoću natrijevog borhidrida najčešće je korišten postupak sinteze zbog jednostavnosti izvedbe bez posebne instrumentacije, lako dostupnih kemikalija i sinteze reaktivnih produkata homogene strukture. Također, u odnosu na ostale metode sinteze, troškovi sinteze ovom metodom na industrijskoj skali relativno su niski.<sup>7</sup>

H. Paul Wang i Wei-Xian Zhang istraživali su potencijalnu primjenu nanočestica željeza u pročišćavanju voda i remedijaciji zagađenog tla. Razvili su metodu sinteze nanočestica željeza redukcijom iona željeza(II) ili željeza(III) natrijevim borhidridom u vodenoj otopini, prema reakciji:<sup>1</sup>



Postav aparature za sintezu prema Zhang-u i Wang-u prikazan je na slici 1.<sup>1</sup> Natrijev borhidrid i vodena otopina željezovog(III) klorida heksahidrata u volumnom omjeru 1:1 snažno se miješa 30-ak minuta nakon titracije. Unatoč tome što je za potpunu redukciju 0,05 mola iona željeza(III) dovoljno 0,0375 mola BH<sub>4</sub><sup>-</sup>, suvišak borhidrida dodaje se zbog ubrzanja same reakcije. Kako bi se sintetizirale konzistentne nanočestice, uvjete kao što su pH otopine, brzina miješanja, reakcijsko vrijeme i temperatura, potrebno je držati konstantnima. Sintetizirane nanočestice izdvoje se vakuum filtracijom, isperu destiliranom deioniziranom vodom i čuvaju u etanolu.<sup>1</sup>





Slika 1. Aparatura za sintezu nanočestica željeza prema Zhang-u i Wang-u

Prema Zhang-u i Wang-u, nanočestice željeza mogu se još sintetizirati postupcima kao što su redukcija željezovih oksida vodikom ili razgradnjom željezovog pentakarbonila ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ) u argonu ili organskom otapalu.<sup>1</sup>

Težnja za upotrebom ekološki prihvatljivih kemikalija potaknula je razvoj novih metoda sinteze u skladu sa „zelenom kemijom“.

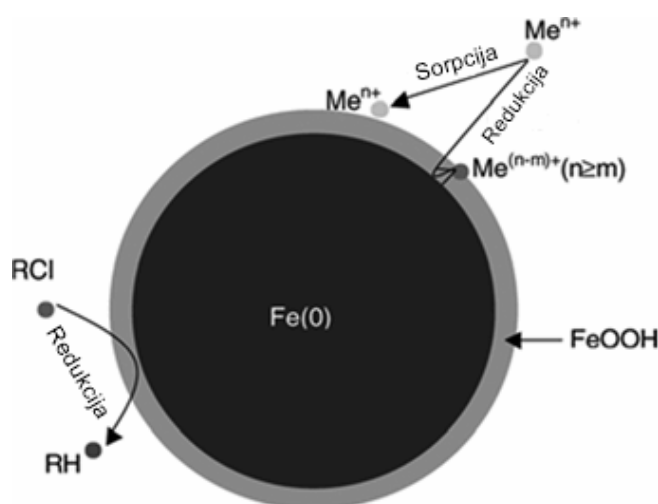
Lanlan Huang i suradnici su 2014. godine razvili „zelenu metodu sinteze“ nanočestica željeza temeljenu na upotrebi ekstrakta zelenog i crnog čaja. Sintetizirane nanočestice koristili su za razgradnju trifenilmetanskog bojila *Malachite Green* (MG), pri čemu se polifenoli i kafein iz čaja ponašaju kao reducirajuća i zaštitna sredstva. Ekstrakti čaja pripremljeni su zagrijavanjem 1 sat pri temperaturi od 80 °C, pri čemu je vakuum filtracijom odvojen talog. Filtratu je dodana otopina željezovog(II) sulfata, u volumnom omjeru 1:2. Karakterizacija nanočestica provedena je sljedećim metodama: pretražna elektronska mikroskopija (SEM), pretražna elektronska mikroskopija uz energodisperzivni detektor rendgenskih zraka (SEM-EDS), difrakcija rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku (XRD) i spektrofotometrija u UV/Vis području (UV/Vis). Rezultati su pokazali da se nanočestice sastoje od  $\alpha$ -željeza, magnetita, maghemita i lepidokrocita.<sup>9</sup>

Humera Jabeen i suradnici su 2011. godine razvili metodu sinteze nanočestica željeza modificiranih slojevima grafena s primjenom u uklanjanju kroma(VI) iz vodenih sustava.

Uočili su da nanočestice željeza imaju veliku redukcijsku moć i mogu učinkovito adsorbirati krom(VI). Kako bi se smanjila aglomeracija i oksidacija nanočestica, one se stabiliziraju grafenom. Za sintezu su koristili različite okside grafena. Rezultati su pokazali da debljina adsorbiranog sloja grafena iznosi 10,5 nm i utječe na smanjenje magnetskih svojstava nanočestica.<sup>10</sup>

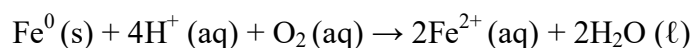
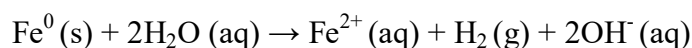
### 2.1.3. Struktura nanočestica i mehanizam djelovanja

Struktura nanočestica željeza sastoji se od jezgre koju čini neutralno željezo ( $\text{Fe}^0$ ) i ljuske koju pretežito čine različiti oksidi i hidroksidi. Struktura neutralne nanočestice željeza prikazana je na slici 2.<sup>11</sup> Jezgra ima važnu ulogu u oksidacijsko-redukcijskim reakcijama, a ljuska u sorpciji molekula na površini nanočestice. Zbog takve strukture nanočestice se mogu koordinirati metalom ili ligandom što će ovisiti o različitim parametrima kao što su vrijednost pH otopine, redukcijski potencijal, koncentracija otopljenog kisika, itd.<sup>7</sup>



Slika 2. Struktura neutralne nanočestice željeza

Dominantni elektron akceptori u okolišu su voda i otopljeni kisik što je prikazano sljedećim reakcijama:



Neposredno prije interakcije s određenim zagađivačem, nanočestica željeza brzo reagira s vodom i/ili kisikom što rezultira stvaranjem pasivnog sloja oksida. U vodenim otopinama kao rezultat vezanja hidroksilne skupine procesom hidroksilacije, površina nanočestice je u formi željezovog oksohidroksida (FeOOH).<sup>7</sup>

Jezgra nanočestice ponaša se kao izvor elektrona za redukciju različitih kontaminanata. Željezovi oksidi mogu snažno adsorbirati metalne ione i na taj način ih imobilizirati. Pri niskoj vrijednosti pH, željezovi oksidi su pozitivno nabijeni i mogu stupati u interakcije s negativno nabijenim ligandima (npr. fosfatima). Pri pH vrijednosti otopine višoj od 8 (izoelektrična točka), oksidna površina je negativno nabijena i može stvarati komplekse s kationima (npr. ionima nikla(II)).<sup>1,7</sup>

Standardni redukcijski potencijal željeza za polureakciju  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0$  iznosi  $-0,44$  V, što ga čini dobrim donatorom elektrona. Po definiciji, redukcijski potencijal određuje vjerojatnost da se neka kemijska specija reducira. Prema tome, u teoriji  $\text{Fe}^0$  može reducirati ione pozitivnijeg redukcijskog potencijala u odnosu na njegov. Ovisno o standardnom redukcijskom potencijalu, metalni ioni se mogu ukloniti sorpcijom, redukcijom ili kombinacijom oba mehanizma. Metalni ioni većeg redukcijskog potencijala od  $-0,44$  V uklanjaju se redukcijom, dok se oni manjeg redukcijskog potencijala uklanjaju sorpcijom. Kombinacija mehanizma redukcije i sorpcije događa se u slučaju metalnih iona redukcijskog potencijala većeg od  $-0,44$  V i manjeg od 0 V.<sup>7,12</sup>

#### *2.1.4. Postupci funkcionalizacije i primjena nanočestica*

Razvoj nanotehnologije i sve češća upotreba nanočestica u različitim područjima ljudske djelatnosti potaknula je modificiranje nanočestica. Kako bi se poboljšala svojstva nanočestica za željenu primjenu, koriste se različiti postupci funkcionalizacije. Postupcima funkcionalizacije nastoje se poboljšati adsorpcijska svojstva nanočestica, stabilnost, katalitička svojstva, disperzija u različitim matricama i omogućiti stvaranje specifičnih aktivnih mjesta na površini za selektivno vezanje molekula. Nanočestice se mogu funkcionalizirati različitim ligandima kao što su male molekule, organske molekule, surfaktanti, dendrimeri, polimeri i biomolekule.<sup>6,13</sup>

Nanočestice primjenu nalaze u različitim industrijama, zaštiti okoliša i medicini. U industriji se koriste kao katalizatori i sintetska bojila za keramiku i porculan. Svoju primjenu nalaze i u medicinskoj dijagnostici, za dopremu lijekova, fototerapiji, oslikavanju magnetnom

rezonancijom. Također se mogu koristiti u kemijskoj analitici za različite fluorescencijske tehnike.<sup>14</sup>

Između svih navedenih područja primjene nanočestica, posebno područje obuhvaća zaštita okoliša. Različiti organski i anorganski zagađivači prisutni u okolišu mogu se učinkovito ukloniti neutralnim i funkcionaliziranim nanočesticama željeza. Najčešće se koriste za pročišćavanje vodenih sustava i remedijaciju tla.<sup>14</sup>

Bo Chen i suradnici su 2015. godine proučavali funkcionalizaciju nanočestica željeza pomoću polietilenimina u svrhu uklanjanja kroma(VI) iz vodenih sustava. Polietilenimin su kovalentno vezali za nanočestice željeza. Rezultati su pokazali da elektrostatske interakcije između protoniranih aaminskih skupina i negativno nabijene specije koja sadrži krom(VI) omogućuju učinkovito uklanjanje kroma iz vodenih sustava zbog jake sposobnosti adsorpcije kroma(VI) pomoću kovalentno vezanih amino skupina.<sup>15</sup>

Rongrong Zhao i suradnici su 2019. godine sintetizirali funkcionalizirane nanočestice pomoću vermikulita kojeg su prethodno modificirali amino skupinama za što efikasnije uklanjanje Cr(VI) iz vodenih otopina. Rezultati su pokazali da je modificirani vermikulit utjecao na smanjenje aglomeracije i povećanje stabilnosti nanočestica.<sup>3</sup>

Zhou Chen i suradnici su 2018. godine proučavali primjenu funkcionaliziranih nanočestica u medicini. Nanočestice su funkcionalizirane pomoću tri metode: adicijom liganda, izmjenom liganada i oblaganjem silicijevim dioksidom.<sup>16</sup> Adicija liganda temelji se na vezanju amfifilnih molekula koje sadrže hidrofilne i hidrofobne skupine. Hidrofilne skupine koje čine vanjski sloj nanočestice omogućuju njihovu bolju topljivost u vodi. Izmjena liganada temelji se na vezanju liganda koji zamjenjuje prvotni sloj nanočestice i sadrži dvije različite funkcionalne skupine; jednu koja mu omogućuje čvrsto vezanje na površinu nanočestice i drugu koja je polarna i omogućuje otapanje nanočestice u vodi. Oblaganje silicijevim dioksidom često se koristi kao postupak funkcionalizacije u svrhu poboljšanja stabilnosti u vodenom mediju i biokompatibilnosti.<sup>16</sup>

## 2.2. Metode karakterizacije čvrste faze

Karakterizacija nanočestica izuzetno je važna za razumijevanje fizikalno-kemijskih svojstava nanočestica i reakcijskih mehanizama. Za karakterizaciju nanočestica primjenjuje se mnoštvo različitih tehnika kako bi se objasnile strukturne i morfološke karakteristike nanočestica i njihovih modifikacija. Uvidom u strukturu nanočestica, nastoje se objasniti i korelacije s reaktivnošću nanočestica, transportom čestica i stabilnošću suspenzije.<sup>8</sup>

Najčešće korištene tehnike za karakterizaciju nanočestica su mikroskopske i spektroskopske tehnike. Mikroskopske tehnike kao što su pretražna elektronska mikroskopija (SEM) i transmisivna elektronska mikroskopija (TEM) daju podatke o veličini nanočestica, morfologiji i oblicima nanostrukture koje izgrađuju čestice. Spektroskopske tehnike omogućuju uvid u strukturu nanočestica. Najčešće se koriste spektroskopske i difrakcijske tehnike koje se temelje na upotrebi rendgenskog zračenja, kao što su difrakcija rendgenskog zračenja (XRD), fotoelektronska spektroskopija (XPS), apsorpcija rendgenskog zračenja (XAS).<sup>17</sup> Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FT-IR) je spektroskopska tehnika koja se često koristi za dobivanje informacija o sastavu modificirane površine nanočestica.<sup>17,18</sup>

### 2.2.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FT-IR)

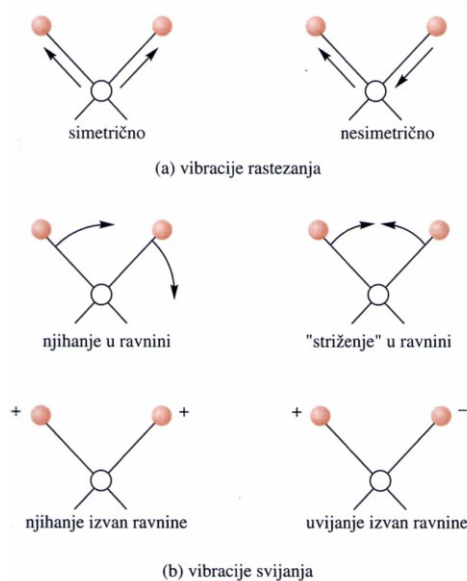
Infracrvena spektroskopija jedna je od najvažnijih analitičkih metoda identifikacije čistih organskih i anorganskih spojeva. Svaka molekulska vrsta ima jedinstven infracrveni spektar, pri čemu se identifikacija nepoznatih spojeva temelji na usporedbi sa spektrom spoja poznate strukture. Koristi se za kvalitativnu i kvantitativnu analizu. Manje je zadovoljavajuća za kvantitativnu analizu zbog odstupanja od Beerova zakona kao posljedica uskih maksimuma te su mjerenja apsorpcije manje precizna u odnosu na neke druge metode.<sup>19</sup>

Infracrvena spektroskopija proučava interakcije tvari i elektromagnetskog zračenja u infracrvenom dijelu spektra, u području od 0,78  $\mu\text{m}$  do 1000  $\mu\text{m}$ . Područje infracrvenog zračenja dijeli se na bliski IR (NIR), od 0,78  $\mu\text{m}$  do 2,5  $\mu\text{m}$ , srednji IR (MIR), od 2,5  $\mu\text{m}$  do 50  $\mu\text{m}$  i daleki IR (FIR), od 50  $\mu\text{m}$  do 1000  $\mu\text{m}$ . Karakteristične vrpce funkcionalnih skupina organskih spojeva nalaze se u srednjem infracrvenom području ( $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ ) zbog čega je to područje posebno zanimljivo. Srednje infracrveno područje dijeli se na područje funkcionalnih skupina ( $4000\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ ) i područje otiska prsta ( $1100\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ ). Infracrveni spektri organskih spojeva sastoje se od vrpce različitih oblika, položaja i intenziteta.<sup>20,21</sup>

Infracrveno zračenje nema dovoljno energije za poticanje elektronskih prijelaza, ali može inducirati prijelaze u vibracijskim i rotacijskim stanjima povezanim s osnovnim elektronskim stanjem molekule. Apsorpcijom infracrvenog zračenja potiču se vibracije i rotacije molekula. Da bi molekula bila aktivna u IR-u, za vrijeme rotacije ili vibracije mora doći do promjene dipolnog momenta. Infracrveno zračenje apsorbiraju gotovo sve molekulске vrste, izuzev homonuklearnih diatomnih specija (npr.  $N_2$ ,  $O_2$ ) koje ne posjeduju dipolni moment. Ukoliko heteronuklearne molekule ne posjeduju dipolni moment, a tijekom vibracije dolazi do asimetrične promjene položaja težišta naboja one postaju IR aktivne. Molekule kod kojih tijekom vibracije ne dolazi do promjene dipolnog momenta su IR–neaktivne. Promjena dipolnog momenta izraženija je kod spojeva koji sadrže polarne funkcionalne skupine zbog čega su apsorpcijski maksimumi jačeg intenziteta.<sup>20,21</sup>

Postoje dva osnovna načina vibracija molekula: vibracije rastezanja i vibracije savijanja. Broj vibracija ovisi o stupnjevima slobode. Za linearne molekule broj stupnjeva slobode iznosi  $3N-5$ , a za nelinearne molekule  $3N-6$ , gdje je  $N$  broj atoma u molekuli.<sup>20</sup>

Vibracije istežanja mogu biti simetrične ili asimetrične, a uključuju kretanje atoma u smjeru veze. Prilikom simetričnog istežanja obje veze se približavaju ili udaljavaju od zajedničkog atoma (centra mase), dok se kod asimetričnog istežanja jedna veza približava centru mase, a druga udaljava od istog. Vibracije savijanja uključuju savijanje u ravnini: njihanje i striženje ili izvan ravnine: njihanje i uvijanje. Osnovni (fundamentalni) načini vibracije prikazani su na slici 3.<sup>19,20</sup>



Slika 3. Osnovni načini vibracija molekula

Osim osnovnih načina vibracija molekula postoje i tzv. nefundamentalni načini vibracije, karakteristični za organske spojeve. Te vibracije nastaju kao rezultat pobuđivanja viših energijskih razina od osnovnih vibracija. Klasificiraju se kao *overttonovi* čije vrpce se nalaze na položajima koji odgovaraju  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{3}$  ili  $\frac{1}{4}$  valne duljine osnovne vibracije.<sup>20</sup>

Za infracrvenu spektroskopiju postoje tri osnovna tipa instrumenta:<sup>19</sup>

- Disperzijski spektrometar koji sadrži prizmu ili rešetku
- Spektrometar temeljen na interferometriji s Fourierovom transformacijom
- Nedisperzijski fotometar s filtrom

Disperzijski spektrometar najčešće je dvosnopni instrument koji koristi optičku rešetku za disperziju upadnog zračenja i bilježi spektar u frekvencijskoj domeni. Uzorak se smješta između izvora i monokromatora budući da infracrveno zračenje nema dovoljno energije za fotorazgradnju kao što je to moguće kod UV/Vis spektrofotometrije. Takav položaj uzorka omogućava da se svo raspršeno zračenje koje nastaje u odjeljku za uzorke ukloni monokromatorom. Optičke komponente instrumenata za infracrveno područje napravljene su od transparentnih materijala kao što su natrijev klorid ili kalijev bromid. Izvori infracrvenog zračenja su zagrijane krutine, a detektori odgovaraju na toplinu.

Nedisperzijski fotometar s filtrom koristi se za kvantitativnu analizu različitih supstancija prisutnih u atmosferi, primjerice različitih zagađivača zraka kao što je ugljikov(II) oksid, cijanovodik i sl. Za svaki pojedini zagađivač najčešće postoji određeni interferencijski filter.

Spektrometar FT–IR ne sadrži disperzijski element te se sve valne duljine mjere i detektiraju simultano. Spektar se bilježi u vremenskoj domeni te se postupkom Fourierove transformacije prevodi u frekvencijsku domenu. Prednosti spektrometra FT–IR su dobro razlučivanje, velika osjetljivost i brzina prikupljanja podataka.<sup>19,21</sup>

Kao izvori infracrvenog zračenja koriste se Globar (štapić silicijevog karbida), Nernstov štapić, volframova žarulja, živin luk, užarena nit, CO<sub>2</sub> laser.

