

Spektrometrija masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS) u analizi sorpcije iona lantanoida na nanočesticama željeza

Oreč, Dajana

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:774159>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-10-02**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Dajana Oreč

**Spektrometrija masa uz induktivno spregnutu
plazmu (ICP–MS) u analizi sorpcije iona lantanoida
na nanočesticama željeza**

Diplomski rad

predložen Kemijskom odsjeku
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu
radi stjecanja akademskog zvanja
magistre 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

Zahvaljujem se dragome Bogu na darovanoj snazi tijekom cijeloga života i svih godina školovanja.

Od srca zahvaljujem mentorici prof. dr. sc. Sandi Rončević na cjelokupnom prenesenom znanju tijekom studija i mentorstva, na potpori tijekom izrade diplomskog rada kao i na svim ostalim stručnim i životnim savjetima.

Veliko hvala komentoru dr. sc. Ivanu Nemetu na izdvojenom vremenu, svakoj profesionalnoj i prijateljskoj pomoći, strpljenju i trudu, ali i odličnom društvu tokom izrade rada.

Zahvaljujem se svim kolegicama, kolegama, prijateljicama i prijateljima koji su moje fakultetske dane učinili posebnima, posebno kolegicama Josipi, Nikolini i Lani koje su posljednje studentske dane uljepšale zajedničkim druženjima u laboratoriju, ali i nesebično pomagale u pripremi i izradi diplomskog rada.

Hvala mom Filipu koji je bio uz mene u svakom teškom trenutku tijekom školovanja, hvala mu na potpori i poticaju te svakoj pomoći i utjehi kada je to bilo najpotrebnije. Na svakom osmijehu, uljepšanom danu i zagrljaju, veliko mu hvala.

Na kraju, posebno hvala mojim roditeljima i obitelji, bez kojih ništa od ovoga ne bi bilo moguće. Hvala im za svaku potporu, zagrljaj, sigurnost, brigu i poticaj da svakim danom budem sve bolja, da ne odustajem ni od čega u životu te da se borim i ostvarim svoje ciljeve. Za sve što jesam, oni su najzaslužniji! ♥

Sadržaj

SAŽETAK.....	X
ABSTRACT	XII
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	2
2.1. Nanočestice	2
2.1.1. <i>Struktura i mehanizam djelovanja neutralnih nanočestica željeza</i>	<i>3</i>
2.1.2. <i>Metode sinteze nanočestica.....</i>	<i>5</i>
2.1.3. <i>Funkcionalizacija nanočestica.....</i>	<i>8</i>
2.1.4. <i>Primjena nanočestica.....</i>	<i>9</i>
2.2. Metode karakterizacije.....	14
2.2.1. <i>Mikroskopija atomskih sila</i>	<i>14</i>
2.2.2. <i>Infracrvena spektroskopija.....</i>	<i>15</i>
2.3. Elementi rijetkih zemalja	18
2.3.1. <i>Lantan</i>	<i>18</i>
2.3.2. <i>Cerij</i>	<i>19</i>
2.3.3. <i>Samarij.....</i>	<i>19</i>
2.3.4. <i>Europij</i>	<i>20</i>
2.3.5. <i>Gadolinij.....</i>	<i>21</i>
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	22
3.1. Kemikalije.....	22
3.2. Instrumentacija	22
3.3. Sinteza nanočestica	23
3.3.1. <i>Sinteza neutralnih nanočestica željeza.....</i>	<i>23</i>
3.3.2. <i>Sinteza neutralnih nanočestica željeza modificiranih s 2,6–piridindikarboksilnom kiselinom ...</i>	<i>24</i>
3.4. Priprava otopina	24
3.4.1. <i>Priprava otopina lantanoida za dobivanje suspenzije nanočestica željeza u vodenoj otopini odabranih lantanoida.....</i>	<i>24</i>
3.4.2. <i>Priprava suspenzije nanočestica željeza u otopinama odabranih lantanoida</i>	<i>25</i>
3.5. Mjerni postupci	26
3.5.1. <i>Priprema otopina za analizu metodom ICP–MS.....</i>	<i>26</i>
3.5.2. <i>Karakterizacija čvrste faze.....</i>	<i>26</i>
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	27

4.1. Karakterizacija nanočestica metodom FT–IR	27
4.2. Karakterizacija nanočestica metodama AFM i SEM	30
4.2.1. <i>Rezultati dobiveni metodom AFM.....</i>	<i>30</i>
4.2.2. <i>Karakterizacija nanočestica željeza metodom SEM</i>	<i>33</i>
4.3. Ispitivanje i usporedba učinkovitosti sorpcije lantanoida neutralnim i funkcionaliziranim nanočesticama željeza metodom ICP–MS	34
§ 5. ZAKLJUČAK	44
§ 6. LITERATURNI IZVORI.....	45
§ 7. ŽIVOTOPIS	XLVIII



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SAŽETAK

SPEKTROMETRIJA MASA UZ INDUKTIVNO SPREGNUTU PLAZMU (ICP–MS) U ANALIZI SORPCIJE IONA LANTANOIDA NA NANOČESTICAMA ŽELJEZA

Dajana Oreč

Moderne grane tehnologije sve češće upotrebljavaju elemente skupine lantanoida što za posljedicu ima njihovu akumulaciju u vodenim sustavima okoliša. Rješavanju problema pristupa se s različitih stajališta, a u posljednje vrijeme pozornost se obraća na primjenu nanočestica željeza. Ovim je radom ispitana učinkovitost sorpcije iona odabranih lantanoida (lantan, cerij, samarij, europij, gadolinij) neutralnim nanočesticama i nanočesticama željeza funkcionaliziranim piridin–2,6–dikarboksilnom kiselinom u molarnom omjeru željeza i liganda 2:1. Uspješnost modifikacije nanočestica potvrđena je metodom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FT–IR), a morfološke promjene praćene smanjenjem veličine funkcionaliziranih čestica metodom mikroskopije atomskih sila (AFM). Učinkovitost sorpcije lantanoida neutralnim i modificiranim nanočesticama ispitana je spektrometrijom masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP–MS) koja potvrđuje porast sorpcije povećanjem masene koncentracije lantanoida. Potvrđen je utjecaj oblika i veličine nanočestica pri čemu funkcionalizirane nanočestice pokazuju učinkovitiju sorpciju. Ispitivanjem sorpcije u nižem koncentracijskom području s različitim vremenskim trajanjem, potvrđena je prevlast međučestičnog mehanizma pri nižim i površinske sorpcije pri višim koncentracijama.

(47 stranica, 25 slika, 6 tablica, 46 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: lantanoidi, nanočestice, sorpcija

Mentor: prof. dr. sc. Sanda Rončević

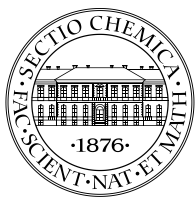
Komentor rada: dr. sc. Ivan Nemet

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Sanda Rončević
2. prof. dr. sc. Mirta Rubčić
3. doc. dr. sc. Đani Škalamera

Zamjena: prof. dr. sc. Iva Juranović Cindrić

Datum diplomskog ispita: 09. rujna 2022.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

INDUCTIVELY COUPLED PLASMA–MASS SPECTROMETRY (ICP–MS) IN THE ANALYSIS OF LANTHANIDES ION SORPTION ON IRON NANOPARTICLES

Dajana Oreč

Modern branches of technology increasingly apply elements of the lanthanoid group, which results in their accumulation in water systems of the environment. Solving the problem is approached from different points of view, and recently attention has been paid to the application of iron nanoparticles. This work tested the sorption efficiency of selected lanthanoid ions (lanthanum, cerium, samarium, europium, gadolinium) by zero-valent nanoparticles and iron nanoparticles functionalized with pyridine–2,6–dicarboxylic acid in a 2:1 molar ratio of iron and ligand. The success of the nanoparticle modification was confirmed by the method of Fourier–transformed infrared spectroscopy (FT–IR), and the morphological changes followed by the decrease in the size of the functionalized particles by atomic force microscopy (AFM). The efficiency of lanthanoid sorption by neutral and modified nanoparticles was tested by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP–MS), which confirms the increase in sorption with increasing mass concentration of lanthanoids. The influence of the shape and size of nanoparticles was confirmed, with functionalized nanoparticles showing more effective sorption. Examining sorption in a lower concentration range with different time durations confirmed the predominance of the interparticle mechanism at lower concentrations and surface sorption at higher concentrations.

(47 pages, 25 figures, 6 tables, 46 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: lanthanides, nanoparticles, sorption

Mentor: Dr. Sanda Rončević, Full Professor

Assistant mentor: Dr. Ivan Nemet, Expert Advisor

Reviewers:

1. Dr. Sanda Rončević, Full Professor

2. Dr. Mirta Rubčić, Full Professor

3. Dr. Đani Škalamera, Assistant Professor

Substitute: Dr. Iva Juranović Cindrić, Full Professor

Date of exam: September 09th 2022.

§ 1. UVOD

Antropogena onečišćenja litosfere i hidrosfere sve su veća prijetnja održivom razvoju i zdravlju populacije. Svakodnevni život, industrijska aktivnost te napuštena kontaminirana postrojenja izvori su onečišćenja okoliša. Stoga postoji ključna potreba za pročišćavanjem industrijskih i komunalnih otpadnih voda te sanacije kontaminiranih podzemnih voda i tla. Do danas su provedena brojna istraživanja primjene magnetskih nanočestica, kao i onih funkcionaliziranih u pročišćavanju otpadnih voda te uklanjanju raznih bakterija (*E. coli*), virusa, pesticida, polikloriranih bifenila, kloriranih organskih otapala, halogeniranih ugljikovodika, anorganskih spojeva te ponajviše metalnih iona. Studije primjene neutralnih nanočestica željeza (eng. *nanoscale zero-valent iron*–nZVI) u snažnom su porastu zahvaljujući njihovoj visokoj reaktivnosti, niskoj cijeni te velikom kapacitetu adsorpcije.¹ Nanočestice željeza moguće je pripremiti na više načina raznim fizikalno–kemijskim metodama kao što su elektrodepozicija, laserska ablacija, radiolitičke tehnike, piroliza, mikrovalno zagrijavanje te prihvatljivijim “zelenim“ metodama sinteze bez upotrebe zagađivača.²

Cilj je ovoga rada ispitati i usporediti učinkovitost sorpcije odabranih lakih i srednje teških iona lantanoida (La^{3+} , Ce^{2+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+}) neutralnim (nZVI) i funkcionaliziranim nanočesticama željeza pomoću piridin–2,6–dikarboksilne kiseline. Sorpcije će se pratiti u različitim vremenskim periodima te pri različitim koncentracijama dodanih iona. Također, u svrhu boljeg razumijevanja mehanizma sorpcije kod elemenata s većim brojem izotopa, ispitat će se i učinkovitost sorpcije na primjeru iona samarija. Sinteza neutralnih nanočestica željeza provest će se metodom redukcije željezovog(III) klorida heksahidrata s natrijevim borhidridom. Nanočestice željeza modificirat će se dodatkom vodene otopine piridin–2,6–dikarboksilne kiseline u omjeru Fe:PDCA=2:1, pri sobnoj temperaturi te atmosferskom tlaku.³ Koncentracija preostalih iona metala u matičnici nakon postupka sorpcije te učinkovitost sorpcije lantanoida neutralnim i funkcionaliziranim nanočesticama željeza odredit će se spektrometrijom masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP–MS). Temeljem dobivenih rezultata utvrdit će se efikasnosti uklanjanja odabranih iona iz pripremljenih otopina za obje vrste sintetiziranih nanočestica.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Nanočestice

Nanoznanost je multidisciplinarno područje fizike, znanosti o materijalima i biologije, koja se bavi manipulacijama materijala na atomskim i molekularnim razinama. Nanotehnologija je područje istraživanja koje je predstavljeno 1959. godine predavanjem nobelovca Richarda P. Feynmana pod nazivom “There’s Plenty of Room at the Bottom”.¹ To je jedna od najperspektivnijih tehnologija 21. stoljeća koja usmjerava nanoznanost u korisne smjerove aplikacije metodama promatranja, mjerenja, manipuliranja, sastavljanja te proizvodnje materijala na nanometarskoj skali.

Od samih početaka pa sve do danas, postignuti su razni revolucionarni razvoji u području nanotehnologije. Aplikira se u brojne fizikalne, biološke, biomedicinske i farmaceutske svrhe. Osim u navedenima, primjenu pronalazi u raznim medicinskim, komercijalnim i ekološkim sektorima te u elektronici i industriji.

Nanočestice su široka klasa materijala koji uključuju čestice tvari dimenzija manjih od 100 nm. Najčešće se klasificiraju po morfologiji, veličini te fizikalno–kemijskim svojstvima. Strukturno su određene trima komponentama; površinskim slojem koji se često funkcionalizira malim molekulama, metalnim ionima i polimerima koji na taj način uvjetuju svojstva, reaktivnost i selektivnost nanočestice, zatim slojem ljuske te jezgrom kao središnjim dijelom nanočestice (slika 1). Obzirom na fizikalno–kemijska najčešće se klasificiraju kao ugljikove, metalne, polimerne i lipidne nanočestice.

Zahvaljujući mnogim svojstvima od kojih se ističu magnetska te relativno visoka reaktivnost kao i niska cijena te dobar kapacitet adsorpcije u posljednje se vrijeme sve više proučavaju nanočestice neutralnog anorganskog željeza. Željezo je kemijski element koji po svojoj zastupljenosti u Zemljinoj kori zauzima četvrto mjesto, a svoju primjenu pronalazi još od željeznog doba. Najveći napredak u aplikaciji željeza postignut je u 20. stoljeću, a svoje uspone dostiže i danas ponajviše u pogledu nanotehnologije.²

2.1.1. Struktura i mehanizam djelovanja neutralnih nanočestica željeza

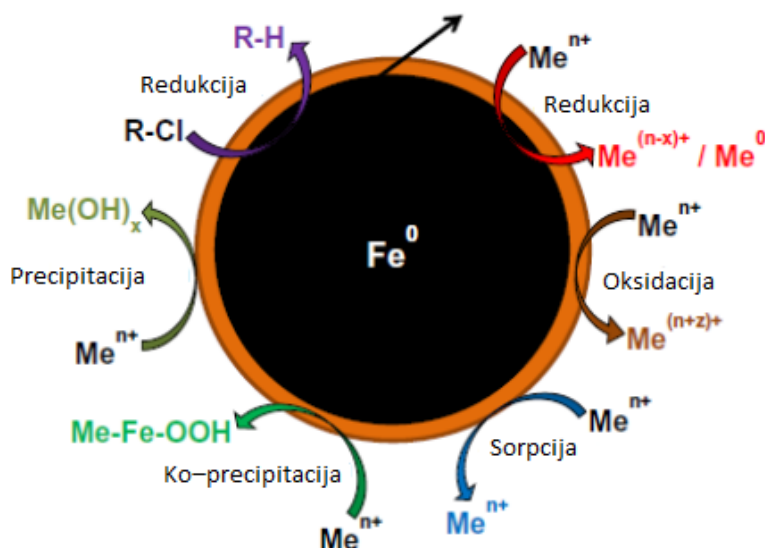
Novija istraživanja se temelje na sintezi neutralnih nanočestica željeza koje imaju veliku redukcijsku moć i poželjnu reaktivnost prema velikom broju organskih i anorganskih spojeva uključujući razne antibiotike, organske boje i halogenirane ugljikovodike. One pokazuju tipičnu strukturu jezgra–omotač u kojoj se jezgra prvenstveno sastoji od elementarnog željeza, dok ljuska nastaje kao rezultat oksidacije željeza pri čemu dolazi do nastajanja hidroksida i oksida željeza.³ Upravo takva struktura jezgra–omotač čini nanočestice dobrim izvorima elektrona (jezgra), a bitnu ulogu ima i vanjska površina omotača nanočestica pri kompleksiranju i sorpciji iona metala.

