Uklanjanje lantanoida (Y, Er, Dy) i aktinoida (U, Th) iz vodenih otopina pomoću nanočestica željeza

Lauc, Josipa

Master's thesis / Diplomski rad

2022

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:239190

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-27**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb

Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Josipa Lauc

UKLANJANJE LANTANOIDA (Y, Dy, Er) I AKTINOIDA (Th, U) IZ VODENIH OTOPINA POMOĆU NANOČESTICA ŽELJEZA

Diplomski rad

predložen Kemijskom odsjeku
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu
radi stjecanja akademskog zvanja
magistra(e) kemije

Zagreb, 2022.

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

Zahvale

Prvenstveno se zahvaljujem svim profesorima i asistentima a osobito svojoj mentorici prof. dr. sc. Sandi Rončević i mentoru dr. sc. Ivanu Nemetu na prenesenom znanju, strpljenju i mentorstvu.

Zahvaljujem se svojim roditeljima, sestrama Luciji i Mariji, kao i ostatku obitelji što ste uvijek bili uz mene.

Hvala mojim curama Katarini, Ivani , Rafaeli i dečkima Mihaelu i Luki što ste bili pufer u teškim trenucima.

Sadržaj

SAŽETAK ..... **X**
ABSTRACT ..... **XII**
§ 1. UVOD **1**
§ 2. LITERATURNI PREGLED **3**
2.1. Lantanoidi i aktinoidi **3**
2.1.1. Elementi rijetkih zemalja *3*
2.1.2. Aktinoidi *7*
2.2. Nanočestice elementarnog željeza, nZVI **9**
2.2.1. Sinteza nanočestica elementranog žejeza *10*
2.2.2. Struktura nanočestica elementarnog željeza *10*
2.2.3. Površinska modifikacija nanočestica *12*
2.2.4. Kompleksi piridin-2,6-dikarboksilne kiseline s lantanoidima i aktinoidima *12*
2.3. Metode za karakterizaciju nanočestica **15**
2.3.1. Mikroskopija atomskih sila AFM *15*
2.3.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom FT-IR *16*
2.4. Spektrometar masa s induktivno spregnutom plazmom ICP-MS **18**
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO **22**
3.1. Kemikalije **22**
3.2. Instrumentacija **22**
3.3. Sinteza nanočestica **23**
3.3.1. Sinteza neutralnih nanočestica željeza *23*
3.3.2. Sinteza površinski modificiranih nanočestica *23*
3.4. Priprava otopina **24**
3.4.1. Priprava otopina za sorpciju *24*
3.4.2. Sorpcija odabranih elemenata na nanočestice *24*
3.4.3. Priprema otopina nakon sorpcije za ICP-MS mjrenje *24*
3.4.4. Priprema standardnih otopina za ICP-MS mjerenje *25*
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA **26**
4.1. Karakterizacija nanočestica metodom FTIR i AFM **26**
4.2. Kalibracijske krivulje za odabrane elemente **31**
4.3. Rezultati mjerenja nakon sorpcije **33**
§ 5. ZAKLJUČAK **38**

§ 6. LITERATURNI IZVORI 39
§ 7. ŽIVOTOPIS XVI

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SAŽETAK

UKLANJANJE LANTANOIDA (Y, Dy, Er) I AKTINOIDA (Th, U) IZ VODENIH OTOPINA POMOĆU NANOČESTICA ŽELJEZA

Josipa Lauc

Elementi skupine lantanoida i aktinoida se učestalo koriste u svim modernim granama tehnologije. Zbog velike potražnje te problema u proizvodnji, važno je osmisliti efikasnu metodu za recikliranje ovih elemenata iz vodenih sustava. U te svrhe istražuje se primjena novih materijala poput nanočestica elementarnog željeza. Površina nanočestica može se kemijski modificirati kako bi se osigurala bolja selektivnost u sorpciji. U ovom radu uspoređena je efikasnost sintetiziranih i modificiranih neutralnih nanočestica željeza u sorpciji iona Y, Dy, Er, Th, i U. Za modifikaciju je korištena piridin-2,6-dikarboksilna kiselina (PDCA) u molarnom omjeru Fe:PDCA=2:1. Provedena je simultana adsorpcija odabranih kationa na neutralne i modificirane nanočestice u vodenoj otopini. Pomoću spektrometrije masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS) određena je koncentracija odabranih kationa nakon sorpcije. Uspješnost modifikacije nanočestica potvrđena je metodom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FT-IR) te mikroskopijom atomskih sila (AFM). Iz spektara FTIR možemo zaključiti da je PDCA vezana na površinu čestica, a AFM analizom utvrđena je promjena veličine modificiranih nanočestica. Nastale manje čestice s modificiranom površinom pokazuju bolju efikasnost u sorpciji odabranih iona.

(53 stranica, 16 slika, 5 tablica, 38 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski jezik)
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: aktinoidi, lantanoidi, nanočestice, sorpcija.

Mentor: prof. dr. sc. Sanda Rončević
Neposredni voditelj: dr. sc. Ivan Nemet, str. savj.
Ocjenitelji:
1. prof. dr. sc. Sanda Rončević
2. prof. dr. sc. Mirta Rubčić
3. prof. dr. sc. Ines Primožič
Zamjena: doc. dr. sc. Tomislav Jednačak

Datum diplomskog ispita: 21.veljače 2022.

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

REMOVAL OF LANTHANIDES (Y, Dy, Er) AND ACTINIDES FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING IRON NANOPARTICLES

Josipa Lauc

Rare earth elements and actinides are widely used in modern technologies. Due to high demand and problems in their production, it is quite important to find an effective method for recycling these elements from aqueous systems. Novel approach in this field includes the testing of new materials like zero valent iron nanoparticles (nZVI). To ensure better selectivity, nanoparticles are often surface modified. In this work, efficiency of two kinds of nZVI, i.e. neutral and modified, was examined using solutions of ions Y, Dy, Er, Th, and U. Pyridine-2,6-dicarboxylic acid (PDCA) was used for the surface modification with molar ratio Fe: PDCA=2:1. The simultaneous adsorption of REE (Rare Earth Elements) cations on neutral and functionalized nZVI from aqueous solutions was analysed by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). In order to confirm the efficiency of surface modification, nZVI particles were analysed with Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR) and atomic force microscopy (AFM). From FT-IR spectra we confirmed bonding of PDCA onto particle surface. AFM analysis showed a decrease in the size of the modified nanoparticles. Smaller modified nanoparticles showed better removal efficiency of selected ions.

(53 pages, 16 figures, 5 tables, 38 references, original in Croatian language)

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: actinides, lanthanides, nanoparticles, sorption.

Mentor: Dr. Sanda Rončević, Full Profesor
Assistant mentor: Dr. Ivan Nemet, Expert

Reviewers:
1. Dr. Sanda Rončević, Full Profesor
2. Dr. Ines Primožič, Full Profesor
3. Dr. Mirta Rubčić, Full Profesor

Substitute: Dr. Tomislav Jednačak, Assistant Profesor

Date of exam: February 21. 2022

§ 1. UVOD

Pod pojmom nanočestica podrazumijevamo tvari čija je veličina pojedinačnih čestica manja od 100 nm. Za nanočestice neutralnog željeza, nZVI (eng. *Zero Valent Nanoparticles*) zbog velike površine, velike reaktivnosti i magnetskih svojstava, procjenjuje se da imaju 10 do 100 puta veću reaktivnost od mikrogranula elementarnog željeza.[1] Stoga se mogu koristiti za sanaciju voda kontaminiranih različitim zagađivačima, kao što su organoklorovi spojevi i teški metali. Standardni redukcijski potencijal željeza (E° = - 0,440 V) ukazuje da je željezo efektivan donor elektrona bez obzira na veličinu čestica. Čestice se sastoje od jezgre koja je izgrađena od elementarnog željeza i površinskog oksidnog sloja.

Postoji više metoda za sintezu nanočestica od željeza, međutim zbog jednostavnosti i troškova na laboratorijskoj skali najčešće se koristi metoda redukcije željeza iz njegovih soli primjerice, željezovog(III) klorida heksahidrata ($FeCl_3 \times 6\ H_2O$) pomoću natrijevog tetrahidroborata ($NaBH_4$).[1] Također, u posljednje vrijeme proučava se djelovanje čestica nZVI modificiranih pomoću različitih organskih liganada, primjerice piridin-2,6-dikarboksilne kiseline (dipikolinska kiselina, PDCA).[2] Funkcionalizacijom organskim ligandima moguće je utjecati na efikasniju sorpciju prijelaznih metala i elemenata rijetkih zemalja.

Elementi rijetkih zemalja (Sc, Y, La-Lu) skupina su kemijski sličnih elemenata koji su od velike važnosti zbog primjene u suvremenim tehnologijama. Torij i uranij su radioaktivni elementi koji dospijevaju u okoliš rudarenjem, nakon korištenja u nuklearnim postrojenjima te korištenjem oružja. Nanočestice željeza pokazale su prednost pri uklanjanju navedenih elemenata iz okoliša. Zbog izraženih magnetnih svojstava omogućeno je i kontrolirano uklanjanje nanočestica nakon sorpcije pomoću vanjskog magnetnog polja. [3]

U ovom radu ispitana je mogućnost sorpcije odabranih elemenata (Y, Dy, Er, Th, U) pomoću nanočestica željeza. Sintetizirane nanočestice su dodatno funkcionalizirane pomoću dipikolinske kiseline. Nakon sorpcije na neutralnim i modificiranim nanočesticama pomoću spektrometrije masa s induktivno spregnutom plazmom, ICP-MS (eng. *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*) određena je koncentracija odabranih elemenata. Nanočestice su dodatno karakterizirane pomoću infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom,

FT-IR (eng. *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*) te mikroskopijom atomskih sila, AFM (eng. *Atomic Force Microscopy*).

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Lantanoidi i aktinoidi

F- blok elemenata, ili unutarnji prijelazni elementi su elementi čiji elektroni popunjavaju *f* atomske orbitale. Dijele se u dvije skupine:

- Lantanoidi, elementi čiji elektroni popunjavaju 4*f* orbitalu, a to su: lantan (La), cerij (Ce), prasedomij (Pr), neodimij (Nd), prometij (Pm), samarij (Sm), europij (Eu) gadolinij (Gd), terbij (Tb), disprozij (Dy), holmij (Ho), erbij (Er), tulij (Tm), iterbij (Yb) i lutecij (Lu).
- Aktinoidi, elementi čiji elektroni popunjavaju 5*f* orbitalu, a to su: aktinij (Ac), torij (Th), protaktinij (Pa), uranij (U), neptunij (Np), plutonij (Pu), americij (Am), kurij (Cm), berkelij (Bk), kalifornij (Cf), einsteinij (Es), fermij (Fm), mendelevij (Md), nobelij (No), i lorensij (Lr).

2.1.1. Elementi rijetkih zemalja

Međunarodna unija za čistu i primijenjenu kemiju, IUPAC (eng. *International Union of Pure and Applied Chemistry*) definira elemente rijetkih zemalja, REE (eng. *Rare Earth Elements*) kao skupinu od sedamnaest elemenata koji uključuju skandij, itrij te petnaest lantanoida. Itrij i skandij pripadaju skupini zbog njihove pojavnosti u istim rudnim nalazištima kao i ostali lantanoidi. Kemičari imaju tendenciju podjele ovih elemenata prema elektronskoj strukturi njihovih kationa. Prema tomu elementi su podijeljeni u dvije kategorije:

1. Laki elementi rijetkih zemalja, LREE (eng. *Light Rare Earth Elements*). U ovu kategoriju se ubrajaju elementi od lantana do gadolinija. Za njih je karakteristično povećanje broja nesparenih elektrona u vanjskoj orbitali.
2. Teški elementi rijetkih zemalja, HREE (eng. *Heavy Rare Earth Elemetns*). Ovoj skupini pripadaju elementi od terbija do lutecija, za njih je svojstveno povećanje broja elektronskih parova u vanjskoj orbitali, a ovoj skupini pripada i itrij zbog sličnosti u atomskom radijusu. [4]

Za lantanoide je karakteristična sličnost u fizikalnim i kemijskim osobinama, to su metali koji preferiraju oksidacijsko stanje +3. Jedina značajna razlika je u njihovu radijusu. Kontrakcija

lantanoida je pojam koji opisuje smanjenje atomskog radijusa od lantana do lutecija. Kationi lantanoida su tvrde Lewisove kiseline, i preferiraju vezanje s tvrdim bazama, a to se može iščitati iz njihove pojave u fosfatnim mineralima. Njihova uniformiranost ali i njihova primjena je posljedica prirode 4*f* orbitale. [5]

Zbog unikatnih karakteristika svojom primjenom u tehnologiji osiguravaju brojne prednosti, kao što su: smanjena potrošnja energije, veća efikasnost, minijaturizacija proizvoda, veća brzina, izdržljivost i temperaturna stabilnost. Iako je njihova koncentracija u konačnim proizvodima niska, zbog svoje primjene u uređajima na koje se moderno društvo snažno oslanja nazivaju se i „vitamini moderne industrije“.[4] Ovi elementi koriste se kao:

- Katalizatori u petrokemijskoj i automobilskoj industriji (Ce, La).
- Za izradu magneta (Nd, Sm, Dy). Magneti koji sadrže ove elemente su važni dijelovi raznih proizvoda primjerice vjetrenjača, električnih i hibridnih automobila.
- Industriji stakla i keramike, kao bojila i sredstva za poliranje.
- U kombinaciji s niklom za izradu baterija. Koriste se u legurama, primjerice čeliku.
- Fosfori za kompjuterske monitore, LED rasvjetu, radare, televizore.[6] Optička vlakna se koriste kao kablovi za prijenos signala ne velike udaljenosti, a takvu sposobnost upravo osigurava erbij.[7] Poboljšanje efikasnosti solarnih panela omogućeno je primjenom ovih metala, osobito erbija, iterbija i holmija, za pretvorbu fotona niske energije u fotone više energije (IR u UV fotone).[8,9]
- Također kompleksi lantanoida primjerice itrija se mogu koristiti u svrhe medicinskog oslikavanja. Takvi se radiofarmaceutici mogu koristi za PET skeniranja (eng. *Positron Emission Tomography).*[10]

Iako sam naziv implicira slabu zastupljenost stvarnost je suprotna. Pojavnost elemenata rijetkih zemalja u prirodi slijedi Oddo-Harinks-ovo pravilo, ili „paran-neparan efekt“, elementi s parnim atomskim brojem imaju veću zastupljenost od elemenata s neparnim atomskim brojem. Najzastupljeniji element je cerij (60-68 ppm), zatim neodimij i lantan, s koncentracijom u pola od cerija. Praseodimij, samarij, gadolinij i disprozij su u koncentracijskom rasponu od 5 do 10 ppm-a, te ostali s još nižim koncentracijama, dok je tulij najmanje zastupljen s koncentracijom manjom od 0,5 ppm. Iako je zastupljenost cerija kao najzastupljenijeg elementa od svih REE je slična zastupljenosti bakra (60-70 ppm), stvarna dostupnost ovih elemenata određena je mineralogijom. Za ove metale je karakteristična ujednačena zastupljenost u zemljinoj kori i činjenica da se uvijek pojavljuju

kao smjesa.[11] Posljedica ovakve pojavnosti je mali broj ekonomski isplativih odnosno bogatih rudnih ležišta.