Detektori infracrvenog zračenja su termički, a najčešće se koriste pneumatski detektor, bolometar, termočlanak i piroelektrični detektor.<sup>21</sup>

Za snimanje IR spektara koristi se nekoliko tehnika:<sup>22</sup>

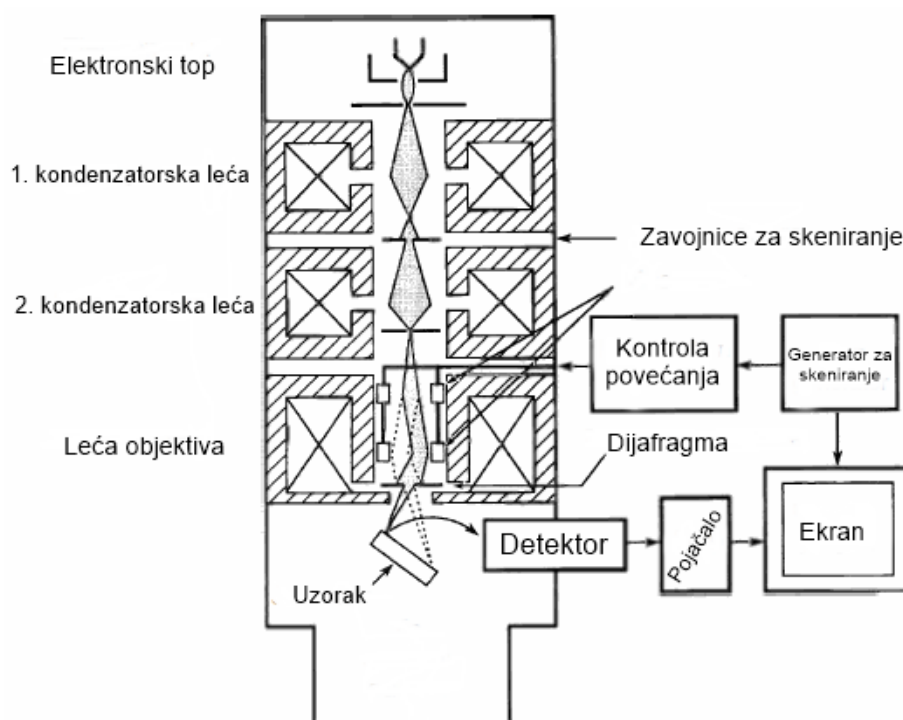
- Krutine se snimaju miješanjem s KBr i prešanjem u pastilu ili razmuljivanjem u ulju prozirnou u IR području (npr. parafinsko ulje)
- Tekućine se snimaju ubrizgavanjem u posebno građene kivete

- Plinovi se snimaju u evakuiranim kivetama, pri čemu dolazi do ekspanzije plina ili hlapljive tekućine

### 2.2.2. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

Pretražni (skenirajući) elektronski mikroskop (eng. *Scanning Electron Microscope*, SEM) najčešće je korišteni tip elektronskog mikroskopa. Slika se u metodi SEM formira fokusiranim elektronskim snopom kojim se prelazi preko površine uzoraka. Pretražnom elektronskom mikroskopijom mogu se dobiti informacije o topografiji, morfologiji i sastavu ispitivanog uzorka.<sup>23</sup>

Pretražni elektronski mikroskop sastoji se od elektronskog topa i niza elektromagnetskih leća u vakuumiranom sustavu kao što je prikazano na slici 4.<sup>23</sup> Izvor elektrona je najčešće volframov filament. Elektromagnetske leće omogućuju fokusiranje snopa elektrona. Vakuumirani sustav sprječava zaustavljanje elektrona i smetnje drugih čestica. Princip rada metode SEM temelji se na fokusiranju snopa elektrona na površinu uzorka, pri čemu se s površine uzorka raspršuju elektroni i detektiraju odgovarajućim detektorom.



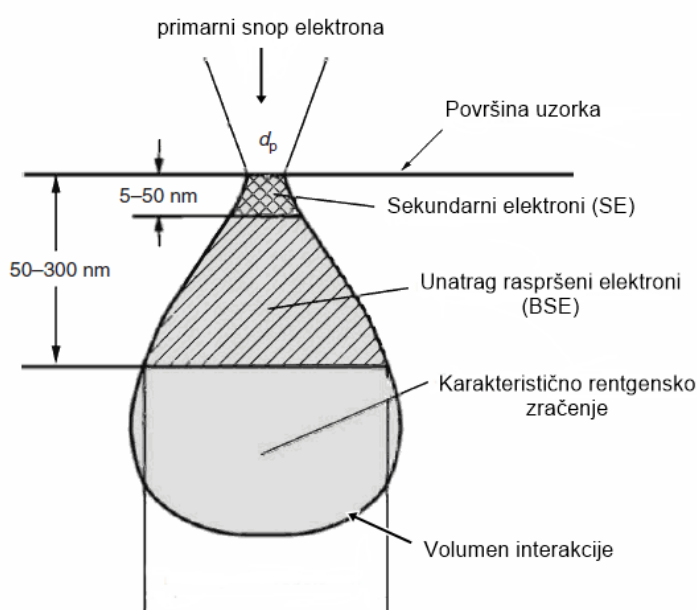
Slika 4. Shematski prikaz pretražnog elektronskog mikroskopa



Uzorak za analizu metodom SEM može biti u bilo kojoj formi, ali mora biti vodljiv. U slučaju da uzorak nije vodljiv, naparava se slojem vodljivog materijala, primjerice zlato ili platina.<sup>23,24</sup>

Ključan čimbenik za analizu je volumen interakcije koji se definira kao područje u kojem elektronski snop prodire u uzorak. Veći primijenjeni napon za ubrzanje snopa elektrona omogućava veći volumen interakcije.<sup>23</sup>

Interakcijom visokoenergijskog elektronskog snopa s uzorkom dolazi do elastičnog i neelastičnog raspršenja. Elastičnim raspršenjem nastaju unazad raspršeni elektroni (eng. *backscattered electrons*, BSE). Radi se o primarnim elektronima iz uzorka koji se odbijaju od površine, uslijed elastičnih međudjelovanja u sudarima s jezgrom atoma uzorka. Obično se odbijaju pod velikim kutovima s malim gubitkom energije. Neelastičnim raspršenjem nastaju sekundarni elektroni (SE). To su elektroni koji se izbacuju iz vanjske ljuske atoma uslijed interakcije atoma s primarnim elektronima iz snopa. Obično se odbijaju pod malim kutovima i znatno su niže energije od upadnih elektrona. Različiti tipovi signala koji nastaju uslijed interakcije elektronskog snopa s uzorkom prikazani su na slici 5.<sup>23</sup>



Slika 5. Različiti tipovi signala koji nastaju interakcijom elektronskog snopa s uzorkom

Interakcijom visokoenergijskog primarnog snopa elektrona s atomima uzorka dolazi do izbacivanja elektrona iz unutarnjih orbitala atoma te se stvaraju šupljine. Atom se tada nalazi u energijski nepovoljnom stanju. Vraćanje atoma u stabilno stanje zahtjeva popunjavanje

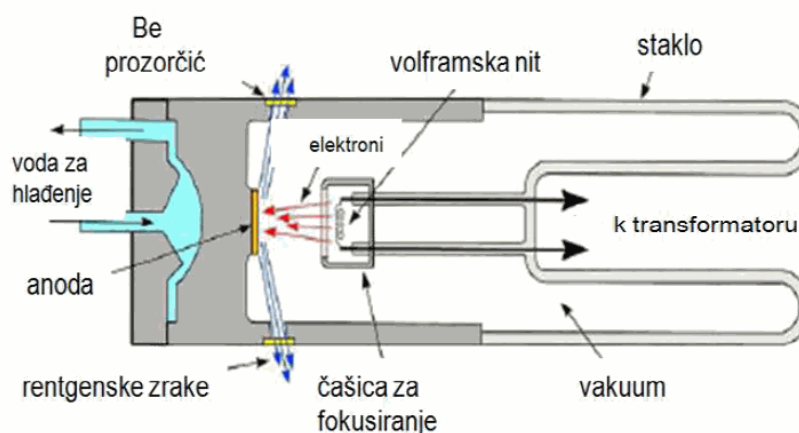
šupljina u unutarnjim orbitalama elektronima iz vanjskih orbitala. Uslijed tog prijelaza dolazi do emisije karakterističnog rendgenskog zračenja. Karakteristično rendgensko zračenje je analitički signal koji se u elektronskoj mikroskopiji koristi za kemijsku analizu.<sup>25</sup>

Pretražna elektronska mikroskopija primjenjuje se za kvalitativnu i kvantitativnu analizu uzoraka, koristeći energodisperzivni detektor rentgenskih zraka (eng. *Energy-dispersive X-ray Spectroscopy*, EDS). Kvalitativnom analizom dobivaju se podaci o vrsti elemenata koji se nalaze u uzorku, dok kvantitativna analiza daje informacije o masenom udjelu pojedinog elementa prisutnog u uzorku. Današnji instrumenti sadrže softvere koji omogućuju automatsku identifikaciju pikova i izračun masenih udjela pojedinih elemenata.<sup>25,26</sup>

### 2.2.3. Difrakcija rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku (XRD)

Rendgenska strukturna analiza najmoćnija je tehnika za karakterizaciju materijala u čvrstom stanju. Metode rendgenske difrakcije mogu identificirati spojeve na temelju njihove kristalne strukture. Difrakcija u polikristalnom uzorku koristi se za kvalitativnu i kvantitativnu analizu ispitivanog uzorka. Navedenom metodom određuju se molekulska i kristalna struktura, parametri jedinične ćelije, prosječna veličina kristalita, itd. Svaki kemijski spoj i elementarna tvar imaju karakterističnu difrakcijsku sliku, odnosno difraktogram koji se može koristiti kao „otisak prsta“ za kvalitativnu analizu nepoznatog uzorka.<sup>23,27</sup>

Rendgensko zračenje je elektromagnetsko zračenje velikih energija i kratkih valnih duljina (od 0,1 do 100 Å). Izvori rendgenskog zračenja su rendgenske cijevi (klasična i s rotirajućom anodom) i sinkrotron. U laboratorijima, najčešće korišten izvor rendgenskog zračenja je klasična rendgenska cijev koja je prikazana na slici 6.<sup>27</sup> Klasična rendgenska cijev sastoji se od katode i stacionarne anode koje su smještene unutar zataljene cijevi u kojoj je visoki vakuum. Katoda je izgrađena od volframove niti koja se električki zagrijava i omogućava emisiju elektrona. Elektroni se razlikom potencijala ubrzavaju prema anodi, pri čemu u sudarima elektrona s anodom nastaje rendgensko zračenje, koje iz cijevi izlazi kroz berilijev prozorčić.<sup>23,27</sup>



Slika 6. Shematski prikaz klasične rendgenske cijevi

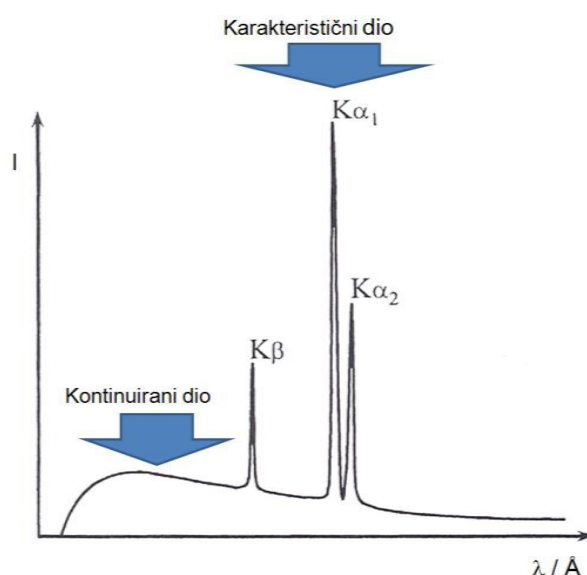
Princip difrakcije rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku sastoji se u tome da se kristalan praškasti uzorak izloži djelovanju rendgenskog zračenja. Za rendgensku difrakciju u polikristalnom uzorku koristi se monokromatsko rendgensko zračenje. Interakcijom rendgenskog zračenja s kristalnim uzorkom dolazi do difrakcije koja se bilježi detektorom (npr. plinom punjeni detektor, poluvodički detektor). Do difrakcije dolazi samo na onim ravninama kristalnog uzorka, međumrežnog razmaka  $d$  koje su prema upadnoj zraci orijentirane na način da zadovoljavaju Braggov zakon. Braggovim zakonom opisuje se difrakcija rendgenskog zračenja, koja se interpretira kao refleksija s mrežnih ravnina kristala. Braggovim zakonom računaju se udaljenosti između mrežnih ravnina na temelju kojih se dobivaju parametri jedinične ćelije. Braggov zakon glasi:<sup>27</sup>

$$n \lambda = 2 d \sin \theta$$

gdje je  $\lambda$  valna duljina zračenja,  $n$  red refleksije,  $d$  udaljenost između mrežnih ravnina i  $\theta$  kut upada rentgenskih zraka.<sup>27</sup>

Rendgenski emisijski spektar sastoji se od kontinuiranog dijela i nekoliko karakterističnih spektralnih linija kako je prikazano na slici 7.<sup>27</sup> Kontinuirani dio spektra nastaje zbog razlika u energijama upadnih elektrona i nepotpunog zaustavljanja elektrona u sudaru s anodom. Karakterističan spektar ovisi o materijalu od kojeg je napravljena anoda. Neki od elektrona

izbijaju elektrone iz unutarnje ljuske atoma pri čemu nastaju šupljine koje se popunjavaju elektronima iz vanjske ljuske. Prilikom elektronskog prijelaza emitira se karakteristično rendgensko zračenje. Navedeni proces je odgovoran za nastanak karakterističnih linija u spektru. Prijelazom elektrona iz L ljuske u K ljusku nastaje  $K_{\alpha}$  zračenje, dok prijelazom iz M ljuske u K ljusku nastaje  $K_{\beta}$  zračenje. Prilikom provođenja eksperimenta, neželjeno zračenje koje čini kontinuirani dio spektra i  $K_{\beta}$  komponenta se uklanjaju kako bi se dobio što jednostavniji difraktogram. Za uklanjanje neželjenog zračenja koriste se monokromatori (npr. jedinični kristal silicija) ili filtri. Difraktogram polikristalnog uzorka prikazuje ovisnost intenziteta difraktiranog zračenja o kutu  $2\theta$  koji se naziva difrakcijski kut.<sup>27</sup>



Slika 7. Rendgenski emisijski spektar

## 2.3. Uklanjanje kroma(VI) iz vodenih otopina

### 2.3.1. Kemijske značajke kroma

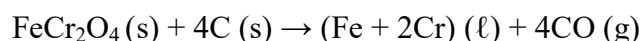
Krom je sjajan, srebrnobijeli metal velike tvrdoće. Nalazi se u 6. skupini periodnog sustava elemenata što ga svrstava u skupinu prijelaznih metala. Zagađivač je koji u okoliš dospijeva iz različitih izvora kao što su: metalurgija, industrija kože i drvna industrija.<sup>28</sup> Krom je krajem 18. stoljeća otkrio Louis-Nicholas Vauquelin prilikom određivanja sastava minerala krokoita ( $PbCrO_4$ ). Izolirao je metal koji stvara obojene spojeve zbog čega je ime dobio prema grčkoj riječi *chroma* (grč.  $\chi\rho\omicron\mu\alpha$ ) što znači boja.<sup>29</sup> Krom ima široku primjenu u različitim

područjima ljudske djelatnosti. Koristi se u proizvodnji nehrđajućeg čelika i brojnih legura, kao pigment u različitim bojilima, katalizator, za zaštitu od korozije (postupak kromiranja), itd.<sup>28,29</sup> Glavna ruda kroma je kromit ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) koji je zapravo kompleksni oksid  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  sa strukturom spinela. Kromit je prikazan na slici 8.<sup>30</sup>

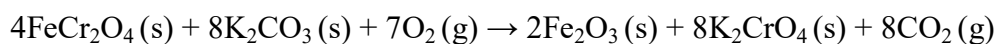


Slika 8. Kromit

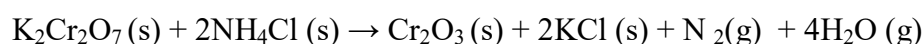
Krom se može proizvesti u dva oblika: ferokrom i metalni krom. Ferokrom je legura željeza i kroma koja se proizvodi redukcijom kromita s koksom u električnim pećima prema reakciji:<sup>28</sup>



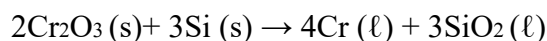
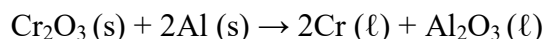
Zagrijavanjem kromita s kalijevim karbonatom, u prisutnosti kisika, dobiva se metalni krom kako je prikazano sljedećom reakcijom:<sup>28</sup>



Otapanjem u vodi iz smjese se izdvaja topljivi kalijev kromat koji se zakiseljavanjem i kristalizacijom prevodi u kalijev dikromat. Zagrijavanjem smjese kalijevog dikromata i amonijevog klorida nastaje kromov(III) oksid:<sup>28</sup>



Metalni krom nastaje redukcijom kromova(III) oksida pomoću aluminija ili silicija, kako je prikazano sljedećim reakcijama:<sup>28</sup>



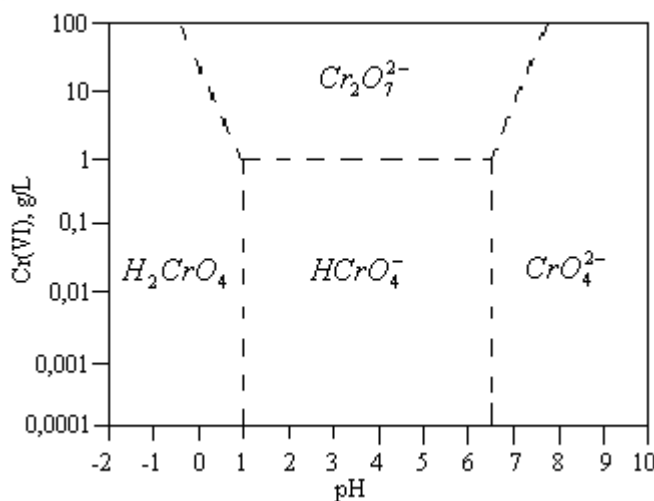
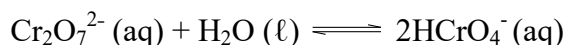
Krom se pojavljuje u nekoliko oksidacijskih stanja, od dvovalentnog do šesterovalentnog, pri čemu se posebno ističu oksidacijska stanja krom(III) i krom(VI). Stvara spojeve iz skupine halogenida, oksida, nitrata, hidroksida, sulfata itd., a karakteristika oksidacijskog stanja +3 je i stvaranje mnogobrojnih kompleksnih spojeva. Istaknuto svojstvo svih spojeva kroma je njihova obojenost. Među najvažnijim spojevima kroma ističu se:<sup>28</sup>

- Kromov(III) oksid ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) koji je najstabilniji oksid kroma i koristi se kao pigment „kromovo zelenilo“
- Kromov(VI) oksid ( $\text{CrO}_3$ ) je tamnocrvene boje i koristi se kao pigment za keramiku i dobivanje kromne kiseline
- Kromna kiselina ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ) je jako oksidacijsko sredstvo. Zasićena vodena otopina dikromata pomiješana u istom volumnom omjeru s koncentriranom sumpornom kiselinom daju krom-sumpornu kiselinu koja se koristi za čišćenje laboratorijskog posuđa.
- Kalijev dikromat ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) koji svoju primjenu nalazi u analitičkoj kemiji budući da se prekrizacijom iz vodenih otopina može dobiti u vrlo čistom stanju.

U otopinama, krom se pojavljuje u oksidacijskom stanju krom(III) i krom(VI). Najvažniji predstavnici navedenih oksidacijskih stanja kroma su kromov(III) ion ( $\text{Cr}^{3+}$ ), dikromat ion ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) i kromat ion ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ).<sup>28</sup>

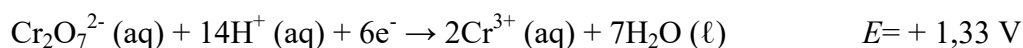
Istraživanja su pokazala da je krom(VI) ion u vodenim otopinama postojan u obliku 5 različitih specija:  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCr}_2\text{O}_7^-$  i  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Prisutnost pojedine specije ovisi o vrijednosti pH otopine i ukupnoj koncentraciji kroma, kako je prikazano na slici 9.<sup>32</sup> Ravnotežne reakcije specija kroma prikazane su sljedećim jednadžbama:<sup>31</sup>





Slika 9. Dominantne specije kroma ovisno o vrijednosti pH otopine

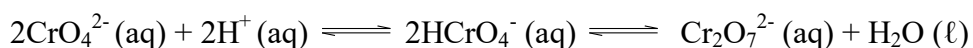
Dikromat ion je jako oksidacijsko sredstvo u kiselom mediju, što se može zaključiti iz potencijala parcijalne redoks jednadžbe. Redukcijom dikromata u kiselom mediju nastaje ion kroma(III), prema sljedećoj reakciji:<sup>28</sup>



Nasuprot dikromatu, u lužnatom mediju kromat ion je vrlo slabo oksidacijsko sredstvo što je prikazano sljedećom parcijalnom redoks jednadžbom:<sup>28</sup>



U kiselom mediju, kromat ion prelazi u dikromat ion pri čemu žuta boja otopine kromata poprima narančastu boju:<sup>28</sup>



Položaj ravnoteže ovisi o vrijednosti pH otopine, pri čemu se dodatkom lužine ravnoteža pomiče ulijevo, odnosno u smjeru nastanka kromata.<sup>28</sup>

### 2.3.2. Toksičnost kroma

Za zaštitu okoliša i očuvanje zdravlja ljudi, najvažnije specije kroma su krom(III) i krom(VI) koje su i najčešće prisutne specije u vodenim sustavima.