Formiranjem omotača odnosno sloja FeOOH na površini jezgre nanočestice dobiva se bitna komponenta za procese adsorpcije čija će adsorpcijska svojstva ovisiti o pH vrijednosti otopine. Izoelektrična točka je pri pH vrijednosti 8, pri čemu za pH vrijednosti niže od granične površina nanočestice postaje pozitivno nabijena te omogućuje sorpciju liganada s negativnim nabojem kao što su PO_4^{3-} i AsO_4^{3-} , dok kod većih vrijednosti dolazi do adsorpcije metalnih iona poput Pb(II), Cd(II) i Ni(II).

M. A. Ahmed i suradnici u istraživanju provedenom 2017. godine u svrhu sorpcije iona Pb(II) na nanočesticama željeza, potvrđuju kako je maksimalna efikasnost sorpcije pri pH vrijednosti 8 što dokazuje kako neutralne nanočestice imaju dvostruku ulogu odnosno kao sorbensi i metalni ioni odnosno reducensi. Također, potvrđeno je da tijekom vremena nema velikih gubitaka u masi nZVI budući da su efikasnosti adsorpcije iona Pb(II) bile približno jednake prije i nakon 10 mjeseci što je potvrđeno analizom mikrostrukture nanočestica pri čemu nije bilo velikih odstupanja u dimenzijama nanočestica niti u debljini sloja omotača.⁴

Sustavi koji imaju daleko pozitivniji potencijal od sustava $\text{Fe}^{2+/3+}/\text{Fe}$ obično su reducirani i kao takvi mogu taložiti na površinu nanočestica ili blizu nje. Primjer takvog metalnog iona je Cr(VI) koji se u kontaktu s aktivnim mjestom površine nanočestice reducira u Cr(III) pri čemu na površini nanočestice dolazi do taloženja nastalih trovalentnih iona Cr(III) i Fe(III) koji zatim u prisutnosti hidroksidnih iona talože u obliku Cr–Fe oksihidroksida ili hidroksida pri čemu dolazi do njihove imobilizacije na površini nanočestica. Ioni Ni(II) i općenito oni koji imaju tek nešto pozitivniji potencijal od $\text{Fe}^{2+/3+}/\text{Fe}$ mogu biti i reducirani i adsorbirani, a ioni metala sa sličnim ili negativnijim potencijalom se većinom adsorbiraju na oksidni tj. hidroksidni sloj ili sami pokrivni sloj bez prethodne redukcije (Zn(II), Cd(II) itd.)

Interakcije nanočestica i metalnih iona odnosno metala mogu se podijeliti na reakcije redukcije, adsorpcije, oksidacije i reoksidacije, koprecipitacije te precipitacije (slika 1). Vrlo često dolazi do kombinacije mogućih procesa koje su uvjetovane redukcijskim potencijalom sustava i vrstom površinskog sloja nanočestica.²



Slika 1. Struktura nanočestice s pripadajućim mehanizmima procesa sorpcije metala iz otopina⁵

Mauricio A. V. Ramos i suradnici u istraživanju provedenom u svrhu uklanjanja arsenovih specija (As(V), As(III)) iz otpadnih voda neutralnim nanočesticama željeza, TEM metodom (eng. *Transmission electron microscopy*) uočavaju trenutačno formiranje oksidnog sloja nanočestice nakon provedene sinteze uz pretpostavku da se tako umanjuje visoko reaktivna Fe(0) jezgra te da se ljuska time može promatrati kao inherentni dio nanočestice. Prema tome, izuzetno tanka dimenzija i neuređena priroda oksidnog sloja podržavaju ranija shvaćanja da oksidna faza ima sposobnost propuštanja elektrona kroz određena defektna mjesta uz pomoć efekta tuneliranja što omogućuje očuvanje redukcijskih karakteristika Fe(0) uzimajući u obzir samu redukciju As(III). Svojim istraživanjem potvrđuju da je redukcija arsenovih vrsta do elementarnog arsena pomoću nZVI bitan mehanizam za procese imobilizacije arsena pri čemu reakcije nZVI s As(III) kao produkte daju As(0), As(III) i As(V) akumulirane na površinama nanočestica, a dvostruke redoks reakcije omogućene su karakterističnom strukturom nanočestica koje sadrže metalnu jezgru s visokim redukcijskim karakteristikama te tanki amorfni sloj željezova (oksi)hidroksida koji potiče koordinaciju i oksidaciju As(III).⁶

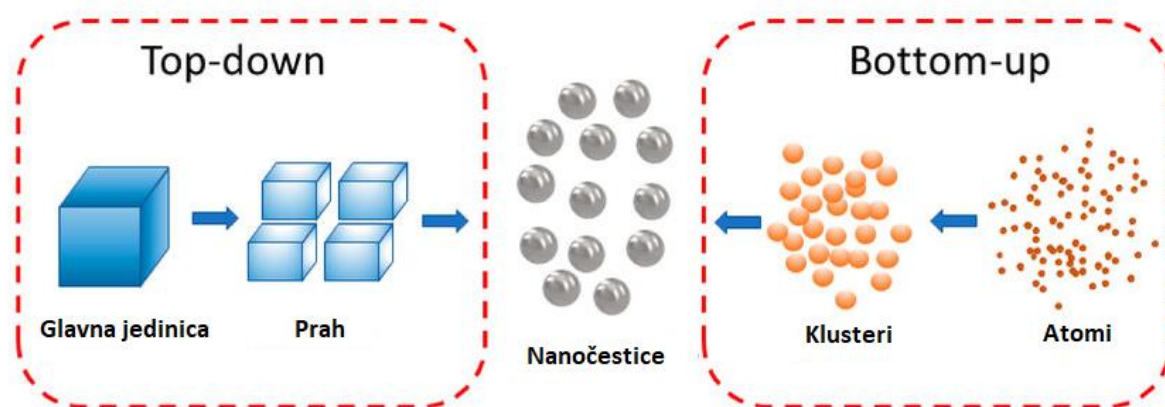
Potencijal nZVI nanočestica za sanaciju okoliša pokrenuo je brojne laboratorijske radove posvećene istraživanju reaktivnosti i toksičnosti nanočestica s različitim anorganskim i

organskim kontaminantima te mikroorganizmima posebice tijekom posljednja dva stoljeća, a veliku pozornost privlače uspješni rezultati primjene neutralnih nanočestica u području pročišćavanja otpadnih voda odnosno za uklanjanje pesticida, polikloriranih bifenila, kloriranih organskih otapala, halogeniranih ugljikovodika, anorganskih spojeva te ponajviše metalnih iona (Cu(II), Ni(II), Cr(IV), As(III), Pb(II)).²

2.1.2. Metode sinteze nanočestica

Do danas je razvijen veliki broj metoda sinteze nanočestica koji se klasificiraju u dvije glavne skupine; „bottom-up“ i „top-down“ metode (Slika 2). One se dijele u različite podklase na temelju načina rada, usvojenih protokola i uvjeta pod kojim se reakcije provode. Svojstva nanočestica, poput reaktivnosti i pokretljivosti, uvelike ovise o njihovoj veličini, površini, modificirajućem materijalu, oksidnom sloju te potpornom materijalu koji su ovisni o odabranom proizvodnom procesu nanočestica.⁷

Metodu sinteze nanočestica određuje područje primjene istih, budući da su nemodificirane nZVI vrlo reaktivne, procjenjuje se da su 10–1000 puta reaktivnije od nanočestica koje aglomeriraju zbog svoje visoke površinske energije i magnetskih svojstava.² Aglomeracija se može spriječiti podržavanjem i raspršivanjem nanočestica na čvrstim materijalima kao što su polipropilenske membrane, što danas pronalazi sve veću primjenu u pripravi međufaza krutih umjetnih elektrolita na litijevim anodama u svrhu zamjene litij–ionskih baterija litij–metalnim baterijama koje imaju svojstvo visoke gustoće energije.⁸

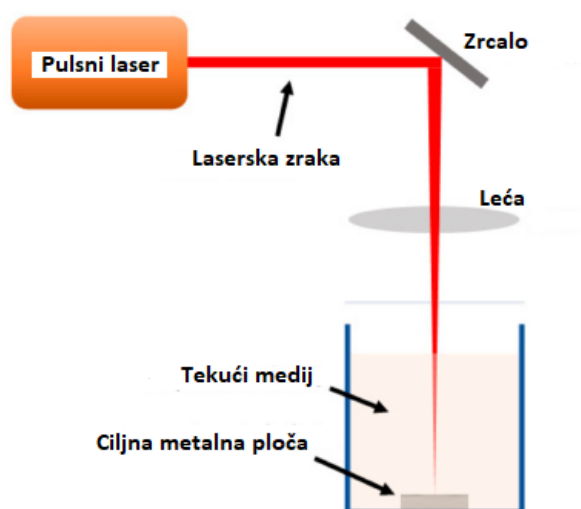


Slika 2. Osnovne metode sinteze nanočestica⁹

„Top-down“ princip sinteze nanočestica uključuje destruktivni pristup u kojem sinteza kreće od veće jedinice, koja se razlaže na manje čestice, a zatim se one pretvaraju u prikladne nanočestice. Destruktivnom načinu sinteze pripadaju procesi mljevenja, pulsne laserske

ablacije i raspršivanja plemenitih plinova. Najčešće se primjenjuje metoda mljevenja u kojoj su željezne strugotine mikrometarskih do milimetarskih veličina mljevene upotrebom različitih vrsta mlinova (kuglasti, vibrirajući itd.) do finih čestica nanodimenzija. Ova metoda se koristi u industriji za proizvodnju nanočestica u većim razmjerima, a ujedno ne zahtjeva korištenje skupih i otrovnih kemikalija. Mljevenjem u inertnoj atmosferi nastaju vrlo reaktivne piroforne čestice željeza, koje su spontano zapaljive na zraku. Kako bi se umanjila opasnost od izgaranja te sama reaktivnost nanočestica, tijekom procesa mljevenja razvija se određeni pokriveni sloj u mediju za mljevenje. Ukoliko medij sadrži vodu, na nanočesticama se formira stabilizirajuća oksidna ljuska, a ujedno nastaje i nusprodukt vodik koji povećava opasnost od izgaranja. Kako bi se povećala stabilnost i sigurnost, potrebno je prije samog izvođenja testirati nekoliko sredstava za mljevenje i aditive, kao i opremu za mljevenje, izvor željeza i vrijeme procesa mljevenja.

Laserska ablacija je metoda koja se koristi za sintezu nanočestica željeza u manjoj količini. Zračenjem željezne metalne mete laserskim impulsom, metal se lokalno topi te dolazi do isparavanja. Atomi vrućeg metala se hlade okolnim medijem te tvore metalne nanočestice (Slika 3.).² Najvažniji parametar je sama proizvodna energija materijala koja utječe na strukturu, stehiometriju, veličinu te koncentraciju konačnih produkata.¹⁰



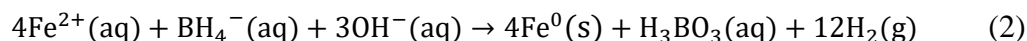
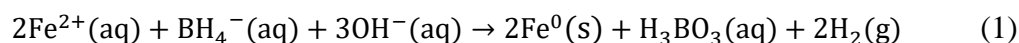
Slika 3. Shematski prikaz procesa laserske ablacije tekuće faze⁹

Laserska ablacija je prihvatljiva metoda koja ne zahtjeva niti metalne prekursore niti reduktore za stabilizaciju koloidnih disperzija, a visoko čisti koloidi se proizvode bez ikakvih nusprodukata. Osim toga, proizvodni proces se provodi bez potrebe za ekstremnim temperaturama i tlakovima. Ugađanjem određenih parametara lasera te ostalih pomoćnih

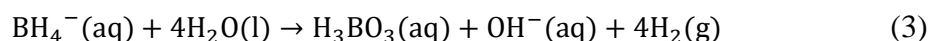
čimbenika, postoji mogućnost kontroliranja veličine te oblika nanočestica. Laserskom ablacijom dolazi do formiranja nove faze koja uključuje i tekuću i krutu tvar što omogućuje kombinacije različitih čvrstih meta i tekućina s ciljem sinteze nanočestica za temeljna istraživanja te industrijsku primjenu.¹⁰

„Bottom–up“ metode sinteze polaze od otopljenih soli željeza, željeznih oksida nanometarskih dimenzija ili molekula koje sadrže željezo. Ovaj se pristup koristi obrnutim smjerom od „Top–down“ metode jer se nanočestice formiraju od relativno jednostavnijih tvari prema složenijim. Ovoj vrsti sinteze pripadaju metode redukcije od kojih su najznačajnije borhidridna i karbotermalna, ultrazvučno potpomognute te elektrotermalne metode.

Radi jednostavnosti, najčešće korištena laboratorijska metoda je borhidridna redukcija u kojoj se željezove(III) soli reduciraju u vodenoj sredini te inertnoj atomskoj atmosferi natrijevim borhidridom (1,2).



Popratna reakcija koja se često odvija je hidroliza borhidrida (3) zbog čega sinteza nZVI zahtjeva primjenu velikog viška toksičnog i skupog reagensa natrijeva borhidrida.



Tipični promjer nanočestica dobivenih ovim postupkom je manji od 100 nm. Reaktivnost nanočestica uvelike ovisi o pH vrijednosti otopine, a reaktivnost je veća ukoliko su koncentracija prekursora i brzina dodavanja otopine borhidrida veće. Metoda kemijske redukcije je složena te uključuje više koraka kao što su priprema prezasićene otopine, nukleacija nZVI klustera, rast nZVI jezgri, aglomeracija nZVI, a u konačnici i ispranje, odvajanje te dehidracija nanočestica što može dovesti do stvaranja tankog oksidnog sloja na površini željeza, ovisno o uvjetima.