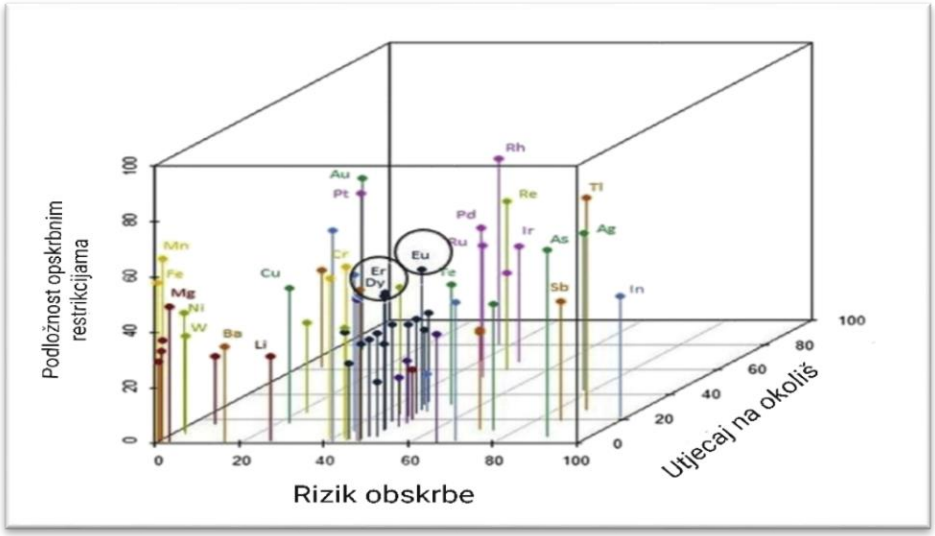
Minerali elemenata rijetkih zemalja sadrže elemente LREE ili HREE. Tako minerali koji sadrže itrij i HREE su gadolinit, ksenotim, itd. Minerali koji sadrže LREE su bastnasit, monacit, alanit, lantanit itd. Međutim, komercijalni rudnici diljem svijeta rudare bastnasit, monacit i ksenotim. Elementi rijetkih zemalja često dolaze s uranijem ili torijem. Takva kodepozicija s radionuklidima predstavlja izazove u procesuiranju ovih ruda.[12] Trenutačno svjetske rezerve posjeduju Kina, Vijetnam, Burma, Rusija, Indija, Australija i SAD.[13]
Povijest rudarenja elementima rijetkih zemalja možemo podijeliti na tri razdoblja:

- Monacitna era. Od 1794. do 1907. godine sve do 50-ih godina prošlog stoljeća, proizvodna REE je bila umjerena, a glavni izvor bila je monacitna ruda. Dobivani su kao nusproizvodi u procesu proizvodnje uranija ili niobija. U tom razdoblju bili su dostupni u količinama od nekoliko kilograma.
- Era planine Pass, u Kaliforniji s rudnikom bastnasita. Era planine Pass trajala je od 1960-ih do 1985. godine kada su tržištem dominirale Sjedinjene Američke Države. Glavni razlog rudarenja bio je europij, za proizvodnju televizora u boji. Otvaranjem postrojenja za tekućinsku ekstrakciju, po prvi put na tržište dolaze pored lakih elemenata i srednje laki elementi, te se znatno povećava dostupnost dotada egzotičnih elemenata.
- Kineska era, koja traje od 1985. godine i sve do danas. U Kini se nalaze dva velika nalazišta, prvo veliko nalazište je rudnik željeza i niobija Bayan Obo u Unutrašnjoj Mongoliji bogat lakim elementima rijetkih zemalja te u južnim tropskim regijama Kine postoji lako dostupna vrsta glinenog tla koja sadržava teške elemente rijetkih zemalja.

Osobito je važan aspekt vezan za elemente rijetkih zemalja je tržište, koje je pod kineskim monopolom. O dominaciji Kine kao globalnog lidera govori i činjenica da su u periodu od 2015. do 2018. godine Sjedinjene Američke Države su uvele 80 % elemenata rijetkih zemalja od Kine. Između 2010 i 2014. g. Kina je nametnula izvozne kvote, što je rezultiralo u dramatičnom rastu cijena te se intezivirala zabrinutosti oko dostupnosti ovih metala. U tom periodu su brojne države počele s potragom i pokretanjem rudnika koji nisu bili ekonomični do tog trenutka. SAD je sukladno odredbom E.O. 13187 proglasio ove metale kritičnim

materijalima, na temelju tri uvjeta. Kao metali koji su esencijalni za ekonomiju i nacionalnu sigurnost SAD-a, čiji je opskrbni lanac podložan poremećajima, te su to materijali koji su ključni za proizvodnju i funkciju raznih proizvoda, čija bi odsutnost imala značajne posljedice za ekonomiju i nacionalnu sigurnost.[14]

Zadnjih pedeset godina raspravlja se o trenutku u kojem će određeni elementi doživjeti vrhunac proizvodnje. U okvire ovakve rasprave valja staviti i elemente iz periodnog sustava, te promatrati u svjetlu potražnje i ograničene ponude. Tako pored fosfora i indija, valja raspraviti o stanju elemenata rijetkih zemalja.[12] Prošlih desetljeća zbog povremenih nestašica metala koji se korist u „high-tech" industriji kreirano je istraživanje za procjenu kritičnosti metala, predvođeno prof. T. Graedel-om s Yale sveučilišta. (2015). Kritičnost je ispitana ne samo na temelju geološke zastupljenosti već i mogućnosti efektivne zamjene, koncentracije metala u rudama, geopolitičkih intervencija, regionalnih nestabilnostima i regulativa. Kao jedan od zaključaka istraživanja navodi se povećan rizik opskrbe elementima rijetkih zemalja osobito europijem, disprozijem i erbijem što je vidljivo na slici 1. [15]



Slika 1. Procjena rizika opskrbe elementima rijetkih zemalja.

Pored navedenih problema s pojavnosti metala u smjesi, problema s rudarenjem te ekonomskog monopola Kine važno je obratiti pozornost na ekološki utjecaj. Iako svijet teži čišćoj i zelenijoj budućnosti gomile električnog otpada svakodnevno rastu. Poseban problem vezan za njihovu uniformiranost u kemijskim osobinama je i proces razdvajanja, to je jedan od najtoksičnijih i najdestruktivnijih procesa za okoliš. Prema statistici koja se provodi u Baotou gdje se odvija primarna proizvodnja rijetkih zemalja u Kini, Unutrašnja Mongolija,

proizvode oko 10 milijuna tona otpadnih voda svake godine, koje se ispuštaju bez učinkovitog prečišćavanja. Pored toga, za svaku tonu proizvedenih rijetkih zemalja proizvede se 2 000 tona jalovine koja često sadrži radioaktivni torij.[16] Što predstavlja ozbiljne probleme u vidu onečišćenja. Jedna od mogućnosti je dobivanja ovih metala je recikliranje. Kao sekundarni izvori su elektronički otpad, rudarske jalovine, crveni mulj nakon proizvodnje aluminija, te fosfogips, koji sadrži ove metale nakon obrade fosfatnih stijena u procesu proizvodnje fosfatne kiseline.[17] Unatoč mogućoj iskoristivosti ovih sekundarnih izvora, stopa recikliranja je jako mala. Potrebno je pronaći jeftinu, ekološki prihvatljivu i efikasnu metodu.

Tehnološke inovacije uz moderan način života su doprinijele većem kontaktu i unosu ovih elemenata u ljudski organizam, te je potrebno provesti istraživanja o njihovom utjecaju na okoliš i zdravlje ljudi. Odlagališta elektroničkog otpada su mjesta na kojima dolazi do otpuštanja ovakvih elemenata u tlo i vodu. Dok u plodno tlo ovi elementi dospijevaju preko fosfatnih gnojiva. Pod prirodnim okolnostima REE elementi mogu dospjeti u okoliš jedino preko atmosfere ili podzemnih voda ali u vrlo malim, neznačajnim količinama. Ali njihova akumulacija u biljkama, životinjama, tlu, ljudima je posljedica povećane upotrebe. Nažalost, nije poznata maksimalno dopuštena koncentracija REE u vodi i tlu, kao ni toksičnost ovih elemenata za ljude.[4]

2.1.2. Aktinoidi

Za razliku od lantanoida aktinoidi ne pokazuju toliku sličnost, te je za njih vezana pojava radioaktivnosti. Zbog takve nestabilne prirode kemija ovih elemenata je manje poznata. Elementi koji su poznati a pripadaju ovoj skupini su torij i uranij.

Najstabilnije oksidacijsko stanje torija je Th(IV), koje dominira u vodenima sustavima, ali je najzastupljenije i u kemiji čvrstog stanja. Torij je otkrio švedski kemičar Berzelius 1828. godine, a ime je dobio po skandinavskom bogu gromova i oluja Thoru, zbog svoje primjene u dobivanju energije. Impregnacijom torija u tkaninu koja je grijana plamenom dobili su pouzdan i jak izvor svjetla, tzv. petrolejske lampe. Tkanina u obliku vrećice namočena u torijev nitrat i zagrijana plamenom (gorenjem goriva) proizvodi svijetao bijeli plamen, a torij se pretvara u oksid, koji zagrijavanjem stvara plavu svjetlost.[18] Početkom 1920-ih korištenjem električne struje smanjuje se značaj petrolejskih lanterni, a time i važnost torija. Nakon toga torij se prvenstveno rudari u svrhu dobivanja energije nuklearnim putem.

Torij se koristi kao katalizator, u keramici koja je otporna na visoku temperaturu i u elektrodama za zavarivanje, rasvjeti na aerodromima, visoko-reflektivnom staklu, detektorima zračenja. Neke zemlje poput Indije imaju ambiciozne programe za korištenje torija kao nuklearnog goriva, zbog ograničenih izvora uranija a značajno veće količine torija. Torij kao nuklearno gorivo se dosta razlikuje od uranija. Prirodni torij ima male količine izotopa ^{231}Th koji je pogodan za fiziju (eng. *fissile material*). Stoga se u reaktoru izotop ^{232}Th za kojeg kažemo da je plodan (eng. *fertile material*) apsorbiranjem neutrona može pretvoriti su ^{233}U, takav uranij ili se *in situ* ili kemijski odvaja i koristi kao nuklearno gorivo. Trenutno jedina komercijalna nuklearna elektrana koja radi na torij postoji u Indiji.[19]

Kemijska svojstva uranija su raznovrsnija u odnosu na torij. Uranij posjeduje oksidacijska stanja U(III) do U(VI). Još od antičkog vremena uranijev(IV) oksid se koristi kao bojilo za staklo i keramiku. Poznato je žuto staklo koje je korišteno kao ukrasni prozor na vili u blizini Napulja iz 79. godine sadržavalo je 1 % uranijevog(IV) oksida. Elementarni uranij je otkriven tek 1789. godine Martin Heinrich Klaproth dobio je žuti talog iz uranijeve rude koji je tretirao s dušičnom kiselinom i natrijevim hidroksidom. Također, važno otkriće koje uključuje uranijevu sol zbilo se 1896. godine kada je A.H. Becquerel otkrio radioaktivnost koristeći kalijev uranilsulfat koje je zacrnjivao njegove fotografske ploče. Godine 1938. ponovno značajno otkriće je uključivalo uranij, proučavanjem nuklearne fisije. Poznato je preko 20 uranijevih izotopa, ali prirodno se pojavljuju ^{234}U, ^{235}U i ^{238}U, s tim da je ^{238} U najčešći izotop u prirodi, s pojavnosti od 99,3 % , dok je pojavnost ^{235}U oko 0,7 %. Međutim, najvažniji izotop je ^{235}U koji se koristi u nuklearnim reaktorima.

Postoje više vrsta uranija s obzirom na udio izotopa ^{235}U. Slabo obogaćeni uranij s udjelom ^{235}U do 5% koristi se kao nuklearno gorivo u elektranama. Visoko obogaćeni uranij s udjelom ^{235} U izotopa do 20% koristi se u medicinske svrhe, u proizvodnji molibdena 99. Molibden 99 je važan u nuklearnoj medicini jer njegovim raspadom nastaje tehnecij 99, koji je najkorišteniji radionuklid za medicinsko oslikavanje. Ovakav uranij se koristi i u istraživačkim nuklearnim reaktorima. Te posebna vrsta visoko obogaćenog uranija je uranij za izradu oružja, s udjelom ^{235} U iznad 90 % i primjerice se koristi za izradu atomskih bombi jedan od primjera je i *Little Boy* koja je bačena na Hirošimu 1945.[20] Dok osiromašeni uranij koji je nusproizvod u proizvodnji obogaćenog uranija ima smanjen udio ^{235}U. Svoju primjenu zbog velike gustoće i niske cijene pronalazi u proizvodnji streljiva, kako artiljerijskog,

pomorskog ili tenkovskog. Također, zbog velike gustoće koristi se kao oklop za tenkove, ili u izradi zaštite za zračenje. Uranij se prirodno može naći u raznim stijenama, kao što su granit ili bazaltne stijene, ali uranijeva mobilnost u okolišu generalno nije prijetnja do trenutka kada antropogeno djelovanje naruši te prirodne depozite.