Krom(III) je netoksična specija kroma. Esencijalni je mikronutrijent koji se nalazi u enzimima čija važnost se povezuje s metabolizmom glukoze. Nedostatak kroma(III) može uzrokovati dijabetes, budući da sudjeluje u biološkoj aktivnosti inzulina, kao i različite kardiovaskularne bolesti. U prirodi se nalazi u biljkama, stijenama, životinjama, tlu i vodi.<sup>30,31</sup>

Krom(VI) je izrazito toksična specija kroma za ljude, biljke i životinje. Karakteriziraju ga jaka oksidacijska svojstva i sposobnost prolaženja kroz biološke membrane. Istraživanja su pokazala da posjeduje karcinogena, mutagena i teratogena svojstva. Odnosno, može uzrokovati različite karcinome, mutacije DNA i oštećenja ploda. Primarni izvor kroma(VI) u okolišu su različita industrijska postrojenja: industrija kože, drvna industrija, metalurgija. Mogući putevi ulaska u organizam čovjeka su: apsorpcija putem kože, udisanje ili digestija. Obzirom na toksična svojstva može uzrokovati tumore pluća, bubrega i jetre, respiratorne bolesti i oštećenja kože.<sup>33,34</sup>

Prema podacima EPA-e (*Environmental Protection Agency*) trenutni standard za ukupnu koncentraciju kroma u pitkoj vodi iznosi  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ , odnosno 100 ppb. Budući da se radi o specijama koje se ovisno o uvjetima u okolišu i organizmu čovjeka mogu konvertirati jedna u drugu, navodi se koncentracijska vrijednost za ukupni krom.<sup>35</sup>

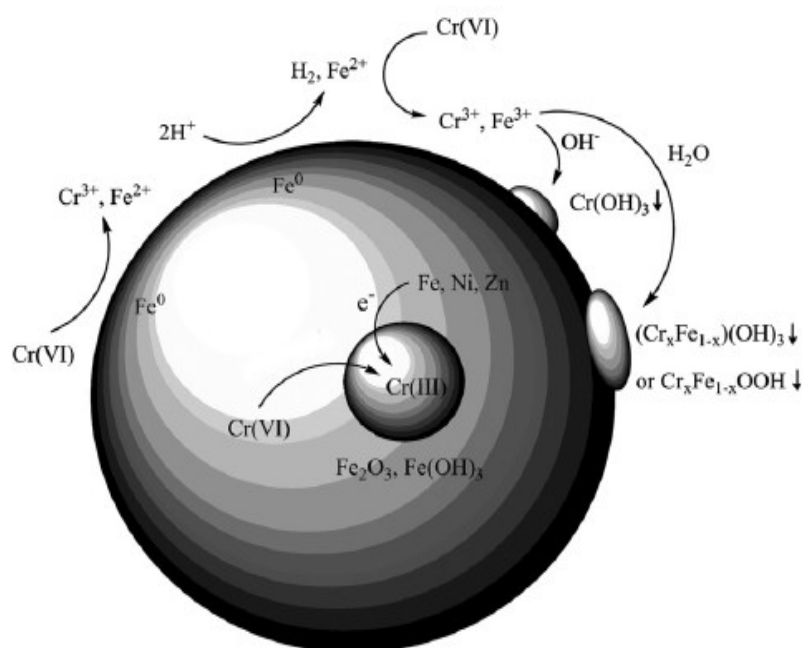
### 2.3.3. Mehanizam uklanjanja kroma pomoću nanočestica željeza

Za uklanjanje kroma iz vodenih sustava razvijeno je mnoštvo različitih metoda. U literaturama se najčešće navode: filtracija, ionska izmjena, elektrokemijska precipitacija, bioremedijacija, adsorpcija na aktivnom ugljiku. Nedostatak tih konvencionalnih metoda je njihova komplicirana izvedba i visoka cijena eksperimentalnog postupka, a vrlo često i slaba učinkovitost. Ekonomičnost, netoksičnost i jedinstvena fizikalno-kemijska svojstva nanočestica omogućuju potencijalnu prednost nanotehnologije spram konvencionalnih metoda.<sup>2</sup>



Neutralne nanočestice željeza pokazuju jaka redukcijska svojstva za krom(VI) stoga se mogu koristiti kao učinkoviti adsorbens, što pogoduje uklanjanju kroma. Za metalne ione istaknutih oksidacijsko – redukcijskih svojstava, željezo služi kao izvor elektrona za redukciju metalnog iona u oksidacijsko stanje koje je slabije topljivo u vodenom mediju. Također, uvođenjem različitih modifikacija nanočestica željeza moguće je povećati efikasnost uklanjanja. Primjerice, 1,5-difenilkarbazid selektivno reagira s kromom(VI) u kiselim uvjetima.<sup>10</sup>

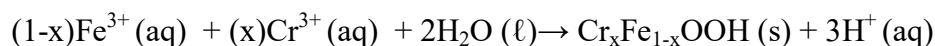
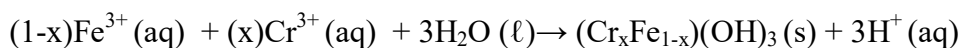
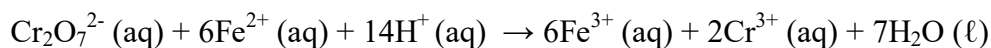
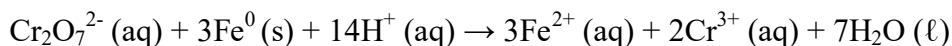
Krom(VI) je primjer metalnog iona čiji redukcijski potencijal za polureakciju  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$  iznosi +1,33 V.<sup>18</sup> Vrijednost redukcijskog potencijala je pozitivnija od  $\text{Fe}^0$  ( $E = -0,44$  V) što upućuje na potencijalni mehanizam uklanjanja kroma(VI) iz vodenih sustava putem redukcije. Istraživanja su pokazala da je upravo redukcija dominantni mehanizam uklanjanja kroma (VI). Shematski prikaz mehanizma uklanjanja kroma(VI) prikazan je na slici 10.<sup>34</sup>



Slika 10. Shematski prikaz mehanizma uklanjanja kroma(VI)

Prilikom interakcije kroma (VI) s aktivnim mjestima nanočestica željeza dolazi do redukcije. Krom(VI) se reducira u krom(III), dok se željezo ( $\text{Fe}^0$ ) oksidira u željezo(II). Također, reakcijom neutralnih nanočestica željeza s vodikovim ionima ( $\text{H}^+$ ) iz otopine dolazi do nastanka iona željeza(II) koji se dalje mogu oksidirati u ione željeza(III). Nastali krom(III) i željezo(III) mogu precipitirati u prisutstvu hidroksilnih ( $\text{OH}^-$ ) iona pri čemu nastaju Cr–Fe

oksohidroksidi ili hidroksidi koji se imobiliziraju na aktivnoj površini nanočestice. Redukcija i precipitacija je prikazana sljedećim reakcijama:<sup>34</sup>

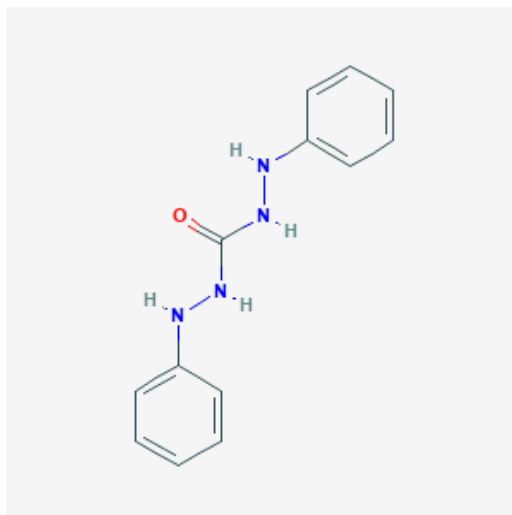


#### 2.4. Pregled analitičkih metoda

Za određivanje kroma u vodenim sustavima najčešće se koriste metode atomske spektroskopije, a mogu se koristiti i metode molekulske spektroskopije.

Metode atomske spektrometrije kao što su atomska apsorpcijska spektrometrija (AAS), atomska emisijska spektrometrija uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-AES) i spektrometrija masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS) najčešće se koriste zbog njihove visoke osjetljivosti i niskih granica detekcije (za ICP-MS u području ppt). Ovim metodama moguće je odrediti koncentraciju ukupnog kroma u uzorku.<sup>36</sup>

Za određivanje specija kroma neophodna je separacija. U tu svrhu se koriste različiti vezani sustavi koji se temelje na postupku separacije pojedinih specija i njihovom određivanju različitim spektroskopskim metodama. UV/Vis spektrofotometrija kao metoda molekulske spektroskopije također se može koristiti za specijaciju kroma. U tu svrhu se krom(VI) derivatizira kompleksiranjem s 1,5-difenilkarbazidom koji je selektivan reagens.<sup>36,37</sup> Na slici 11 prikazana je struktura 1,5-difenilkarbazida.<sup>38</sup>



Slika 11. Struktura 1,5-difenilkarbazida

#### 2.4.1. UV/Vis spektrofotometrija

Spektrofotometrija u ultraljubičastom i vidljivom području metoda je molekulske apsorpcijske spektroskopije koja se primjenjuje ponajprije za kvantitativnu analizu. Unatoč tome što je spektralna pozicija apsorpcijske vrpce dobar indikator prisutstva određenog kromofora, uspoređivanje apsorpcijskih spektara nedovoljan je dokaz za identifikaciju kemijskih spojeva.<sup>19</sup> UV/Vis područje spektra elektromagnetskog zračenja dijeli se na daleki (vakuumski) UV od 100 nm do 200 nm, bliski UV od 200 nm do 400 nm i vidljivi dio spektra od 400 nm do 800 nm.<sup>39</sup>

Apsorpcijom ultraljubičastog (UV) i vidljivog (Vis) zračenja dolazi do pobuđivanja elektrona u molekulama, pri čemu elektroni prelaze iz orbitala niže energije u orbitale više energije. Kako bi došlo do tog elektronskog prijelaza, energija fotona mora biti točno jednaka energijskoj razlici dviju orbitala. Prijelaz elektrona iz osnovnog stanja u jedno od mnogobrojnih rotacijskih i vibracijskih energijskih stanja koja su povezana sa svakim pobuđenim elektronskim stanjem rezultira linijom u apsorpcijskom spektru. Međutim, u molekulama postoji vjerojatnost energijskih prijelaza više rotacijskih i vibracijskih nivoa koji se neznatno razlikuju u energijama što rezultira nizom apsorpcijskih linija u spektru. Ukoliko su rotacije i vibracije oslobođene vanjskih utjecaja, primjerice u plinovitoj fazi, tada se linije međusobno mogu razlučiti. Stoga, apsorpcijski spektri u tekućoj i čvrstoj fazi sastoje se od jednostavnih ili složenih vrpce koje sadrže mnoštvo blisko smještenih vibracijskih i rotacijskih linija.<sup>19,40</sup>

Zračenje u UV i Vis području mogu apsorbirati različiti organski spojevi, anorganske molekule i kompleksi s prijenosom naboja. Za apsorpciju zračenja u organskim molekulama odgovorni su podijeljeni elektroni koji sudjeluju u stvaranju veze i nepodijeljeni elektroni, odnosno funkcionalne skupine koje se nazivaju kromofori. Valna duljina pri kojoj apsorbira neka organska molekula ovisi o jakosti kojom su vezani njeni elektroni. Primjerice, elektroni u nezasićenim vezama su relativno slabo vezani i posljedično tome se lako pobuđuju. Kod anorganskih molekula položaj odgovarajućeg apsorpcijskog maksimuma i razlika energija orbitala ovisi o oksidacijskom stanju elementa, položaju u periodnom sustavu elemenata i vrsti liganda vezanog na ion metala. Kompleksi s prijenosom naboja sadrže skupinu koja je elektron donor vezanu za elektron akceptor, pri čemu uslijed apsorpcije zračenja dolazi do premještanja elektrona s donora na akceptor. Pobuđeno stanje je tada rezultat unutarnjeg oksidacijsko-redukcijskog procesa.<sup>19</sup> Vrste koje ne apsorbiraju UV/Vis zračenje ili ga apsorbiraju vrlo slabo, prevode se u derivate koji apsorbiraju. U tu svrhu najčešće se koriste metode kemijske derivatizacije, primjerice kompleksiranje analita s organskim reagensom koji dobro apsorbira u UV/Vis-u.<sup>40</sup>

Prolaskom elektromagnetskog zračenja kroz otopinu koja može apsorbirati navedeno zračenje dolazi do smanjenja intenziteta snopa tog zračenja prema relaciji:

$$T = I / I_0$$

gdje je  $I_0$  intenzitet upadnog snopa zračenja,  $I$  intenzitet transmitiranog zračenja, a  $T$  je transmitancija. Transmitancija je mjera količine neapsorbiranog zračenja, a definira se kao udio upadnog zračenja koji je prošao kroz otopinu. Negativni logaritam transmitancije naziva se apsorbancija.

$$A = -\log T$$

Prema Beer-Lambert-ovom zakonu, apsorbancija je proporcionalna koncentraciji tvari u otopini. Prema tome, UV/Vis spektroskopija koristi se za određivanje koncentracije analita u uzorku. Beer-Lambertov zakon je prikazan sljedećim izrazom:

$$A = \varepsilon b c$$

gdje je  $A$  apsorbancija,  $\varepsilon$  molarni apsorpcijski koeficijent,  $b$  duljina puta zrake i  $c$  koncentracija vrste koja apsorbira zračenje.<sup>19</sup>

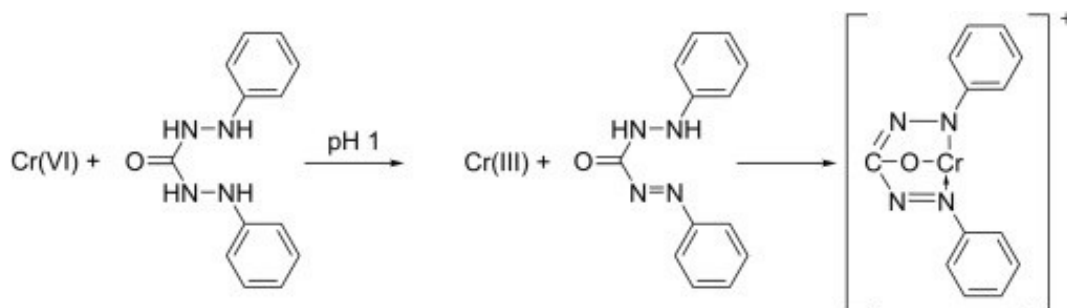
Postoji nekoliko ograničenja primjenjivosti Beer-Lambeetovog zakona, a to su: istinska, kemijska i instrumentna. Beer-Lambertov zakon vrijedi samo za razrjeđene otopine (najčešće 0,01 mol dm<sup>-3</sup>) budući da kod visokih koncentracija dolazi do odstupanja izravne proporcionalnosti apsorbancije i koncentracije, pri konstantnoj duljini puta zrake. Kemijska odstupanja su posljedica disocijacije, asocijacije ili reakcije s otapalom. Instrumentna ograničenja odnose se na odstupanja od Beer-Lambertovog zakona prouzročena polikromatskim ili zalutalim zračenjem.<sup>19</sup>

Instrumenti koji se koriste u UV/Vis spektrofotometriji su fotometri i spektrofotometri. Spektrofotometar je instrument koji mjeri apsorbanciju analita kao funkciju valne duljine elektromagnetskog zračenja, odnosno mjeri omjer dva snopa zračenja. Spektrofotometri mogu biti jednosnopni i dvosnopni. Osnovna razlika navedenih spektrofotometara je u tome što se kod dvosnopnog spektrofotometra snop zračenja dijeli na dvije zrake koje mogu istovremeno (prostorno odijeljeni snopovi) ili naizmjenično (vremenski odijeljeni snopovi) prolaziti kroz mjerni, odnosno referentni uzorak (slijepa proba).<sup>19,39</sup>

Osnovni dijelovi spektrofotometra su izvor kontinuiranog zračenja, selektor valnih duljina, nosač za kivete i detektor. Izvor kontinuiranog zračenja za ultraljubičasti dio spektra je deuterijeva lampa, a za vidljivi dio spektra volframova lampa. Kao selektor valnih duljina za sekvencijalnu analizu najčešće se koristi monokromator, koji se sastoji od ulazne pukotine, disperzijskog elementa i izlazne pukotine. Kivete za uzorke izgrađene su od transparentnog materijala: plastika, staklo i kvarc te su najčešće debljine 1 cm. Plastika snažno apsorbira zračenje ispod 300 nm, a staklo ispod 320 nm što ih čini nepogodnima za UV dio spektra te se koriste za mjerenje u Vis dijelu. Detektori koji se koriste su fotomultiplikator, fotocijevi i poluvodički detektor.<sup>19,40</sup>

Spektrofotometrijsko određivanje kroma(VI) temelji se na kompleksiranju s 1,5-difenilkarbazidom. Kompleksiranje kroma(VI) s 1,5-difenilkarbazidom provodi se u kiselom mediju (pH~2), pri čemu nastaje ružičasti kompleks s maksimumom apsorpcije pri 540 nm. 1,5-difenilkarbazid selektivan je reagens za krom(VI) i neće kompleksirati krom(III). Adsorpcijski mehanizam koji se temelji na redoks reakciji krom(VI) s 1,5-difenilkarbazidom, u kiselom mediju, pri čemu nastaje kompleks kroma(III) s 1,5-difenilkarbazonom koristi se za

separaciju specije kroma(VI).<sup>18,41,42</sup> Na slici 12 prikazana je redoks reakcija kroma(VI) s 1,5-difenilkarbazidom.<sup>43</sup>

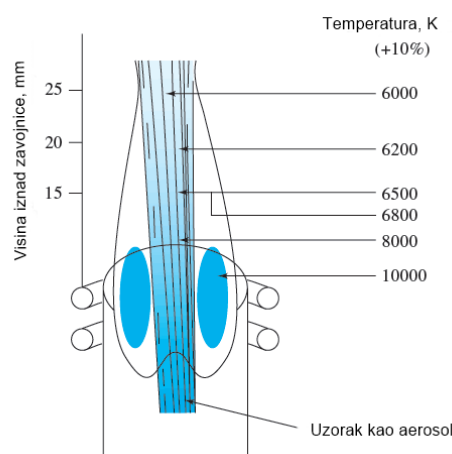


Slika 12. Redoks reakcija kroma(VI) s 1,5-difenilkarbazidom

#### 2.4.2. Atomska emisijska spektrometrija uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-AES)

Atomska emisijska spektrometrija analitička je metoda za dobivanje kvalitativnih i kvantitativnih informacija o analitu. Atomski emisijski spektri nastaju kao posljedica relaksacije atoma ili iona u osnovno stanje, nakon što su u pobuđeno stanje dovedeni vanjskim izvorom zračenja.<sup>21</sup>

U atomskoj emisijskoj spektrometriji postoji više izvora zračenja, a najčešće se koriste plamen, plazma i električni izboj. Plazma je vodljiva plinska smjesa koja sadrži znatnu količinu elektrona i kationa. Temperature plazme mogu dosegnuti do 10 000 K. Na slici 13 prikazana je plazma s odgovarajućim temperaturnim područjima.<sup>21</sup>



Slika 13. Induktivno spregnuta plazma s odgovarajućim temperaturnim područjima

Za emisijske analize često se koristi argonska plazma u kojoj su glavne vodljive vrste ioni argona i elektroni, iako vodljivosti doprinose i kationi iz uzorka. Postoje tri vrste plazme: lučna plazma, induktivno spregnuta plazma i mikrovalno inducirana plazma.<sup>19,21</sup>

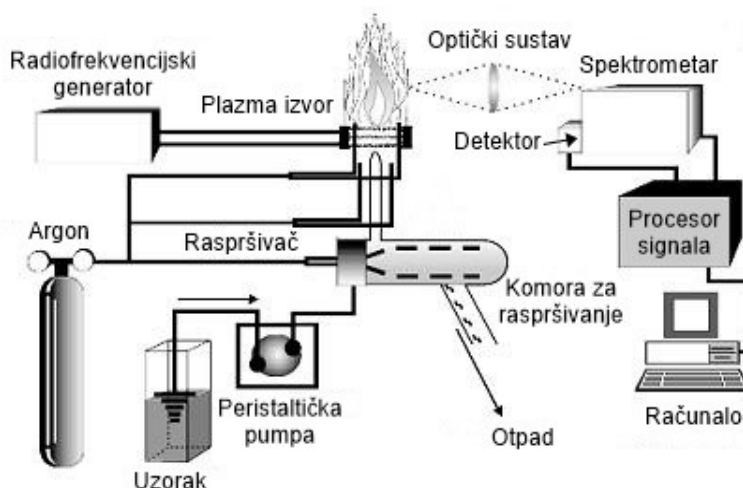
Glavni dijelovi izvora induktivno spregnute plazme su:

- Plazma plamenik
- Indukcijska zavojnica
- Sustav za regulaciju protoka argona
- Radiofrekvencijski generator

Plazma plamenik sastoji se od tri koncentrične kvarcne cijevi kojima struji argon. Ovisno o dizajnu cijevi, ukupna potrošnja argona je  $5-20 \text{ L min}^{-1}$ . Promjer najveće cijevi je oko 2,5 cm. Pri vrhu plamenika smještena je indukcijska zavojnica koja se hladi vodom ili zrakom, a napaja se radiofrekvencijskim generatorom. Zavojnica se sastoji od nekoliko namotaja bakrene cijevi. Broj namotaja je promjenjiv, a većina komercijalnih instrumenata koristi 2-5 namotaja. Postoje dva tipa generatora: „free running“ i kristalom kontroliran (najčešće kvarc). Frekvencija generatora je 27,12 ili 40,68 MHz.<sup>19,21,44</sup>

Plazma se formira na način da argon prolazi kroz plamenik, a zavojnica pri vrhu plamenika se priključi na radiofrekvencijski generator, pri čemu se stvara izmjenično elektromagnetsko polje. U tom polju, inducira se iskrenje čime se potiče stvaranje slobodnih elektrona u argonu. Nastali slobodni elektroni ubrzavaju se u elektromagnetskom polju i u sudarima potiču daljnju ionizaciju argona te oblikovanje plazme.<sup>21</sup>

Instrument za atomsku emisijsku spektrometriju uz induktivno spregnutu plazmu prikazan na slici 14.<sup>45</sup> sastoji se od sljedećih dijelova: sustav za uvođenje otopine uzorka koji čine kapilare i peristaltička pumpa, raspršivač (pneumatski ili ultrazvučni) i komora za raspršivanje uzorka, plazma plamenik na čijem vrhu je indukcijska zavojnica spojena na radiofrekvencijski generator, optički sustav, polikromator ili monokromator te detektor (detektor u čvrstom stanju (CCD) ili fotomultiplikator).<sup>21</sup>



Slika 14. Shematski prikaz ICP-AES instrumenta

Analiza uzoraka atomskom emisijskom spektrometrijom uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-AES) provodi se na temelju tri osnovna procesa: atomizacija, apsorpcija i emisija.