„Zelene“ metode sinteze nZVI poprimaju sve veći značaj zbog sigurnosti i zabrinutosti za okoliš. Ova metoda koristi ekstrakte iz prirodnih proizvoda kao što su lišće, voće i ostali koji imaju visoke antioksidativne kapacitete odnosno komponente koje mogu reagirati s ionima

željeza u otopini za sintezu nanočestica. Prirodno, biljni ekstrakti sadrže polifenole, flavonoide i druge fitokemikalije koje djeluju kao reducirajući te stabilizirajući agensi koji ujedno sprječavaju aglomeraciju nanočestica željeza.¹¹ Prednosti ove metode su korištenje netoksičnog redukcijskog sredstva, prirodno zatvaranje nanočestica matriksom ekstrakta zbog čega imaju manju sklonost aglomeraciji i produljenu reaktivnost te valorizacija prirodnih proizvoda.²

Lebogang Katata–Seru i suradnici su 2017. godine primjenili ekološki prihvatljivu „zelenu“ metodu sinteze željezovih nanočestica kao puno bolju alternativu kemijskoj sintezi bez upotrebe zagađivača. Sinteza je provedena pomoću ekstrakta *M. oleifera* za svrhe uklanjanja nitrata iz površinskih i podzemnih voda što je popraćeno smanjenjem pH vrijednosti, kao i za učinkovito antibakterijsko djelovanje sintetiziranih nanočestica na bakteriju *E. Coli*.¹²

Vođeni velikim brojem radova na temu primjene „zelene sinteze“, K. Sravanthi i suradnici su 2018. godine uspješno sintetizirali neutralne nanočestice željeza pomoću reproducibilnog i stabilizirajućeg ekstrakta cvijeta *Catharanthus roseus* te željezova nitrata nonahidrata koje su iskoristili u svrhu uklanjanja iona teških metala poput vrlo zastupljenog Cr(IV) u kontaminiranim vodama uz uspješnost uklanjanja od 98,28%.¹¹

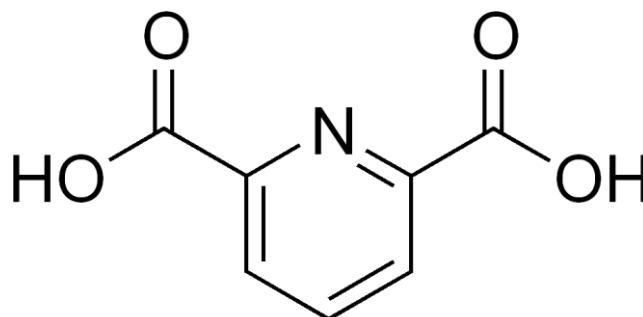
2.1.3. Funkcionalizacija nanočestica

U novijim istraživanjima sve se više usmjerava pozornost na modifikaciju površina nanočestica čime se izravno utječe na njihova fizikalno–kemijska svojstva. Modifikacije se provode upotrebom različitih polielektrolita i organskim polimera. Kompleksiranjem raznim agensima, utječe se na stabilnost čestice, a najčešće se koriste etilendiamintetraoctena kiselina (EDTA), dietilentriamin pentaoctena kiselina (DTPA), *trans*–1,2–diaminocikloheksan–*N,N,N',N'*–tetraoctena kiselina (CDTA), nitriloctenom kiselinom (NTA), piridin–2,6–dikarboksilna kiselina (PDCA) itd.¹³

Jedan od najčešće korištenih agensa za modifikaciju površina nanočestica pored etilendiamintetraoctene kiseline (EDTA) je piridin–2,6–dikarboksilna kiselina (PDCA) poznatija pod nazivom dipikolinska kiselina. Ona se u svom deprotoniranom stanju ponaša kao multifunkcionalni ligand s pet potencijalnih koordinacijskih mjesta pogodan za ekstrakciju prijelaznih elemenata kao i elemenata rijetkih zemalja. Svoju primjenu pronalazi i kao on–line reagens za kompleksiranje u ionskoj kromatografiji za svrhe specijacije prijelaznih metala.¹⁴

Dipikolinska kiselina, čija je struktura prikazana na slici 4, može biti potpuno ili djelomično deprotonirana pri čemu nastaju ioni $HPDA^-$ i PDA^{2-} , a koordinacijski oblik biti će uvjetovan

pH vrijednošću. Koordinacijski spojevi mogu biti višedimenzionalni što je omogućeno prisutnošću multidentatnih koordinacijskih mjesta.



Slika 4. Strukturna formula dipikolinske kiseline (PDCA)¹⁵

Dipikolinska kiselina je biomarker bakterijskih spora, zbog čega se sve više pozornosti pridaje sintezi nanomaterijala koji sadrže ione lantanoida odlikovane svojstvom luminescencije koji ujedno imaju sposobnost kelatacije s molekulama te pokazuju visoku osjetljivost i selektivnost u detekciji dipikolinske kiseline.¹⁶

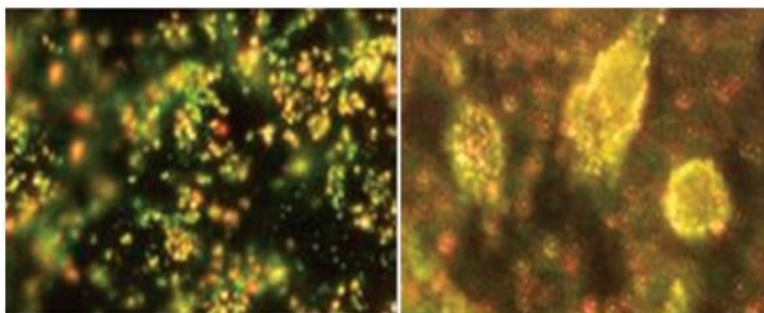
Molarni omjer polaznih reagensa tijekom pripreme PDCA–nZVI čestica ima značajan utjecaj na dimenzije i oblik nanočestica. Promjenom molarnog omjera najčešće dolazi do promjene oblika čestica te ujedno i do elipsoidnih produljenja istih. Čestice funkcionalizirane korištenjem različitih molarnih omjera željeza i EDTA pokazuju sličnu učinkovitost uklanjanja metalnih iona. Nasuprot tome, funkcionalizacija nanočestica željeza dipikolinskom kiselinom u različitim omjerima (Fe:PDCA=1:1, Fe:PDCA=2:1) pokazuje učinkovitiju adsorpciju metalnih iona u slučajevima pojave manjih elipsoidnih čestica.¹⁷

2.1.4. Primjena nanočestica

Nanočestice svoju primjenu, zahvaljujući širokom spektru dobrih svojstava, pronalaze u raznim područjima poput; medicine, kemije, biologije, prehrambene industrije, poljoprivrede, farmaceutike, biomedicine itd. Suvremena istraživanja koja se provode u svrhu primjene nanotehnologije u pročišćavanju otpadnih voda kao i za ostatak komercijalne upotrebe prije samih ulaganja napora u poboljšanje svojstava nanomaterijala, primarno bi se trebala bazirati na većem broju nanotoksikoloških istraživanja u svrhu procjene utjecaja materijala na zdravlje ljudi i na cjelokupni ekosustav.¹⁸

Zahvaljujući najznačajnijim svojstvima nanočestica često dolazi do pojave površinske plazmonske rezonancije koja nastaje kao posljedica povećanja intenziteta raspršenja nanočestica uslijed povećanja njihove količine. Posljedično, određena molekula može imati

širok spektar primjene u raznim tjelesnim tkivima. Zahvaljujući tome, moguće je razlikovati zdrave stanice i stanice raka što je prikazano na slici 5, na način da se površine stanica raka pokrivaju što se najčešće provodi uz pomoć antitijela spojenima s nanočesticama zlata.¹⁹ Uz to je moguće koristiti i ostale načine snimanja ostalih stanica pri čemu se nanočestice zlata spajaju s mnogim proteinima i ostalim funkcionalnim molekulama.²⁰



Slika 5. Disperzija nanočestica zlata na zdravim i kancerogenim stanicama²⁰

Y. Zhang i suradnici uspješno su 2020. godine proveli istraživanje mehanizma toksičnosti superparamagnetskih nanočestica željezova oksida koji je ispitan višedimenzionalno kako bi se umanjili rizici same toksičnosti. Zamijetili su kako veća doza i prikladnija veličina nanočestica povećava količinu unosa u stanice raka dojke što dovodi do veće specifične stope unosa superparamagnetskih čestica uz stvaranje reaktivnih kisikovih vrsta koje su intrinzični čimbenici stanične smrti. Time dolaze do zaključka kako je RNA-seq adekvatna metoda koja bi se u budućnosti mogla koristiti za procjenu oksidativnog stresa i potencijalne toksičnosti nanomaterijala.²¹

Nanočestice također imaju bitnu ulogu u prijenosu određenih lijekova kroz metabolizam, hipertermijskim destrukcijama tumorskih stanica, poboljšanju snimanja MRI, separaciji i purifikaciji bioloških stanica i molekula, staničnih snimanja, fluorescentnim biološkim označavanjima itd.²²⁻²⁵

Katalizatori na bazi željeza u posljednje vrijeme privlače veliku pozornost kao potencijalne „zelenije“ alternative teškim metalima, kao i zbog svoje netoksične prirode i lakog recikliranja uporabom vanjskog magnetskog polja. Primjena „golih“ nZVI u katalitičkom sustavu je izazovna zbog njihove slabe kemijske stabilnosti. Lako pasiviziranje na svojoj površini u zraku ili vodenom okruženju te sklonost agregaciji glavni su nedostaci za katalitičke primjene. Danas su razvijene razne strategije kako bi se izbjegla oksidacija nZVI poput zarobljavanja nanočestica unutar odgovarajuće čvrste matrice bez uništavanja dostupnosti katalitičkih

mjesta.² Fentonov reagens se naširoko koristi za razgradnju kemikalija u vodi radi svoje niske cijene i jednostavnosti izvedbe. U klasičnoj Fentonovoj reakciji, kombinacijom iona H_2O_2 i Fe^{2+} pri niskom pH dobivaju se hidroksilni radikali koji potom oksidiraju u organske spojeve. U takvim je reakcijama potrebno održavati nizak pH kako bi se spriječilo taloženje Fe^{3+} , a ujedno postoji velika mogućnost inhibicije razgradnje organskog materijala i uklanjanja radikala zbog relativno visoke koncentracije H_2O_2 i Fe^{2+} . Prednost korištenja nZVI u Fentonovoj reakciji je u tome što se ta ograničenja lako prevladavaju jer je nZVI sposoban reducirati kisik na svojoj površini što dovodi do nastanka hidroksilnih radikala, a ujedno omogućuje provedbu Fentonove reakcije za razgradnju organskog materijala bez upotrebe peroksida.^{2,26} Posljednjih godina, katalizatori podržani na magnetskim nanočesticama intenzivno se koriste za poboljšanje ograničenja heterogenih kataliza. Magnetski uvjetovane separacije zamjenjuju često primjenjivane unakrsne filtracije i centrifugiranja, osobito kada su katalizatori u rasponu veličina ispod mikrometra. Tako mali i magnetski odvojivi katalizatori posjeduju mogućnost kombinacije visoke disperznosti i reaktivnosti uz lako odvajanje.²⁷

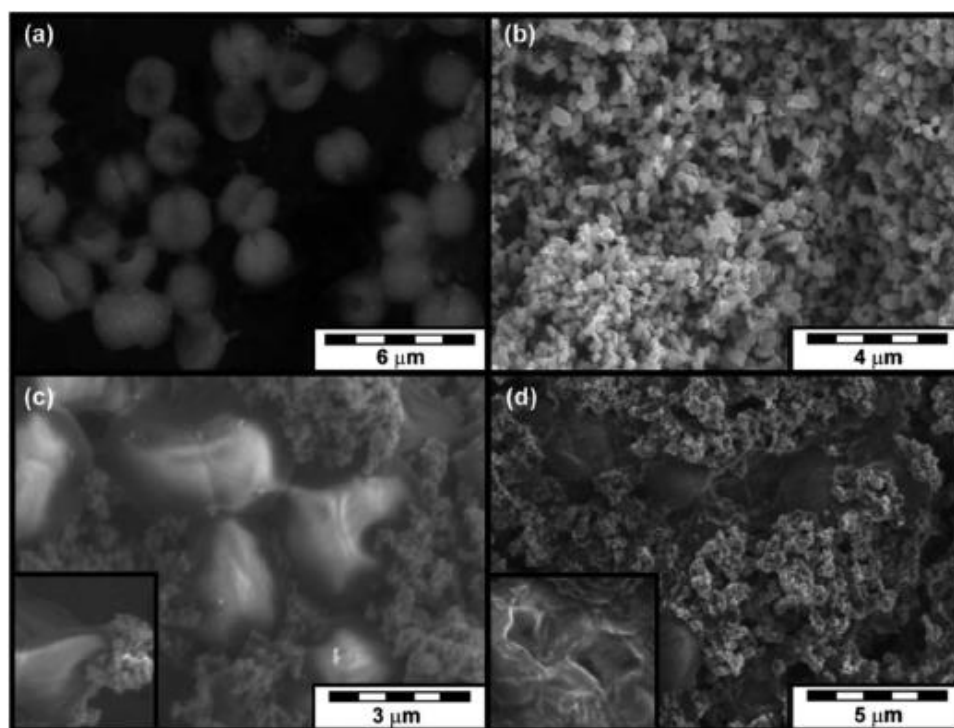
Postupci obrade i pročišćavanja otpadnih voda uključuju razne fizikalne, kemijske i biološke postupke. Njihova je primjena često ograničena zbog investicijskih troškova, a vrlo često i slabe efikasnosti pročišćavanja. Jedan od najčešće primjenjivanih postupaka je nanofiltracija koja pripada visokotlačnim membranskim postupcima pročišćavanja. Zahtjeva pogonski tlak između 7–14 bara što omogućuje manju potrošnju energije. Nanofiltracijom se dobiva otpadna voda s visokim postotkom uklonjenih organskih i anorganskih tvari te bakterija i virusa što znači da je potrebna minimalna daljnja dezinfekcija vode.

Pored dobrih katalizatorskih i adsorpcijskih svojstava, nanomaterijali često pokazuju antimikrobiološko djelovanje. Oni mogu djelovati na mikroorganizme u postupku dezinfekcije vode na više načina. Moguće je njihovo direktno djelovanje na stanicu na način da se spriječi prolazak elektrona kroz membranu, proboj kroz staničnu membranu, oksidacija određenih staničnih dijelova, stvaranje hidroksilnih radikala pri čemu najčešće djeluju kao fotokatalizatori te stvaranje otopljenih iona metala koji mogu prouzročiti štetu određenih dijelova stanice.

Y. Cheng i suradnici promatrali su toksičnost sulfidima modificiranih nZVI na često prisutnu *E. Coli* u vodama. Zaključili su kako je glavni mehanizam toksičnosti sintetiziranih S/nZVI nanočestica inducirani ROS oksidativni stres. S/nZVI nanočestice ulaze u bakterijske stanice te remete staničnu membranu u interakcijama sa aminskim, karboksilnim ili esterskim

funkcionalnim skupinama na površini *E. Coli* te na taj način uzrokuju smrt bakterijskih stanica.²⁸

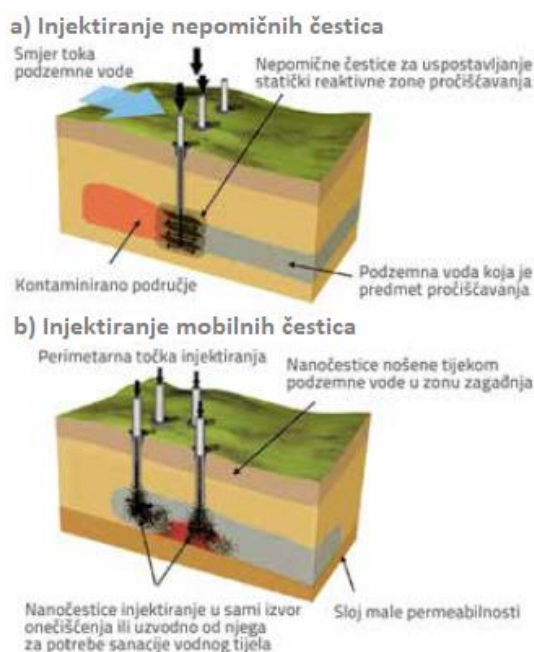
Cijanobakterije također predstavljaju ozbiljnu prijetnju vodama diljem svijeta, uz to što su iznimno otporne, razvile su brojne zaštitne mehanizme kako bi osigurale svoju dominantnu poziciju u ekosustavu čime uzrokuju čestu pojavu „cvjetanja voda“. U ovom slučaju, nZVI imaju više načina djelovanja, uključujući uklanjanje bioraspoloživog fosfora, uništavanje stanica cijanobakterija i imobilizaciju mikrocistina, sprječavajući njihovo daljnje oslobađanje. Primarni produkt je $\text{Fe}(\text{OH})_3$ koji potiče flokulaciju i postupno taloženje razgrađene biomase cijanobakterija.^{3,29} Tretmani nZVI za suzbijanje cijanobakterija pokazali su izvrsnu učinkovitost, a rezultati jedne od provedbi snimljene transmisijskom elektronskom mikroskopijom (TEM) prikazani su na slici 6.