Američko ministarstvo energije identificiralo je uranij kao jedan od najčešćih radionuklida koji se nalaze u vodi, a posljedica je neadekvatnog načina pohrane otpada. Kao rezultat nuklearne i vojne aktivnost diljem svijeta, uranijevo zagađenje je prevalentno. Zbog okolišne, ali i toksičnosti za ljude znanstvenici su se posvetili pronalasku metode za efikasno uklanjanje uranija. Trenutačno se proučava mikrobijalna redukcija uranija (bioremedijacija) i reduktivna percipitacija uranija pomoću nZVI-a. S oba pristupa cilj je doći do smanjenja topljivosti heksavalentnog uranija redukcijom u tetravalentni uranij. Glavni nedostatak u korištenju bioremedijacijske metode je neuspješno dugoročno uklanjanje uranija. Idealan materijal za uklanjanje uranija treba biti jeftina i netoksična, tekućina ili čvrsti nosač koji se može jednostavno koristiti za *in situ* uklanjanje. Kao idealan materijal nameću se nZVI, međutim glavni nedostatak je brzo agregiranje i oksidacija, što predstavlja veliki problem za korištenje na većoj skali.[21]

2.2. Nanočestice elementarnog željeza, nZVI

Nanotehnologija je jedno od područja znanosti koje se najbrže razvija. Termin nanočestice se koristi za klasifikaciju čestica na temelju njihove veličine, koja je manja od 100 nm.[1] Nanočestice posjeduju unikatna fizikalno-kemijska svojstva koja ih razlikuju od njihovih materijala makro dimenzija. Postoje dvije vrste nanočestica koje se koriste za uklanjanje metala, nemagnetične i magnetične. Nemagnetične nanočestice su izgrađene od silicijevog(IV) oksida (SiO_2), titanijevog(IV) oksida (TiO_2) ili ugljika. S druge strane za izradu magnetičnih nanočestica se najčešće koristi željezo.[22]

U kontekstu uklanjanja elemenata rijetkih zemalja najvažnije je svojstvo nanočestica velika sposobnost adsorpcije. Procijenjeno je tako da nanočestice željeza imaju od 10 do 1000 puta veću sposobnost uklanjanja od granularnog željeza.[1] Važno svojstvo ovakvih nanočestica je mogućnost uklanjanja nakon sorpcije primjenom vanjskog magnetnog polja. Također bitna prednost željeza je njegova dostupnost, niska cijena te ekološka prihvatljivost. Zbog svih navedenih svojstava postale su takozvani „hot spot“ u području remedijacije okoliša. Željezo

sa svojim redukcijskim potencijalom E^0= - 0,440 V je efikasan donor elektrona, koje može prenijeti na molekule zagađivača i na taj način ih pretvoriti u manje toksičan oblik.[23]

2.2.1. Sinteza nanočestica elementranog žejeza

Tijekom vremena razvijeno je više metoda za sintezu nanočestica mogu se klasificirati kao „bottom-up“ ili „ top-down “ metode. „ Bottom-up “ metode uključuju:

- borhidridnu redukciju,
- karbotermičku redukciju,
- ultrazvučno potpomognutu,
- elektrotermalnu metodu.

„Top-down“ pristup podrazumijeva rekonstrukciju materijala do nano razine uz pomoć fizičkih i kemijskih metoda kao što su litografija, abrazija, jetkanje ili mljevenje.[24] Također postoje metode za biosintezu koje koriste biljni otpad eukaliptusa, limuna, mandarina, limete, naranče ili vinske komine.[23] Ovakve metode zbog cijene i jednostavnosti predstavljaju budućnost za sintezu na većoj skali.[25] Zbog jednostavnosti i troškova na laboratorijskoj skali najznačajnija je borhidridana metoda. Nanočestice se sintetiziraju redukcijom soli željeza, najčešće željezovog(III) klorida heksahidrata ($FeCl_3 \times 6\ H_2O$) pomoću jakog reducensa kao što je natrijev tetrahidroborata ($NaBH_4$). Borhidridna otopina se dodaje u otopinu željezovih soli uz konstantno miješanje, sve do nastanka tamno sivih nanočestica. Jednadžbe (1) i (2) opisuju proces nastajanja nanočestica elementranog željeza.[1]

$$4\ Fe^{3+} + BH_4^- + 3\ H_2O \rightarrow 4\ Fe^{2+} + H_2BO_3^- + 4\ H^+ + 2\ H_2 \quad (1)$$

$$2\ Fe^{2+} + BH_4^- + 3\ H_2O \rightarrow 2\ Fe + H_2BO_3^- + 4\ H^+ + 2\ H_2 \quad (2)$$

2.2.2. Struktura nanočestica elementarnog željeza

Analiziranjem nanočestica metodama difrakcije rendgenskog zračenja XRD (eng. *X-ray Diffraction*), rendgenskom fotoelektronskom spektroskopijom visoke razlučivosti HR-XPS (eng. *High-Resolution X-ray Photoelectron Spectroscopy*) te transmisijskom elektronskom mikroskopija TEM (eng. *Transmission Electron Microscopy*) uočeno je postojanje dvojake strukture nanočestica. Jezgra je izgrađena od elementarnog željeza koja pridonosi reduktivnom karakteru čestica. Sam omotač ima kompleksnu strukturu, željezovog oksida i

željezovog hidroksida ili oksihidroksida. Omotač omogućuje adsorpciju preko elektrostatskih interakcija ili omogućava površinsku kompleksaciju.[23]

Iako nanočestice sintetizirane na različite načine imaju različitu morfologiju neizbježno sve posjeduju dvojaku strukturu. Tako nakon nastanka nanočestica elementranog željeza, a prije same reakcije s mogućim polutantima, nanočestice reagiraju s vodom ili otopljenim kisikom što dovodi do stvaranja pasivnog oksidnog sloja kako je prikazano u jednadžbama (3) i (4).[1]

$$2\,Fe^{0} + 4\,H^{+} + O_2 \rightarrow 2\,Fe^{2+} + 2\,H_2O \qquad (3)$$

$$2\,Fe^{0} + 2\,H_2O \rightarrow 2\,Fe^{2+} + H_2 + 2\,OH^{-} \qquad (4)$$

Primarni produkt Fe^{2+} dalje oksidira i nastaje Fe^{3+} prikazano jednadžbama (5) i (6). Nastali Fe^{3+} može reagirati s hidroksidnim anionom što dovodi do nastanka $Fe(OH)_3$, prikazano jednadžbom (7). Dehidracijom nastaje oksihidroksid željeza FeOOH, prikazano jednadžbom 8. Glavne komponente oksidnog omotača su $Fe(OH)_3$ i FeOOH.

$$4\,Fe^{2+} + 4\,H^{+} + O_2 \rightarrow 4\,Fe^{3+} + 2\,H_2O \qquad (5)$$

$$2\,Fe^{2+} + 2\,H_2O \rightarrow 2\,Fe^{3+} + H_2 + 2\,OH^{-} \qquad (6)$$

$$Fe^{3+} + 3\,OH^{-} \rightarrow Fe(OH)_3 \qquad (7)$$

$$Fe(OH)_3 \rightarrow FeOOH + H_2O \qquad (8)$$

Također, ukoliko se nanočestice sintetiziraju bez prisustva otapala, neutalne nZVI izložene zraku vrlo brzo oksidiraju. Na taj način dolazi do formiranja FeO, Fe_2O_3 i Fe_3O_4 vrsta (jednadžbe 9, 10, 11).[23]

$$2\,Fe^{0}_{(s)} + O_2 \longrightarrow 2\,FeO \qquad (9)$$

$$6\,FeO + O_2 \longrightarrow 2\,Fe_3O_4 \qquad (10)$$

$$4\,Fe_3O_4 + O_2 \longrightarrow 6\,Fe_2O_3 \qquad (11)$$

Korozija nZVI se odvija gotovo trenutačno po sintezi nanočestice i dovodi do formiranja oksidnog omotača debljine približno 3 nm, treba napomenuti da čestice veće od 80

nm imaju dvojaku strukturu. Ukoliko je čestica manja od 8 nm, ciljana nanočestica je željezov oksid.[23]

2.2.3. Površinska modifikacija nanočestica

Interakcija nanočestica s okolinom uveliko ovisi o njihovoj površini, stoga su razvijene brojne metode površinske modifikacije da bi se postigle željene performanse. Za nanočestice je ključno da su kemijski stabilne, uniformirane veličine i dovoljno dispergirane u tekućem mediju.[22] Stoga je ključno odabrati povoljno sredstvo za modifikaciju. U ovom slučaju teorija tvrdih i mekih kiselina i baza, HSAB (eng. *Hard Soft Acid and Bases*) je od velike koristi, jer pomoću nje možemo predvidjeti selektivnost metalnih iona prema ligandima. Tvrde kiseline imaju veći afinitet prema tvrdim bazama i meke kiseline prema mekim bazama.[26]
U ovom radu površina nZVI-a je modificirana s piridin-2,6-dikarboksilnom kiselinom (dipikolinska kiselina).

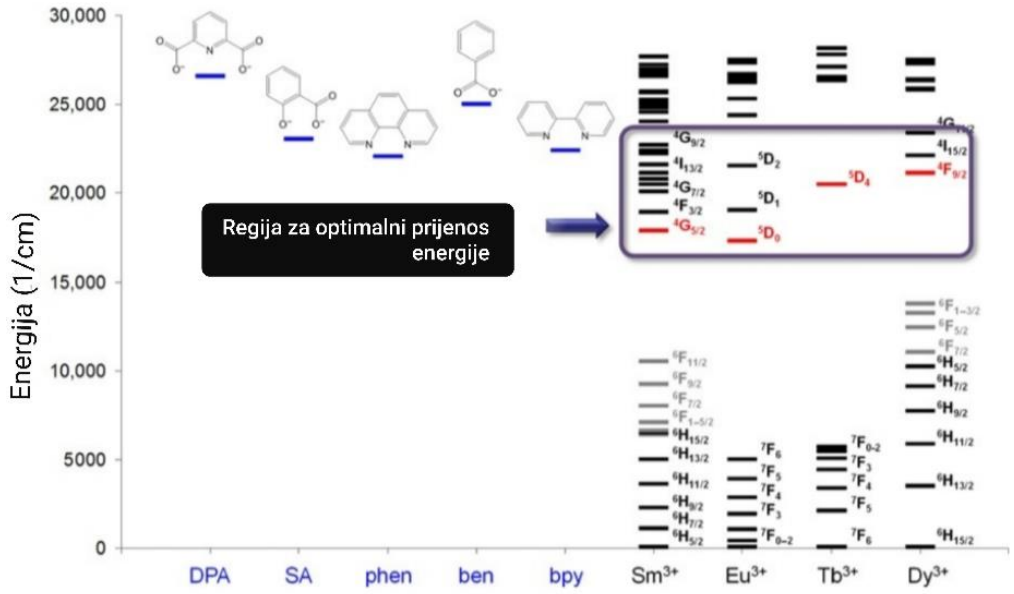
Piridin-2,6-dikarboksilana kiselina (H_2PDA) u svom deprotoniranom stanju se ponaša kao multifunkcionalni ligand s pet potencijalnih koordinacijskih mjesta. Sama kiselina posjeduje par zanimljivih karakteristika:

a) Može biti potpuno ili djelomično deprotonirana, i time nastaju ioni $HPDA^-$, PDA^{2-}. Kontroliranjem pH možemo dobiti različite koordinacijske oblike.
b) H_2PDA ima rigidnu strukturu a, kut između piridinskog prstena i dvije karboksine kiseline iznosi 120°.
c) Multidetantna koordinacijska mjesta omogućuju formiranje višedimenzionalnih struktura.

2.2.4. Kompleksi piridin-2,6-dikarboksilne kiseline s lantanoidima i aktinoidima

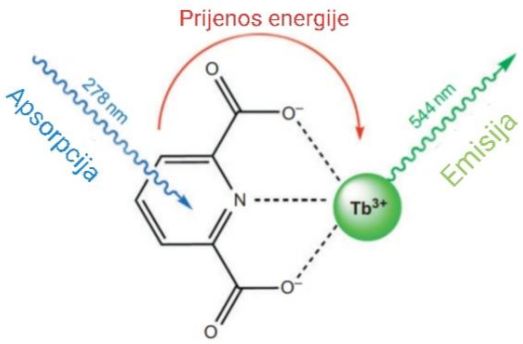
Kemijska separacija lantanoida i aktinoida je jedna od najtežih zadaća, obje vrste kationa su predominantno trovalentne u vodenim otopinama i imaju slična kemijska svojstva. U vodenim sustavima lantanoidi su najstabilniji kao Ln(III) kationi, što otežava njihovo razdvajanje i pročišćavanje. Kationi lantanoida su tvrde Lewisove kiseline. Koordinacijske veze su ionske prirode te preferiraju negativno nabijene ligande, kao i neutralne ligande koji imaju snažan dipolni moment. Kombinacija aminskih i karbokslinih grupa se koristi za kompleksaciju lantanoida. Kako su 4*f* elektroni dobro zaštićeni od vanjskog utjecaja, spektroskopska i

magnetska svojstva su većinom neovisna o okolini (otapalo, ligandi). Lantanoidi zbog svojih intrizičnih svojstava imaju niz energijskih razina i pokazuju luminiscentna svojstva, koja su naglašena na slici br. 2. Kao kromofori se koriste aromatske i nezasićene organske molekule koje su ili anionske ili jako dipolarne i prema tomu mogu se vezati za katione lantanoida. Te molekule se ponašaju kao „antene“ koje apsorbiraju zračenje te kroz niz procesa prenose energiju do Ln(III) iona, što je vidljivo na slici br. 2.[27] U konačnici se pojavljuje luminiscencija.



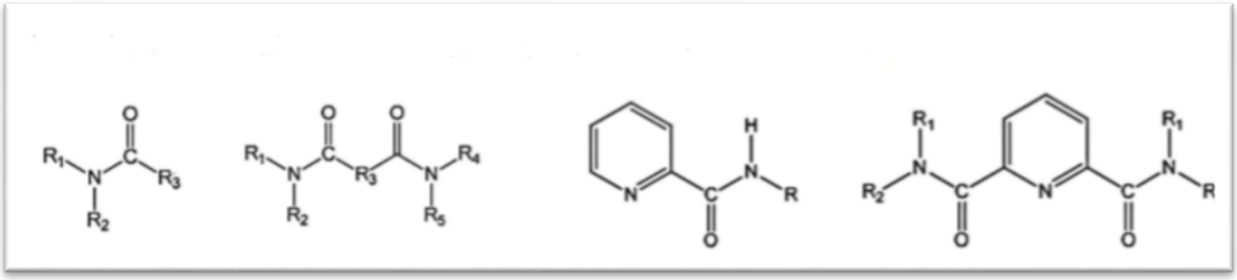
Slika 2. Dijagram energijskih stanja koji opisuje ekscitirana tripletna stanja pojedinih aromatskih organskih liganada DPA (pyridine-2,6-dikarboksilna kisleina), SA (salicilna kiselina), phen (1,10-fenantrolin), ben (benzoat) i bpy (2,2'-bipiridin).