Uzorak se u obliku otopine sustavom kapilara i peristaltičkom pumpom dovodi do raspršivača i u komori za raspršivanje prevodi se u aerosol. Argon uvodi aerosol u središte plazme gdje dolazi do desolvacije uzorka, raspada matrice i nastaju mikroskopske čestice.

Visokotemperaturni plazma izvor omogućava atomizaciju uzorka pri čemu se molekule razdvajaju na pojedine atome i ione. Atomi i ioni analita apsorbiraju energiju zračenja i prelaze iz osnovnog energijskog stanja u stanje više energije. Naposljetku, pobuđeni atomi i ioni emitiraju zračenje karakteristične valne duljine koje se može detektirati.<sup>21,44</sup>

Položaj plamenika može biti radijalan ili aksijalan. U radijalnom položaju, plamenik je namješten okomito, a prikuplja se signal iz čitave normalne analitičke zone. Prednost ovakvog položaja je manja potrošnja argona i bolje granice detekcije u složenim matricama. U aksijalnom položaju, plamenik je namješten vodoravno, a signal se prikuplja duž cijelog puta, od zone inicijalnog zračenja. Prednost aksijalnog položaja je veća vrijednost intenziteta zračenja, bolje detekcijske granice u jednostavnijim matricama. Međutim, kako bi se zaštitila pukotina od djelovanja visoke temperature, potreban je dodatan dovod argona za rezanje vrha plazme.<sup>21,43</sup>

Prednosti ove analitičke metode su brza simultana ili sekvencijalna analiza metala i nekih nemetala, veliko linearno kalibracijsko područje i dobre detekcijske granice (za većinu



elemenata 1–10 ppb). Glavni nedostaci su prisustvo spektralnih interferencija i relativno niska osjetljivost u odnosu na neke druge metode.<sup>21</sup>

#### 2.4.3. *Atomska apsorpcijska spektrometrija (AAS) i spektrometrija masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS) u analizi kroma*

Atomska apsorpcijska spektrometrija (AAS) je analitička metoda za kvalitativnu i kvantitativnu analizu velikog broja elemenata iz različitih uzoraka kao što su biološki uzorci, uzorci iz okoliša, nanomaterijali, hrana i sl. Ova metoda temelji se na mjerenju apsorbiranog zračenja kemijskog elementa od interesa.<sup>46</sup>

Metode atomske apsorpcijske spektrometrije prema načinu atomizacije uzorka dijele se na plamenu atomsku apsorpcijsku spektrometriju (FAAS) i elektrotermičku atomsku apsorpcijsku spektrometriju (ETAAS).<sup>21</sup>

Ovom metodom moguće je određivanje alkalijskih metala, prijelaznih metala i „teških“ metala, dok određivanje refraktornih elemenata (B, Mo, V, Zr) nije moguće jer stvaraju okside izdržljive pri visokim temperaturama plamena. Detekcijske granice nalaze se u ppm području i niže. Loša osjetljivost metode posljedica je kratkog vremena zadržavanja individualnih atoma u optičkom putu ( $\sim 10^{-4}$  s) i neiskoristivosti znatne količine uzorka koja odlazi u otpad.<sup>21</sup>

Neplamene tehnike atomske apsorpcijske spektrometrije, kao što je elektrotermička atomska apsorpcijska spektrometrija (ETAAS) pokazuju znatno veću osjetljivost. Povećana osjetljivost posljedica je toga što se cijeli uzorak atomizira u kratkom vremenu, a vrijeme zadržavanja analita u optičkom putu je duže ( $\sim 1$  s).<sup>21</sup>

Prednosti ove metode su bolja osjetljivost, niže detekcijske granice (ppb i niže) i mogućnost analize krutih uzoraka.<sup>21</sup>

Ograničenja metode AAS u analizi kroma su: kemijske interferencije zbog kompleksne matrice, spektralne interferencije (osnovna apsorpcija) i ionizacijske interferencije. Primjerice, apsorpcija kroma u plamenu (zrak-acetilen) potisnuta je u prisutstvu željeza i nikla. Ugađanjem temperature plamena mogu se smanjiti kemijske interferencije, ali se time smanjuje i osjetljivost metode. Također, prisutnost kloridnih iona utječe na kvantitativno određivanje kroma. Kako bi se to spriječilo, otopina amonijevog klorida dodaje se u sve uzorke prije analize.<sup>47</sup>

Spektrometrija masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS) je multielementna analitička tehnika za kvalitativnu i kvantitativnu analizu elemenata. Prednosti ove metode su

izvršne detekcijske granice (*ppt* područje), izotopna mjerenja, široko dinamičko područje. Glavni nedostaci metode su spektralne interferencije i utjecaj matrice.<sup>21</sup>

Ograničenje metode ICP-MS u analizi kroma su spektralne interferencije. Argonovi ioni iz plazme mogu reagirati s ostalim elementima u uzorku pri čemu nastaju poliatomske vrste. Poliatomske vrste koje mogu interferirati u analizi kroma su:  $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ ,  $^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ ,  $^{38}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$ ,  $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ ,  $^{37}\text{Cl}^{15}\text{O}^+$  budući da imaju isti omjer mase i naboja kao i najzastupljeniji izotop kroma,  $^{52}\text{Cr}^+$ . Interferencije se mogu ukloniti upotrebom dodatne dinamičke reakcijske ćelije u kojoj se nalazi plin (npr. amonijak) koji može reagirati s poliatomskim vrstama što rezultira drugačijim omjerom mase i naboja.<sup>48</sup>

## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Kemikalije

Za sintezu i analizu uzoraka korištene su sljedeće kemikalije:

- željezov(III) klorid heksahidrat,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  p.a. (Kemika)
- natrijev borhidrid,  $\text{NaBH}_4$  (Alfa Aesar)
- 1,5-difenilkarbazid,  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$  p.a. (VWR Chemicals)
- etanol,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (96 %, v/v, Kemika)
- kalijev dikromat,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (Fluka)
- dušična kiselina,  $\text{HNO}_3$  konc. ( $w = 65\%$ ) p.a. (Fluka)
- klorovodična kiselina,  $\text{HCl}$  konc. ( $w = 36\%$ ) p.a. (Merck)
- sumporna kiselina,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:3, v/v)
- standardna monoelementna otopina kroma(VI) spektralne čistoće, Cr ( $997 \pm 5 \mu\text{g mL}^{-1}$ ) (Merck)
- destilirana deionizirana voda (ultračista voda), ( $\rho = 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ )

Laboratorijsko posuđe korišteno u svim analizama i prilikom sinteze uzoraka oprano je otopinom deterdženta, vodovodnom vodom, destiliranom vodom, vodenom otopinom dušične kiseline ( $w = 10\%$ ) te ultračistom vodom

### 3.2. Instrumenti i uređaji

- Optički emisijski spektrometar *Prodigy High Dispersion ICP* (Teledyne Leeman Labs., Hudson, NH, USA)
- UV-Vis spektrofotometar *Specord 200* (AnalytikJena)
- FT-IR spektrometar *Vector 22* (Bruker)
- Pretražni elektronski mikroskop *FEG QUANTA 250 SEM FEI*
- Difraktometar *Philips X'Change*
- Analitička vaga (Mettler Toledo)
- pH metar (Mettler Toledo)
- Ultrazvučna kupelj

### 3.3. Priprava uzoraka

#### 3.3.1. *Sinteza neutralnih nanočestica željeza*

Neutralne nanočestice željeza sintetizirane su u vodenom mediju redukcijom željeza(III) u vodenoj otopini željezovog(III) klorida heksahidrata natrijevim borhidridom, na sobnoj temperaturi, pri atmosferskim uvjetima.

Pripremljene su vodene otopine željezovog(III) klorida heksahidrata i natrijevog borhidrida. Vodena otopina željezovog(III) klorida heksahidrata pripremljena je otapanjem 3 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  u 300 mL destilirane deionizirane vode. Vodena otopina natrijevog borhidrida pripremljena je otapanjem 2,1 g  $\text{NaBH}_4$  u 300 mL destilirane deionizirane vode. Vodenoj otopini  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  postupno se (kap po kap) dodaje vodena otopina  $\text{NaBH}_4$ , uz snažno miješanje na magnetnoj mješalici, dok ne dođe do pojave prvih nanočestica željeza. Nakon što se pojave prve nanočestice željeza, preostala količina vodene otopine  $\text{NaBH}_4$  doda se odjednom. Po završetku redukcije, odnosno kada prestane razvijanje vodika, dobivena suspenzija se profiltrira vakuum filtracijom preko plave vrpce. Sintetizirane neutralne nanočestice željeza isperu se u nekoliko navrata malom količinom etanola i pohrane u plastičnu epruvetu s etanolom.



Slika 15. Neutralne nanočestice željeza

### 3.3.2. *Sinteza nanočestica željeza modificiranih s 1,5-difenilkarbazidom*

Modificirane nanočestice željeza sintetizirane su uz 1,5-difenilkarbazid (DPC) kao ligand, pri čemu su korišteni različiti molarni omjeri željeza i liganda. U tu svrhu, pripremljene su četiri etanolne otopine 1,5-difenilkarbazida, različitih koncentracija, kako bi se postigli sljedeći molarni omjeri: /DPC:Fe, 1:1/, /DPC:Fe, 1:2/, /DPC:Fe, 3:2/ i /DPC:Fe, 2:1/.

Sinteza modificiranih nanočestica željeza uz DPC kao ligand, u molarnom omjeru /DPC:Fe, 1:1/ provedena je na sobnoj temperaturi i pri atmosferskom tlaku. Prvotno su sintetizirane neutralne nanočestice željeza. U vodenu otopinu željezovog(III) klorida heksahidrata (3 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  u 300 mL ultračiste vode) postupno se dodaje vodena otopina natrijevog borhidrida (2,1 g  $\text{NaBH}_4$  u 300 mL ultračiste vode) dok ne nastanu prve nanočestice željeza. Nakon što se uoči nastanak prvih nanočestica, preostala količina otopine  $\text{NaBH}_4$  doda se odjednom. Pripremi se otopina 1,5-difenilkarbazida otapanjem 2,6893 g 1,5-difenilkarbazida u 300 mL etanola, u ultrazvučnoj kupelji. Korištena je etanolna otopina navedenog liganda zbog njegove izrazito slabe topljivosti u vodi. Nakon što redukcija u potpunosti završi, u reakcijsku smjesu postupno se dodaje otopina 1,5-difenilkarbazida. U početku se dodaje kap po kap navedene otopine liganda, nakon čega se preostala količina doda odjednom. Suspenzija se snažno miješa na magnetnoj mješalici, nekoliko minuta, nakon čega se modificirane nanočestice profiltriraju preko plave vrpce, isperu malom količinom etanola i pohrane u plastičnu epruvetu u etanolu.

Nanočestice željeza uz DPC, u molarnom omjeru /DPC:Fe, 3:2/ pripremljene su modificiranjem neutralnih nanočestica željeza s otopinom 1,5-difenilkarbazida. Otopina 1,5-difenilkarbazida pripremljena je otapanjem 4,0339 g DPC u 350 mL etanola. Smjesa je stavljena u ultrazvučnu kupelj na 30 minuta kako bi se sva količina liganda u potpunosti otopila. Prema prethodno opisanom postupku, sintetizirane su neutralne nanočestice željeza. U reakcijsku smjesu s neutralnim nanočesticama željeza postupno se dodaje pripremljena otopina 1,5-difenilkarbazida. Otopina liganda se u početku dodaje postupno, a potom se preostala količina doda odjednom. Dobivena suspenzija snažno se miješa na magnetnoj mješalici nekoliko minuta, nakon čega se profiltrira preko plave vrpce. Modificirane nanočestice željeza isperu se etanolom i pohrane u plastičnu epruvetu u etanolu.

Nanočestice željeza uz DPC, u molarnom omjeru /DPC:Fe, 2:1/ također su pripremljene modificiranjem neutralnih nanočestica željeza s DPC-om. Otopina 1,5-difenilkarbazida pripremljena je otapanjem 5,3786 g DPC u 450 mL etanola, u ultrazvučnoj kupelji (30

minuta). Neutralnim nanočesticama željeza doda se otopina liganda te se suspenzija snažno miješa na magnetnoj mješalici. Modificirane nanočestice željeza otfiltriraju se preko plave vrpce, dobro isperu etanolom te pohrane u plastičnu epruvetu u etanolu.

Sinteza modificiranih nanočestica željeza uz DPC, u molarnom omjeru /DPC:Fe, 1:2/ provedena je na drugačiji način, postupkom inkubacije. Neutralne nanočestice željeza sintetizirane su prema prethodno opisanom postupku. Otopina 1,5-difenilkarbazida pripravljena je otapanjem 1,3440 g 1,5-difenilkarbazida u 300 mL etanola. Neutralne nanočestice željeza prebace se u čistu čašu te im se doda otopina 1,5-difenilkarbazida. Suspenzija se stavi u ultrazvučnu kupelj na 30 minuta. Nakon što prođe vrijeme inkubacije, nanočestice se otfiltriraju preko plave vrpce, isperu malom količinom etanola i pohrane u etanolu.

### 3.4. Priprava uzoraka

#### 3.4.1. Priprava otopina za analizu UV/Vis spektrofotometrijom

Za potrebe ovog istraživanja pripravljeno je devet otopina kroma(VI) različitih koncentracija koje redom iznose: 0,2, 0,5, 1, 6, 10, 20, 50, 80 i 100 mg L<sup>-1</sup>. Ishodna standardna otopina kroma(VI), masene koncentracije 1000 mg L<sup>-1</sup> pripravljena je otapanjem 1,4145 g kalijevog dikromata u 500 mL ultračiste vode. Iz standardne otopine kroma(VI) pripravljene su dvije radne otopine u kojima je koncentracija kroma(VI) iznosila 10 mg L<sup>-1</sup> i 100 mg L<sup>-1</sup>.

Za UV/Vis spektrofotometrijsku analizu otopine su pripravljene u odmjernim tikvicama od 25 mL. Za analizu su korištena dva tipa nanočestica željeza; /DPC:Fe, 3:2/ i /DPC:Fe, 2:1/. Prvotno je pripravljeno devet otopina kroma(VI), prethodno navedenih koncentracija, koje su sadržavale modificirane nanočestice željeza u molarnom omjeru /DPC:Fe, 3:2/, a potom devet otopina kroma(VI) istih koncentracija s modificiranim nanočesticama željeza u molarnom omjeru /DPC:Fe, 2:1/. Neposredno prije vaganja, nanočestice željeza su dobro posušene na filter papiru. U svaku odmjernu tikvicu odvagano je po 10 mg modificiranih nanočestica željeza.

Otopina kroma(VI) masene koncentracije 0,2 mg L<sup>-1</sup> pripravljena je iz radne otopine kroma(VI) ( $\gamma = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ), pipetiranjem 0,5 mL te otopine. Otopine kroma(VI), masenih koncentracija 0,5 i 1 mg L<sup>-1</sup>, pripravljene su iz radne otopine kroma(VI) ( $\gamma = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ), pipetiranjem 1,25 i 2,5 mL te otopine. Otopine preostalih šest koncentracija kroma(VI) pripravljene su iz ishodne standardne otopine kroma(VI) ( $\gamma = 1000 \text{ mg L}^{-1}$ ). Pipetirani

volumeni ishodne standardne otopine kroma(VI) redom su iznosili: 0,15, 0,25, 0,5, 1,25, 2 i 2,5 mL.

Nakon što je modificiranim nanočesticama željeza dodan određeni volumen radnih otopina kroma(VI), odmjerne tikvice su nadopunjene do oznake destiliranom deioniziranom vodom. Pripremljene suspenzije modificiranih nanočestica željeza i otopine kroma(VI) odgovarajućih koncentracija, stavljene su u ultrazvučnu kupelj na 30 minuta, uz povremeno resuspendiranje smjese protresanjem. U svrhu uklanjanja nanočestica, uzorci su filtrirani preko filtra s porama veličine 0,45  $\mu\text{m}$ . Pripremljene otopine kroma(VI) za UV/Vis spektrofotometrijsku analizu prikazane su na slici 16.



Slika 16. Otopine kroma(VI) za analizu UV/Vis spektrofotometrijom

Neposredno prije snimanja, pH otopina kroma(VI) provjerio se pH-metrom i zakiseljavanjem sumpornom kiselinom (3:1,v/v) podesio na vrijednost  $2,0 \pm 0,5$  prema protokolu za kolorimetrijsko određivanje kroma(VI).<sup>49</sup>

#### 3.4.2. Priprava otopina za analizu metodom ICP-AES

Za potrebe ovog istraživanja pripremljeno je 12 otopina kroma(VI) različitih koncentracija koje redom iznose: 0,2, 0,5, 1, 1,2, 1,6, 2, 4, 6, 10, 12, 16 i 20  $\text{mg L}^{-1}$ . Za pripremu navedenih otopina korištene su standardna otopina kroma(VI) ( $1000 \text{ mg L}^{-1}$ ) i dvije radne otopine ( $100 \text{ mg L}^{-1}$  i  $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) koje su pripremljene na prethodno opisan način.

Za analizu su korištene modificirane nanočestice željeza s 1,5-difenilkarbazidom u molarnom omjeru: /DPC:Fe, 2:1/. U tu svrhu, u svaku odmjernu tikvicu od 25 mL odvagano

je po 10 mg modificiranih nanočestica Fe. Neposredno prije vaganja, nanočestice željeza su dobro posušene na filter papiru kako bi ishlapio etanol. Simultano su pripravljene dvije iste serije otopina kroma(VI) s modificiranim nanočesticama željeza.

Otopine kroma(VI) prethodno navedenih koncentracija pripravljene su prema podacima danim u tablici 1.

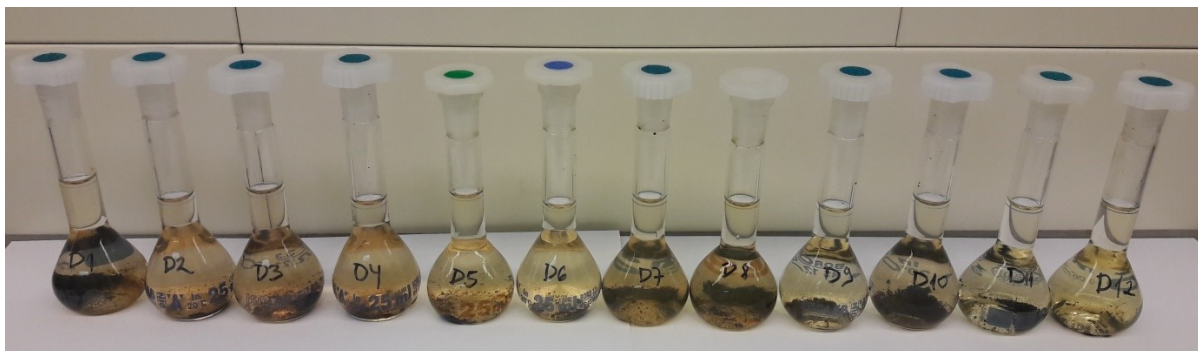
**Tablica 1.** Masene koncentracije standardnih otopina kroma(VI) s pripadnim volumenima za pripremu otopina kroma(VI) odgovarajućih masenih koncentracija

Broj uzorka	$\gamma_s / \text{mg L}^{-1}$	V / mL	$\gamma_u / \text{mg L}^{-1}$
1	10	0,5	0,2
2	10	1,25	0,5
3	100	0,25	1
4	100	0,3	1,2
5	100	0,4	1,6
6	100	0,5	2
7	100	1	4
8	100	1,5	6
9	1000	0,25	10
10	1000	0,3	12
11	1000	0,4	16
12	1000	0,5	20

*Kratice:  $\gamma_s$ -masena koncentracija standardne otopine kroma(VI);  $\gamma_u$ -masena koncentracija kroma(VI) u uzorku; V-pipetirani volumen*

Nakon što je modificiranim nanočesticama željeza dodan određeni volumen radnih otopina kroma(VI), prema tablici 1, odmjerne tikvice su nadopunjene do oznake ultračistom vodom. Dobivena suspenzija čvrstih modificiranih nanočestica željeza u molarnom omjeru /DPC:Fe, 2:1/ i otopine kroma(VI), prikazana na slici 17 stavljena je u ultrazvučnu kupelj na 30 min, uz povremeno resuspendiranje smjese protresanjem. Otopina iznad nanočestica odvojena je pipetom tako da su nanočestice pomoću magneta zadržane na dnu tikvice. Isti postupak je ponovljen za obje serije otopina.