Slika 6. (a) Cijanobakterije neposredno prije tretmana, (b) Neupotrijebljene nZVI, (c) Deformacije stanica cijanobakterija izloženih nanočesticama, (d) Razorene stanice okružene agregatima željezovih oksida³

Struktura nanočestica elementarnog željeza omogućuje im koloidno djelovanje, a ujedno i lako injektiranje u tlo te povezivanje s određenim onečišćenjem. Kako bi se osiguralo pročišćavanje zagađenih podzemnih voda s visokom efikasnošću, nanočestice moraju posjedovati određena svojstva poput velike mobilnosti unutar poroznog medija, veliku reaktivnost s molekulama zagađenja, primjerenu trajnost te zanemarivo štetno djelovanje.

Ovisno o mobilnosti određenog onečišćenja, pročišćavanje metodom injektiranja nanočestica elementarnog željeza dijeli se na injektiranje nepomičnih čestica i injektiranje mobilnih nanočestica što je prikazano na slici 7. Ukoliko se sanira pokretna zona onečišćenja podzemne vode, najčešće je primjenjivana varijanta nanočestica male mobilnosti koje formiraju „statičnu reaktivnu zonu za pročišćavanje.“ Provođi se na način da se nanočestice injektiraju i adsorbiraju na prirodni materijal tvoreći tako fizikalno–kemijski filtar. Za sanacije nepomičnih zona onečišćenja primjenjuje se varijanta s mobilnim nanočesticama koje se najčešće injektiraju uzvodno od mjesta zagađenja.¹⁸



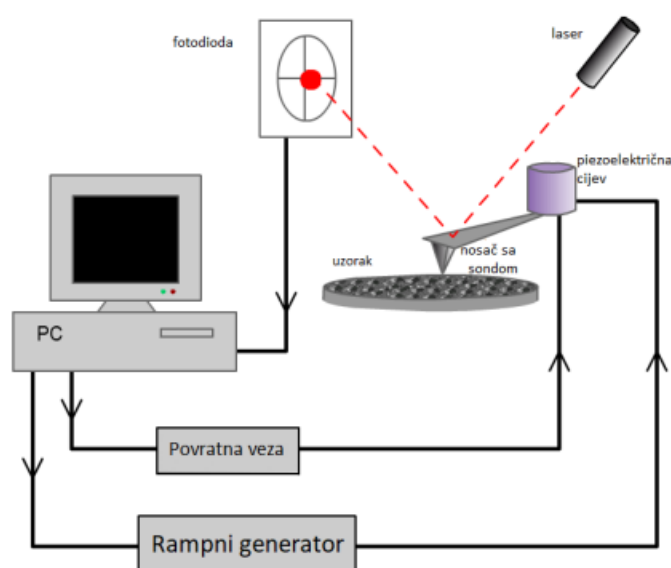
Slika 7. Shematski prikaz zdenaca za injektiranje (a) nepomičnih, (b) mobilnih čestica¹⁸

2.2. Metode karakterizacije

2.2.1. Mikroskopija atomskih sila

Mikroskop atomskih sila (eng. *Atomic Force Microscope*, AFM) omogućuje snimanje uzoraka visoke razlučivosti koje može razriješiti značajke dimenzija atomske rešetke, a poznat je još pod nazivom skenirajući mikroskop sila. Omogućuje istraživanja i manipulacije značajki na atomskoj i molekularnoj razini. Radi na principu skeniranja površine atomski oštrim vrhom s popratnim mehanizmima povratne sprege koji omogućuju piezoelektričnim skenerima da zadrže vrh pri konstantnoj sili, kako bi se dobile određene informacije o visini ili pri konstantnoj visini, u svrhu dobivanja informacija o sili iznad površine uzorka. Vrhovi instrumenta se obično izrađuju od silicija ili Si_3N_4 , a pričvršćeni su ispod reflektirajuće konzole na koju je fokusiran diodni laser. Pomicanjem vrha po površini uzorka, prati se kontura površine te se laserska zraka odbija od konzole u fotodiodu. Fotodetektor mjeri razliku u intenzitetu svjetla između gornjeg i donjeg fotodetektora koja se potom pretvara u napon. Shematski prikaz tipičnog AFM-a prikazan je na slici 8. Povratne informacije s fotodiode pomažu vrhu kako bi radio u modu konstantne sile ili konstantne visine. U modu konstantne sile, odstupanje po visini se prati piezotransduktorom, a u načinu rada sa konstantnom visinom, AFM snima silu otklona na uzorku. Izumili su ga Gerd Binnig i Christoph Gerber 1985. godine za što su nagrađeni Nobelovom nagradom.

Metoda mikroskopije atomskih sila (eng. *Atomic Force Microscopy*, AFM) primjenjuje se u procesima obrade materijala te problema u širokom spektru tehnologija koje utječu na biološku, kemijsku, automobilsku, zrakoplovnu i energetska industriju te na elektroniku, telekomunikacije itd. Sadrži brojne prednosti jer ne zahtjeva prethodnu pripremu uzorka, a istovremeno omogućuje analizu tvrdih materijala, bioloških uzoraka, polimera itd. Najveća prednost ove metode je što ne zahtjeva prethodnu pripremu uzorka, a analizirati se mogu tvrdi materijali, biološki uzorci, polimeri itd. Analiza se može vršiti na zraku, u tekućini ili vakuumu.

Slika 8. Princip rada AFM-a³¹

Prednosti AFM u karakterizaciji su laka vizualizacija nanočestica u rasponu od nekoliko nanometara do nekoliko mikrona. Također, moguće je izmjeriti veličinu pojedinačnih nanočestica kao i raspodjelu parametara ansambla nanočestica. Omogućuje lako mjerenje parametara poput veličine čestica, njihova volumena, opsega i površine.³⁰

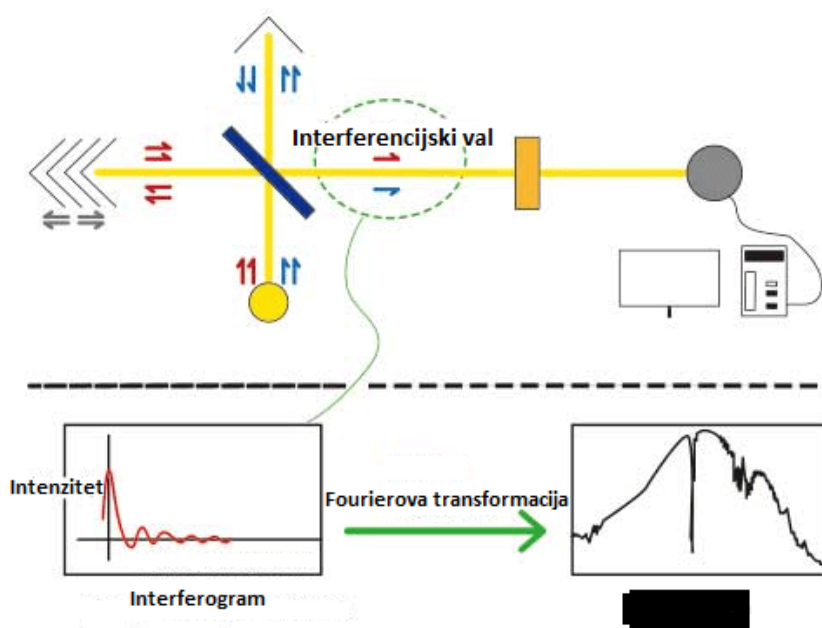
2.2.2. Infracrvena spektroskopija

Infracrvena spektroskopija (eng. *Infrared spectroscopy*, IR), prvenstveno kao kvalitativna metoda, ima vrlo važnu ulogu u razumijevanju i identifikaciji funkcionalnih skupina organskih molekula. Naširoko se koristi za potvrdu vezivanja različitih funkcionalnih skupina u svakom koraku funkcionalizacije. Infracrveno zračenje pripada području valnih brojeva između 12500 cm^{-1} i 20 cm^{-1} , a dijeli se na blisko (eng. *near infrared*, NIR), srednje (eng. *mid infrared*, MIR) i daleko (eng. *far infrared*, FIR). Temelji se na apsorpciji infracrvenog zračenja čime se pobuđuju vibracije molekule. Pri tome se opažaju samo one vibracije tijekom kojih dolazi do promjene električnog dipolnog momenta. Vibracije pojedinih funkcionalnih skupina biti će ovisne o asporbiranoj energiji, a zbog sprege s ostalim vibracijama, moguće ih je promatrati odvojeno što omogućuje primjenu infracrvene spektroskopije kao analitičke tehnike u širokom području.

Položaj vibracijske vrpce u nastalom IR spektru ovisan je o relativnoj masi atoma i jakosti veze među njima. Valni broj vrpce, odnosno frekvencija vibracije, smanjuje se povećanjem mase atoma. Slabljenjem veze, frekvencija vibracije postaje manja zbog čega se vrpce istežanja

jednostukih veza opažaju pri nižim vrijednostima valnih brojeva od vrpce istezanja dvostrukih veza s istim atomima. Intenzitet vrpce ovisan je o dipolnom momentu skupine atoma i povećava se s većom razlikom elektronegativnosti među atomima u skupini. Okruženje u kojem se molekula nalazi utječe na širinu vibracijske vrpce što je posljedica međumolekulskih interakcija (npr. vodikove veze).

Danas se najčešće koriste tri osnovna tipa instrumenta; fotometri s filtrima, spektrometri s Fourierovom transformacijom te disperzni spektrometri. Od navedenih se najčešće koristi spektrofotometar s Fourierovom transformacijom radi dobrih svojstava poput velike brzine prikupljanja podataka, velike osjetljivosti te razlučivanja. Takvi instrumenti sadrže interferometar koji daju u konačnici interferograme koji se nadalje uz pomoć algoritama prevode u konvencionalne spektre. Uz interferometar, sadrži izvor zračenja, prostor predviđen za uzorak, detektor te računalo. (Slika 9.) U središtu instrumenta nalazi se interferometar kojeg čine fiksno postavljeno te pomično zrcalo i djelitelj zrake. Zračenje se nakon ulaska u interferometar dijeli na pola te se jedan dio usmjerava prema pomičnom, a drugi prema fiksnom zrcalu na čijim površinama reflektira natrag do djelitelja snopa zračenja. Pri tome dolazi do rekombinacije zračenja pri čemu dolazi do konstruktivne ili destruktivne interferencije. Svaki položaj pomičnog zrcala diktira valnu duljinu čime se u konačnici dobiva ovisnost intenziteta zračenja o pomaku zrcala pri čemu se u konačnici Fourierovom transformacijom dobiva spektar.



Slika 9. Shematski prikaz spektrofotometra s Fourierovom transformacijom³²

S. Fahkari i suradnici, 2019. godine, uporabom FT–IR spektroskopije uspješno su okarakterizirali nanočestice cinkovog oksida sintetizirane „zelenom“ metodom uz upotrebu biljnog ekstrakta *Laurus nobilis L.* te cinkova nitrata i cinkova acetata kao prekursora. Infracrvena studija je prvenstveno provedena kako bi se utvrdila čistoća i priroda nanočestica te prisutnost određenih fitokemikalija u ekstraktu koje mogu stupiti u interakciju sa površinom nanočestica te na taj način doprinijeti stabilizaciji. Uočeni pikovi odgovarali su istežanju te određenim deformacijama veze Zn–O, a frekvencije vibracija podudarale su se s literaturnim čime je potvrđena pretpostavka formiranja veza Zn–O.³³

2.3. Elementi rijetkih zemalja

Elementi rijetkih zemalja (REE, eng. *Rare Earth Elements*) uključuju elemente serije lantanoida (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb i Lu) te elemente itrij i skandij. Velika većina njih svoju je primjenu pronašla u širokom području od kojih se ističe moderna tehnologija u rasponu od mobilnih uređaja i televizora do LED žarulja i vjetroturbina. Skandij i itrij pripadaju skupini REE jer imaju tendenciju pojavljivanja u rudnim naslagama te pokazuju slična kemijska svojstva kao i lantanoidi. Konfiguracija valentnih elektrona atoma lantanoida najudaljenije ljuske jednaka je za sve vrste dok se 4f orbitale postupno pune povećanjem atomskog broja. Lantanoidima se pripisuje svojstvo „kontrakcije“ koje vodi do progresivnog smanjenja ionskog radijusa redom od iona La^{3+} do Lu^{3+} . Odlikuju se svojim jedinstvenim magnetskim, fosforescentnim te katalitičkim svojstvima.³⁴

2.3.1. Lantan

Lantan se odlikuje kao najelektropozitivniji element skupine rijetkih zemalja, a po svojim je kemijskim svojstvima sličan zemnoalkalijskim elementima. Njegove koncentracije u zemljinoj kori i magmatskim stijenama su 5,0 g i 18,0 g po metričkoj toni. Pojavljuje se kao osnovni oksid povezan s cerijem u mnogim rudama poput cerita, parizita, alanita, ortita te monacitnog pijeska u koncentracijama od oko 25%.

Učinci lantana i njegovih spojeva na stanične sustave od velikog su interesa zbog sve veće upotrebe u industriji i kao zamjene za kalcij u raznim staničnim reakcijama. Svoju upotrebu također pronalazi u proučavanju anatomskih barijera, membranskih struktura te subcelularnih transportnih sustava povezanih sa putanjama kalcija. Oksidi se koriste u proizvodnji leća, kamera, dalekozora i nišana zbog svoje selektivne apsorpcije određenih valnih duljina. Svjetionici također sadrže lantanoide koje daju kontinuirani spektar, simulirajući sunčevu svjetlost. U najnovije vrijeme, raste broj istraživanja utjecaja lantan–željezo oksidnih nanočestica (LaFeO_3) na proizvodnju biovodika. Jedno od njih, u kojem J. Yang i suradnici 2021. godine, otkriva kako velika specifična površina oksidnih nanočestica osigurava dovoljno mjesta za kolonizaciju bakterija i time povećava njihov pristup hranjivim tvarima. Uz to, La^{3+} ioni koji se postupno otpuštaju iz nanočestica povećavaju mikrobnog transmembranski kapacitet, promičući time glikolitičku učinkovitost te dostupnost željeza za

dobivanje veće količine vodika. Time su otkrili širu primjenu lantana i nanočestica u biokemijskoj upotrebi te nove uvide u poboljšani prinos vodika izmijenjen s lantan–željezo oksidnim nanočesticama.³⁵

2.3.2. Cerij

Cerij je najzastupljeniji metal Zemljine kore iz skupine elemenata rijetkih zemalja. Kroz povijest su se iskopavali i prerađivali brojni minerali poput cerijeva karbonata, fosfata, silikata, oksida i hidroksida. U posljednje vrijeme najveću pozornost na globalnom području nanotehnologije dobiva cerijev dioksid radi svoje korisne primjene za katalizatore, gorive ćelije i razne aditive za gorivo. Sudbina nanočestica CeO_2 u okolišu uvelike ovisi o njihovim fizikalno–kemijskim svojstvima u geokemijskom okruženju niske temperature.

Gotovo 89 % prirodnog cerija sastoji se od četiri stabilna izotopa (^{136}Ce , ^{138}Ce , ^{140}Ce , ^{142}Ce). Cerij pokazuje varijabilnu elektronsku strukturu koja ga razlikuje od ostalih lantanida. Energija unutarnje $4f$ razine gotovo je jednaka energiji vanjskih odnosno valentnih elektrona. Budući da je vrlo mala količina energije potrebna za promjenu relativne popunjenosti, cerij u spojevima dolazi u +3 i +4 oksidacijskim stanjima. U niskotemperaturnom geokemijskom okruženju, cerij postoji i u trovalentnom i četverovalentnom stanju. Za razliku od ostalih lantanoida, cerij pokazuje jedinstvenu stabilnost u četverovalentnom stanju što omogućuje jednostavno odvajanje cerija od ostalih elemenata putem oksidacije čime se formira CeO_2 .