Dobro poznat primjer je korištenje dipikolinske kiseline za detekciju bakterijskih spora. Detekcija spora *Bacilus antharacis* je od 2001. g. važan vid nacionalne sigurnosti u SAD-u zbog korištenja endospora kao biooružja. Bakterijske endospore su jako rezistentne na razna kemijska i fizikalna djelovanja. Stoga se kao metoda detekcije koristi upravo dipikolinska kiselina, koja čini 10 do 15 % mase endospora. Dodatkom terbijevog klorida u lizat endospora dolazi do nastanka kompleksa $[Tb(PDCA)_n]^{3-2n}$, gdje n varira od 1 do 3, a nastali kompleks je moguće detektirati fluorescencijskom spektroskopijom. Dipikolinska kiselina uspješno apsorbira zračenje zbog piridinskog prstena, te prijenosom energije na Tb^{3+} kation rezultira u intenzivnoj luminiscenciji, vidljivo na slici br 3.[27]



Slika 3. Prikaz metode koja se koristi za detekciju endospora. Dipikolinska kisleina je otpuštena lizom iz endospora, i snažno se veže za Tb3+ katione, nastali kompleks snažno luminiscira pri 544 nm, nakon ekcitacije pri 278 nm.

Za uklanjanje uranija iz vode koriste se razni ligandi, a najčešće se koristi proces tekućinske ekstrakcije. Ligandi koji se do danas koriste su: amidi, imidazol, organofosforni i kaliksarenski derivati. Ovi ligandi se koriste i u tekućinskoj ekstrakciji kao i za površinsku modifikaciju adsorbensa. Kao „zeleni“ agensi za ekstrakciju se koriste amidi, zbog jednostavnijih načina sinteze i benignih degradacijskih produkata. Također su efektivna zamjena organofosfornim spojevima. Amidni ekstraktanti uključuju monoamide, diamide, piridinske amide i ostale, prikazane su strukture na slici br. 4.[28]



Slika 4. Općenite kemijske strukture raznih amidnih derivata koji se koriste za kompleksaciju uranija.

Aktinoidi su skloni formiranju koordinacijskih veza s većim kovalentnim karakterom nego lantanoidi, zbog čega korištenje mekših baza predstavlja mogućnost za pronalazak selektivnijih liganada. Spojevi koji nose mekše atome (heterociklički dušik) i tvrde donore (amidni kisik) u molekuli, kao što su primjerice diamini piridin-2,6-dikarboksinle kisline također, pokazuju veću selektivnost prema aktinoidnim M^{3+} kationima.[29]

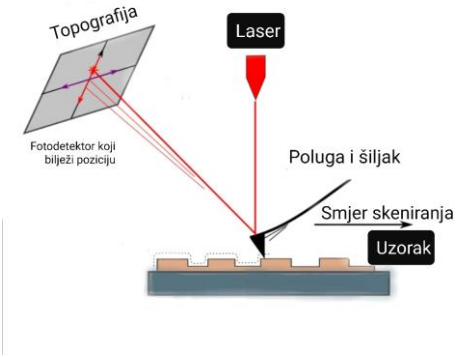
2.3. Metode za karakterizaciju nanočestica

2.3.1. Mikroskopija atomskih sila AFM

Mikroskop atomskih sila je koristan instrument za analizu topografskih svojstava uzorka. Pripada obitelji pretražnih mikroskopa. Skeniranje se provodi oštrim vrhom koje ovisno o načinu rada dotiče ili oscilira vrlo blizu površine uzorka. Ova metoda je izuzetno važna jer ne zahtijeva nikakvu pripremu uzorka. Uzorke se može analizirati na zraku, u tekućini ili vakuumu a kao uzorci mogu biti tvrdi materijali (keramike, nanočestice), biološki uzorci (ljudske stanice), polimeri itd. Mikroskop atomskih sila mjeri pomak u odnosu na ravnotežni položaj nosača i pretvara ga u električni signal. Intenzitet signala je proporcionalan pomicanju nosača. Hookeov zakon opisuje silu kojom ticalo djeluje na površinu prilikom doticaja površine ticala s površinom uzorka.

$$F = -k*D$$

F-označava silu između ticala i površine uzorka, (N)
k- konstantna sila ticala, (N/m)
D-refleksna udaljenost, (m)
Piezoelektični senzor omogućava osciliranje poluge u rasponu frekvencija od 100 Hz do 2MHz. Sila koja se javi između površine šiljka i površine predmeta uzrokuje ugibanje savitljivog nosača. Nosač ticala konstantno reflektira lasersko zračenje koje pada na njegovu površinu, do detektora. Ugibanjem dolazi do promjene mjesta na detektoru na koje pada reflektirana zraka. Na slici 5. prikazan je rad AFM-a.[30]



Slika 5.Princip rada mikroskopa atomskih sila.

2.3.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom FT-IR

Veliko značenje infracrvene spektroskopije temelji se na visokoj informacijskoj vrijednosti spektra i na raznovrsnim mogućnostima mjerenja uzoraka. Spektroskopija IR je jedna od najvažnijih metoda kojom se koriste i analitički i preparativni kemičari. Za razliku od ostalih metoda infracrvena spektroskopija je prvenstveno kvalitativna metoda, jer se u tom području elektromagnetnog zračenja pojavljuju vibracijske apsorpcije.
Sama regija IR nalazi se između ultraljubičastog i mikrovalnog područja te je podijeljena na tri područja:

- blisko IR područje u rasponu od 14000 do 4000 cm^{-1},
- srednje IR područje od 4000 do 400 cm^{-1} te
- daleko IR područje od 400 do 40 cm^{-1}.

Preduvjet korištenju spektroskopije IR u kvalitativne svrhe je postojanje dipolnog momenta veze u proučavanoj molekuli, odnosno mora biti IR aktivna. Interakcijom infracrvenog zračenja s kovalentnom vezom koja ima dipolni moment, dolazi do apsorpcije točno određene valne duljine, i ta veza počinje oscilirati. Apsorpcijom infracrvenog zračenja pobuđuju se molekulske vibracije koje se dijele u dvije skupine:

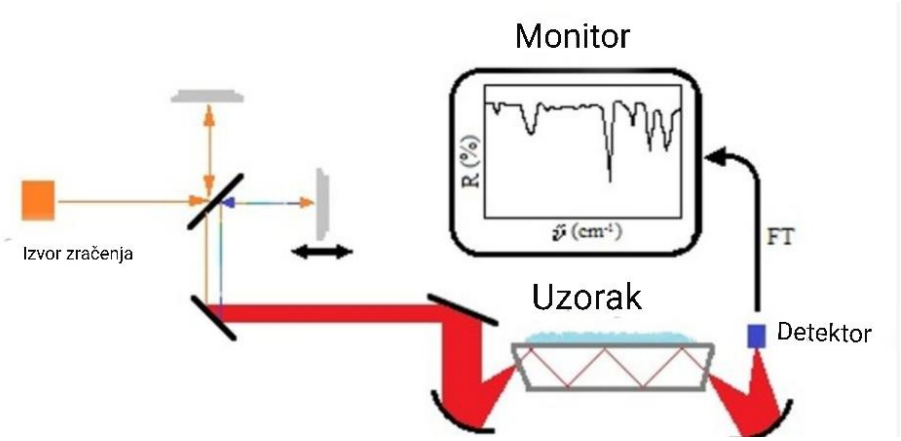
- vibracije istezanja, tijekom kojih se mijenja duljina veze, i
- vibracije deformacije, tijekom kojih se mijenja kut između veza.

Položaj vibracijske vrpce u infracrvenom spektru ovisi o relativnoj masi atoma i jakosti veze među atomima. Povećanjem mase atoma snižava se frekvencija vibracije odnosno valni broj vrpce u spektru. Zatim, što je veza slabija, frekvencija vibracije je manja, pa se vrpca istezanja jednostruke veze opaža pri manjim valnim brojevima od vrpce istezanja dvostruke veze s istim atomima sa svake strane veze. Intenzitet vrpce ovisi o dipolnom momentu skupine atoma te je to veći što je razlika elektronegativnosti između atoma u skupini veća. Na širinu vibracijske vrpce utječe okruženje u kojem se molekula nalazi, što je posljedica međumolekulskih interakcija, poput vodikovih veza koje uzrokuju širenje apsorpcijske vrpce.
U suvremenim laboratorijima postoje tri osnovna tipa instrumenata za spektroskopiju IR:

- disperzni,
- spektrometri s Fourierovom transformacijom i
- fotometri koji korist filtere.

Prednost spektrofotometra s Fourierovom transformacijom za infracrveno područje očituje se u velikoj osjetljivosti, razlučivanju i brzini skupljanja podataka. Instrumenti s Fourierovom transformacijom ne sadrže disperzni element, međutim, posjeduju interferometar. Zabilježene interferograme je potrebno pretvoriti u konvencionalne spektre koristeći računalne algoritme. Tipičan FT-IR instrument se sastoji od izvora zračenja, interefrometra, prostora za uzorak, detektora i računala. Interferometar je srce instrumenta, a sastoji se od fiksno postavljenog i pomičnog zrcala te djelitelja zrake. Kolimirano zračenje ulazi u interferometar, djelitelj zrake propušta 50 % upadnog zračenja prema pokretnom, a 50 % prema nepokretnom zrcalu na čijim se površinama reflektira i ponovno vraća natrag do djelitelja zrake. Perma tome reflektirano zračenje se rekombinira, ovisno o optičkoj razlici puta kojeg učini pomično zrcalo dolazi do konstruktivne (razlika puta cjelobrojni višekratnik valne duljine zračenja) ili destruktivne interferencije. Stoga svaki položaj pomičnog zrcala odgovara jednoj valnoj duljini.

Zbog nedostataka povezanih s KBr pastilama i ćelijama za tekuće uzorke, FTIR mjerenja se izvode u ATR modu (eng. *Attenuated Total Reflection),* zbog njegove jednostavnosti u odnosu na konvencionalne transmisijske metode. ATR omogućava analizu široke lepeze uzoraka bilo tekućina, vlakna, praškastih uzoraka, pastila, čvrstih tvari s minimalnim do nikakvim tretmanom uzorka. Sama analiza je brza i omogućava dobivanje rezultata u kratkom vremenu. U ovom pristupu IR zraka prvotno prolazi kroz ATR kristal (dijamant, germanij ili cinkov selenid) pod kutom od 45^0 u odnosu na površinu kristala, i dolazi do potpune refleksije na dodirnoj površini kristala i uzroka. Zraka prodire iza reflektirajuće površine u uzorak koji se nalazi u direktnom dodiru s refleksijskim elementom. Ako uzorak apsorbira zračenje odgovarajuće valne duljine intenzitet zračenja slabi pri toj valnoj duljini. Na 6. slici prikazan je prostorni razmještaj dijelova instrumenta.



Slika 6.Razmještaj djelova FTIR-ATR instrumenta.

ATR-FTIR metoda se koristi za karakterizaciju nanomaterijala. FT-IR spektar željezovog okisda ima vrpce na 431 i 525 cm^{-1}, koji ukazuju na postojanje metal - kisik veze na površini nanočestica.[31]

2.4. Spektrometar masa s induktivno spregnutom plazmom ICP-MS

U zadnja tri desetljeća spektroskopija masa s induktivno spregnutom plazmom je postala jedna od najkorištenijih metoda za analizu 80 elemenata. 1983. godine tehnika je komercijalizirana, a njena važnost neprestano raste s obzirom na granice detekcije koje su u razini ppt (*part per trillion* 10^{-12} g / g) vrijednosti. Iako se može koristiti za određivanje elemenata kao i druge metode primjerice plamena atomska apsorpcijska spektrometrija FAAS, (eng.*Flame Atomic Absorption Spectroscopy*) ili optička plazma spektrometrija, ICP-OES (eng. *Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy*), ključne prednosti ICP-MS su: brzina, detekcijske i kvantifikacijske granice te mogućnost određivanja izotopa. Iako na tržištu postoji cijela lepeza instrumenata s različitim razmještajem kao i razne softverske opcije, svi instrumenti dijele iste sastavne elemente a to su: raspršivač, komora za raspršivanje, plamenik, sučelje, ionska leće, analizator masa, vakuumska komora i detektor.

Uzorak koji mora biti u tekućem obliku se unosi brzinom od 1 mL / min, pomoću peristaltičke pumpe u raspršivač. Raspršivač generira aerosol uz pomoć argona koji struji brzinom od 1 L / min. U komori se zatim veće kapljice aerosola uklanjaju te takav aerosol ulazi u plamenik pomoću raspršivača.

Kod ICP-MS-a plamenik je položen horizontalno i koristi se za generiranje pozitivno nabijenih iona. Plamenik sastoji od tri koncentrične kvarcne cijevi kojima struji argon. Vrh

cijevi okružuje indukcijska navojnica hlađena vodom, a napajana frekvencijskim generatorom koji proizvodi 2 kW energije pri približno 27 MHz. Ionizacija argona započinje iskrom iz Tesline navojnice. Nastali ioni i njihovi elektroni tada dolaze u interakciju s promjenjivim magnetskim poljem nastali indukcijom navojnice, rezultat interakcije je kružna putanja kojom se kreću elektroni i ioni, a kao posljedica otpora stvara se Ohmsko zagrijavanje. Nastala plazma ima blistavobijelu, neprozirnu jezgru, s repom sličnim plamenu, a temperatura dostiže od 6000 do 8000 K. Energija argonske plazme je oko 15,8 eV, što je dovoljno za ionizaciju, jer je prvi ionizacijski potencijal većine elemenata u rasponu od 4 do 12 eV.

Jednom kada nastanu ioni pomoću sučelja se šalju prema spektrometru masa. Sučelje se sastoji od dva ili tri konusa koja u sredini imaju malu rupicu promjera od 0,6 do 1,2 mm, i koji omogućavaju prolaz iona. To je najkritičnija točka cijelog instrumenta jer mora osigurati prolaz iona sa sačuvanim električnim integritetom prelaskom iz područja pod atmosferskim tlakom (plazma) u područje visokog vakuuma (analizator masa).