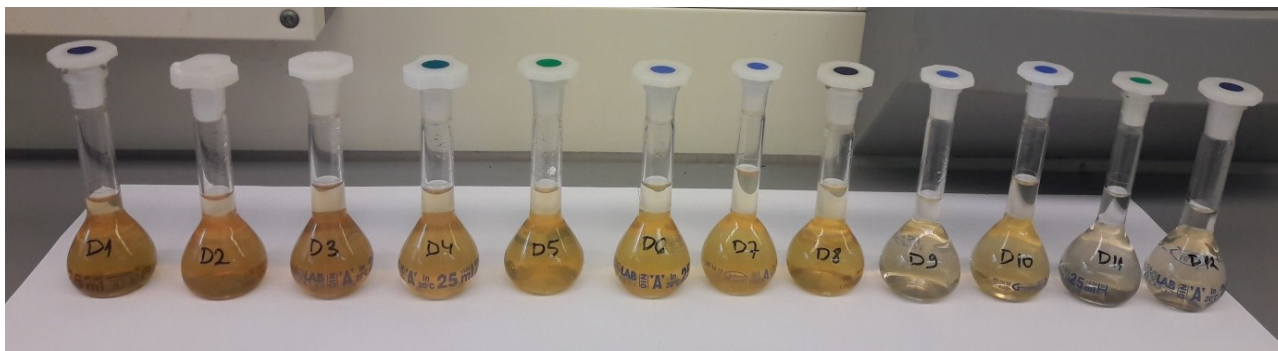


Slika 17. Suspenzije čvrstih modificiranih nanočestica željeza i otopina kroma(VI)

Iz prve serije otopina, dio odvojenih modificiranih nanočestica željeza analiziran je pretražnom elektronskom mikroskopijom. Za karakterizaciju modificiranih nanočestica SEM metodom izabrane su nanočestice odvojene iz otopina u kojima je koncentracija Cr(VI) iznosila redom: 0,5, 2 i 20 mg L<sup>-1</sup>. Modificirane nanočestice željeza su prebačene u epice i pohranjene u etanolu.

Iz druge serije otopina, modificirane nanočestice željeza zaostale na dnu tikvice su otopljene. U tikvice s nanočesticama željeza dodano je 1 mL koncentrirane dušične kiseline i 0,2 mL koncentrirane klorovodične kiseline. Smjesa je stavljena u ultrazvučnu kupelj na 15 minuta, a potom je ostavljena nekoliko dana na sobnoj temperaturi. Kada su se nanočestice u potpunosti otopile, odmjerna tikvica je nadopunjena do oznake destiliranom deioniziranom vodom. Neposredno prije mjerenja, uzorci nisu filtrirani budući da su se sve nanočestice otopile.

Otopina odvojena iznad nanočestica, iz obje serije uzoraka, korištena je za analizu atomskom emisijskom spektrometrijom uz induktivno spregnutu plazmu. Neposredno prije samog mjerenja otopine su profiltrirane preko filtra s porama veličine 0,45 μm u svrhu uklanjanja mogućih zaostalih čestica koje bi mogle naštetiti instrumentu. Pripremljene otopine su prikazane na slici 18.



Slika 18. Otopine kroma(VI) za analizu atomskom emisijskom spektrometrijom uz induktivno spregnutu plazmu

Dodatno su pripremljena tri uzorka nemodificiranih nanočestica željeza s otopinama kroma(VI) sljedećih koncentracija: 0,5, 2 i 20 mg L<sup>-1</sup>. U svaku odmjernu tikvicu od 25 mL vagano je po 10 mg neutralnih nanočestica željeza. Otopine kroma(VI), prethodno navedenih koncentracija, pripremljene su prema podacima iz tablice 1. Suspenzija nanočestica i otopine kroma(VI) stavljena je u ultrazvučnu kupelj na 30 minuta. Otopina iznad nanočestica je odvojena i neposredno prije mjerenja profiltrirana preko filtra s porama veličine 0,45 μm. Nemodificirane nanočestice željeza prebačene su u epice i pohranjene u etanolu za analizu metodom SEM.

### 3.5. Mjerni postupci

#### 3.5.1. Kvalitativna analiza metodom FT-IR

Snimljeni su FT-IR spektri neutralnih nanočestica željeza, 1,5-difenilkarbazida i modificiranih nanočestica željeza s 1,5-difenilkarbazidom u molarnim omjerima /DPC:Fe/: 1:1, 1:2, 3:2 i 2:1.

Obzirom da su uzorci čuvani u etanolu, prije analize ih je bilo potrebno dobro posušiti. U tu svrhu, mala količina uzorka nanosila se na filter papir koji je ostavljen na zraku 10-ak minuta kako bi ishlapio etanol.

Snimanje krutog uzorka provedeno je tehnikom KBr pastile. Miješanjem 1 mg uzorka sa 100 mg suhog KBr pripravljena je pastila. Smjesa je dobro usitnjena, homogenizirana i naposljetku prešana u tanke pločice koje su postavljene u nosač FT-IR spektrometra.

Infracrveni spektri snimljeni su u srednjem infracrvenom području ( $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ ). Dobiveni su kao rezultat uprosječivanja 20 mjerenja.

### 3.5.2. Karakterizacija nanočestica željeza metodom SEM

Karakterizacija strukture i veličine neutralnih i modificiranih nanočestica željeza provedena je pretražnom elektronskom mikroskopijom.

Priprema uzorka za analizu sastojala se od ljepljenja uzorka na ljepljivu električno vodljivu grafitnu traku te napanjanja slojem zlata u uređaju napanjalica. Pripremljeni uzorci snimani su pri povećanjima u području od 250 x do 250 000 x.

### 3.5.3. Karakterizacija nanočestica metodom XRD

Snimanje uzoraka modificiranih i neutralnih nanočestica željeza metodom difrakcije rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku provedeno je na difraktometru *Philips X'Change*.

U tu svrhu, uzorak je postavljen na silicijev nosač koji se koristi kada je uzorak prisutan u nedovoljnoj količini za uobičajeno snimanje na aluminijskom nosaču. Područje snimanja je bilo u rasponu  $2\theta$  vrijednosti od  $5^\circ$  do  $110^\circ$ . Tip pretraživanja bio je *step scan* s brzinom pretraživanja od  $0,03^\circ$  u sekundi. Pri pojedinoj točki brojač je bilježio signal 1,5 sekundi.

Za prikupljanje i obradu podataka korišten je programski paket *Philips X'Pert*.

### 3.5.4. Analiza uzoraka spektrofotometrijom u UV/Vis području

Pripremljene dvije serije otopina kroma(VI), u rasponu koncentracija od 0,2 do  $100\text{ mg L}^{-1}$ , snimljene su dvosnopnim UV/Vis spektrofotometrom. Za analizu su odabrani uzorci modificiranih nanočestica željeza u sljedećim molarnim omjerima: /DPC:Fe, 3:2/ i /DPC:Fe, 2:1/

Mala količina uzorka (1-2 mL) stavljena je u kvarenu kivetu koja je postavljena u nosač UV/Vis spektrofotometra. Za slijepu probu korištena je destilirana deionizirana voda. Snimano je u području valnih duljina od 200 nm do 750 nm.

Za svaki uzorak dobiveni su spektri ovisnosti apsorbancije o valnoj duljini.

### 3.5.5. Analiza uzoraka atomskom emisijskom spektrometrijom

Neposredno prije samog mjerenja uzoraka na atomskom emisijskom spektrometru pripremljeno je šest otopina kroma(VI) za kalibraciju uređaja. Koncentracija kroma(VI) u kalibracijskim otopinama iznosila je redom: 0,1, 0,2, 0,5, 1, 10 i 20 mg L<sup>-1</sup>. Za pripremu otopina kroma(VI) masene koncentracije 10 i 20 mg L<sup>-1</sup> korištena je monoelementna certificirana standardna otopina kroma(VI) ( $\gamma = 1000$  mg L<sup>-1</sup>). U tu svrhu je pipetirano 0,1 i 0,2 mL navedene otopine. Prethodno pripremljena otopina kroma(VI) masene koncentracije 10 mg L<sup>-1</sup> korištena je za pripremu preostale četiri kalibracijske otopine kroma(VI). Pipetirani volumeni su redom iznosili: 0,1, 0,2, 0,5 i 1 mL. Otopine su pripremane u odmjernim tikvicama od 10 mL pri čemu je u svaku tikvicu otpipetirano 0,2 mL koncentrirane dušične kiseline i nadopunjeno do oznake destiliranom deioniziranom vodom.

Mjerenje je započelo slijepom probom koju čini vodena otopina dušične kiseline (2 %, v/v). Nakon toga su mjerene kalibracijske otopine prema rastućoj koncentraciji. Kapilara za dovod uzorka je dobro isprana, nakon čega se ponovno izmjerila slijepa proba, a potom i kalibracijska otopina masene koncentracije 20 mg L<sup>-1</sup> u svrhu određivanja detekcijskih granica. Mjeren je odziv instrumenta za standardnu otopinu kroma(VI) ( $\gamma = 20$  mg L<sup>-1</sup>) tri puta te jedanaest puta za slijepu probu.

Uzorci za analizu atomskom emisijskom spektrometrijom uz induktivno spregnutu plazmu pripremani su u mjernim kivetama. U tu svrhu je pipetiran alikvot od 5 mL uzorka koji sadrži krom(VI) te se alikvotu dodalo 0,1 mL koncentrirane dušične kiseline. Kiseline je dodana u sve otopine izuzev onih koje su pripremljene otapanjem modificiranih nanočestica željeza. Pripravljene otopine analizirane su na atomskom emisijskom spektrometru čiji radni parametri su prikazani u tablici 2.

Tablica 2. Radni parametri spektrometra ICP-AES

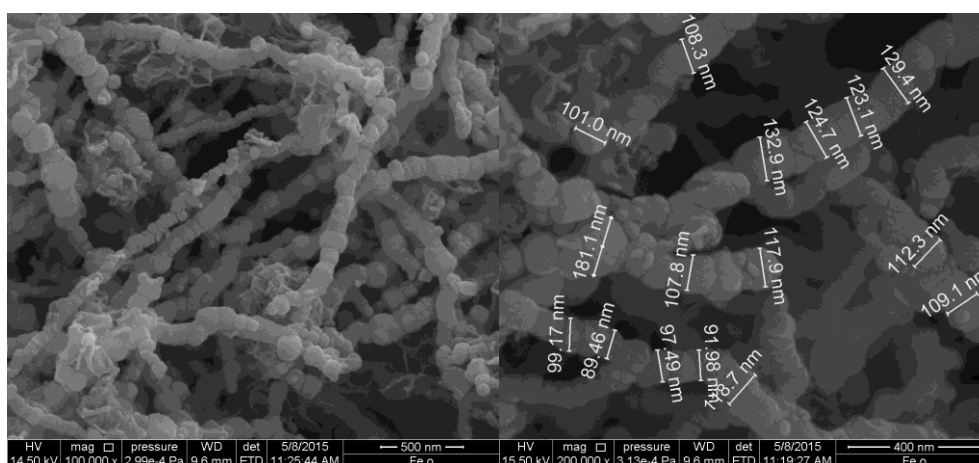
Dio instrumenta	Postavke instrumenta
Spektrometar	Ešeletni polikromator visoke rezolucije
Detektor	L-PAD CID kamera (detektor u čvrstom stanju)
RF – generator	40 MHz „free running“
RF snaga	1,3 kW
Peristaltička pumpa	0,9 mL/min
Raspršivač	Pneumatski koncentrični
Komora za raspršivanje	Ciklonska
Protok argona	
<i>Vanjski:</i>	18 L/min
<i>Pomoćni:</i>	0,9 L/min
<i>Za raspršivanje:</i>	1 L/min
Plamenik	Fasselov tip, DUAL-VIEW
Položaj plamenika	Aksijalni
Integracijsko vrijeme mjerenja	5 s
Broj ponovljenih mjerenja	3

## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Karakterizacija nanočestica željeza

#### 4.1.1. Karakterizacija metodom SEM

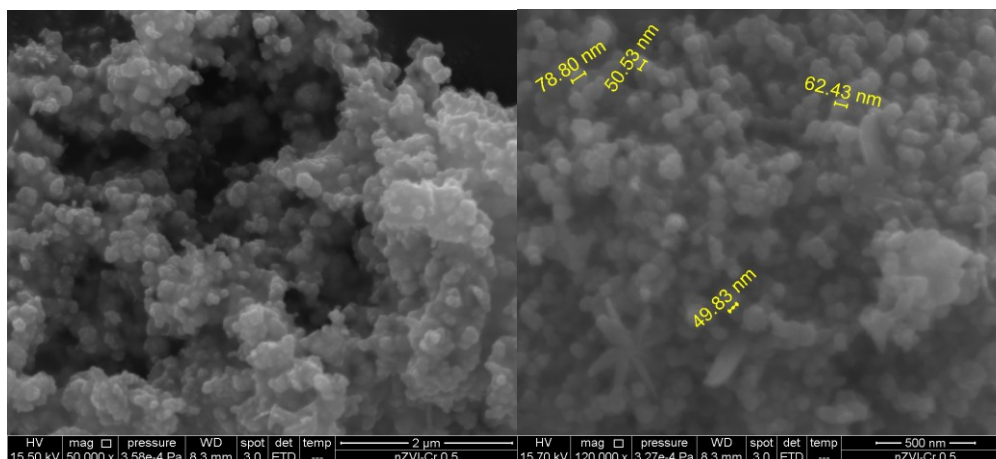
Metodom pretražne elektronske mikroskopije analizirane su neutralne nanočestice željeza sintetizirane reducijom iona željeza(III) iz vodene otopine natrijevim borhidridom.



Slika 19. Neutralne nanočestice željeza snimljene metodom SEM uz povećanje 100 000 x (lijevo) i 200 000 x (desno)

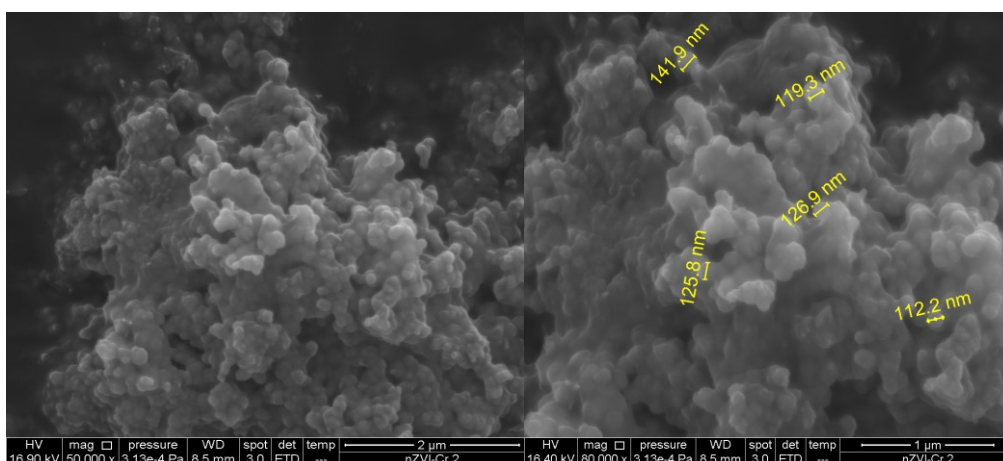
Struktura i veličina neutralnih nanočestica željeza prikazana je na slici 19. Neutralne nanočestice željeza su sfernog oblika i međusobno grade dendritične strukture. Čestice imaju raspon veličina od 89,46 do 181,1 nm. Srednja vrijednost veličina promjera sfernih nanočestica na slici 19 je 135,3 nm.

U svrhu proučavanja učinkovitosti uklanjanja kroma(VI) iz vodenih sustava provedena je SEM analiza neutralnih i modificiranih nanočestica željeza nakon uklanjanja kroma iz vodenih otopina u kojima je početna koncentracija kroma(VI) iznosila 0,5, 2 i 20 mg L<sup>-1</sup>. Rezultati provedenih analiza morfologije nanočestica prikazani su na slikama 20–25.



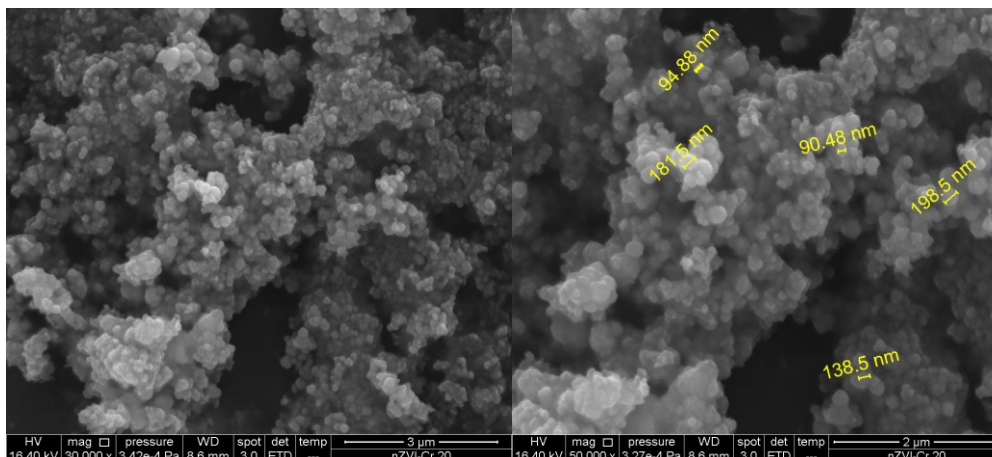
Slika 20. Neutralne nanočestice željeza nakon sorpcije kroma iz vodene otopine ( $\gamma = 0,5 \text{ mg L}^{-1}$ ) snimljene metodom SEM uz povećanje 50 000 x (lijevo) i 120 000 x (desno)

Struktura i veličina neutralnih nanočestica željeza nakon sorpcije kroma iz vodene otopine ( $\gamma = 0,5 \text{ mg L}^{-1}$ ) prikazana je na slici 20. Dobiveni rezultati prikazuju narušenu dendritičnu strukturu nanočestica uslijed dodatka kroma pri čemu nastaju aglomerati čestica uz pojavu amorfnih nakupina. Promjer sferičnih čestica je u rasponu veličina od 49,83 nm do 78,80 nm.



Slika 21. Neutralne nanočestice željeza nakon sorpcije kroma iz vodene otopine ( $\gamma = 2 \text{ mg L}^{-1}$ ) snimljene metodom SEM uz povećanje 50 000 x (lijevo) i 80 000 x (desno)

Strukturu i veličina neutralnih nanočestica željeza nakon sorpcije kroma iz vodene otopine ( $\gamma = 2 \text{ mg L}^{-1}$ ) prikazana je na slici 21. Povećanjem koncentracije kroma jasnije se uočava narušenost dendritične strukture neutralnih nanočestica. Čestice su sfernog oblika u rasponu veličina od 112,2 nm do 141,9 nm.



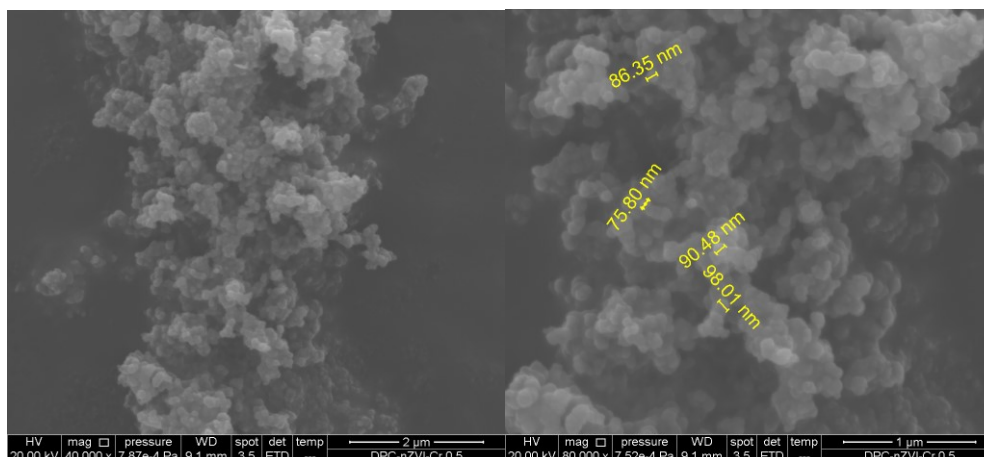
Slika 22. Neutralne nanočestice željeza nakon sorpcije kroma iz vodene otopine ( $\gamma = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ) snimljene metodom SEM uz povećanje 30 000 x (lijevo) i 50 000 x (desno)

Struktura i veličina neutralnih nanočestica željeza nakon sorpcije kroma iz vodene otopine ( $\gamma = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ) prikazana je na slici 22. Pri višim koncentracijama kroma nastaju amorfne nakupine sfernog oblika. Čestice su većeg promjera u odnosu na čestice analizirane nakon sorpcije kroma iz otopina nižih koncentracija. Raspon veličina čestica je od 90,48 nm do 198,5 nm.