Cerijevi spojevi najčešće se koriste u katalizi, gorivim ćelijama, (de)pigmentaciji stakla te aditivima za gorivo. Cerijev oksid u obliku nanočestica ima posebno visok kapacitet skladištenja kisika što ga u kombinaciji s njegovom lakoćom prijelaza između trovalentnog i četverovalentnog stanja i velikom prirodnom zastupljenošću, čini izvrsnim izborom kao katalizatorom. Sukladno navedenom, nanočestice CeO_2 najčešće se koriste u katalizatorima u automobilima zbog svoje nestehiometrijske sposobnosti otpuštanja kisika bez raspadanja.³⁶

2.3.3. Samarij

Kao lantanoid, samarij pokazuje niz fizikalno–kemijskih svojstava, koja pogoduju njegovoj primjeni u mnogim područjima, uključujući razvoj snažnih magnetskih kontrolnih šipki nuklearnih reaktora, učinkovitih katalizatora te sredstava za biomedicinu.³⁷ Samarij ima pet različitih stabilnih izotopa i nekoliko nestabilnih. Najkorišteniji radonuklid među njima je ^{153}Sm , koji je dobro poznat po primjeni u nuklearnoj medicini zbog svojih svojstava (energije i vremena poluraspada). Iako su ponekad fizikalna svojstva različita, kemijska selektivnost i

moguće reakcije između određenih su slične pa metode kemijske sinteze mogu biti razvijene na sličan način za različite izotope. Poznate su dvije različite kristalne strukture, romboedarska pri nižim temperaturama te kubična pri višim (iznad 917 °C). Međutim, na nanometarskoj skali, površinska energija kontrolira konfiguraciju metala čestice, a kubično centrirani klusteri su oni najstabilniji zbog sklonosti sferičnom obliku. Ove karakteristike samarija omogućuju predviđanje agregacijskih procesa atoma samarija u niskoenergijske klusterske konfiguracije.³⁸

U području nuklearne medicine, najbitniju primjenu pronalazi izotop ^{152}Sm koji ima sposobnost uhvata neutrona nuklearnom reakcijom, $^{152}\text{Sm}(n,\gamma)^{153}\text{Sm}$, kako bi proizveo kratkotrajni radioizotop ^{153}Sm koji je poznat kao jedan od beta emitera koji se koristi za liječenje malignih tumora, uključujući rak pluća, prostate i dojke.

E. Popova-Kuznestova i suradnici 2019. godine predstavljaju lasersku ablaciju kao način sinteze te strukturnu karakterizaciju čistih sfernih nanočestica samarijevog oksida obogaćenih ^{152}Sm koje se mogu podešavati po veličini, a mogu biti prikladne za svrhe nuklearne nanomedicine nakon aktivacije u nuklearnom reaktoru te odgovarajuće biofunkcionalizacije u cilju smanjenja imunološkog odgovora i ciljanje samih tumorskih stanica.³⁷

2.3.4. Europij

Europij je jedan od elemenata skupine rijetkih zemalja koji je se vrlo često koristi kao aktivator za dopiranje u materijale matrice domaćina zbog njegove značajne prednosti u usporedbi s dostupnim fosforom poput niže toksičnosti, fotostabilnosti, visoke toplinske i kemijske stabilnosti te visokog kvantnog prinosa luminescencije. Stoga je razvoj novih materijala za ugađanje širokog spektra luminescentnih uređaja dugotrajne stabilnosti jedno od najaktivnijih područja istraživanja u optoelektroničkoj industriji. Za postizanje takvih ciljeva, matrica domaćina ZrO_2 može se dopirati aktivatorom iona iz skupine elemenata rijetkih zemalja. U posljednje se vrijeme pozornost pridaje istraživanjima kristala na području luminescencije Eu:ZrO_2 nano veličina za materijale koji imaju sposobnost emisije svjetlosti.³⁹

Do danas su razvijene mnoge metode za određivanje REE, uključujući Eu(III) u uzorcima vode; spektrofotometrija, luminescencija tekuće i čvrste faze, optička emisijska spektrometrija uz induktivno spregnutu plazmu (ICP–OES), masena spektrometrija uz induktivno spregnutu plazmu (ICP–MS) itd. Od istaknutih, ICP–OES i ICP–MS nude izvrsnu osjetljivost i niske detekcijske granice pri određivanju REE, a time i veliki potencijal u razne primjene. Selektivno određivanje REE, uključujući Eu(III) , predstavlja veliki izazov zbog ukupnih koncentracija otopljenih REE u tragovima. Većina matrica koje sadrže REE ometaju njihovo određivanje

zbog preklapanja spektara ili interferencija koje se popratno javljaju. Koncentracija Eu(III) u stvarnim uzorcima vode, obično je niža od granice detekcije instrumentalne metode, pa je teško ili čak nemoguće izravno odrediti koncentraciju Eu(III). Također, izazov je ukloniti REE iz vodenih otopina s vezanim ligandima zbog jake kompetitivne adsorpcije između REE na razini ppb i prijelaznih metala na razini ppm. U posljednjih nekoliko godina, proučavano je selektivno vezanje i adsorpcijsko ponašanje Eu(III) pri čemu se selektivnost adsorbenata utvrđuje prirodom površinskih skupina te snagom veze metal–ligand. Za svrhe uklanjanja Eu(III) koriste se različiti tipovi funkcionaliziranih kelatirajućih i izmjenjivačkih materijala, poput iminodiacetata i ionsko–izmjenjivačke smole, a najučinkovitijim su se iskazali jeftini magnetski materijali na bazi nanočestica magnetita s kovalentno vezanim skupinama kompleksa koji sadrže fosfor.⁴⁰

2.3.5. Gadolinij

Gadolinij je 1880. godine otkrio Jean de Marignac, a ime je dobio u čast finskog kemičara i mineraloga Johana Gadolina. Za razliku od ostalih elemenata rijetkih zemalja, gadolinij je relativno stabilan na sobnim uvjetima dok u vlažnom brzo tamni te stvara slabo vezani oksidni sloj koji se odvajava i omogućava daljnju oksidaciju površine.

Ima paramagnetična svojstva zbog čega se koristi u medicini gdje kelati s gadolinijem ubrzavaju relaksaciju protona i mijenjaju prikaz u dijelovima tijela dok pri nižim temperaturama postaje feromagnetičan. Također, ima mogućnost apsorpcije neutrona zbog čega se često koristi u nuklearnim reaktorima pri čemu dolazi do usporavanja reakcije dok kasnije izgara pri čemu se nakupljaju drugi produkti nuklearnog raspada koji također usporavaju reakciju i time omogućuju dulji rad jezgre. Upotrebljava u detektorima zračenja zbog svoje sposobnosti otpuštanja fotona valne duljine od 540 nm zbog čega se uz ostale elemente koristi u radiološkim folijama te u polimerima matrica scintilacijskih i drugih detektora.⁴¹

S. Avicenna i suradnici su 2020. godine uspješno sintetizirali i okarakterizirali nanočestice gadolinija u ekstraktu špinata. Poznato je da špinat prirodno sadrži željezo koje potječe od $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, a feromagnetska svojstva željeza slična su gadolinijevim. Kao kontrastno sredstvo, posebice u magnetskoj rezonanci, magnetske karakteristike materijala potrebne su za poboljšanje kvalitete slike, čime su uspješno implementirali spomenuti koloid kao inovaciju u biodijagnostici MR–a.⁴²

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Kemikalije

- Natrijev borhidrid, NaBH_4 (Alfa Aesar)
- Željezov(III) klorid heksahidrat, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Acros Organics)
- 2,6-piridindikarboksilna kiselina (dipikolinska kis.), $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4$ p.a
- Natrijev hidroksid, NaOH
- Etanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
- Dušična kiselina, HNO_3 , konc. ($w = 65\%$) p.a (Kemika)
- Standardne monoelementne otopine spektralne čistoće La, Ce, Sm, Eu, Gd; $\gamma = 1000 \mu\text{g m L}^{-1}$ za ICP-AES, (Merck)
- Destilirana deionizirana voda ($\rho = 18 \text{ M } \Omega \text{ cm}^{-1}$)

3.2. Instrumentacija

- Analitička vaga (Mettler Toledo)
- Magnetska mješalica (Mettler Toledo)
- Spektrometar ICP-MS Agilent 7900
- Mikroskop atomskih sila AFM Multimode-8E, Bruker
- Tresilica
- Automatska pipeta
- Filter (Whatman, ReZist srynge filter, 30 GF/92)

3.3. Sinteza nanočestica

3.3.1. Sinteza neutralnih nanočestica željeza

Sinteza neutralnih nanočestica željeza provedena je postupkom redukcije željeza(III) u vodenoj otopini željezova(III) klorida heksahidrata natrijevim borhidridom pri ambijentalnim uvjetima.

Vodena otopina željeza(III) pripravljena je vaganjem i otapanjem 2 g željezova(III) klorida heksahidrata u 200 mL deionizirane vode. Vaganjem i otapanjem 1,6 g natrijeva borhidrida u 200 mL deionizirane vode priređena je vodena otopina natrijeva borhidrida. U čašu s pripravljenom otopinom željezovog(III) klorida heksahidrata na magnetskoj mješalici uz konstantno miješanje dodaje se kap po kap vodena otopina NaBH_4 do pojave prvih znakova nastajućeg taloga. Nakon pojave crnog taloga ulije se ostatak vodene otopine NaBH_4 te se reakcijska smjesa nastavi miješati još 10 minuta. Potom se čestice nastalog taloga postupkom magnetske separacije magnetom odvajaju od matičnice nakon čega se matičnica dekantira te se ostaci uklone pomoću automatske pipete (slika 10). Čestice se zatim ispiru malom količinom etanola te se pohrane u zatvorenu plastičnu posudu s etanolom.



Slika 10. (a) Postupak nastajanja crnog taloga nanočestica željeza dodavanjem NaBH_4 (b) Magnetska separacija sintetiziranih nanočestica elementarnog željeza

3.3.2. *Sinteza neutralnih nanočestica željeza modificiranih s 2,6–piridindikarboksilnom kiselinom*

Neutralne nanočestice željeza dobivene su redukcijom željeza(III) u lužnatom vodenom mediju željezova(III) klorida heksahidrata natrijevim borhidridom uz dodatak vodene otopine 2,6–piridindikarboksilne kiseline uz omjer Fe:PDCA jednak molarnom omjeru 2:1. Postupak redukcije se provodi na uvjetima sobne temperature i atmosferskog tlaka.

Vodena otopina željezovog(III) klorida heksahidrata priređena je otapanjem 4 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ u 400 mL vode. Vodena otopina natrijevog borhidrida je pripravljena otapanjem 2,8 g natrijeva borhidrida u 360 mL deionizirane vode. Pripravljena je 10%–tna vodena otopina NaOH otapanjem 4 g natrijeva hidroksida u 40 mL deionizirane vode i vodena otopina dipikolinske kiseline vaganjem 1,6 g PDCA i otapanjem u 600 mL deionizirane vode. U čašu s vodenom otopinom $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dodaje se kap po kap vodena otopina NaBH_4 uz konstantno miješanje do pojave prvih znakova taloga, a zatim se otopina NaBH_4 potom ulijeva istovremeno s otopinom dipikolinske kiseline te se reakcijska smjesa nastavi miješati još 10 minuta. Postupkom magnetske separacije odvoje se nastale čestice, matičnica se dekantira te se ostatak matičnice ukloni automatskom pipetom. Čestice se potom ispiru malom količinom etanola te se pohrane u zatvorenu plastičnu čašu s etanolom.

3.4. Priprava otopina

3.4.1. *Priprava otopina lantanoida za dobivanje suspenzije nanočestica željeza u vodenoj otopini odabranih lantanoida*

Za potrebe analize sorpcije ionskih vrsta 5 odabranih elemenata (lantana, cerija, samarija, europija i gadolinija) na sintetiziranim neutralnim i modificiranim nanočesticama željeza, razrjeđivanjem standardnih otopina odabranih elemenata izvorne koncentracije 1000 mg/L pripravljeno je pet serija po osam otopina odabranih elemenata sljedećih masenih koncentracija; 0,1, 0,5, 1,0, 2,0, 4,0, 6,0, 8,0 i 10,0 mg L^{-1} u odmjernim tikvicama od 25 mL.

Modelne otopine odabranih elemenata pripravljene su iz radnih otopina odabranog elementa početne koncentracije 10 mg/L koje su prethodno priređene razrijeđenjem standardnih monoelementnih otopina, 1 mL u volumenu od 100 mL, nadopunjenim deioniziranom vodom. Konačne koncentracije otopina odabranih elemenata dobivene su pipetiranjem radnih otopina elemenata u volumenu od 25 mL.

Dodatno su pripravljene modelne otopine elementa samarija u nižem koncentracijskom području redom; 0,001, 0,0025, 0,01, 0,025, 0,100, 0,250 i 1,000 mg/L razrijeđenjem iz početnih radnih otopina za potrebe analize sorpcije samarija na nanočesticama željeza u nižem koncentracijskom području i pri različitom vremenskom trajanju sorpcije (10 i 60 minuta).

3.4.2. Priprava suspenzije nanočestica željeza u otopinama odabranih lantanoida

Odvagano je po 10 mg nanočestica u 40 Erlenmeyerovih tikvica. Zatim je u svaku tikvicu ulivena odgovarajuća modelna otopina prethodno pripremljena u tikvicama od 25 mL. Zatvorene su tikvice potom stavljene na tresilicu u periodu od 10 minuta pri 150 rpm. Nakon isteka vremena, otopine su magnetski separirane pomoću magneta koji služi grupiranju i zadržavanju magnetiziranih čestica na dnu tikvice. Pomoću automatske pipete se iz svake otopine pipetira 10 mL otopine.

Postupak je proveden za pripravu suspenzije neutralnih i modificiranih nanočestica željeza, a dodatni korak pri pripravi suspenzija modificiranih nanočestica uključivao je dodatnu filtraciju alikvota u zadnjem koraku budući da su modificirane nanočestice fizički sitnije i teže ih je magnetski separirati i jednoliko grupirati.

Za potrebe analize sorpcije samarija na nanočesticama željeza u nižem koncentracijskom području i pri različitom vremenskom trajanju sorpcije (10 i 60 minuta) dodatno je odvagano po 10 mg nanočestica (neutralnih i modificiranih) u 28 Erlenmeyerovih tikvica te je daljnji postupak priprava suspenzije nanočestica u vodenim otopinama samarija proveden na jednak način.

3.5. Mjerni postupci

3.5.1. Priprema otopina za analizu metodom ICP–MS

Spektrometrijskoj analizi je prethodilo razrjeđenje priređenih modelnih otopina uz faktor razrjeđivanja 2000. U prvom koraku je pipetirano 1,0 mL svake modelne otopine elementa u volumetrijsku tikvicu od 100 mL te nadopunjeno deioniziranom vodom do oznake. Tako priređene otopine dodatno su se razrijedile pipetiranjem 500 μ L u volumetrijsku tikvicu od 10 mL, a potom se u svaku od njih dodalo 100 μ L spektralno čiste HNO₃ te nadopunilo deioniziranom vodom do oznake.