Zatim ioni putuju u glavnu komoru pomoću niza elektrostatskih leća koji se nazivaju ionska optika, a vakuum je na 10^{-3} Torra. Uloga te ionske optike je fokusirati pozitivno nabijene čestice te ukloniti sve fotone i neutralne vrste. Sama ionska optika je smještena iza konusa i prije analizatora masa, a sastoji se od elektrostatskih leća koje su pod visokim naponom. Tijekom ulaska iona u spektrometar masa negativno nabijena ekstrakcijska elektroda privlači pozitivno nabijene ione i transportira ih do elektrostatskih leća. One zatim fokusiraju i pripremaju ionsku zraku za ulazak u analizator. Te leće su jedna ili više cilindričnih elektroda kroz koje prolaze pozitivno nabijeni ioni. Neovisnim variranjem potencijala na svakoj leći ionska zraka se kolimira i fokusira. Kao prva komponenta se nalazi metalni zaustavni disk, naziva se „foton stop“, postavljen je odmah nakon izlaza iz sučelja i njegova svrha je zaustavljanje fotona i neutralnih vrsta. Izuzetno je nepoželjno da fotoni dospiju do unutarnjih komponenti spektrometra jer se raspršuju i reflektiraju na površini, te ukoliko dosegnu detektor mogu značajno povećati šum. Pozitivno nabijeni ioni analita se uz pomoću pozitivnog naboja na površini ionskih leća otklanjaju i na taj način se izbjegava susret s zaustavnim diskom.

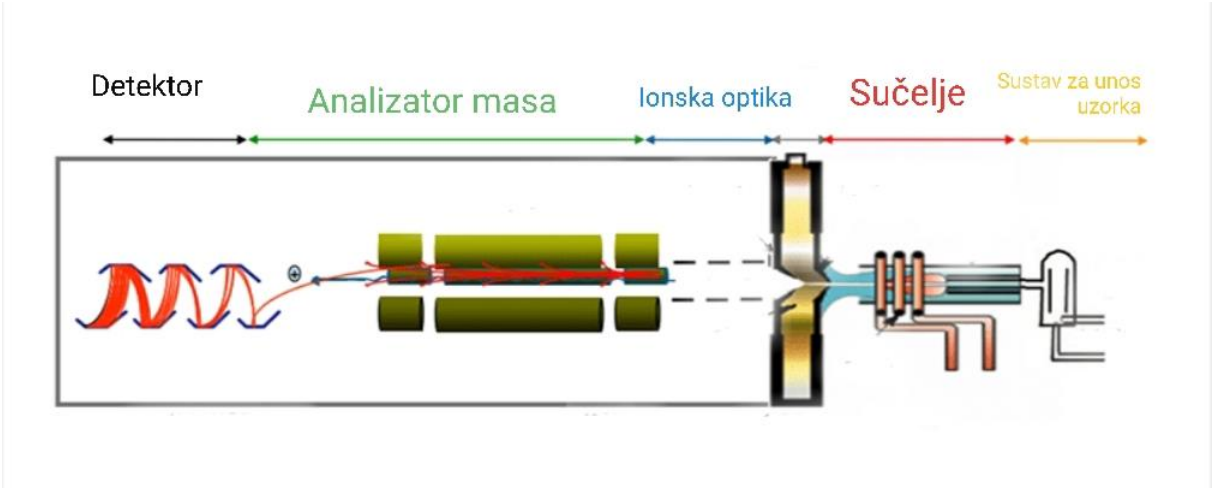
Nastali ioni analita i matrice ulaze u samo središte analizatora masa koji je pod visokim vakuumom od 10^{-6} Torra. Analizatori masa mogu mogu biti; kvadrupol, analizator s magnetskim selektorom (eng. *sector field*), ili analizator masa koji mjeri vrijeme leta TOF

(eng. *Time of Flight*). Svima je zajednička uloga propuštanje samo iona određenog omjera mase i naboja do detektora. Od komercijalizacije instrumenata ICP-MS 1983. godine, kvadrupol se najčešće koristi kao analizator masa. Iako se s vremenom razvile i druge metode poput TOF (eng. *Time Of Flight*) tehnologije ili magnetskog sektora, kvadrupol je daleko najkorišteniji. U instrumentu je postavljen između ionske optike i detektora.Pomoću turbomolekularnih pumpi se održava područje visokog vakuuma. A služi za razdvajanje iona točno određenog omjera mase i naboja. Često se u paru s kvadrupolom koristi i kolizijsko/reakcijska ćelija, a njena uloga je sprečavanje prolaska poliatomskih vrsta do masenog analizatora. Sama ćelija daje izuzetan doprinos važnosti tehnike i smatra se primarnim separacijskim uređajem.

Kvadrupol je razvijen u ranim 1980-im godinama, i na njegovoj tehnologiji se temelji oko 90% danas korištenih ICP-MS uređaja. Sastoji se od četiri metalna štapića duljine od 15 do 25 cm, i poprečnog presjeka od 1 cm, koje operiraju na frekvenciji od 2 do 3 MHz.

Te četiri metalne šipke su postavljene simetrično jedna nasuprot druge. Na svaki metalni štapić je narinuta i istosmjerna i izmjenična struja koja radiofrekventno oscilira. Dva suprotna štapa su pozitivno nabijena, dok su preostala dva negativno nabijena s razlikom u fazi od 180^0. Na ione ulaskom u kvadrupol utječu primijenjena električna polja, te samo ioni određenog omjera mase i naboja imaju stabilne putanje u primijenjenom električnom polju dok svi ostali ioni su izbačeni iz polja zbog nestabilne putanje.

U konačnici je potrebno pretvoriti ione u električni signal na ionskom detektoru. Najkorišteniji detektori je elektronski multiplikator. Nakon razdvajanja iona po omjeru mase i naboja padaju na površinu dinoda te dolazi do izbijanja elektrona, ti sekundarni elektroni su privučeni do sjedeće dinode u nizu te dolazi do multiplikacije elektrona. U konačnici dolazi do bilježenja signala. Na slici 7. je prikazan prostorni razmještaj dijelova ICP-MS-a.[32,33]



Slika 7. Shema spektrometra masa uz induktivno spregnutu plazmu

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Kemikalije

- Željezov(III) klorid heksahidrat, $FeCl_3 \times 6\ H_2O$ (Acros Organics)
- Natrijev tetrahidroborat, $NaBH_4$ (Alfa Aesar)
- Piridin-2,6-dikarboksilna kiselina (dipikolinska kisleina, PDCA), $C_7H_5NO_4$
- Natrijev hidroksid, NaOH
- Etanol, C_2H_5OH
- Konc. dušična kiselina HNO_3
- Standardna monoelementna otopina (itrij, Y)
- Standardna monoelementna otopina (disprozij, Dy)
- Standardna monoelementna otopina (erbij, Er)
- Standardna monoelementna otopina (thorij, Th)
- Standardna monoelementna otopina(uranij, U)
- Destilirana voda
- Deionizirana voda

Laboratorijsko posuđe je prije korištenja oprano s deterdžentom, zatim slijedno isprano s vodovodnom vodom, destiliranom vodom, zatim s dušičnom kiselinom (*v/v*, 10%) te konačno ultračistom vodom.

3.2. Instrumentacija

- Analitička vaga (Mettler Toledo)
- Magentna mješalica
- Ultrazvučna kupelj
- Filter disk (Whatman, ReZist syringe filter, 30 GF/92)
- Treskalica
- Spektrometar ICP-MS
- Mikroskop atomskih sila AFM Multimode-8E, Bruker

- Thermo Fisher Scientific Nicolet i550 FT-IR spektrometar s ATR ćelijom od dijamanta

3.3. Sinteza nanočestica

3.3.1. Sinteza neutralnih nanočestica željeza

Neutralne čestice željeza su dobivene metodom redukcije željezovog(III) klorida heksahidrata s natrijevim borhidridom, pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku.

Otopina željezovih iona je dobivena je otapanjem 2 grama željezovog(III) klorida heksahidrata u 200 mL deionizirane vode. Otopina natrijevog tetrahidroborata je dobivena otapanjem 1,6 grama u 200 mL deionizirane vode. Uz stalno miješanje otopine željezovih iona na magnetskoj miješalici i dokapavanjem otopine natrijevog tetrahidroborata dolazi do stvaranja tamno sivih čestica, koje su miješane u otopini nakon sinteze dodatnih 10 minuta. Uz pomoć magneta četice su odvojene od ostatka otopine te isprane s etanolom. Nakon ispiranja su pohranjene u etanolu i čuvane na sobnoj temperaturi.

3.3.2. Sinteza površinski modificiranih nanočestica

Modificirane neutralne nanočestice od željeza dobivene su redukcijom željezovih(III) iona u lužnatoj otopini s natrijevim tetrahidroboratom, uz dodatak vodene otopine piridin-2,6-dikarboksilne kiseline. Omjer Fe:PDCA = 2:1. Redukcija željeza se odvija pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku.

Vodena otopina željezovih iona dobivena je otapanjem 4 grama željezovog(III) klorida heksahidrata u 400 mL deionizirane vode. Lužnata otopina natrijevog tetrahidroborata dobivena je otapanjem 2,8 g $NaBH_4$ u 360 mL deionizirane vode uz dodatak 40 mL 10 % otopine natrijevog hidroksida. Vodena otopina piridin-2,6-dikarboksilne kiseline je dobivena otapanjem 1,6 g PDCA u 600 mL deionizirane vode. Redukcija se odvija pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku miješanjem otopine željezovih(III) iona na magnetnoj miješalici. Kap po kap otopine natrijevog tetrahidroborata se dodaje do pojave prvih tragova taloga, te nakon toga simultano se dodaje otopina natrijevog tetrahidroborata i otopina dipikolinske kiseline. Sintetizirane čestice se miješaju još 10 minuta na miješalici, te se uz pomoć magneta odjele od ostatka otopine i isperu etanolom. Isprane čestice se čuvaju u plastičnoj epruveti u etanolu.

3.4. Priprava otopina

3.4.1. Priprava otopina za sorpciju

Monoelementne modelne otopine (Y, Dy, Er, Th i U) su pripremljene razrjeđivanjem standardnih otopina izvorne koncentracije 1000 mg/L. Modelne otopine svakog elementa pripravljene su iz radnih otopina svakog pojedinog elementa čija je koncentracija iznosila 10 mg/L. Otopine za sorpciju koncentracija 0,1 0,5, 1, 2, 4, 6, 8 i 10 mg/L pripremljene u odmjernim tikvicama od 25 mL.

3.4.2. Sorpcija odabranih elemenata na nanočestice

U prvih 40 tikvica od 50 mL odvagano je 10 mg nanočestica željeza (nZVI). U svaku tikvicu je ulivena po jedna pripremljena modelna otopina od 25 mL. Začepljene tikvice su stavljene na treskalicu u periodu od 10 minuta. Po isteku 10 minuta otopine su dekantirane pomoću magneta, koji služi za grupiranje čestica. Iz svake otopine pomoću automatske pipete uzeto je 10 mL otopine koja je analizirana metodom ICP-MS.

U preostalih 40 tikvica odvagano je 10 mg nanočestica željeza modificiranih s PDCA. U svaku je tikvicu ulivena po jedna modelna otopina te je vrijeme mješanja također iznosilo 10 min. Zbog posebne morfologije tih čestica nije korištena magnetna separacija. U ovom slučaju se uz pomoć filter diskova (Whatman, ReZist syringe filter, 30 GF/92), sakupljeno 10 mL filtrata.

3.4.3. Priprema otopina nakon sorpcije za ICP-MS mjrenje

Otopine nakon filtracije su razrijeđene prije samog mjerenja ICP-MS metodom. Razrjeđenje je teklo u dva koraka. U prvom koraku je 1 mL svake modelne otopine nakon sorpcije razrijeđen u tikvicama od 100 mL dodatkom deionizirane vode do oznake. Zatim su te otopine u drugom koraku dodatno razrijeđene. Iz svake prethodno razrijeđene otopine, otpipetirano je 500 μL u odmjernu tikvicu od 10 mL, zatim je u svaku tikvicu dodano 100 μL spektralno čiste HNO_3 te nadopunjeno s deioniziranom vodom to oznake. Konačan faktor razrijeđenja iznosi 2000.

3.4.4. Priprema standardnih otopina za ICP-MS mjerenje

Pripremljena je jedna multielementna otopina (Y, Dy, Er, Th,U) od 1000 mg/L u tikvici od 100 mL uz dodatak 1 mL spektralno čiste HNO_3. Ova otopina je služila kao izvorna otopina za pripravu četiri standardne otopine. Koncentracije elemenata u standardnim otopinama su 2, 5, 10 i 20 μg/L a, pripremljene su u odmjernim tikvicama od 10 mL. Slijepa proba pripremljena je razrjeđenjem 500 μL spektralno čiste HNO_3 u 50 mL deionizirane vode. Intenzitet signala odabranih izotopa mjeren je bez dodatka He kao kolizijsko/reakcijskog plina (*No Gas Mode*)

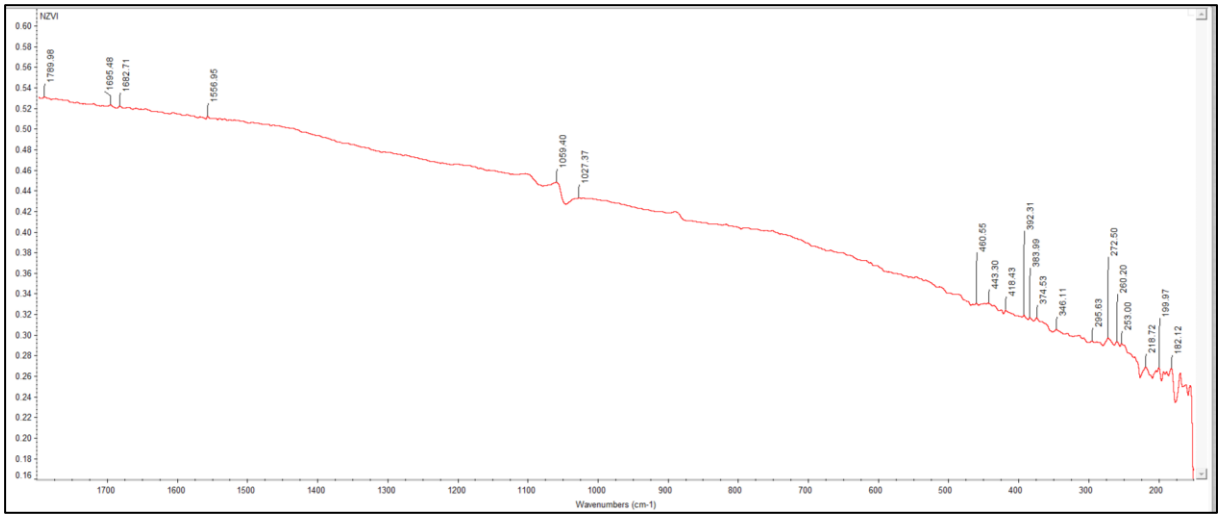
Za FT-IR mjerenja nije potrebna priprava uzorka, nanočestice su neposredno prije mjerenja kratko osušene te stavljene na površinu ATR kristala.