Iz dobivenih slika površine nanočestica na kojima je adsorbiran krom može se uočiti porast promjera čestica s povećanjem koncentracije iona kroma.

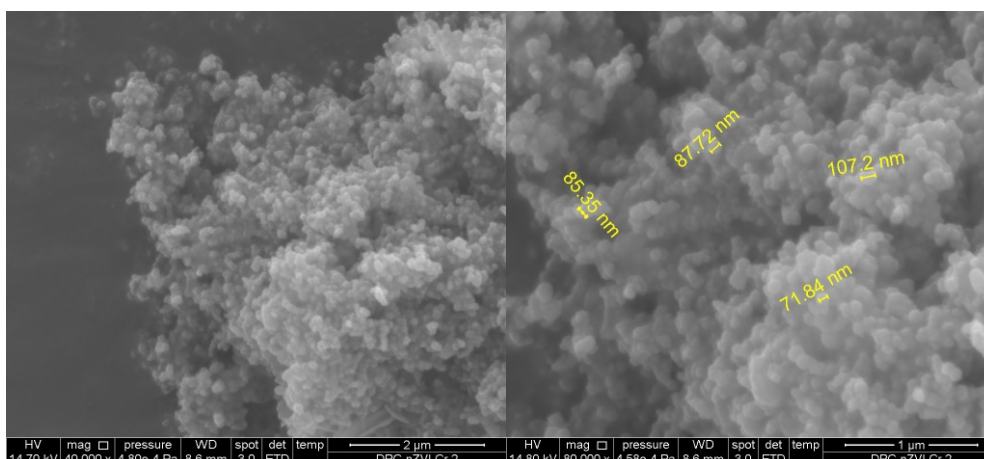
U slijedećim eksperimentima razmatran je utjecaj promjene koncentracije iona kroma u otopini na strukturu čestica koje su funkcionalizirane dodatkom 1,5-difenilkarbazida.





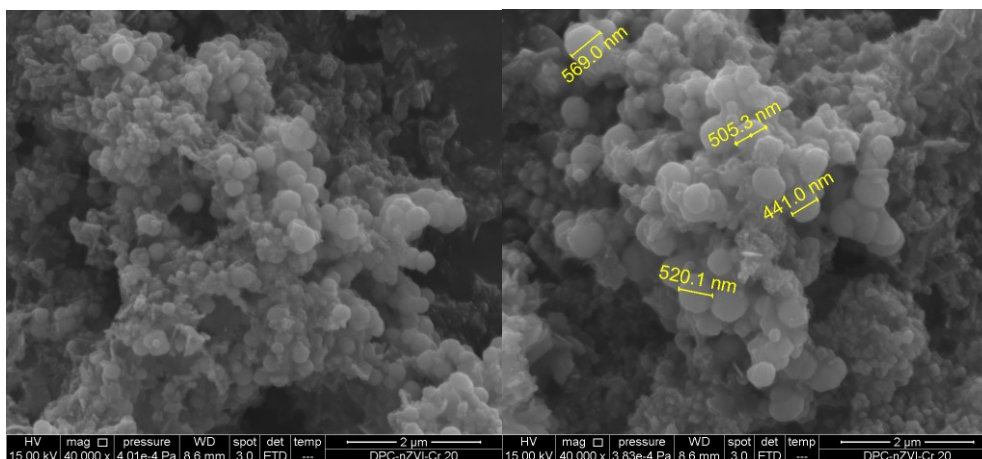
Slika 23. Modificirane nanočestice željeza /DPC:Fe, 2:1/ nakon sorpcije kroma iz vodene otopine ( $\gamma = 0,5 \text{ mg L}^{-1}$ ) snimljene metodom SEM uz povećanje 40 000 x (lijevo) i 80 000 x (desno)

Struktura i veličina modificiranih nanočestica željeza, u molarnom omjeru /DPC:Fe, 2:1/, nakon sorpcije kroma iz vodene otopine ( $\gamma = 0,5 \text{ mg L}^{-1}$ ) prikazana je na slici 23. Iz dobivenih rezultata uočavaju se aglomerati čestica sfernog oblika uz pojavu amorfnih nakupina. Promjer sfernih čestica je u rasponu veličina od 75,80 nm do 98,01 nm.



Slika 24. Modificirane nanočestice željeza /DPC:Fe, 2:1/ nakon sorpcije kroma iz vodene otopine ( $\gamma = 2 \text{ mg L}^{-1}$ ) snimljene metodom SEM uz povećanje 40 000 x (lijevo) i 80 000 x (desno)

Struktura i veličina modificiranih nanočestica željeza, u molarnom omjeru /DPC:Fe, 2:1/, nakon sorpcije kroma iz vodene otopine ( $\gamma = 2 \text{ mg L}^{-1}$ ) prikazana je na slici 24. Čestice su u rasponu veličina od 85,35 nm do 107,2 nm i tvore amorfne nakupine.



Slika 25. Modificirane nanočestice željeza /DPC:Fe, 2:1/ nakon sorpcije kroma iz vodene otopine ( $\gamma = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ) snimljene metodom SEM uz povećanje 40 000 x

Struktura i veličina modificiranih nanočestica željeza, u molarnom omjeru /DPC:Fe, 2:1/, nakon sorpcije kroma iz vodene otopine ( $\gamma = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ) prikazana je na slici 25. Čestice su sfernog oblika i amorfne nakupine su znatno veće u odnosu na preostale. Raspon veličina čestica je od 441 nm do 569 nm.

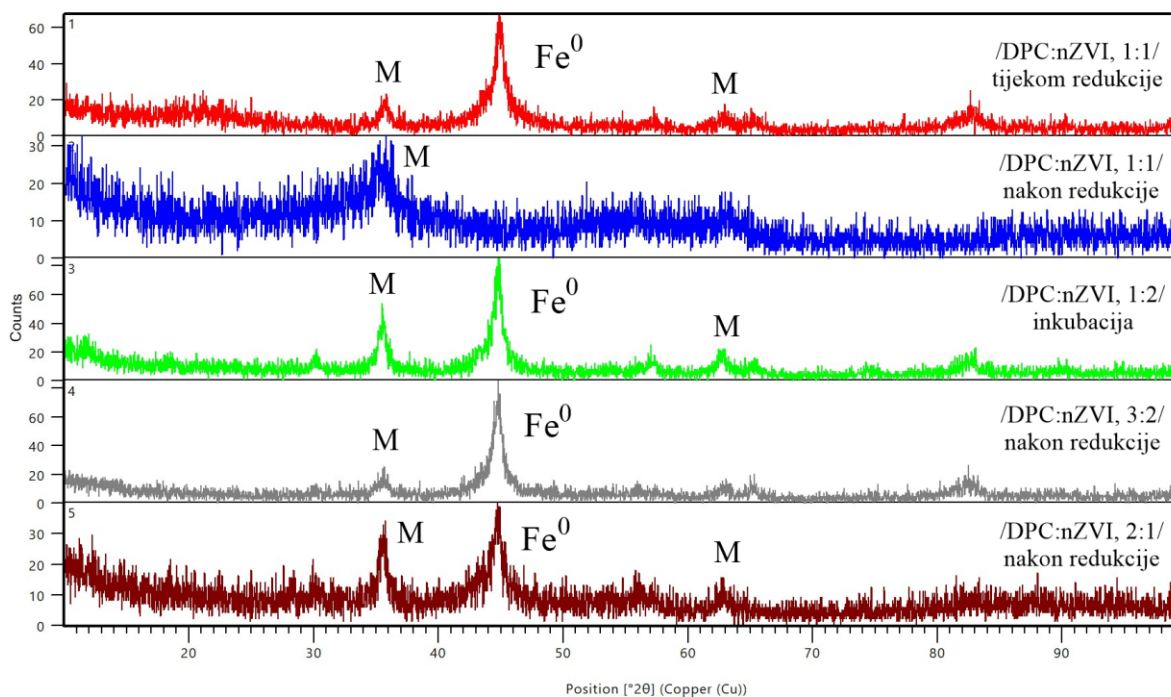
Dobiveni podaci o veličinama sintetiziranih nanočestica prikazani su u tablici 3. Na temelju prikazanih rezultata vidljivo je da su najveće čestice modificirane nanočestice analizirane nakon sorpcije kroma iz otopine ( $\gamma = 20 \text{ mg L}^{-1}$ ), dok su najmanje, neutralne nanočestice analizirane nakon sorpcije kroma iz otopine ( $\gamma = 0,5 \text{ mg L}^{-1}$ ).

Tablica 3. Veličine sintetiziranih nanočestica snimljenih metodom SEM

Uzorak	Veličina najmanje izmjerene čestice <i>D</i> / nm	Veličina najveće izmjerene čestice <i>D</i> / nm	Srednja vrijednost veličina čestica <i>D</i> <sub>s</sub> / nm
$Fe^0$	89,46	181,1	135,3
<i>nZVI-Cr 0,5</i>	49,83	78,80	64,3
<i>nZVI-Cr 2</i>	112,2	141,9	127,1
<i>nZVI-Cr 20</i>	90,48	198,5	144,5
<i>DPC-nZVI-Cr 0,5</i>	75,80	98,01	86,9
<i>DPC-nZVI-Cr 2</i>	85,35	107,2	96,3
<i>DPC-nZVI-Cr 20</i>	441,0	569,0	505,0

## 4.1.2. Karakterizacija metodom XRD

Rendgenskom difrakcijskom analizom u polikristalnom uzorku snimljeni su difraktogrami sljedećih uzoraka: neutralnih nanočestica željeza i nanočestica željeza modificiranih 1,5-difenilkarbazidom u različitim molarnim omjerima metala i liganda. Difraktogrami praha sintetiziranih modificiranih nanočestica željeza prikazani su na slici 26.



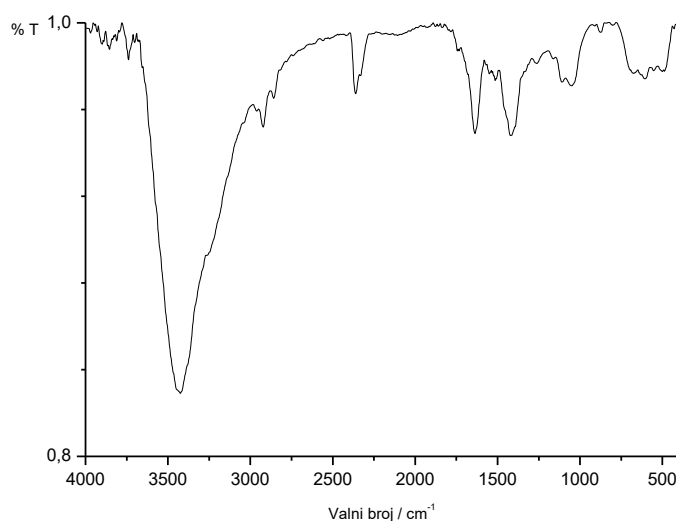
Slika 26. Difraktogrami praha sintetiziranih modificiranih nanočestica željeza

U difraktogramima nanočestica željeza modificiranih s 1,5-difenilkarbazidom, u različitim molarnim omjerima liganda i željeza, pojavljuje se maksimum pri  $45^\circ$  koji se pripisuje  $\alpha$ -željezu.<sup>51</sup> Također su u spektru vidljivi difrakcijski maksimumi pri  $36^\circ$  i  $63^\circ$  koji odgovaraju referentnim difraktogramima magnetita. Iz toga se zaključuje da je uvođenjem 1,5-difenilkarbazida na površini čestica formira oksidni sloj koji odgovara strukturi magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Ova pojava zabilježena je u svim kombinacijama molarnih omjera željeza i DPC te u oba načina modifikacije nanočestica tj. tijekom redukcije i naknadnom inkubacijom, bez obzira na visoki šum koji je posljedica prisutne amorfne organske faze.

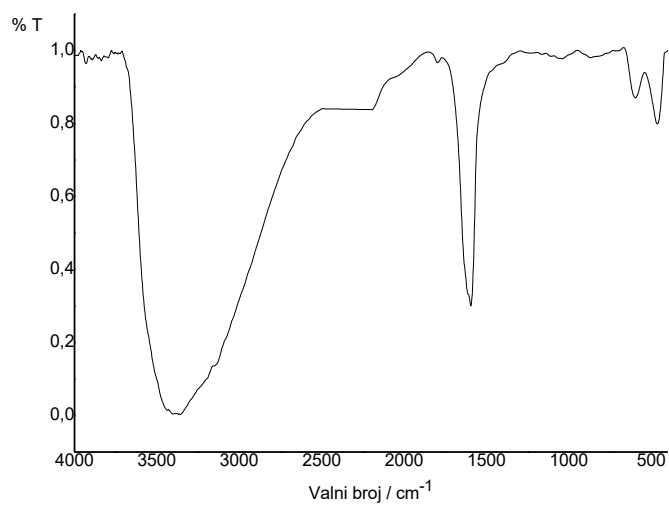
Za interpretaciju difraktograma korišteni su literaturni izvori s referentnim spektrima magnetita i  $\alpha$ -željeza.<sup>50,51</sup>

#### 4.1.3. Karakterizacija nanočestica metodom FT-IR

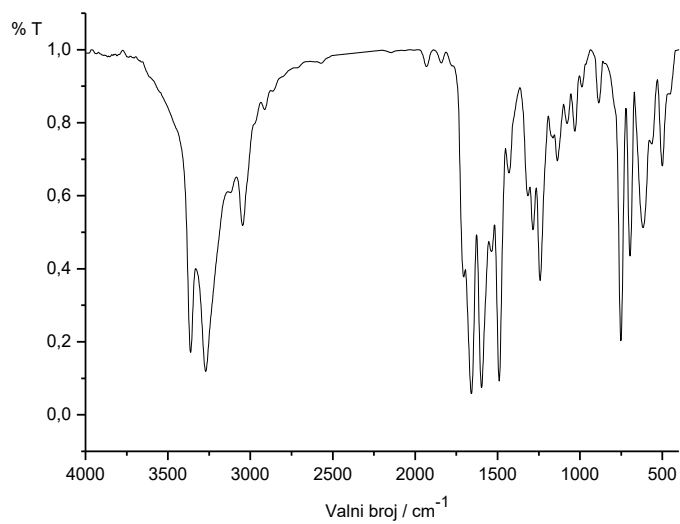
Tehnikom KBr pastile snimljeni su FT-IR spektri 1,5-difenilkarbazida, željezovog(III) klorida heksahidrata, neutralnih nanočestica željeza i modificiranih nanočestica željeza s 1,5-difenilkarbazidom, u različitim molarnim omjerima. Dobiveni spektri prikazani su na slikama 27–33. Pripadajuća asignacija navedenih spektra prikazana je u tablicama 4–8.



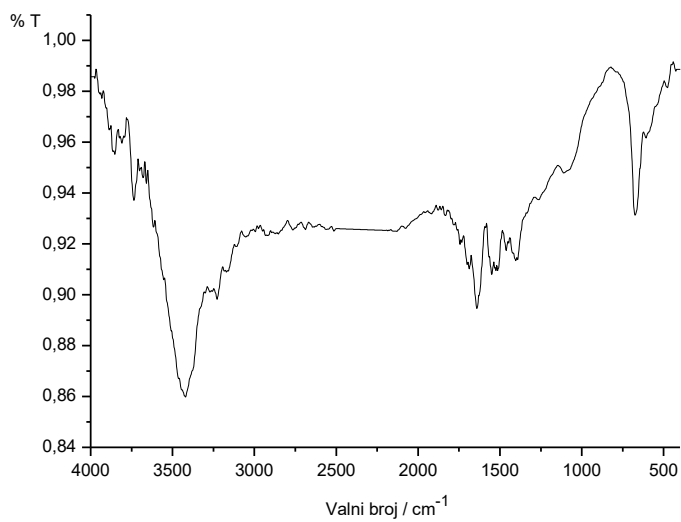
Slika 27. FT-IR spektar neutralnih nanočestica željeza



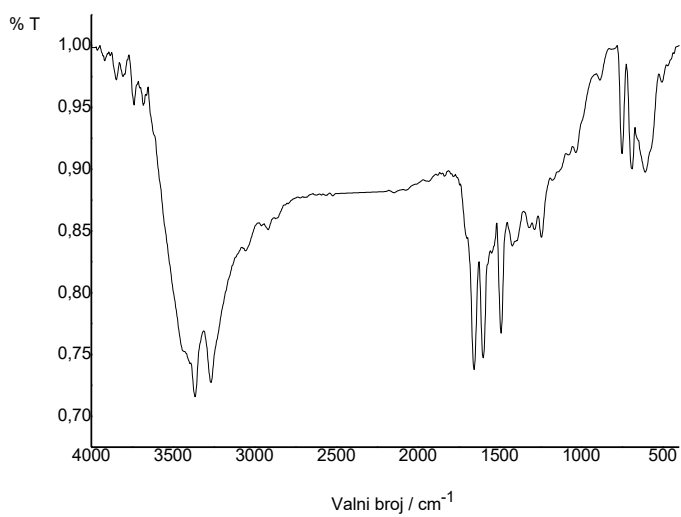
Slika 28. FT-IR spektar željezovog(III) klorida heksahidrata



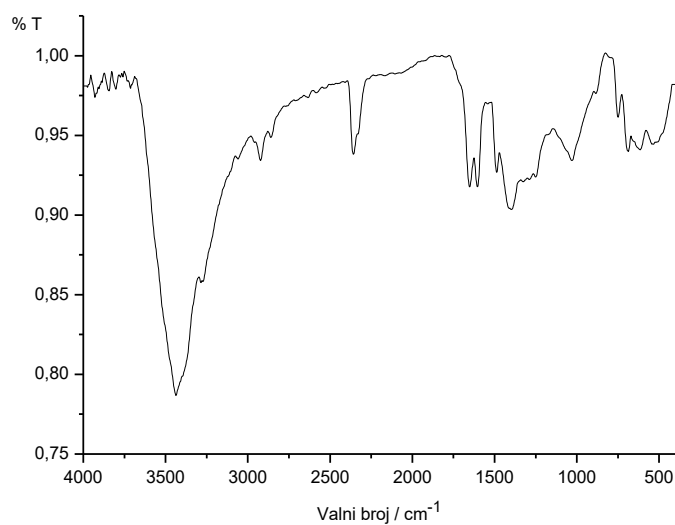
Slika 29. FT-IR spektar 1,5-difenilkarbazida



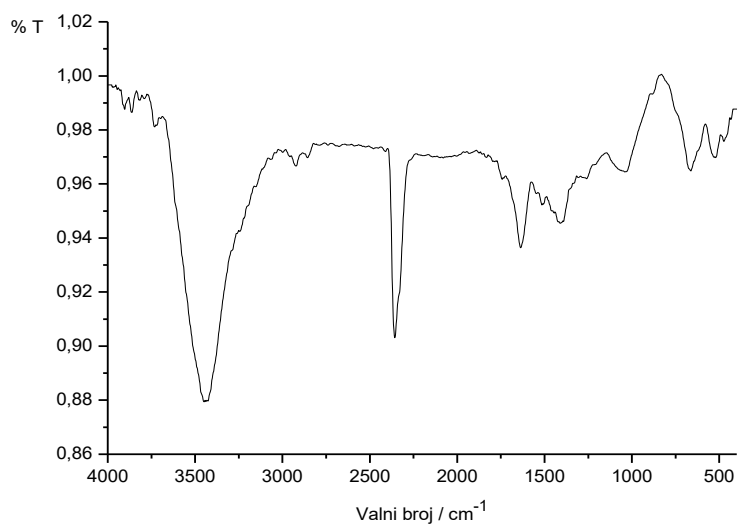
Slika 30. FT-IR spektar uzorka /DPC:Fe, 1:2/



Slika 31. FT-IR spektar uzorka /DPC:Fe, 1:1/



Slika 32. FT-IR spektar uzorka /DPC:Fe, 3:2/



Slika 33. FT-IR spektar uzorka /DPC:Fe, 2:1/

Tablica 4. Asignacija FT-IR spektra neutralnih nanočestica željeza

Valni broj / $\text{cm}^{-1}$	Asignacija
3423	$\nu$ (O-H)
1635	$\nu$ (C=O) ( $\text{CO}_2$ )
675	$\nu$ (Fe-O)

Kratice:  $\nu$ -istezanje

**Tablica 5.** Asignacija FT-IR spektra 1,5-difenilkarbazida

Valni broj / $\text{cm}^{-1}$	Asignacija
3361 3270	$\nu$ (N-H)
3046	$\nu$ (C-H) (ar)
1658	$\nu$ (C=O)
1596	$\nu$ (N-C=O)
1490	$\nu$ (C-C) (ar)
1283 1242	$\nu$ (N-N)
1076 1029	$\nu$ (C-N)
751	$\delta$ (C-H) (ar)

Kratice:  $\nu$ -istezanje;  $\delta$ -deformacija; ar-aromatski

**Tablica 6.** Asignacija FT-IR spektra željezovog(III) klorida heksahidrata

Valni broj / $\text{cm}^{-1}$	Asignacija
3425	$\nu$ (O-H)
1597	$\delta$ (O-H)
596	$\nu$ (Fe-O)

Kratice:  $\nu$ -istezanje,  $\delta$ -deformacija

**Tablica 7.** Asignacija FT-IR spektara uzoraka /DPC:Fe, 1:2/ i /DPC:Fe, 1:1/

Uzorak /DPC:Fe/	Valni broj / $\text{cm}^{-1}$	Asignacija
1:2	3423	$\nu$ (O-H) (FeOOH)
1:2	3226	$\nu$ (N-H)
1:1	3364 3267	
1:2	1640	$\nu$ (C=O)
1:1	1658	
1:1	1596	$\nu$ (N-C=O)
	1490	$\nu$ (C-C) (ar)
	1242	$\nu$ (N-N)
1:1	749	$\delta$ (C-H) (ar)
1:2	669	$\nu$ (Fe-O)
1:1	607	

Kratice:  $\nu$ -istezanje;  $\delta$ -deformacija; ar-aromatski



**Tablica 8.** Asignacija FT-IR spektara uzoraka /DPC:Fe, 3:2/ i /DPC:Fe, 2:1/

Uzorak /DPC:Fe/	Valni broj / cm <sup>-1</sup>	Asignacija
3:2	3436	ν (N-H)
2:1	3439	
3:2	2923 2858	ν (C-H) (ar)
2:1	2923 2855	
3:2	2356	ν (N=N)
2:1		
3:2	1650 1603	ν (C=O)
2:1	1636	
3:2	1488	ν (C-C) (ar)
3:2	750	δ (C-H) (ar)
3:2	688	ν (Fe-O)
2:1	664	

Kratice: ν-istezanje; δ-deformacija; ar-aromatski

Analizom spektara dobivenih FT-IR metodom, prisutnost široke vrpce na 3423 cm<sup>-1</sup> u uzorku /DPC:Fe, 1:2/ može se pripisati istezanju O-H skupine zbog potencijalne djelomične oksidacije površinskog sloja nanočestica. U literaturi se najčešće ova pojava objašnjava formiranjem željezovog oksihidroksida tj. lepidokrocita (γ-FeO(OH)).<sup>52</sup> U preostalim spektrima navedena vrpca nije prisutna.