Četiri standardne otopine za određivanje metodom ICP–MS, pripravljene su iz izvorne ultračiste otopine koncentracije 1000 mg/L odabranih lantanoida (La, Ce, Sm, Eu i Gd) prethodno pripravljene u tikvici od 100 mL uz dodatak 1 mL spektralno čiste HNO₃. Koncentracije odabranih elemenata u standardnim otopinama, pripravljenima u odmjernim tikvicama od 10 mL, iznosile su redom 2,0, 5,0, 10,0 i 20,0 μ g/L. Pripravljena je slijepa proba razrjeđenjem 500 μ L spektralno čiste HNO₃ u 50 mL deionizirane vode. Intenziteti signala odabranih izotopa lantanoida mjereni su bez dodatka He kao kolizijsko/reakcijskog plina (tzv. *No Gas Mode*)

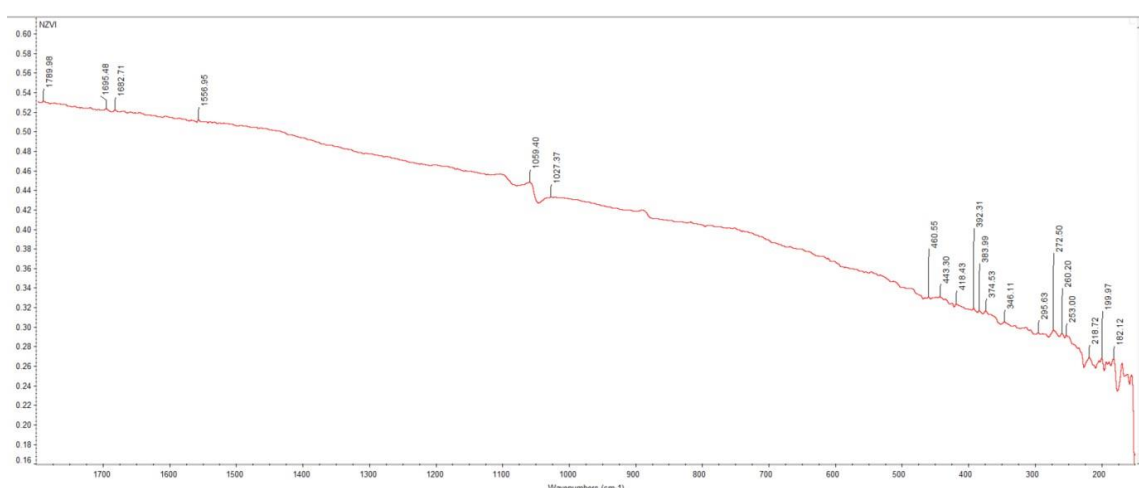
3.5.2. Karakterizacija čvrste faze

Morfološka i strukturna karakterizacija provedena je metodom FT–IR spektroskopije te metodom mikroskopije atomskih sila. Uzorak nije bilo potrebno prethodno pripravljeti, nanočestice su neposredno prije mjerenja osušene te postavljene na površinu ATR kristala. Informacije dobivene karakterizacijom neutralnih nanočestica željeza i nanočestica željeza modificiranih dipikolinskom kiselinom u molarnom omjeru željeza i liganda 2:1 metodom skenirajuće elektronske mikroskopije (eng. *Scanning Electron Microscopy*, SEM) preuzete su iz prijašnjeg rada.⁴³

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

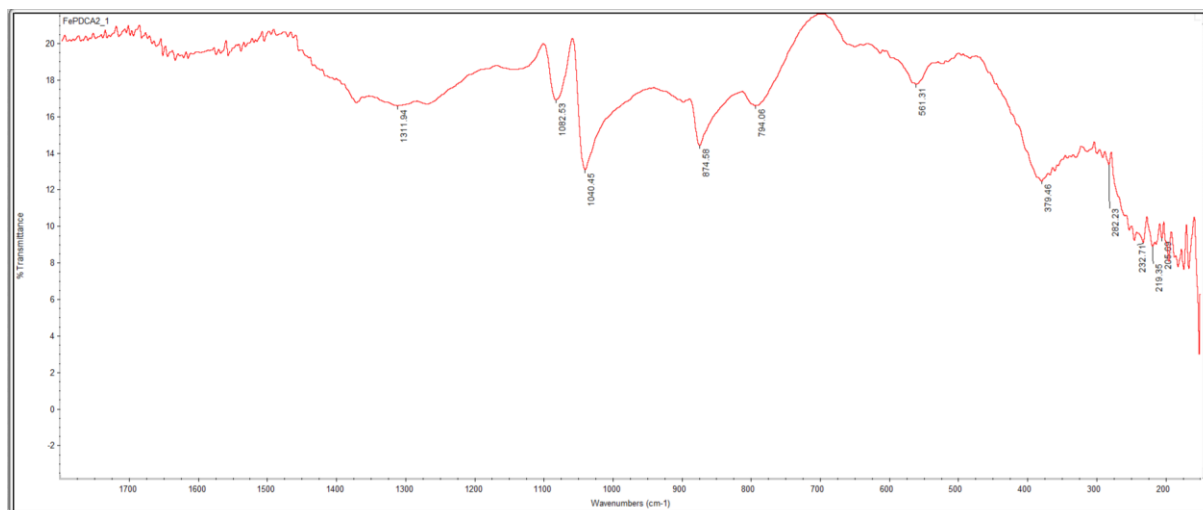
4.1. Karakterizacija nanočestica metodom FT–IR

Pripravljene neutralne nanočestice željeza i nanočestice željeza funkcionalizirane dipikolinskom kiselinom analizirane su metodom infracrvene spektroskopije u srednjem i dalekom dijelu infracrvenog spektra, a dobiveni rezultati prikazani su na slikama 11 i 12. U svrhu ispitivanja uspješnosti funkcionalizacije površine nanočestica, snimljen je apsorpcijski spektar dipikolinske kiseline te je prikazan na slici 13. Apсорpcijske vrpce dobivenih IR spektara asignirane su prema podacima dostupnima u literaturi i prikazane u Tablici 1.^{17,44,45}

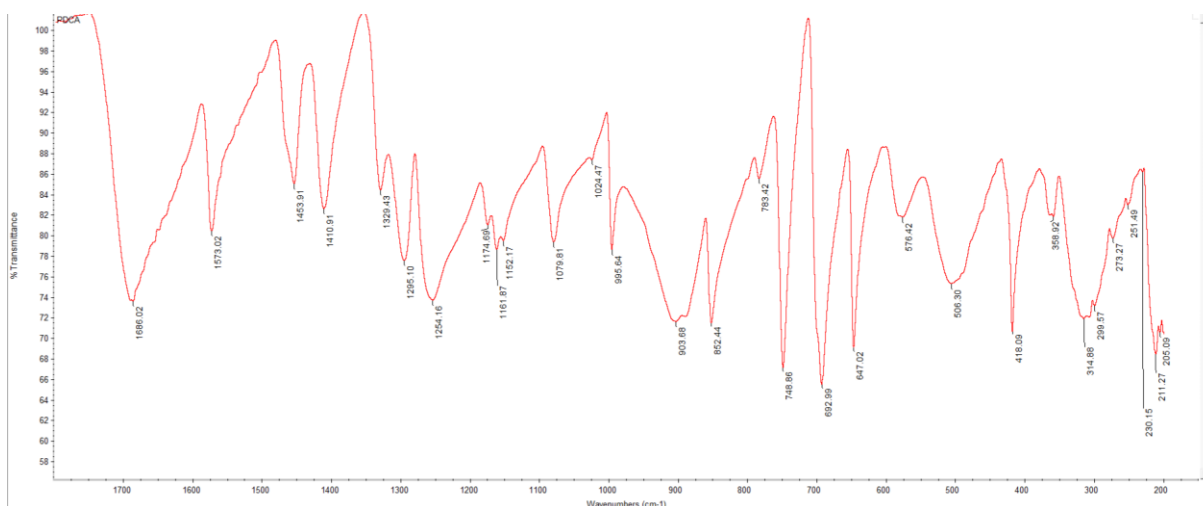


Slika 11. FT–IR spektar neutralnih nanočestica željeza

Kako bi se spriječila oksidacija sintetiziranih nanočestica, spektri su snimani neposredno nakon pripreve. Sukladno tome, u dobivenom IR spektru nefunkcionaliziranih nanočestica željeza ne ističu se apsorpcijske vrpce koje se mogu pripisati istezanjima veza Fe–O.



Slika 12. FT-IR spektar nanočestica željeza funkcionaliziranih dipikolinskom kiselinom u molarnom omjeru Fe:PDCA 2:1



Slika 13. FT-IR spektar dipikolinske kiseline

Usporedbom apsorpcijskih vrpci na temelju dobivenih IR spektara prikazanih na slikama 11–13. može se zamijetiti kako IR spektar funkcionaliziranih nanočestica pokazuje izražene vrpce Fe–O istezanja pri 1161, 1254 i 1453 cm^{-1} . Uz njih se mogu zamijetiti dodatne vrpce skeletnih vibracija dipikolinske kiseline pri 1573 cm^{-1} .

Tablica 1. Asignacija apsorpcijskih vrpca dipikolinske kiseline i funkcionaliziranih nanočestica željeza (nZVI:PDCA 2:1) na temelju dobivenih IR spektara

Apsorpcijska vrpca $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Dipikolinska kiselina	Apsorpcijska vrpca $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	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		

Na temelju dobivenih IR spektara i asigniranih vrpca prema tablici 1, može se zaključiti kako je funkcionalizacija nanočestica željeza dipikolinskom kiselinom uspješno provedena. Pojava vrpca istezanja veze Fe–O ukazuje na oksidaciju površine nanočestica željeza, a dodatno su utvrđene pojave magnetitnog i feroksihitnog sloja metodom rendgenske difrakcije uslijed dodatka dipikolinske kiseline prilikom sinteze funkcionaliziranih nanočestica.⁴³

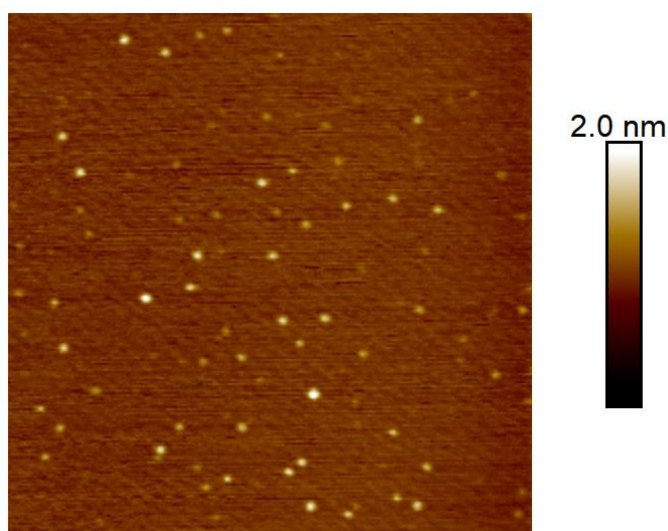
Površina nanočestica se sastoji od nekoliko vrsta oksida od kojih su, zahvaljujući proširenom području snimanja u rubnom srednjem i dalekom IR dijelu spektra, utvrđeni magnetit, hematit i feroksihit na temelju vrpca istezanja veze Fe–O pri 1161, 1254 i 1453 cm^{-1} .

4.2. Karakterizacija nanočestica metodama AFM i SEM

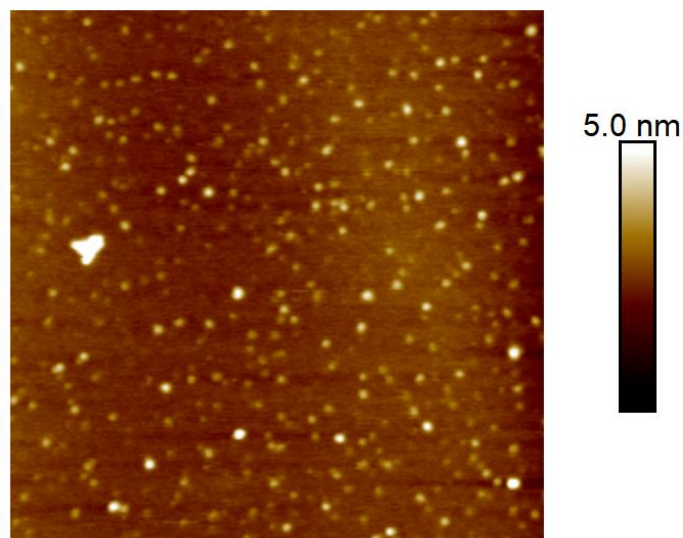
4.2.1. Rezultati dobiveni metodom AFM

U svrhu morfološke i strukturne karakterizacije nanočestica provedena je analiza ionskih vrsta europija i gadolinija adsorbiranih na površinama prethodno sintetiziranih neutralnih nanočestica željeza i modificiranih nanočestica željeza dipikolinskom kiselinom, u molarnom omjeru Fe:PDCA 2:1, metodom mikroskopije atomskih sila. Također, za potrebe strukturne karakterizacije nanočestica preuzeti su dobiveni rezultati iz prijašnjeg rada.⁴⁶

Na slikama 14 i 15 prikazani su rezultati AFM analize ionskih vrsta europija i gadolinija adsorbiranih na površinama nemodificiranih nanočestica željeza.

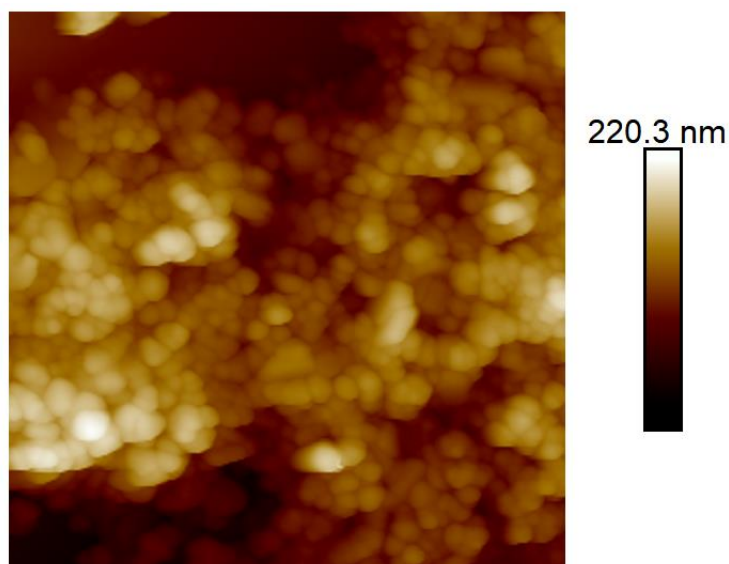


Slika 14. Neutralne nanočestice željeza sa sorbiranim ionskim vrstama europija snimljene metodom AFM

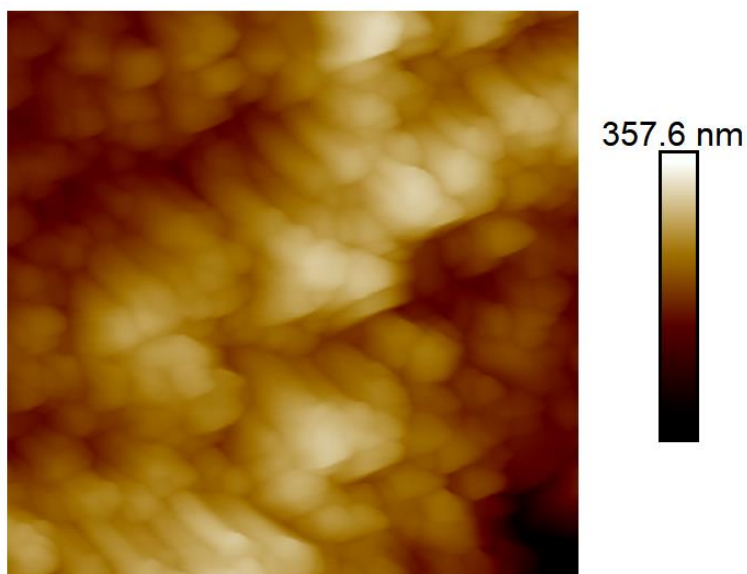


Slika 15. Neutralne nanočestice željeza sa sorbiranim ionskim vrstama gadolinija snimljene metodom AFM

Na slikama 16 i 17. prikazani su rezultati AFM analize ionskih vrsta europija i gadolinija adsorbiranih na površinama nanočestica željeza funkcionaliziranih dipikolinskom kiselinom u molarnom omjeru Fe:PDCA 2:1.