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

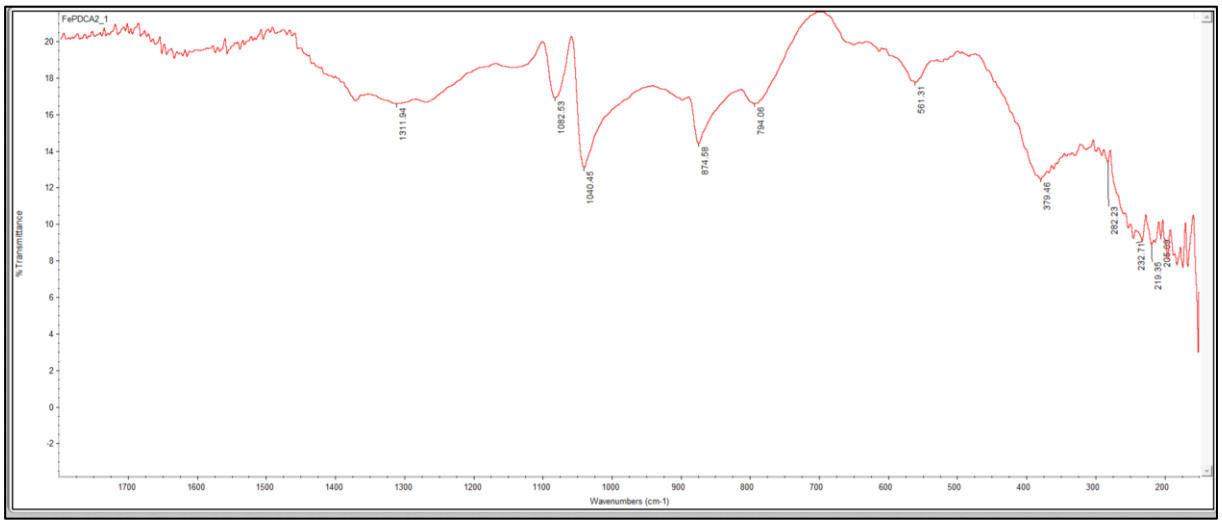
4.1. Karakterizacija nanočestica metodom FT-IR i AFM

U svrhu karakterizacije površine pripravljene nanočestice su analizirane metodom infracrvene spektroskopije u srednjem i dalekom dijelu IR spektra, dobiveni rezultati su prikazani na slikama 8 i 9. Također, kako bismo utvrdili funkcionalizaciju površine nanočestica snimljen je i apsorpcijski spektar dipikolinske kiseline i prikazan na slici 10. Očekivane vrpce Fe-O istezanja ne pojavljuju se u IR spektru neutralnih nanočestica željeza. Spektar nanočestica željeza modificiranih s PDCA u omjeru 2:1 pokazuju izražene vrpce Fe-O istezanja uz dodatne skeletne vibracije dipikolinske kiseline. IR spektri prema podacima dostupnim u literaturi, a prikazanima u Tablici 1.[34,35,36,37]

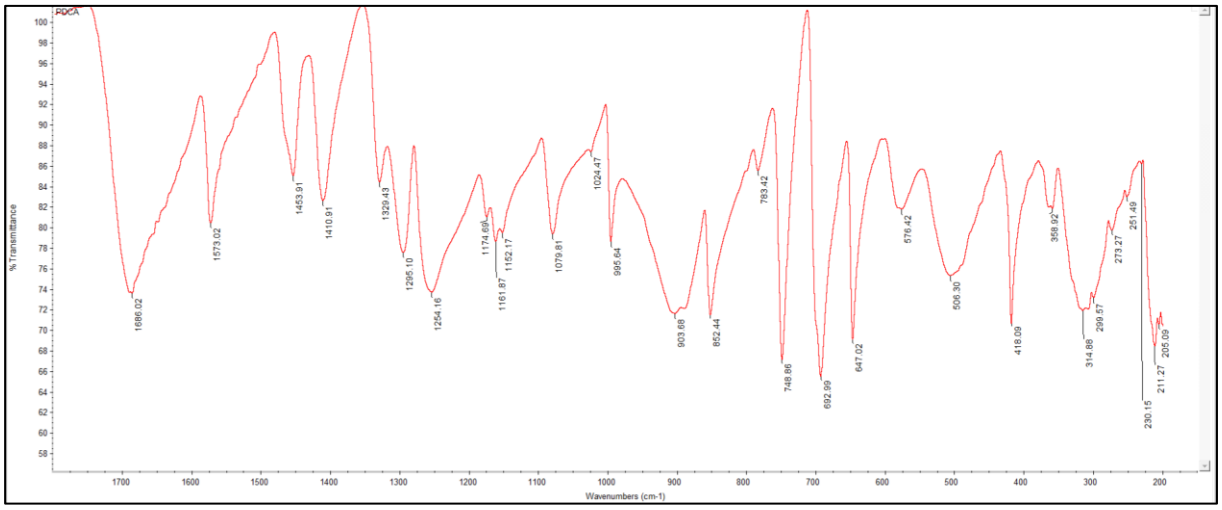
Iz IR spektara utvrđena je uspješna funkcionalizacija nanočestica željeza s dipikolinskom kiselinom, te oksidacija vanjskog sloja. Metodom rendgenske difrakcije utvrđena je pojava magnetitnog i feroksihitnog sloja prilikom modifikacije nanočestica s PDCA.[38.] Snimanjem u srednjem i dalekom dijelu spektra uočene su Fe-O istezanja koja su specifična za magnetit, hematit, feroksihit.



Slika 8. FTIR spektar neutralnih nZVI



Slika 9. FTIR spektar nanočestica s modificiranom površinom, nZVI+PDCA

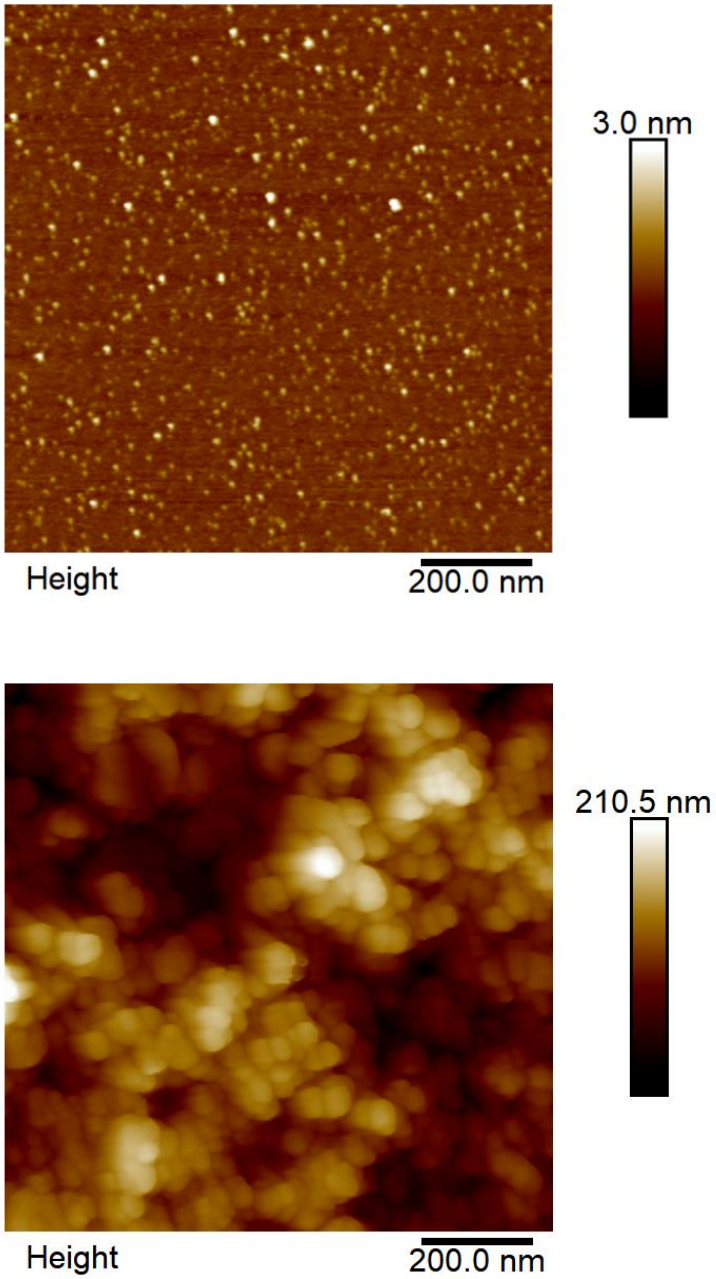


Slika 10. FTIR spektar dipikolinske kiseline (PDCA)

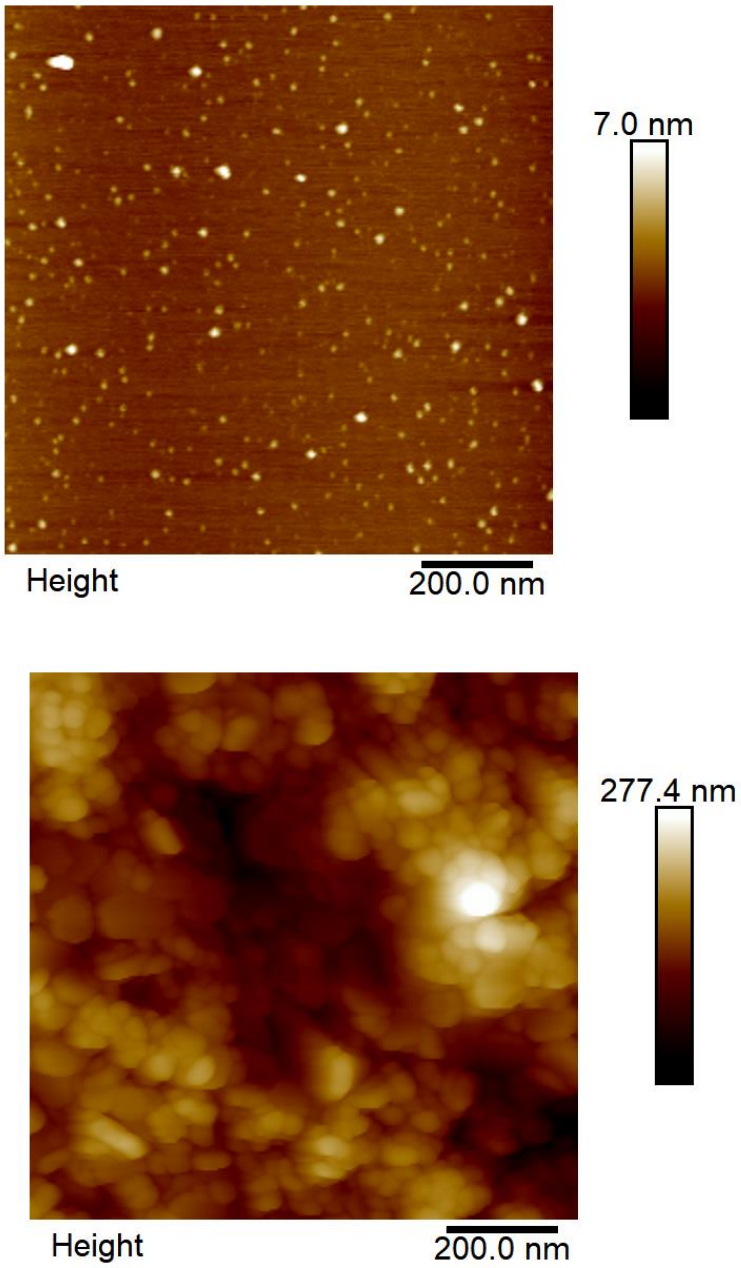
Tablica 1. Asignacija IR apsorpcijskih vrpci

Apsorpcijska vrpca $\tilde{\nu}$***/ cm*$^{-1}$	***Dipikolinska kiselina***	***Apsorpcijska vrpca*** $\tilde{\nu}$ ***/ cm*$^{-1}$	***nZVI – PDCA 2:1***
1686	C=O istezanje	1082	Prsten PDCA+C-O
1573	Istezanje prstena	874	Skeletne vibracije PDCA
1453	Istezanje prstena (-C)	794	Fe-O istezanje (u ravnini) feroksihit
1254	C-H savijanje (u ravnini)	561	Fe-O istezanje magnetit
1161	C-O istezanje	379	Fe-O istezanje hematit
903 *748* *692*	Skeletna istezanja		
576	O-H savijanje (izvan ravnine)		
506	Savijanje prstena – $C(O)_2$ (u ravnini)		
418	Defomacija prstena (izvan ravnine)		
358	Skeletno istezanje (O-C-O)		
211	O-C-O savijanje		

Mikroskopijom atomskih sila (AFM) analizirani su uzorci neutralnih nanočestica željeza i nanočestica željeza modificiranih s dipikolinskom kiselinom u molarnom omjeru Fe: PDCA = 2:1. Utvrđen je prosječni promjer čestica, za neutralne nZVI iznosi 30,6 nm dok za čestice modificirane s PDCA iznosi 26,5nm. Na slikama 11 i 12 su prikazani rezultati mikroskopije atomskih sila nakon sorpcije iona Er i U na modificiranim nZVI česticama, gdje je uočena promjena veličine čestica zbog sorpcije iona.



Slika 11. Nanočestice modificirane s dipikolinskom kiselinom nakon sorpcije Er.

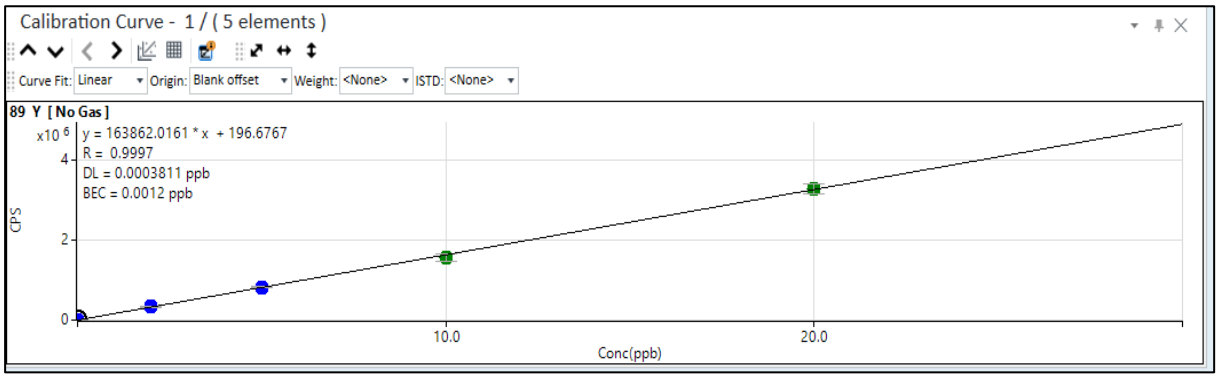


Slika 12. Nanočestice modificirane dipikolinskom kiselinom nakon soprcije U.