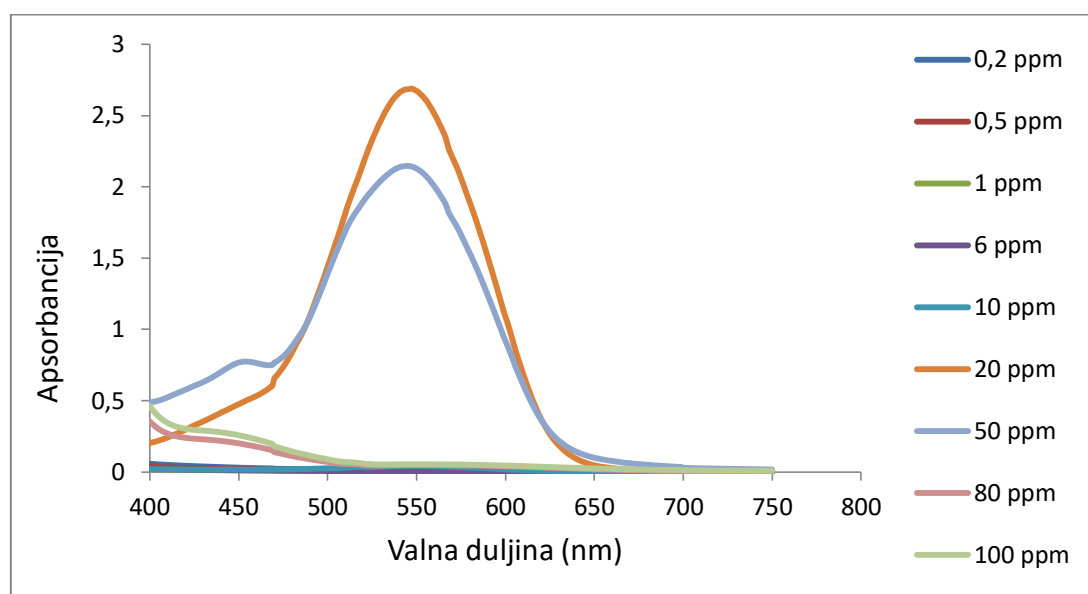
Vrpce na 607, 664, 669 i 688 cm<sup>-1</sup> mogu se pripisati istezanju Fe-O u Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sukladno literaturnim izvorima.<sup>18,52</sup>

Usporedbom spektara neutralnih nanočestica željeza i 1,5-difenilkarbazida sa spektrima uzoraka /DPC:Fe, 1:1/, /DPC:Fe, 3:2/ i /DPC:Fe, 2:1/ može se zaključiti da je prilikom sinteze došlo do kompleksiranja nanočestica željeza s 1,5-difenilkarbazidom što se objašnjava karakterističnim vrpcama istezanja C=O, N-N i N-H veze, prikazanim u tablicama 7 i 8. U FT-IR spektrima uzoraka /DPC:Fe, 3:2/ i /DPC:Fe, 2:1/ pojavljuju se oštra vrpca pri 2356 cm<sup>-1</sup> što se pripisuje istezanju N=N veze 1,5-difenilkarbazona.

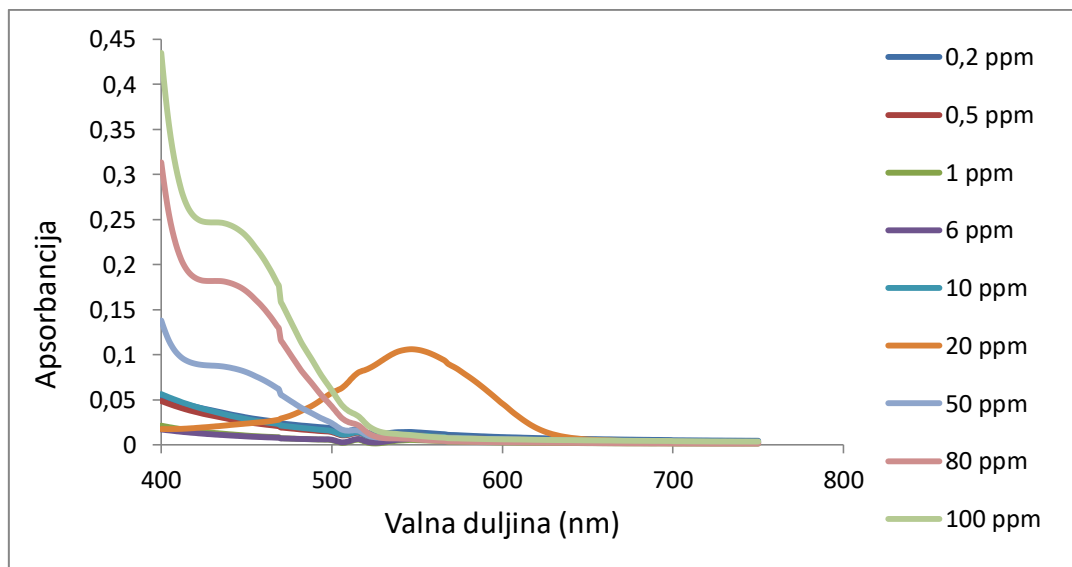
Asignacija spektara FT-IR provedena je pomoću literaturnih navoda.<sup>53,54</sup>

## 4.2. Preliminarna ispitivanja UV/Vis spektrofotometrijom

UV/Vis spektrofotometrijom provedena su preliminarna ispitivanja učinkovitosti uklanjanja kroma(VI) iz vodenih sustava. Snimljeni su UV/Vis spektri otopina kroma, nakon uklanjanja kroma modificiranim nanočesticama željeza. Korištena su dva tipa modificiranih nanočestica željeza: /DPC:Fe, 3:2/ i /DPC:Fe, 2:1/. Početne koncentracije kroma(VI) u vodenim otopinama redom su iznosile: 0,2, 0,5, 1, 6, 10, 20, 50, 80 i 100 mg / L<sup>-1</sup>. Vidljivi dio spektra otopina kroma odgovarajućeg uzorka prikazan je na slikama 34 i 35.



Slika 34. Vidljivi dio spektra otopina kroma nakon uklanjanja s modificiranim nanočesticama željeza molarnog omjera /DPC:Fe, 3:2/



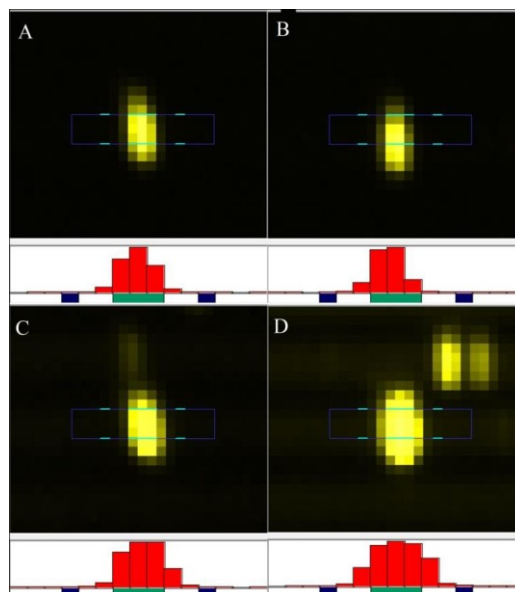
Slika 35. Vidljivi dio spektra otopina kroma nakon uklanjanja s modificiranim nanočesticama željeza molarnog omjera /DPC:Fe, 2:1/

Prema literaturnim izvorima, spektrofotometrijsko određivanje kroma(VI) temelji se na kompleksiranju s 1,5-difenilkarbazidom koji je selektivan reagens za krom(VI) i ne kompleksira krom(III). Kompleksiranjem kroma(VI) u kiselim uvjetima (pH~2) nastaje ružičasti kompleks koji ima maksimum apsorpcije pri 540 nm.<sup>18,41,42</sup>

Na temelju dobivenih rezultata i podataka iz literaturnih izvora može se zaključiti da pri niskim koncentracijama kroma(VI) (do 20 mg L<sup>-1</sup>) dolazi do redukcije kroma(VI) u krom(III). U srednjem koncentracijskom području (od 20 mg L<sup>-1</sup> do 50 mg L<sup>-1</sup>) dolazi do kompleksiranja kroma(VI) s 1,5-difenilkarbazidom što se očituje naglim porastom apsorbancije pri 540 nm. Pri višim koncentracijama apsorbancija se smanjuje što upućuje na nedostatak liganda za kompleksiranje kroma(VI).

### 4.3. Preliminarna ispitivanja metodom ICP-AES

Analizi kroma, nakon sorpcije iz vodenih otopina pomoću modificiranih nanočestica željeza, prethodila je kontrola emisijskog signala analita. Analizirana je monoelementna standardna otopina kroma(VI) masene koncentracije 1000 mg L<sup>-1</sup> pri čemu je snimljen izgled i pozicija emisijske linije na L-PAD detektoru spektrometra (slika 36). Emisije signala prikupljane su pri sljedećim valnim duljinama kroma: 205,552 nm, 206,149 nm, 267,716 nm i 283,563 nm.



Slika 36. Pozicije linija kroma detektirane pomoću L-PAD detektora pri A) 205,552 nm, B) 206,149 nm, C) 267,716 nm i D) 283,563 nm

Nakon korekcije pozadinskog zračenja pomoću slike na L-PAD detektoru ešeletnog optičkog spektrometra postignuta je zadovoljavajuća linearost svih emisijskih linija. Vrijednosti koeficijenta korelacije  $R^2$  bile su u rasponu 0,9995 – 0,9999.

Mjerenjem kalibracijskih otopina određena je linearnost i osjetljivost mjerenja. Detekcijske granice određene su za sve četiri linije kroma(VI). Vrijednosti detekcijskih granica na pripadnim linijama kroma prikazane su u tablici 9.

**Tablica 9.** Detekcijske granice na pripadnim linijama kroma

Valna duljina / nm	Detekcijska granica / $\mu\text{g L}^{-1}$
205,552	0,2
206,149	0,3
267,716	0,3
283,563	0,2

#### 4.4. Kontrola ekstrakcije metodom ICP-AES

Metodom ICP-AES određuje se ukupna koncentracija kroma. Za određivanje pojedine specije u realnom uzorku neophodna je prethodna separacija specija. U ovom istraživanju, za potrebe specijacije, poslužila je otopina kalijeveg dikromata u kojoj je krom prisutan u obliku kroma(VI).

Ispitana je učinkovitost uklanjanja kroma iz modelnih vodenih otopina putem sorpcije na modificiranim nanočesticama željeza. Sintetizirane nanočestice željeza modificirane su pomoću 1,5-difenilkarbazida. Za analizu su korištene modificirane nanočestice željeza u molarnom omjeru /DPC:Fe, 2:1/.

Ispitana je i učinkovitost uklanjanja kroma(VI) iz modelnih vodenih otopina pomoću neutralnih nanočestica željeza za nekoliko odabranih koncentracija kroma(VI).

#### 4.4.1. Učinkovitost sorpcije kroma iz vodenih otopina pomoću modificiranih nanočestica željeza

Metodom ICP-AES izmjerene su koncentracije kroma(VI) zaostalog u vodenim otopinama i koncentracije kroma(VI) uklonjenog iz vodenih otopina pomoću modificiranih nanočestica željeza. Dobiveni rezultati mjerenja prikazani su u tablicama 10–18.

**Tablica 10.** Početne koncentracije kroma(VI) i konačne koncentracije kroma(VI) u otopinama nakon sorpcije modificiranim nanočesticama željeza, pri 267,716 nm

$\gamma_0 / \text{mg L}^{-1}$	1. eksperiment		2. eksperiment	
	$\gamma_1 / \text{mg L}^{-1}$	$\omega (\text{Cr, otopina}) / \%$	$\gamma_2 / \text{mg L}^{-1}$	$\omega (\text{Cr, otopina}) / \%$
0,2	0,0097	4,9	0,0328	16,4
0,5	0,0093	1,9	0,0327	6,5
1	0,0103	1,0	0,0315	3,2
1,2	0,0101	0,8	0,0323	2,7
1,6	0,0108	0,7	0,0323	2,0
2	0,0111	0,6	0,0327	1,6
4	0,0060	0,2	0,0317	0,8
6	0,0111	0,2	0,0321	0,5
10	0,0105	0,1	0,0298	0,3
12	0,2657	2,2	0,0328	0,3
16	1,2524	7,8	0,7173	4,5
20	1,9214	9,6	0,0928	0,5

*Kratice:  $\gamma_0$ -početna koncentracija kroma(VI),  $\gamma_1$ -konačna koncentracija kroma(VI) u 1. eksperimentu,  $\gamma_2$ -konačna koncentracija kroma(VI) u 2. eksperimentu*

**Tablica 11.** Početne koncentracije kroma(VI) i konačne koncentracije kroma(VI) u otopinama nakon sorpcije modificiranim nanočesticama željeza, pri 205,552 nm

1. eksperiment			2. eksperiment	
$\gamma_0 / \text{mg L}^{-1}$	$\gamma_1 / \text{mg L}^{-1}$	$\omega (\text{Cr, otopina}) / \%$	$\gamma_2 / \text{mg L}^{-1}$	$\omega (\text{Cr, otopina}) / \%$
0,2	0,0087	4,4	0,0507	25,4
0,5	0,0086	1,7	0,0507	10,1
1	0,0086	0,9	0,0492	4,9
1,2	0,0095	0,8	0,0512	4,3
1,6	0,0097	0,6	0,0509	3,2
2	0,0097	0,5	0,0512	2,6
4	0,0043	0,1	0,0497	1,2
6	0,0101	0,2	0,0504	0,8
10	0,0084	0,1	0,0484	0,5
12	0,2819	2,3	0,0501	0,4
16	1,3196	8,2	0,6964	4,4
20	2,0331	10,2	0,0723	0,4

*Kratice:  $\gamma_0$ -početna koncentracija kroma(VI),  $\gamma_1$ -konačna koncentracija kroma(VI) u 1. eksperimentu,  $\gamma_2$ -konačna koncentracija kroma(VI) u 2. eksperimentu*

**Tablica 12.** Početne koncentracije kroma(VI) i konačne koncentracije kroma(VI) u otopinama nakon sorpcije modificiranim nanočesticama željeza, pri 283,563 nm

1. eksperiment			2. eksperiment	
$\gamma_0 / \text{mg L}^{-1}$	$\gamma_1 / \text{mg L}^{-1}$	$\omega (\text{Cr, otopina}) / \%$	$\gamma_2 / \text{mg L}^{-1}$	$\omega (\text{Cr, otopina}) / \%$
0,2	0,0099	5,0	0,0529	26,5
0,5	0,0097	1,9	0,0526	10,5
1	0,0114	1,1	0,0516	5,2
1,2	0,0123	1,0	0,0533	4,4
1,6	0,0141	0,9	0,0539	3,4
2	0,0149	0,7	0,0544	2,7
4	0,0117	0,3	0,0534	1,3
6	0,0178	0,3	0,0540	0,9
10	0,0208	0,2	0,0514	0,5
12	0,2695	2,2	0,0541	0,5
16	1,3265	8,3	0,6923	4,3
20	2,0532	10,3	0,0697	0,3

*Kratice:  $\gamma_0$ -početna koncentracija kroma(VI),  $\gamma_1$ -konačna koncentracija kroma(VI) u 1. eksperimentu,  $\gamma_2$ -konačna koncentracija kroma(VI) u 2. eksperimentu*

**Tablica 13.** Početne koncentracije kroma(VI) i konačne koncentracije kroma(VI) u otopinama nakon sorpcije modificiranim nanočesticama željeza, pri 206,149 nm

$\gamma_0 / \text{mg L}^{-1}$	1. eksperiment		2. eksperiment	
	$\gamma_1 / \text{mg L}^{-1}$	$\omega (\text{Cr, otopina}) / \%$	$\gamma_2 / \text{mg L}^{-1}$	$\omega (\text{Cr, otopina}) / \%$
0,2	0,0111	5,6	0,0465	23,3
0,5	0,0111	2,2	0,0461	9,2
1	0,0116	1,2	0,0460	4,6
1,2	0,0122	1,0	0,0470	3,9
1,6	0,0124	0,8	0,0471	2,9
2	0,0124	0,6	0,0465	2,3
4	0,0079	0,2	0,0456	1,1
6	0,0131	0,2	0,0458	0,8
10	0,0117	0,1	0,0430	0,4
12	0,2709	2,3	0,0461	0,4
16	1,2797	8,0	0,6785	4,2
20	1,9677	9,8	0,0722	0,4

*Kratice:  $\gamma_0$ -početna koncentracija kroma(VI),  $\gamma_1$ -konačna koncentracija kroma(VI) u 1. eksperimentu,  $\gamma_2$ -konačna koncentracija kroma(VI) u 2. eksperimentu*

**Tablica 14.** Prosjek 1. i 2. mjerenja koncentracija kroma zaostalih u otopini nakon sorpcije modificiranim nanočesticama željeza pri svim linijama kroma

$\gamma_0 / \text{mg L}^{-1}$	267,716 nm	205,552 nm	283,563 nm	206,149 nm
	$\omega (\text{Cr, otopina}) / \%$	$\omega (\text{Cr, otopina}) / \%$	$\omega (\text{Cr, otopina}) / \%$	$\omega (\text{Cr, otopina}) / \%$
0,2	10,7	14,9	15,8	14,5
0,5	4,2	5,9	6,2	5,7
1	2,1	2,9	3,2	2,9
1,2	1,8	2,6	2,7	2,5
1,6	1,4	1,9	2,2	1,9
2	1,1	1,6	1,7	1,5
4	0,5	0,7	0,8	0,7
6	0,4	0,5	0,6	0,5
10	0,2	0,3	0,4	0,3
12	1,3	1,4	1,4	1,4
16	6,2	6,3	6,3	6,1
20	5,1	5,3	5,3	5,1

*Kratice:  $\gamma_0$ -početna koncentracija kroma(VI)*

**Tablica 15.** Početne koncentracije kroma(VI) i konačne koncentracije kroma(VI) na česticama nakon sorpcije modificiranim nanočesticama željeza, pri 267,716 nm

$\gamma_0 / \text{mg L}^{-1}$	$\gamma / \text{mg L}^{-1}$	$\omega (\text{Cr, otopina}) / \%$
0,2	0,1376	68,8
0,5	0,3648	72,9
1	0,5330	53,3
1,2	0,6891	57,4
1,6	0,9436	59,0
2	1,2444	62,2
4	2,6604	66,5
6	4,5649	76,1
10	8,4779	84,8
12	10,5783	88,2
16	13,1133	82,0
20	17,5948	88,0