Slika 16. Funkcionalizirane nanočestice željeza (Fe:PDCA 2:1) sa sorbiranim ionskim vrstama europija snimljene metodom AFM



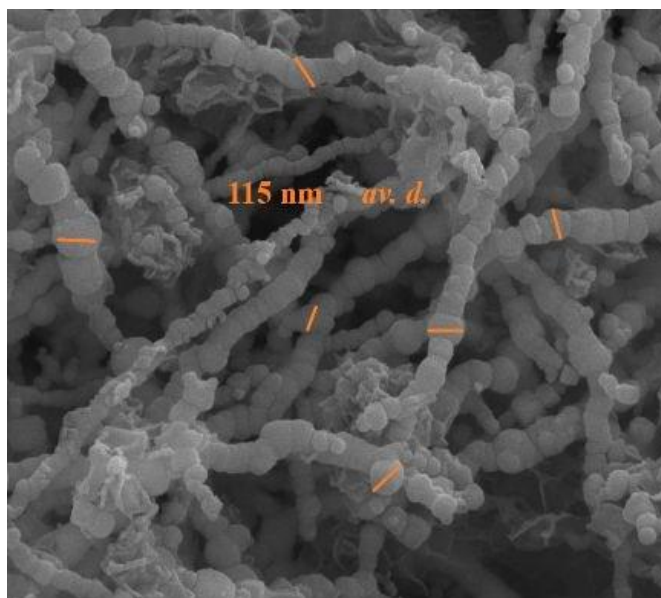
Slika 17. Funkcionalizirane nanočestice željeza (Fe:PDCA 2:1) sa sorbiranim ionskim vrstama gadolinija snimljene metodom AFM

U promatranim područjima rezultata dobivenih metodom AFM iz prijašnjeg rada, neutralne nanočestice željeza karakterizira prosječni promjer od 30,6 nm, dok funkcionalizirane nanočestice imaju nešto manji promjer koji iznosi 26,5 nm. Također, prosječna visina neutralnih nanočestica željeza iznosi 3,8 nm, a funkcionaliziranih 3,7 nm.⁴⁶

Na temelju rezultata dobivenih metodom AFM prikazanih na slikama 14–17, može se zamijetiti kako u oba slučaja sorpcije ionskih vrsta europija i gadolinija na površinama funkcionaliziranih nanočestica željeza dipikolinskom kiselinom u molarnom omjeru Fe:PDCA 2:1 dolazi do stvaranja agregatnih nakupina što nije zamijećeno u slučajevima sorpcije istih na neutralnim nanočesticama željeza.

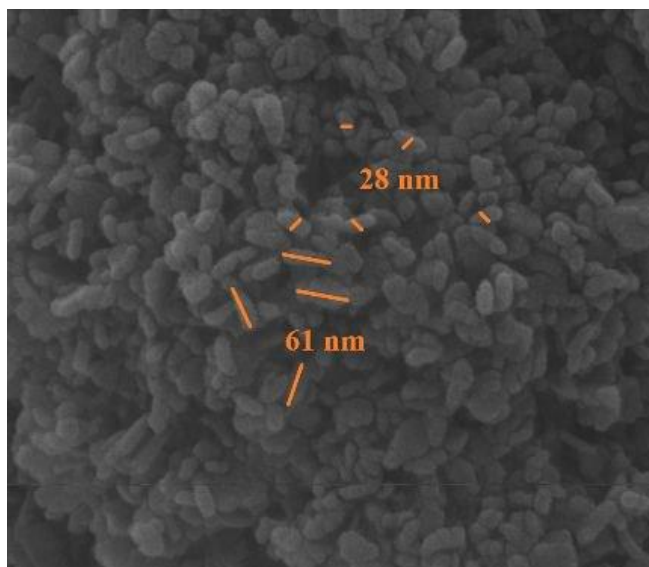
4.2.2. Karakterizacija nanočestica željeza metodom SEM

Različite morfološke karakteristike neutralnih nanočestica željeza i nanočestica željeza modificiranih dipikolinskom kiselinom u molarnom omjeru Fe:PDCA 2:1 utvrđene su u prijašnjem radu i prikazane na slikama 18 i 19.⁴³



Slika 18. Nefunkcionalizirane nanočestice željeza snimljene metodom SEM⁴³

Neutralne nanočestice željeza sferičnog su oblika s pripadajućim promjerom od 115 nm. Može se zamijetiti kako formiraju lančaste strukture uslijed prijanjanja sferičnih nanočestica kao posljedice magnetskih dipol–dipol interakcija.



Slika 19. Nanočestice željeza funkcionalizirane dipikolinskom kiselinom u molarnom omjeru Fe:PDCA 2:1 snimljene metodom SEM⁴³

Funkcionalizacijom nanočestica željeza dipikolinskom kiselinom dolazi do formiranja čestica elipsoidnog oblika pri čemu je prosječna duljina 61 nm, a širina 28 nm. Gubi se lančasta struktura nanočestica i formiraju se agregati manjih čestica.

Formiranjem agregata manjih čestica dobiva se nakupina čija je površina u cjelini veća pa se prema tome očekuje učinkovitija sorpcija odabranih lantanoida na površini modificiranih nanočestica željeza dipikolinskom kiselinom u molarnom omjeru 2:1.

4.3. Ispitivanje i usporedba učinkovitosti sorpcije lantanoida neutralnim i funkcionaliziranim nanočesticama željeza metodom ICP–MS

Učinkovitost sorpcije iona odabranih lantanoida (La, Ce, Sm, Eu i Gd) neutralnim nanočesticama željeza i funkcionaliziranim nanočesticama željeza dipikolinskom kiselinom u molarnom omjeru Fe:PDCA 2:1 ispitana je metodom ICP–MS na pripremljenim modelnim vodenim otopinama odabranih elemenata koncentracija 0,1, 0,5, 1,0, 2,0, 4,0, 6,0, 8,0 i 10,0 mg/L. Sorpcija je analizirana u vremenskom tijeku od 10 minuta pri 150 rpm.

U svrhu analize sorpcije iona samarija sintetiziranim neutralnim i funkcionaliziranim nanočesticama željeza u nižem koncentracijskom području (0,001–1,000 mg/L) i pri različitom vremenskom trajanju sorpcije (10 i 60 min) metodom ICP–MS analizirane su modelne vodene otopine iona samarija u zadanom vremenskom tijeku pri 150 rpm.

Nakon provedene sorpcije nanočestice su uklonjene postupkom magnetske separacije te su metodom ICP–MS određene koncentracije zaostalih iona u vodenoj otopini odabranih lantanoida.

Dobiveni rezultati se odnose na semikvantitativna mjerenja metodom ICP–MS, a za utočnjavanje rezultirajućih koncentracija potrebno je validirati mjernu metodu. Odabrani lantanoidi imaju složenu prirodnu zastupljenost stabilnih izotopa pa se u svrhu minimaliziranja dugotrajnih pojedinačnih mjerenja svakog zastupljenog izotopa, rezultati prikazuju samo za najzastupljenije izotope odabranih lantanoida.

U tablici 1 prikazani su rezultati mjerenja dobiveni metodom ICP–MS nakon sorpcije odabranih lantanoida neutralnim nanočesticama željeza. Tablica 2 prikazuje rezultate mjerenja dobivene metodom ICP–MS nakon sorpcije funkcionaliziranim nanočesticama željeza dipikolinskom kiselinom u molarnom omjeru Fe:PDCA 2:1. Rezultati dobiveni metodom ICP–MS u svrhu određivanja učinkovitosti uklanjanja iona samarija iz vodene otopine neutralnim i funkcionaliziranim nanočesticama pri različitom vremenskom tijeku uklanjanja od 10 i 60 min, prikazani su u tablici 3.

Tablica 1. Rezultati dobiveni metodom ICP–MS nakon sorpcije iona odabranih lantanoida neutralnim nanočesticama željeza

$\gamma_0/\text{mg L}^{-1}$	$\gamma(^{139}\text{La})/\text{mg L}^{-1}$	$\gamma(^{140}\text{Ce})/\text{mg L}^{-1}$	$\gamma(^{147}\text{Sm})/\text{mg L}^{-1}$	$\gamma(^{153}\text{Eu})/\text{mg L}^{-1}$	$\gamma(^{157}\text{Gd})/\text{mg L}^{-1}$
0,1	0,056	0,018	0,000	0,004	0,039
0,5	0,444	0,350	0,350	0,348	0,324
1	0,926	0,858	0,782	0,920	0,822
2	1,146	1,282	1,330	1,212	1,331
4	3,842	3,780	3,702	3,880	3,528
6	5,993	5,788	5,676	5,906	5,631
8	7,913	7,904	7,818	7,866	7,514
10	9,844	9,722	9,931	9,870	9,286

Tablica 2. Rezultati dobiveni metodom ICP–MS nakon sorpcije iona odabranih lantanoida nanočesticama željeza funkcionaliziranim dipikolinskom kiselinom u molarnom omjeru Fe:PDCA 2:1

$\gamma_0/\text{mg L}^{-1}$	$\gamma(^{139}\text{La})/\text{mg L}^{-1}$	$\gamma(^{140}\text{Ce})/\text{mg L}^{-1}$	$\gamma(^{147}\text{Sm})/\text{mg L}^{-1}$	$\gamma(^{153}\text{Eu})/\text{mg L}^{-1}$	$\gamma(^{157}\text{Gd})/\text{mg L}^{-1}$
0,1	0,038	0,000	0,056	0,056	0,073
0,5	0,110	0,104	0,162	0,260	0,206
1	0,246	0,118	0,554	0,680	0,510
2	1,142	1,404	1,542	1,016	1,681
4	3,376	3,470	3,394	3,368	3,314
6	5,758	5,626	5,306	5,282	5,043
8	7,530	7,356	7,056	7,032	6,644
10	9,820	9,444	8,886	8,690	8,549

Tablica 3. Rezultati dobiveni metodom ICP–MS nakon sorpcije iona samarija neutralnim nanočesticama željeza i nanočesticama željeza funkcionaliziranih dipikolinskom kiselinom u molarnom omjeru Fe:PDCA 2:1 pri različitom vremenskom tijeku sorpcije (10 min, 60 min)

$\gamma_0/\text{mg L}^{-1}$	^{147}Sm			
	nZVI		nZVI+PDCA	
	$\gamma_{10'}/\text{mg L}^{-1}$	$\gamma_{60'}/\text{mg L}^{-1}$	$\gamma_{10'}/\text{mg L}^{-1}$	$\gamma_{60'}/\text{mg L}^{-1}$
0,001	0,001	0,000	0,001	0,000
0,0025	0,000	0,000	0,000	0,000
0,01	0,006	0,00	0,001	0,001
0,025	0,006	0,004	0,002	0,000
0,1	0,016	0,003	0,023	0,004
0,25	0,071	0,007	0,097	0,002
1,0	0,442	0,165	0,367	0,125

Tablice 4, 5 i 6 prikazuju udio pojedinih elemenata (%) koji je uklonjen sorpcijom neutralnim i funkcionaliziranim nanočesticama pri zadanim uvjetima.

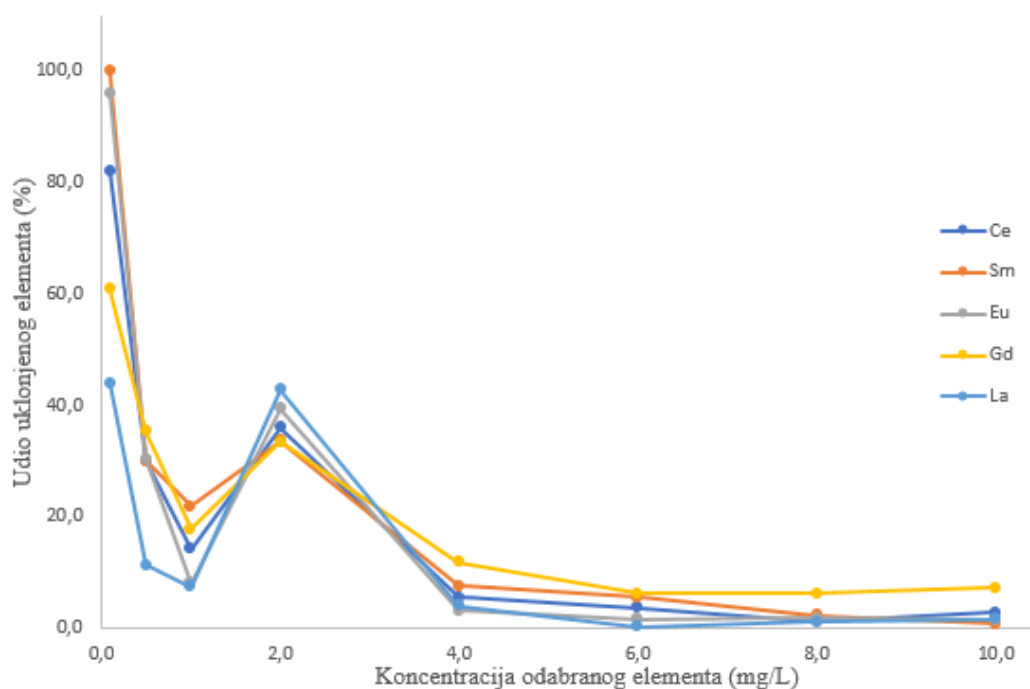
Tablica 4. Udio elementa (%) uklonjen sorpcijom neutralnim nanočesticama željeza pri određenim koncentracijama

$\gamma_0/\text{mg L}^{-1}$	(%) ^{139}La	(%) ^{140}Ce	(%) ^{147}Sm	(%) ^{153}Eu	(%) ^{157}Gd
0,1	44,0	82,0	100,0	96,0	60,8
0,5	11,2	30,0	30,0	30,4	35,2
1	7,4	14,2	21,8	8,0	17,8
2	42,7	35,9	33,5	39,4	33,4
4	4,0	5,5	7,5	3,0	11,8
6	0,1	3,5	5,4	1,6	6,2
8	1,1	1,2	2,3	1,7	6,1
10	1,6	2,8	0,7	1,3	7,1
Prosjek (%)	14,0	21,9	25,1	22,7	22,3

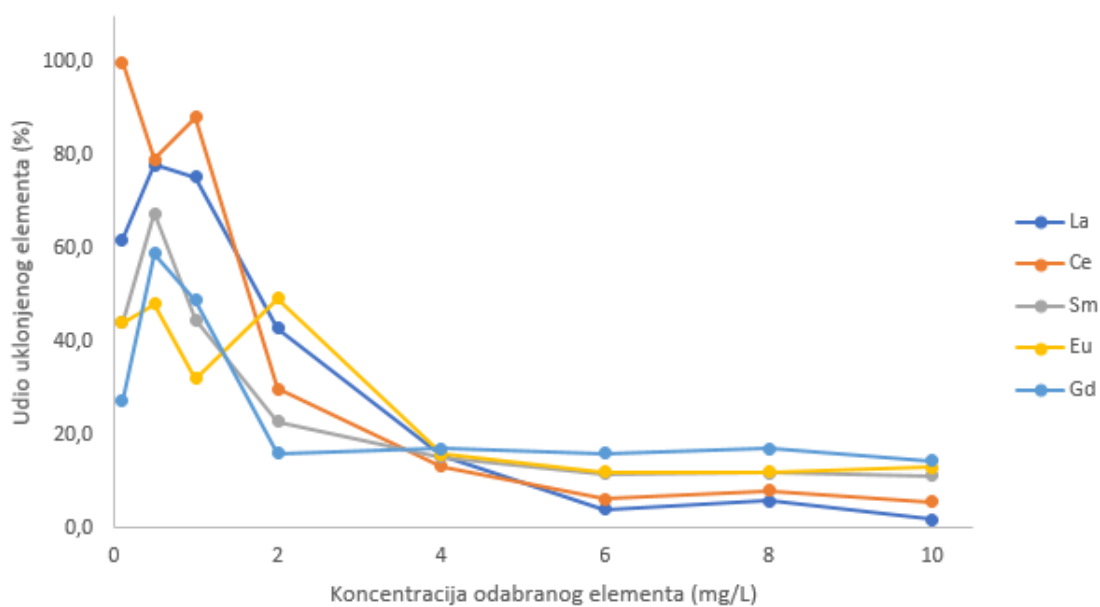
Tablica 5. Udio elementa (%) uklonjen sorpcijom funkcionaliziranim nanočesticama željeza pri određenim koncentracijama

$\gamma_0/\text{mg L}^{-1}$	(%) ^{139}La	(%) ^{140}Ce	(%) ^{147}Sm	(%) ^{153}Eu	(%) ^{157}Gd
0,1	62,0	100,0	44,0	44,0	27,2
0,5	78,0	79,2	67,6	48,0	58,9
1	75,4	88,2	44,6	32,0	49,0
2	42,9	29,8	22,9	49,2	15,9
4	15,6	13,3	15,2	15,8	17,1
6	4,0	6,2	11,6	12,0	16,0
8	5,9	8,1	11,8	12,1	17,0
10	1,8	5,6	11,1	13,1	14,5
Prosjek (%)	35,70	41,29	28,59	28,27	26,94

U svrhu vizualizacije specifičnosti rezultata, ovisnost udjela sorbiranog elementa neutralnim i funkcionaliziranim nanočesticama željeza u ovisnosti o koncentraciji biti će prikazana na temelju tablice 4 i 5 slikama 20 i 21.