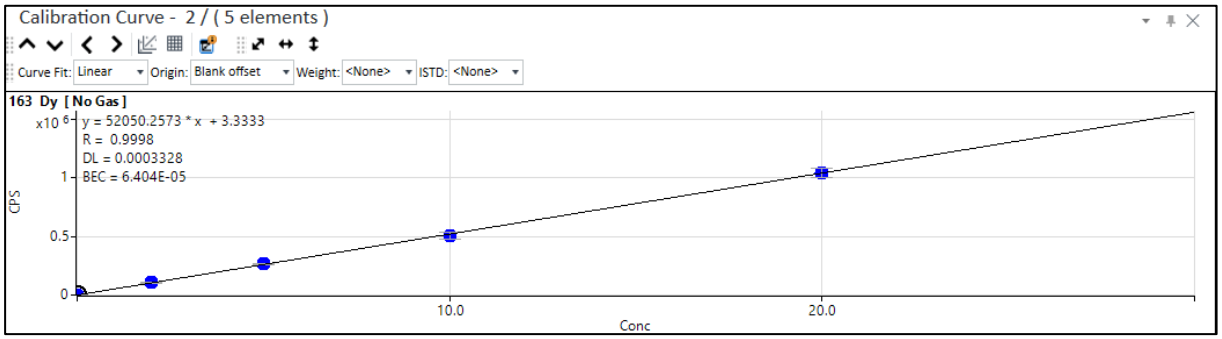
4.2. Kalibracijske krivulje za odabrane elemente

Prije samog mjerenja modelnih otopina bilo je potrebno utvrditi linearnost odziva instrumenta pomoću kalibracijskih otopina. U tu svrhu mjereni su intenziteti pomoću kalibracijskih otopina pripravljenih razrjeđivanjem ishodnih standardnih otopina svih odabranih elemenata. Mjereni su intenziteti signala za izotope ^{89}Y, ^{163}Dy, ^{166}Er, ^{232}Th i ^{238}U. Na slici 13 su vidljive dobivene jednadžbe pravaca kao i pripadajući koeficijenti korelacije *R*.

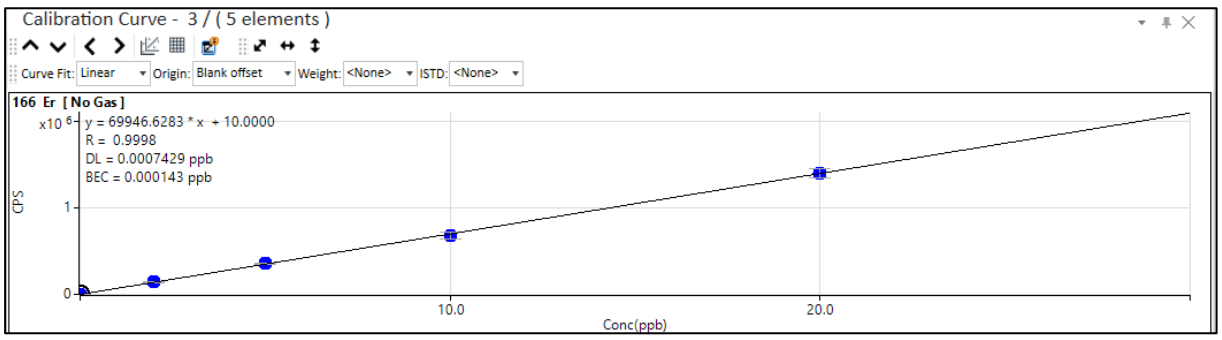
a)



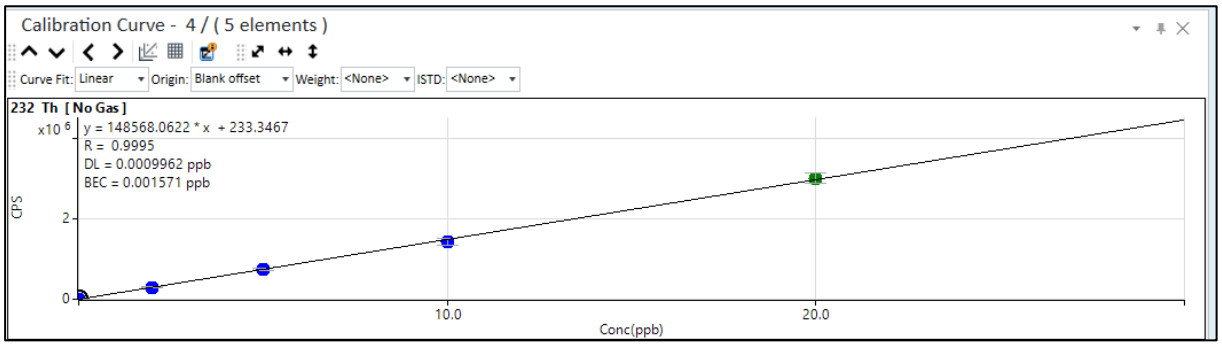
b)



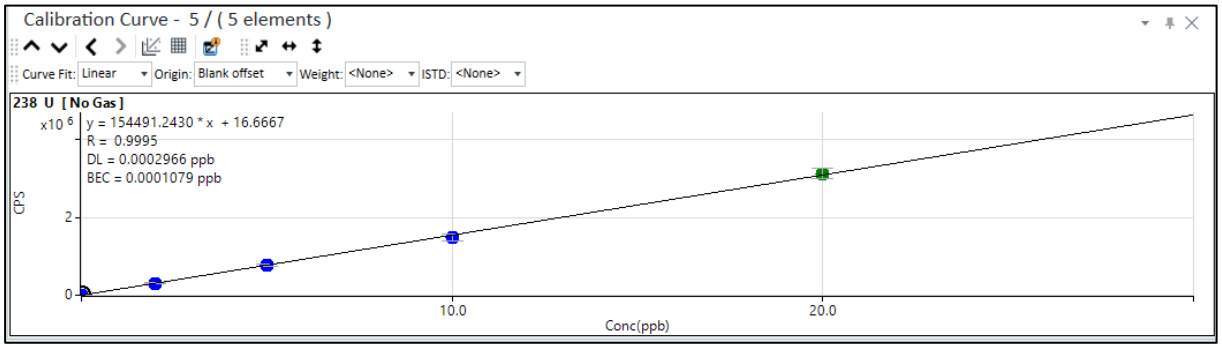
c)



d)



e)



Slika 13. Kalibracijski pravci: a) ^{89}Y, b) ^{163}Dy, c) ^{166}Er, d) ^{232}Th, e) ^{238}U

4.3. Rezultati mjerenja nakon sorpcije

Nakon sorpcije i dekantiranja, otopine matičnice su analizirane metodom ICP-MS kako bi se odredila koncentracija zaostalih elemenata u otopini. U tablici 2. prikazani su rezultati za odabrane elemente nakon sorpcije na neutralnim nanočesticama željeza. U tablici 3. prikazani su dobiveni rezultati nakon sorpcije na nanočesticama modificiranim s dipikolinskom kiselinom (PDCA).

Tablica 2. Koncentracije Y, Dy, Er, Th i U nakon sorpcije na neutralim nZVI u modelinim vodenim otopinama

Početna koncentracija elemenata (mg / L)	*Konačna konc.* **Y** *(mg / L)*	*Konačna konc.* **Dy** *(mg / L)*	*Konačna konc.* **Er** *(mg / L)*	*Konačna konc.* **Th** *(mg / L)*	*Konačna konc.* **U** *(mg / L)*
0,1	0,018	0,070	0,044	0,064	0,010
0,5	0,186	0,500	0,246	0,168	0,240
1	0,374	0,744	0,532	0,218	0,308
2	0,708	1,662	1,080	0,902	0,924
4	1,700	3,352	2,174	1,356	2,074
6	1,842	4,484	3,624	1,990	4,010
8	2,592	5,996	4,446	2,904	4,634
10	3,072	8,308	4,554	3,208	7,806

Tablica 3. Koncentracija Y, Dy, Er, Th i U nakon sorpcije na nZVI modificiranim s PDCA u modelnim vodenim otopinama

Početna koncentracija (mg / L)	*Konačna konc.* **Y** *(mg / L)*	*Konačna konc.* **Dy** *(mg /L)*	*Konačna konc.* **Er** *(mg / L)*	*Konačna konc.* **Th** *(mg / L)*	*Konačna koc.* **U** *(mg / L)*
0,1	0,020	0,008	0,020	0,038	0,006
0,5	0,054	0,022	0,018	0,026	0,020
1	0,222	0,064	0,114	0,028	0,016
2	0,572	0,546	0,428	0,048	0,030
4	1,396	1,178	1,446	0,110	0,0078
6	2,482	1,187	1,476	0,040	0,996
8	2,784	2,388	2,992	0,228	1,520
10	3,448	3,116	4,004	0,636	1,052

Uspoređujući mjerene rezultate prikazane tablicama 2 i 3 najuočljivije razlike u koncentracijama na neutralnim nZVI česticama i površinski modificiranim nZVI česticama pojavljuju se za uranij i torij. Za ostale elemente uočljivo je općenito smanjenje koncentracije mjerenih iona na modificiranim česticama u odnosu na nemodificirane.

Radi jasnijeg utvrđivanja razlika izračunati su udjeli elemenata uklonjenih iz vodene otopine u odnosu na ishodnu koncentraciju. Rezultati su prikazani u tablicama 4 i 5. U tablici 4 se nalazi prikaz ovisnosti postotka sorpcije na neutralnim nanočesticama a u tablici 5. na modificiranim nanočesticama elementarnog željeza.

Tablica 4. Prikaz je ovisnosti postotka sorpcije za odabrane elemente na neutralnim nanočesticama željeza, nZVI

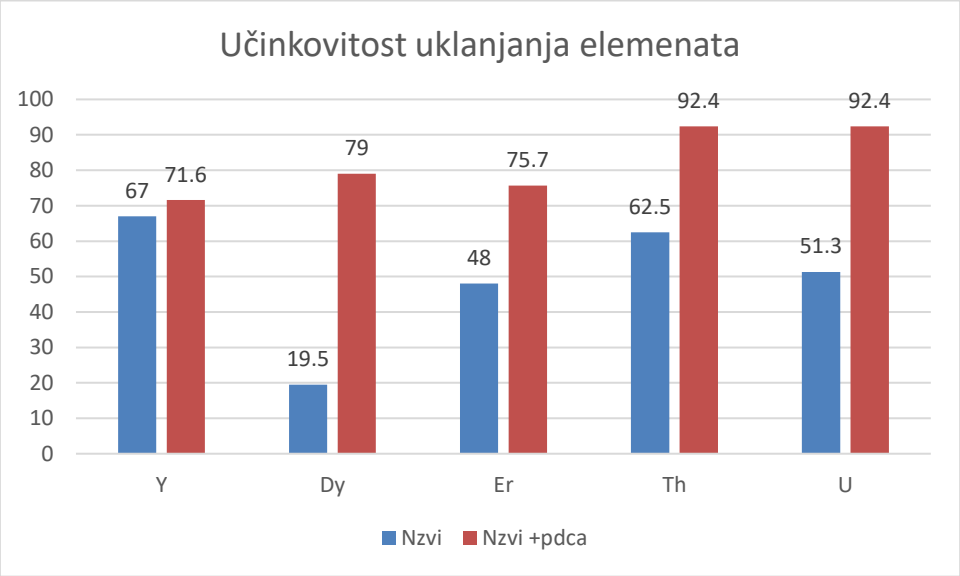
	Y	**Dy**	**Er**	**Th**	**U**
Udio elementa koji je uklonjen pomoću nZVI (w / %)	82	30	56	38	90
	62,8	0	50,8	66,4	52
	62,6	25,6	46,8	78,2	69,2
	64,6	16,9	46	54,9	53,8
	57,5	16,2	45,7	66,1	48,2
	69,3	25,3	39,6	66,8	33,2
	67,6	25,1	44,4	63,7	42,1
	69,3	16,9	54,5	65,9	21,9

Tablica 5. Prikaz ovisnosti postotka sorpcije za svaki odabrani element na nanočesticama željeza čija je površina modificirana s PDCA, nZVI+PDCA.

	Y	**Dy**	**Er**	**Th**	**U**
Udio elementa koji je uklonjen pomoću nZVI+PDCA (w / %)	80	92	80	62	94
	89,2	95,6	96,4	94,8	96
	77,8	93,6	88,6	97,2	98,4
	71,4	72,7	78,6	97,6	98,5
	65,1	70,6	63,9	97,3	98,1
	58,6	68,8	75,4	99,3	83,4
	65,2	70,2	62,6	97,2	81
	65,5	68,8	60,0	93,6	89,5

Iz navedenih rezultata može se uočiti veća efikasnost sorpcije modificiranih nanočestica za elemente Dy, Er, Th i U, dok ista pojava nije izražena za Y.