*Kratice:  $\gamma_0$ -početna koncentracija kroma(VI),  $\gamma$ -konačna koncentracija kroma(VI)*

**Tablica 16.** Početne koncentracije kroma(VI) i konačne koncentracije kroma(VI) na česticama nakon sorpcije modificiranim nanočesticama željeza, pri 205,552 nm

$\gamma_0 / \text{mg L}^{-1}$	$\gamma / \text{mg L}^{-1}$	$\omega (\text{Cr, otopina}) / \%$
0,2	0,1132	56,6
0,5	0,3402	68,0
1	0,5082	50,8
1,2	0,6675	55,6
1,6	0,9216	57,6
2	1,2158	60,8
4	2,6161	65,4
6	4,4870	74,8
10	8,3578	83,6
12	10,4180	86,8
16	12,9049	80,7
20	17,2819	86,4

*Kratice:  $\gamma_0$ -početna koncentracija kroma(VI),  $\gamma$ -konačna koncentracija kroma(VI)*



**Tablica 17.** Početne koncentracije kroma(VI) i konačne koncentracije kroma(VI) na česticama nakon sorpcije modificiranim nanočesticama željeza, pri 206,149 nm

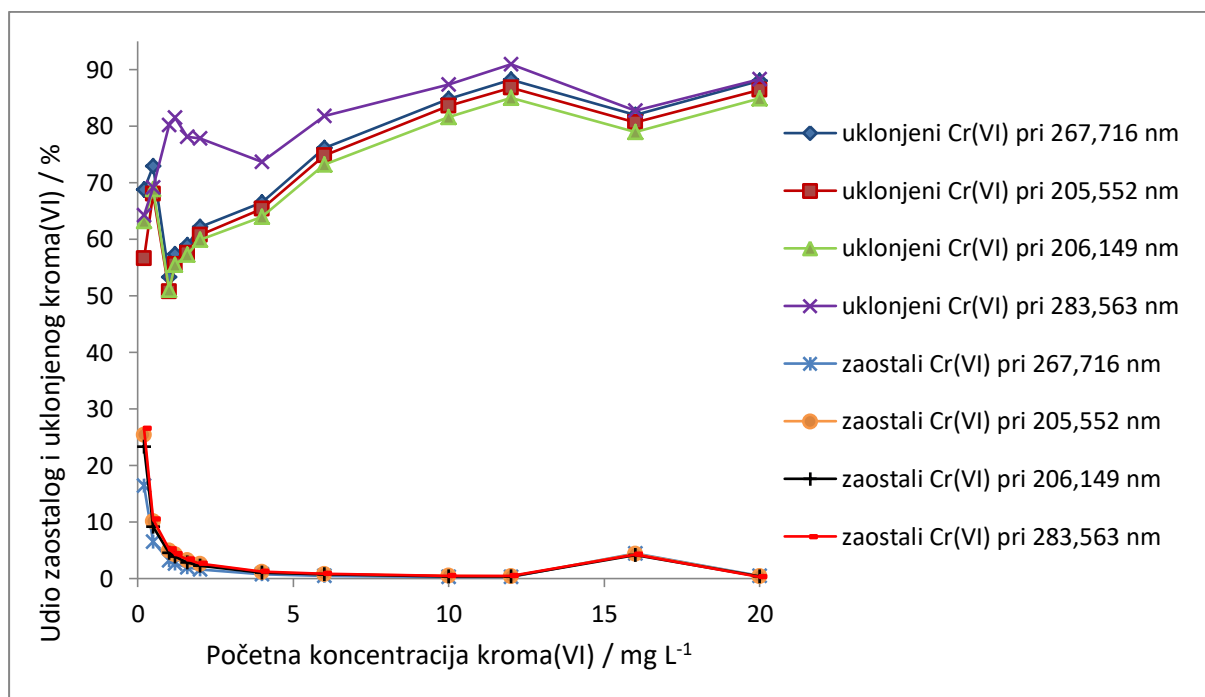
$\gamma_0 / \text{mg L}^{-1}$	$\gamma / \text{mg L}^{-1}$	$\omega (\text{Cr, otopina}) / \%$
0,2	0,1263	63,2
0,5	0,3445	68,9
1	0,5107	51,1
1,2	0,6661	55,5
1,6	0,9165	57,3
2	1,1975	59,9
4	2,5604	64,0
6	4,3923	73,2
10	8,1576	81,6
12	10,1953	85,0
16	12,6390	79,0
20	16,9752	84,9

*Kratice:  $\gamma_0$ -početna koncentracija kroma(VI),  $\gamma$ -konačna koncentracija kroma(VI)*

**Tablica 18.** Početne koncentracije kroma(VI) i konačne koncentracije kroma(VI) na česticama nakon sorpcije modificiranim nanočesticama željeza, pri 283,563 nm

$\gamma_0 / \text{mg L}^{-1}$	$\gamma / \text{mg L}^{-1}$	$\omega (\text{Cr, otopina}) / \%$
0,2	0,1285	64,3
0,5	0,3462	69,2
1	0,8018	80,2
1,2	0,9775	81,5
1,6	1,2503	78,1
2	1,5569	77,8
4	2,9485	73,7
6	4,9098	81,8
10	8,7443	87,4
12	10,9051	90,9
16	13,2347	82,7
20	17,6616	88,3

*Kratice:  $\gamma_0$ -početna koncentracija kroma(VI),  $\gamma$ -konačna koncentracija kroma(VI)*



Slika 37. Grafički prikaz ovisnosti početne koncentracije kroma(VI) nakon sorpcije modificiranim nanočesticama željeza o udjelu zaostalog i uklonjenog kroma(VI)

Zbog bolje preglednosti dobivenih rezultata, podatci iz tablica 10-18, prikazani su grafički na slici 37. Iz dobivenih rezultata uočljive su male razlike u kvantitativnom određivanju sadržaja kroma pri različitim emisijskim linijama. Minimalna međusobna odstupanja posljedica su spektralnih značajki promatranih linija. Naime, sve odabrane linije su ionske linije kroma, ali ne potječu od istih energijskih prijelaza elektrona. Emisijske linije pri 205,552 i 206,149 nm su vrlo sličnih intenziteta, za razliku od emisijske linije pri 267,716 nm čiji je temeljni prijelaz u pojavi dubleta. Najveće odstupanje u setu mjerenih linija pokazuje ionska linija kroma pri 283,563 nm, koja je opterećena interferencijom spektra željeza kako je vidljivo iz slike 36.<sup>55</sup> Iz ovih rezultata daje se zaključiti da je izbor linija pri 205,552 i 206,149 nm optimalan za praćenje sorpcije kroma.

Rezultati analize metodom ICP-AES (slika 37) pokazuju da je učinkovitost uklanjanja kroma nanočesticama željeza modificiranih s 1,5-difenilkarbazidom bolja u višem koncentracijskom području. U niskom koncentracijskom području (do 2 mg L<sup>-1</sup>) u otopini u prosjeku zaostaje od 1,1 % do 15,8 % kroma(VI). Pri koncentracijama većim od 10 mg L<sup>-1</sup> udio uklonjenog kroma varira između 79 % i 91 %.

#### 4.4.2. Usporedba sorpcije kroma iz vodenih otopina pomoću modificiranih i nemodificiranih nanočestica željeza

Metodom ICP-AES izmjerene su koncentracije kroma(VI) zaostalog u vodenim otopinama nakon sorpcije neutralnim nanočesticama željeza. Za analizu je odabrano nekoliko početnih koncentracija kroma(VI): 0,5, 2 i 20 mg L<sup>-1</sup>. Dobiveni rezultati mjerenja na dvije prethodno odabrane emisijske linije kroma prikazani su u tablici 19.

**Tablica 19.** Početne koncentracije kroma(VI) i konačne koncentracije kroma(VI) u otopinama nakon sorpcije neutralnim i modificiranim nanočesticama željeza

Valna duljina / nm	$\gamma_0$ / mg L <sup>-1</sup>	<i>nZVI</i>		<i>DPC-nZVI</i>	
		$\gamma_n$ / mg L <sup>-1</sup>	$\omega$ ( Cr, otopina) / %	$\gamma_m$ / mg L <sup>-1</sup>	$\omega$ ( Cr, otopina) / %
205,552	0,5	0,0088	1,8	0,0086	1,7
	2	0,0090	0,5	0,0097	0,5
	20	0,0097	0,05	2,0331	10,2
206,149	0,5	0,0113	2,3	0,0111	2,2
	2	0,0118	0,6	0,0124	0,6
	20	0,0123	0,1	1,9677	9,8

*Kratice:  $\gamma_0$ -početna koncentracija kroma(VI),  $\gamma_n$ -konačna koncentracija kroma(VI)nakon sorpcije neutralnim nanočesticama,  $\gamma_m$ -konačna koncentracija kroma(VI)nakon sorpcije modificiranim nanočesticama*

Uspoređujući efikasnost modificiranih nanočestica s nemodificiranim, daje se zaključiti da u prisutnosti kroma u koncentracijskom području manjem od 20 mg L<sup>-1</sup> nema međusobno značajnih odstupanja. Čestice podjednako efikasno uklanjaju krom iz vodenih otopina pri čemu u otopini zaostaje manje od 2,5 % od početne koncentracije.

U koncentracijskom području kroma većem od 20 mg L<sup>-1</sup> uočava se iznimna efikasnost nemodificiranih nanočestica, dok uz modificirane čestice zaostaje oko 10 % neizreagirano kroma (VI) u otopini. Iako je bilo za očekivati da će uvođenje liganda, koji ima veliki afinitet za kompleksiranje s kromom, na površinu čestice povećati adsorpcijski kapacitet, dobiveni rezultati to ne potvrđuju. Ova činjenica može se raspraviti poznavajući morfološke značajke dvaju razmatranih nanosustava. Iz rezultata dobivenih metodom SEM utvrđene su promjene morfologije pri modifikaciji čestica 1,5-difenilkarbazidom u smislu povećanja promjera čestica, ali i povećanja udjela amorfnih struktura za razliku od nefunkcionaliziranih

nanočestica željeza. Može se pretpostaviti da ova pojava utječe na smanjivanje aktivne površine nanočestica te ujedno i na kapacitet adsorpcije.

## § 5. ZAKLJUČAK

Sintetizirane su neutralne nanočestice željeza redukcijom iona željeza iz vodene otopine željezovog(III) klorida s natrijevim borhidridom. Nanočestice su modificirane 1,5-difenilkarbazidom u molarnim omjerima: /DPC:Fe, 1:2/, /DPC:Fe, 1:1/ /DPC:Fe, 3:2/ i /DPC:Fe, 2:1/.

Neutralne i modificirane nanočestice željeza okarakterizirane su metodama strukturne analize (SEM, XRD, FT-IR). Difraktogrami uzoraka pokazali su da se čestice sastoje od magnetita i neutralnog željeza. Metodom SEM utvrđeno je da prisutnost kroma narušava dendritičnu strukturu neutralnih nanočestica te da nastaju aglomerati sfernih čestica. Dodatak liganda kao modifikatora površine čestica dovodi do povećanja sfernih čestica (400-500 nm), te povećanja udjela amorfne faze. Infracrvenom spektroskopijom (FT-IR) potvrđen je nastanak kompleksa željeza s 1,5-difenilkarbazidom za sve udjele dodanog liganda.

Spektrofotometrijom u UV/Vis području provedena su preliminarna ispitivanja učinkovitosti uklanjanja kroma modificiranim nanočesticama željeza (/DPC:Fe, 3:2/ i /DPC:Fe, 2:1/) Ustanovljeno je da se pri niskim koncentracijama (nižim od  $20 \text{ mg L}^{-1}$ ) krom(VI) reducira u krom(III), a nagli porast apsorbancije pri 540 nm odgovara nastanku kompleksa kroma(VI) s DPC.

Atomskom emisijskom spektrometrijom (ICP-AES) ispitana je učinkovitost uklanjanja kroma(VI) iz modelnih vodenih otopina pomoću modificiranih nanočestica željeza (/DPC:Fe, 2:1/). Za koncentracije veće od 10 ppm, udio uklonjenog kroma varira između 79 % i 91 %. Usporedbom nemodificiranih i modificiranih nanočestica, utvrđena je podjednaka efikasnost uklanjanja kroma u koncentracijskom području do  $20 \text{ mg L}^{-1}$ . U većem koncentracijskom području efikasnost uklanjanja modificiranih čestica je za 10 % manja. Moguće objašnjenje dobivenih odstupanja leži u promjeni morfoloških značajki modificiranih čestica u odnosu na nemodificirane.

## § 6. LITERATURNI IZVORI

1. Y.-P. Sun, X.-Q. Li, J. Cao, W.-X. Zhang, H. P. Wang, *Adv. Colloid Interface Sci.* **120** (2006) 47–56.
2. S. H. Rashmi, G. M. Madhu, A. A. Kittur, R. Suresh, *Int. J. Current Eng. Technol.* **1** (2013) 37–42.
3. R. Zhao, Z. Zhou, X. Zhao, G. Jing, *Chemosphere* **218** (2019) 458–467.
4. I. Khan, K. Saeed, I. Khan, *Arabian J. Chem.* **10** (2017) 1–24.
5. Y.-P. Sun, X.-Q. Li, J. Cao, W.-X. Zhang, H. P. Wang, *Colloid and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects* **308** (2007) 60–66.
6. H.-J. Lu, J.-K. Wang, S. Ferguson, T. Wang, Y. Bao, H.-X. Hao, *Nanoscale* **8** (2016) 9962–9975.
7. J. Adusei - Gyamfi, V. Acha, *RSC Adv.* **6** (2016) 91025–91044.
8. T. Phenrat, G. V. Lowry, *Nanoscale Zerovalent Iron Particles for Environmental Restoration*, Springer, Pittsburgh, USA, 2019, str. 45–63.
9. L. Huang, X. Weng, Z. Chen, M. Megharaj, R. Naidu, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **130** (2014) 295–301.
10. H. Jabeen, V. Chandra, S. Jung, J. W. Lee, K. S. Kim, S. B. Kim, *Nanoscale* **3** (2011) 3583–3585.
11. B. I. Kharisov, H. V. Rasika Dias, O. V. Kharissova, V. M. Jimenez Perez, B. O. Perez, B. Munoz Flores, *RSC Adv.* **2** (2012) 9325–9358.
12. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6473982/> (datum pristupa 14. srpnja 2019.)
13. B. R. A. Sperling, W. J. Parak, *Phil. Trans. R. Soc. A* **368** (2010), 1333–1383.
14. A. Akbarzadeh, M. Samiei, S. Davaran, *Nanoscale Res. Lett.* **7** (2012) 144–157.
15. B. Chen, X. Zhao, Y. Liu, B. Xu, X. Pan, *RSC Adv.* **5** (2015) 1398–1405.
16. Z. Chen, C. Wu, Z. Zhang, W. Wu, X. Wang, Z. Yu, *Chinese Chem. Lett.* **29** (2018) 1601–1608.
17. S. Mourdikoudis, R. M. Pallares, N. T. K. Thanh, *Nanoscale* **27** (2018) 1–64.
18. N. Assi, P. Aberoomand Azar, M. Saber Tehrani, S. W. Husain, M. Darwish, S. Pourmand, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **16** (2018) 4739–4748.

19. D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, *Osnove analitičke kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 1999, str. 495–505, 542–569, 604–619, 880–882.
20. J. M. Thompson, *Infrared Spectroscopy*, Pan stanford, Singapore, 2018, str. 2–11.
21. D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch, *principles of Instrumental Analysis*, Cengage Learning, Boston, USA, 2018, 210–267, 412–432.
22. P. Novak, T. Jednačak, *Strukturna analiza spojeva spektroskopskim metodama*, TIVA, Varaždin, 2013, str. 54–55.
23. Y. Leng, *Materials Characterization, Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods*, Wiley-VCH, Weinheim, 2013, str. 47–51, 127–146.
24. P. J. Goodhew, J. Humphreys, R. Beanland, *Electron Microscopy and Analysis*, Taylor and Francis, London, 2001, str. 122–127, 177–178.
25. A. V. Girao, G. Caputo, M. C. Ferro, *Compr. Anal. Chem.* **75** (2017) 1–16.
26. <https://blog.phenom-world.com/edx-analysis-scanning-electron-microscope-sem> (datum pristupa 17. srpnja 2019.)
27. B. Prugovečki, E. Meštrović, *Difrakcija rentgenskog zračenja u polikristalnom uzorku*, skripta za internu upotrebu, Zagreb, 2011.
28. I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija II. dio*, Školska knjiga, Zagreb, 1995, str. 989–996.
29. J. Guertin, J. A. Jacobs, C. P. Avakian, *Chromium(VI) handbook*, CRC Press, New York, 2005, str. 7–20.
30. <https://en.wikipedia.org/wiki/Chromite> (datum pristupa 6. kolovoza 2019.)
31. P. Miretzky, A. Fernandez Cirelli, *J. Hazard. Mater.* **180** (2010) 1–19.
32. <https://www.intechopen.com/books/desalination-updates/cr-vi-adsorption-onto-biomass-waste-material-derived-activated-carbon> (datum pristupa 6. kolovoza 2019.)
33. I. Kuzelewska, H. Polkowska-Motrenko, B. Danko, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **310** (2016) 559–564.
34. Z. Fang, X. Qiu, R. Huang, X. Qiu, M. Li, *Desalination* **280** (2011) 224–231.
35. <https://www.epa.gov/dwstandardsregulations/chromium-drinking-water> (datum pristupa 13. srpnja 2019.)
36. X. Jiang, K. Huang, D. Deng, H. Xia, X. Hou, C. Zheng, *Trends Anal. Chem.* **39** (2012) 38–59.
37. D. Homa, E. Haile, A. P. Washe, *Int. J. Anal. Chem.* **15** (2016) 1–7.

38. [https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1\\_5-Diphenylcarbazide#section=2D-Structure](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1_5-Diphenylcarbazide#section=2D-Structure) (datum pristupa 6. kolovoza 2019.)
39. [http://www.rsc.org/learn-chemistry/content/filerepository/CMP/00/001/304/UV-Vis\\_Student%20resource%20pack\\_ENGLISH.pdf](http://www.rsc.org/learn-chemistry/content/filerepository/CMP/00/001/304/UV-Vis_Student%20resource%20pack_ENGLISH.pdf) (datum pristupa 23. srpnja 2019.)
40. T. Owen, *Fundamentals of UV-visible spectroscopy*, Agilent Technologies, Germany, 2000, str. 2–58.
41. G. J. Willems, N. M. Blaton, O. M. Peeters, C. J. De Ranter, *Anal. Chim. Acta* **88** (1977) 345–352.
42. Y. Lan, B. Deng, C. Kim, E. C. Thornton, H. Xu, *Environ. Sci. Technol.* **39** (2005) 2087–2094.
43. G. Duffy, I. Maguire, B. Heery, P. Gers, J. Ducree, F. Regan, *Talanta* **178** (2018) 392–399.
44. S. J. Hill, *Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications*, Blackwell Publishing, Oxford, UK, 2007, str. 61–93.
45. L. Toth, *Emisijska plazma spektrometrija u analizi sorpcije kroma na nanočesticama željeza*, Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2016, str. 15.
46. M. A. Farrukh, *Atomic Absorption Spectroscopy*, InTech, 2012, str. 13–28.
47. [http://www1.lasalle.edu/~prushan/Instrumental%20Analysis\\_files/AA-Perkin%20Elmer%20guide%20to%20all!.pdf](http://www1.lasalle.edu/~prushan/Instrumental%20Analysis_files/AA-Perkin%20Elmer%20guide%20to%20all!.pdf) (datum pristupa 10. rujna 2019.)
48. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK158850/> (datum pristupa 10. rujna 2019.)
49. <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/7196a.pdf> (datum pristupa 23. srpnja 2019.)
50. M. E. Fleet, *Acta Cryst.* **B 37** (1981) 917-920.
51. E. A. Owen, *J. Sci. Instr.* **31** (1954) 49-54.
52. P. Cambier, *Clay minerals* **21** (1986) 191-200.
53. F. El-Kabbany, S. Taha, M. Hafez, *Am. J. Sci.* **8** (2010) 263-270.
54. C. Pretsch, S. Seibel, *Tablice za određivanje strukture organskih spojeva spektroskopskim metodama, drugo prerađeno i dopunjeno izdanje*, SKTH/Kemija u industriji, Sveučilišna naklada Liber, Zagreb 1982.
55. [https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines\\_form.html](https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html) (datum pristupa 10. rujna 2019.)



## § 7. ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

Ime i prezime: Valentina Starešinčić

Datum rođenja: 01. srpnja 1994.

Mjesto rođenja: Karlovac

### Obrazovanje

2001.-2009. Osnovna škola Banija, Karlovac

2009.-2013. Srednja škola Gimnazija Karlovac, Karlovac

2013.-2017. Preddiplomski studij Kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet,  
Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

### Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2015.-2019. Otvoreni dan Kemijskog odsjeka