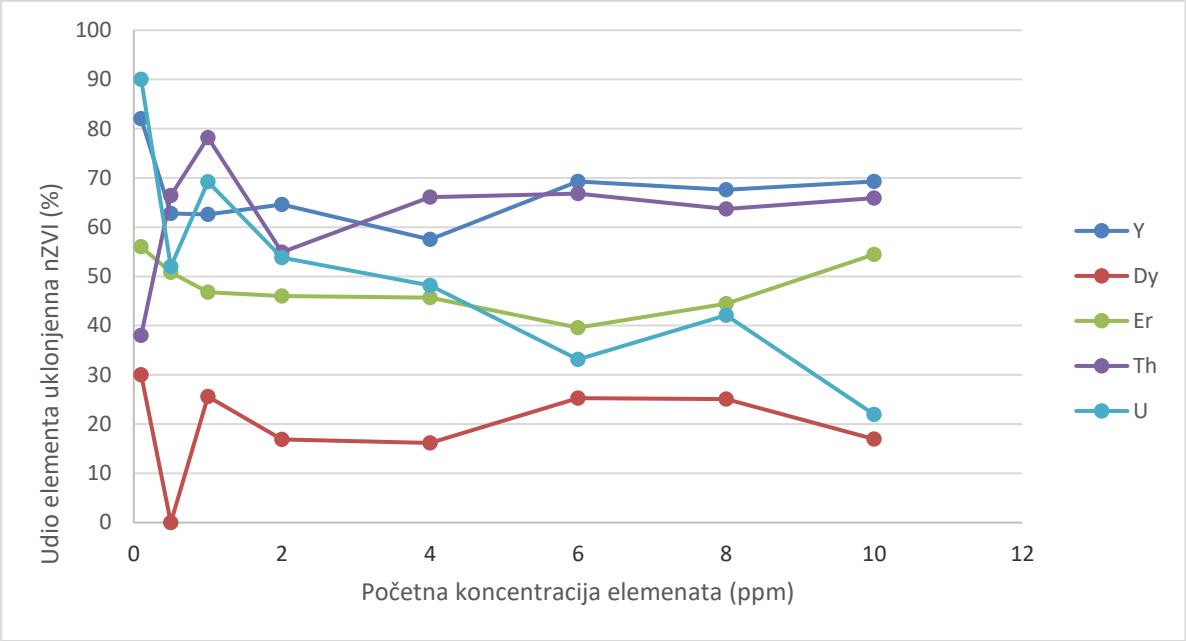
Radi bolje preglednosti dobivenih rezultata, izračunate su srednje vrijednosti udjela uklonjenih iona metala te su dobivene vrijednosti prikazane grafički na slici 9.



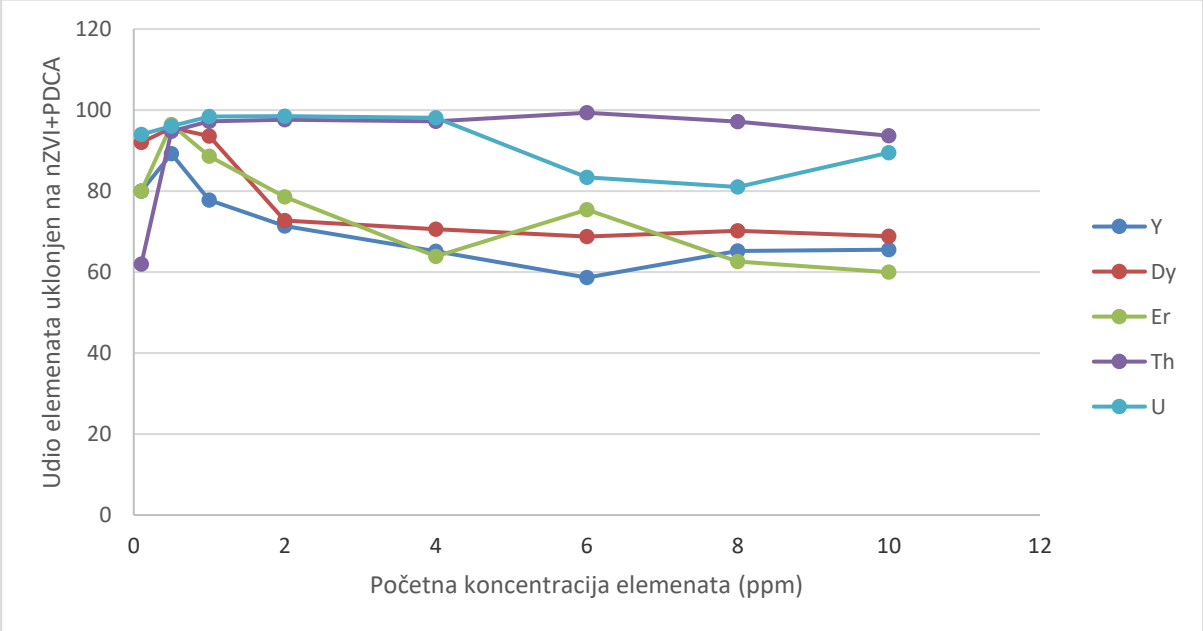
Slika 14. Grafički prikaz razlike u sorpciji odabranih elemenata na nanočesticama željeza

Iz navedenih rezultata na slici 14 možemo vidjeti da je efikasnija sorpcija iona metala na čestice koje su modificirane s dipikolinskom kiselinom. Neutralne nanočestice željeza pokazale su se najučinkovitijima kod uklanjanja itrija, a najmanja učinkovitost vidljiva je kod disprozija. Nanočestice čija je površina modificirana značajno bolje uklanjanju aktinoide. Nanočestice modificirane s PDCA najučinkovitije su kod uklanjanja torija i uranija, a najmanja učinkovitost zabilježena je kod itrija. Najmanja razlika u sorpciji može se uočiti kod itrija, vidljivo je poboljšanje od 4,6 %, dok je kod disprozija najveća razlika i iznosi 61 %.

Efikasnost sorpcije iona odabranih metala analizirana je za svaku pripravljenu otopinu u koncentracijskom rasponu od 0,1 – 10 mg / L. Dobiveni rezultati za nemodificirane i modificirane čestice prikazani su grafički na slikama 15 i 16.



Slika 15. Grafički prikaz ovisnosti sorpcije o koncentraciji odabranih elemenata za neutralne nZVI čestice



Slika 16. Grafički prikaz ovisnosti sorpcije o koncentraciji odabranih elemenata za nZVI čestice modificirane s PDCA

Iz grafičkih prikaza vidljive su varijacije u izgledu krivulja za odabrane elemente uz primjenu nZVI i modificiranih nZVI čestica. Općenito su izraženije varijacije u nižem koncentracijskom području za sve mjerene ione metala uz primjenu neutralnih nZVI čestica. Ujednačenije krivulje vidljive su nakon sorpcije na modificiranim nZVI česticama. Dobiveni rezultati mogu poslužiti u razmatranju mogućih mehanizama interakcija lantanoida i aktinoida s nanočesticama željeza. Poznato je da se zbog strukture željezovih nanočestica oblika jezgra-omotač pri uklanjanju iona metal odvijaju različiti procesi. Oni mogu biti karakterizirani kao: adsorpcija, redukcija, redukcija popraćena adsorpcijom i kompleksiranje, ukoliko je čestica funkcionalizirana organskim ligandom. Redukcija na površini nanočestice uvjetovana je razlikom standardnih redukcijskih potencijala metala u odnosu na željezo. Svi ioni metala koji su elektropozitivniji od željeza uklanjaju se pretežito mehanizmom adsorpcije, a elektronegativniji mehanizmom redukcije.

Odabrani kationi u ovom istraživanju imaju niže standardne redukcijske potencijale u odnosu na željezo te je za očekivati da je glavni mehanizam njihova uklanjanja iz vodenih otopina proces adsorpcije. Iz dobivenih rezultata za neutralne nanočestice ipak su uočena odstupanja pri nižim koncentracijama. Ovo se može dodatno pojasniti razmatranjem adsoprcije kroz mehanizme površinske difuzije, međučestične difuzije i adsorpcije na unutrašnjim dijelovima čestica.[38] Također, sorpcija iona načesticama modificiranim dipikolinskom kiselinom ukazuje na pojavu kompleksiranja iona metala.

§ 5. ZAKLJUČAK

U ovom radu uspoređena je efikasnost sintetiziranih i modificiranih neutralnih nanočestica željeza u sorpciji iona Y, Dy, Er, Th, i U. Za modifikaciju je korištena piridin-2,6-dikarboksilna kiselina (PDCA) u molarnom omjeru Fe:PDCA=2:1. Provedena je simultana adsorpcija odabranih kationa na neutralne i modificirane nanočestice u vodenoj otopini.

Sintetizirane nanočestice željeza karakterizirane su metodom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom. U spektru modificiranih nanočestica uočena je vibracija Fe-O specifična za magnetit, feroksihit i hematit. Usporedbom FT-IR spektra površinski modificiranih nanočestica sa spektrom piridin-2,6-dikarboksilne kiselne potvrđena je uspješna modifikacija.

Mikroskopijom atomskih sila uočena je razlika u veličini između dvije vrste nanočestica. Prosječna veličina neutralnih nanočestica je 30,6 nm, dok je prosječna veličina površinski modificiranih nanočestica 26,5 nm. Potvrđena je promjena veličine čestica nakon sorpcije iona metala.

Metodom ICP-MS nakon sorpcije određena je koncentracija odabranih iona (Y, Dy, Er, Th, U) u modelnim otopinama. Usporedbom rezultata možemo potvrditi uspješnost uklanjanja navedenih iona. Efikasnije uklanjanje su pokazale nanočestice čija je površina modificirana s dipikolinskom kiselinom. Osobito su uspješne u uklanjanju aktinoida, a najmanju sposobnost uklanjanja pokazuju za itrij.

§ 6. LITERATURNI IZVORI

1. J. Adusei-Gymfi, V. Acha, *RCS Adv*., **6** (2016) 91025-91044.

2. S. Rončević, I. Nemet, T. Zubin Ferri, i dr. *RSC Adv*., **9** (2019) 31043-31051.

3. R. A. Cane, D. J. Sapsford, *Chem. Eng. J*., **3** (2018) 126-137.

4. V. Balaram, *Geosci. Front*., **4** (2019) 1285-1303.

5. D. Shiver, M. Weller, T. Overtone, J. Rourke, F. Armstrong, *Inorganic Chemistry*, W. H. Freeman and Company, New York, 2014, str. 625-632.

6. J.C.G. Bumzil, S.V. Eliseeva, *J. Rare Earths*. **28** (2010) 824-842.

7. https://pubs.usgs.gov/fs/2002/fs087-02/ (Pristupljeno: 13.2.2022)

8. B. S. Richards, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **90** (2006) 2329-2337.

9. B.M. Van der Ende, L. Aurts, A. Meijerink, *Phys.Chem.Chem.Phys*. **11** (2009) 11081-11095.

10. B.J. Tickner, G.J. Stasiuk, S.B. Ducket, G. Angelovski, *Chem. Soc. Rev*. **49** (2020) 6169-6185.

11. https://www.researchgate.net/publication/257921324_Lanthanides (Pristupljeno: 13.2. 2022)

12. N. Haqae, A. Haghes, S. Lim, C. Varnon, *Resources*. **3** (2014) 614-635.

13. https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2021/mcs2021-rare-earths.pdf (Pristupljeno: 13.2. 2022)

14. An Overview of Rare Earth Elements and Related Issues for Congress (Pristupljeno: 13.2. 2022)

15. T. Graede, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* (2015)

16. https://www.periodni.com/hr/elementi_rijetkih_zemalja.html (Pristupljeno: 13.2. 2022)

17. N. Dushyantha, N. Batapola, I.M.S.K. Ilankoon, S. Rohitha, R. Premasiri, B. Abeysinghe, N. Ratnayake, K. Dissanayake, *Ore Geology Reviews.* **122** (2020) 103521.

18. J.W. Luetzelschwub, S.W. Googins, *Health Phys*. **46** (1984) 873-881.

19. Thorium. U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries. U.S.Geological Survey: Washington; January 2016.

20. S. A. Hocdl, W.D. Updegraf, *Sci.Glob. Secur*. **23** (2015) 121-153.

21.https://tigerprints.clemson.edu/all_theses/1138/?utm_source=tigerprints.clemson.edu%2Fall_theses%2F1138&utm_medium=PDF&utm_campaign=PDFCoverPages (Pristupljeno: 13.2. 2022)

22. T. Kegl, A. Košak, A. Lobnik, Z. Novak, A.K. Kralj, I. Ban, *J. Hazard. Mater*. **386** (2020) 121632.

23. Y. Mu, F.J. Jia, Z. Ai, L. Zhang, *Environ.Sci.:Nano*., **4** (2017) 27-45.

24. R.A. Crane, T. B. Scott, *J. Hazard. Mater*. **211** (2012) 112-125.

25. Machado, S.L. Pinto, J.P. Grosso, H.P. Nouws, J.T. Albergaria, C. Deleure-Matos, *Sci. Total.Environ.***445-446** (2013) 1-8.

26. R. G. Pearson, *J. Chem. Educ*. **9** (1968) 581-588.

27. M. L. Cable, D. J. Levine, J.P. Kirby, H. B. Gray, A. Ponce. Advances in inorganic chemistry, academic press, Rudi van Eldik Grazyna Stochel editori, volumen **63**, (2011) 1-45.

28. J. Wang, S. Zhang, *Rev. Environ. Sci. Biotechnol*., **18** (2019) 437-452.

29. A. Bhattacharyya, P.K. Mohaptatra, *Radiochim. Acta*., **9-11** (2019) 931-949.

30. F. Razumić, Analiza topografije površine primjenom mikroskopije atomskih sila. Završni rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zgarebu, str. 20-29.

31. https://doi.org/10.1007/978-3-319-92955-2_9 317-344 (Pristupljeno: 13.2. 2022)

32. R. Thomas, *Principal Guide ICP-MS*, CRC-Press, Boca Raton, 2013, str.1-106.

33. H. E. Taylor, Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, Academic Press, London 2001, str. 30-50.

34. S. Onari, T. Arai, K. Kudo, Phys. Rev. B *Condens. Matter* 16 (1977) 1717-1721.

35. K. McCann, J. Laane, *J. Mol. Struct.* **890** (2008) 346-358.

36. Weckler, H. D. Lutz, Eur. *J. Solid State Inorg. Chem.* **35** (1998) 531-544.

37. M. Veneranda, J. Aramendia, L. Bellot-Gurlet, P. Colomban, K. Castro, J. Manuel Madariaga, *Corros. Sci.* **133** (2018) 68-77.

38. S. Rončević, I. Nemet, V. Zagorec, A. Selmani, *New J. Chem.* **44** (2020) 17840-17848.

§ 7. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Josipa Lauc

Datum rođenja: 6. prosinca 1996.

Mjesto rođenja: Mostar

Obrazovanje

2003–2011 Osnovna škola „Marko Marulić“, Ljubuški

2011–2015 Gimnazija Ljubuški, Ljubuški

2015–2018 Preddiplomski studij, Studij Kemije, Fakultet prirodoslovno-matematičkih i odgojnih znanosti, Sveučilište u Mostaru, Mostar

2019-2022 Sveučilišni diplomski studij Kemije, grane Analitička kemija i biokemija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

Demonstratorica na Praktikumu iz biokemije 1 i 2 pod vodstvom izv.prof. dr.sc. Stanislave Talić. Demonstrator na Praktikumu iz organske kemije 2 pod vodstvom izv. prof. dr. sc. Ilijane Odak. Sudjelovanje na radionici „Osnove proteomike“, 25. i 26. veljače 2020. BIROCentar Borongaj, pod vodstvom BICRO BIOCentra.