Slika 20. Ovisnost sorpcije odabranih lantanoida (La, Ce, Sm, Eu, Gd) neutralnim nanočesticama željeza o koncentraciji odabranih lantanoida

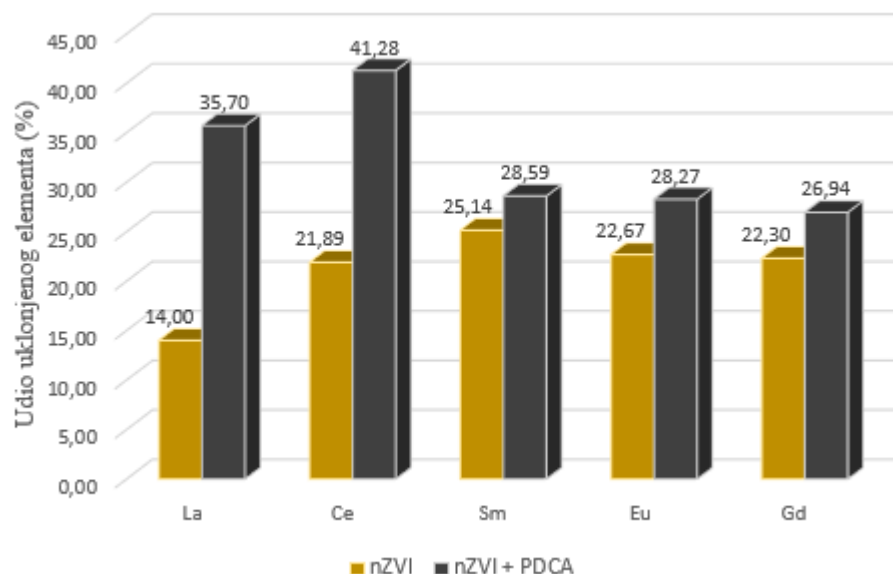


Slika 21. Ovisnost sorpcije odabranih lantanoida (La, Ce, Sm, Eu, Gd) nanočesticama željeza funkcionaliziranim dipikolinskom kiselinom u molarnom omjeru Fe:PDCA 2:1 o koncentraciji odabranih lantanoida

Na temelju grafičkog prikaza ovisnosti sorpcije odabranih lantanoida neutralnim nanočesticama željeza u odnosu na koncentraciju lantanoida (slika 20) može se primjetiti kako dolazi do smanjena sorpcije u koncentracijskom području do $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ nakon čega daljnjim povećanjem koncentracije dolazi do ponovnog rasta učinkovitosti sorpcije do koncentracijskog područja od $2,0 \text{ mg L}^{-1}$. Daljnjim povećanjem koncentracije dolazi do ponovnog smanjenja sorpcije do koncentracijskog područja od $4,0 \text{ mg L}^{-1}$ nakon čega slijedi koncentracijsko područje pri kojem sorpcija stagnira odnosno dolazi do efekta zasićenja.

Male razlike mogu se zamijetiti na temelju grafičkog prikaza ovisnosti učinkovitosti sorpcije odabranih lantanoida funkcionaliziranim nanočesticama o koncentraciji, prikazanog na slici 21, gdje se također opaža određeni pad sorpcije, a zatim ponovni rast u koncentracijskom području od $0,5$ do $2,0 \text{ mg L}^{-1}$. Do efekta zasićenja dolazi pri koncentracijskom području od $4,0 \text{ mg L}^{-1}$ slično kao i u prethodnom slučaju sorpcije neutralnim nanočesticama željeza.

Za potrebe usporedbe učinkovitosti sorpcije odabranih lantanoida neutralnim i funkcionaliziranim nanočesticama željeza, na slikama 22 i 23 prikazane su razlike u udjelima sorpcije u ovisnosti o vrsti čestica kojima je sorpcija provedena.



Slika 22. Razlike učinkovitosti sorpcije odabranih lantanoida neutralnim nanočesticama željeza i funkcionaliziranim nanočesticama željeza u molarnom omjeru Fe:PDCA 2:1

Na temelju razlika učinkovitosti sorpcije odabranih lantanoida neutralnim i funkcionaliziranim nanočesticama željeza, prikazanih na slici 22., može se zamijetiti kako je sorpcija svih odabranih lantanoida učinkovitija upotrebom funkcionaliziranih nanočestica željeza dipikolinskom kiselinom u molarnom omjeru Fe:PDCA 2:1. Najveći porast sorpcije elementa funkcionalizacijom nanočestica u ovom slučaju pokazuju lantan i cerij.

Može se pretpostaviti kako određeni pomaci u učinkovitosti sorpcije funkcionalizacijom nanočestica nastaju kao posljedica kompleksiranja lantanoida na sloju dipikolinske kiseline kojom su čestice funkcionalizirane. Određeni pad i ponovni rast učinkovitosti sorpcije u niskom koncentracijskom području do $2,0 \text{ mg L}^{-1}$, u oba slučaja, moguće je opravdati postojanjem više različitih mehanizama sorpcije od kojih intračestični mehanizam prevladava pri nižim koncentracijama, dok određenim povećanjem koncentracije dolazi do površinske sorpcije.⁴³ Funkcionalizacijom se postiže veći efekt zasićenja budući dolazi do formiranja čestica elipsoidnog oblika, gubi se lančasta struktura nanočestica i formiraju se agregati manjih čestica. Formiranjem agregata manjih čestica dobiva se nakupina čija je površina u cjelini veća pa je prema tome učinkovitija sorpcija odabranih lantanoida na površini funkcionaliziranih nanočestica željeza dipikolinskom kiselinom u molarnom omjeru Fe:PDCA 2:1.

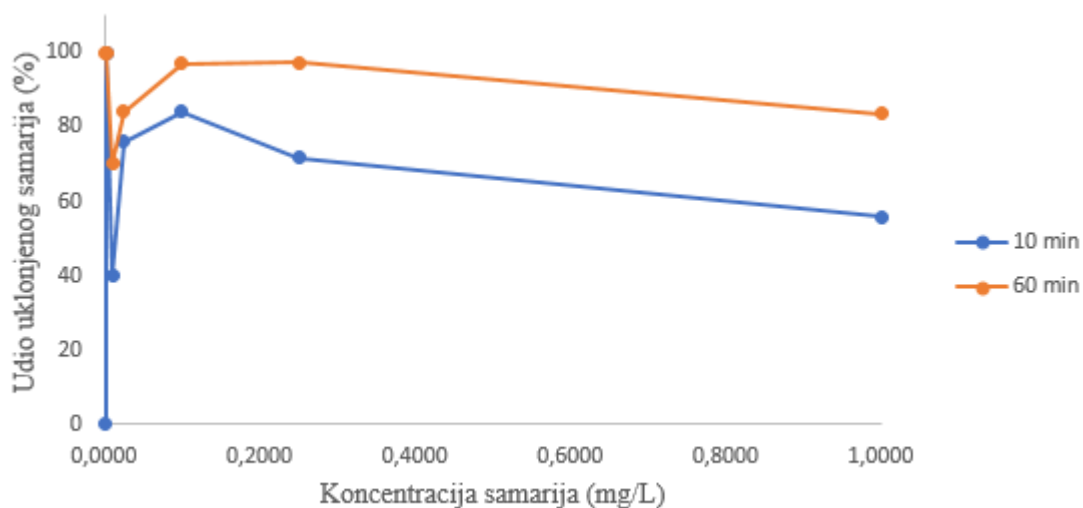
Kako bi se detaljnije ispitalo ponašanje lantanoida pri sorpciji neutralnim i funkcionaliziranim nanočesticama željeza u nižem koncentracijskom području pri različitim vremenim sorpcije (10 i 60 min), u tablici 6 prikazani su udjeli sorpcije samarija neutralnim i funkcionaliziranim nanočesticama željeza pri nižem koncentracijskom području ($0,001\text{--}1,000 \text{ mg L}^{-1}$) i pri različitom vremenskom tijeku sorpcije.

Tablica 6. Udio samarija (%) uklonjen sorpcijom neutralnim nanočesticama željeza i nanočesticama željeza funkcionaliziranim dipikolinskom kiselinom u molarnom omjeru Fe:PDCA 2:1 pri različitom vremenskom tijeku sorpcije (10 min, 60 min)

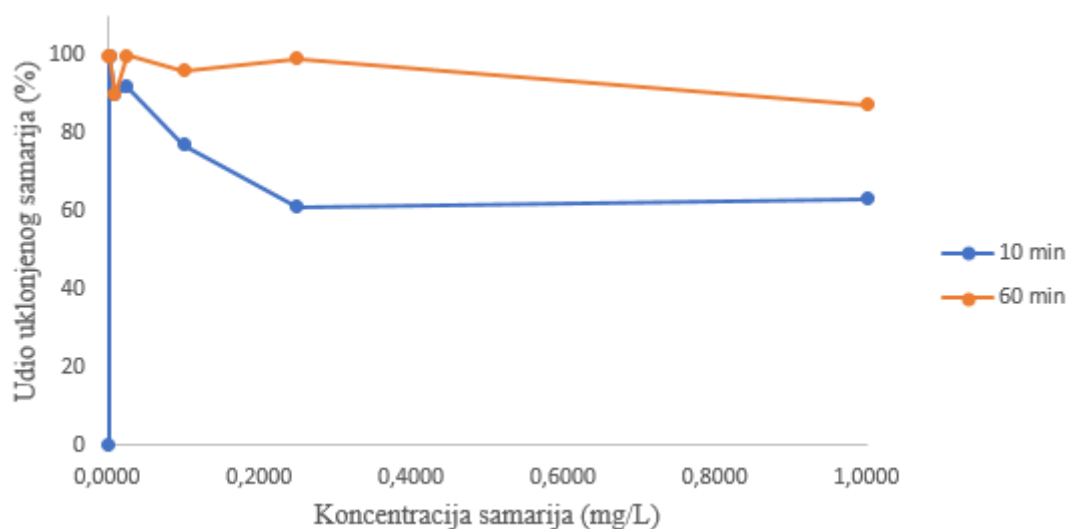
$\gamma_0/\text{mg L}^{-1}$	($\%$) ^{147}Sm			
	nZVI		nZVI+PDCA	
	10'	60'	10'	60'
0,001	0,0	100,0	0,0	100,0
0,0025	100,0	100,0	100,0	100,0
0,01	40,0	70,0	90,0	90,0
0,025	76,0	84,0	92,0	100,0
0,1	84,0	97,0	77,0	96,0
0,25	71,6	97,2	61,2	99,2
1,0	55,8	83,5	63,3	87,5
Prosjek	50,20	70,19	53,72	74,74

Slike 23 i 24 grafički prikazuju ovisnost udjela uklonjenog samarija nakon sorpcije neutralnim nanočesticama željeza i nanočesticama željeza funkcionaliziranim dipikolinskom kiselinom u molarnom omjeru 2:1 pri različitom vremenskom tijeku sorpcije (10 i 60 min).

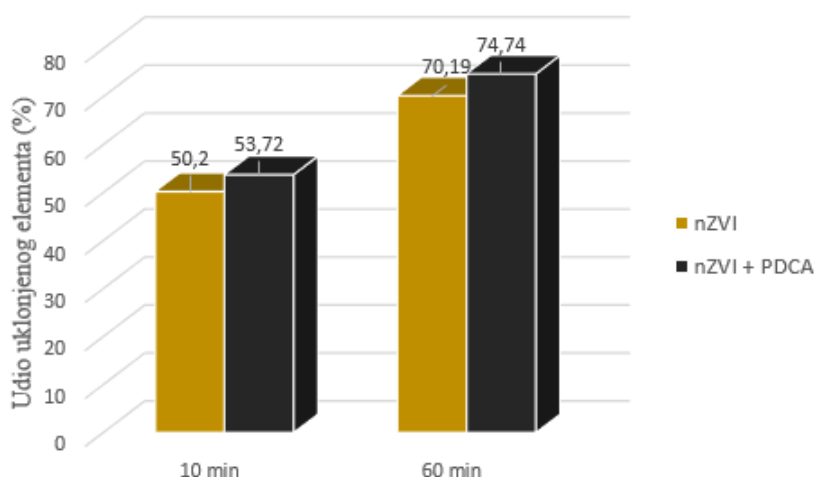
Na slici 27 prikazana je razlika učinkovitosti sorpcije samarija neutralnim i funkcionaliziranim nanočesticama željeza pri vremenskom tijeku sorpcije od 10 i 60 minuta.



Slika 23. Ovisnost udjela uklonjenog samarija o koncentraciji nakon sorpcije neutralnim nanočesticama željeza pri različitom vremenskom tijeku sorpcije od 10 i 60 minuta



Slika 24. Ovisnost udjela uklonjenog samarija o koncentraciji nakon sorpcije funkcionaliziranim nanočesticama željeza dipikolinskom kiselinom u molarnom omjeru Fe:PDCA 2:1 pri različitom vremenskom tijeku sorpcije od 10 i 60 minuta



Slika 25. Razlike učinkovitosti sorpcije samarija neutralnim nanočesticama željeza i funkcionaliziranim nanočesticama željeza u molarnom omjeru Fe:PDCA 2:1 pri različitom vremenskom tijeku sorpcije (10 i 60 min)

Analizom sorpcije samarija neutralnim i funkcionaliziranim nanočesticama željeza u nižem koncentracijskom području i pri različitim vremenima sorpcije moguće je ponovno zamijetiti kako dolazi do određenog pada učinkovitosti sorpcije nakon čega slijedi ponovni rast, a potom slijedi efekt zasićenja koji je izraženiji kod funkcionaliziranih nanočestica željeza dipikolinskom kiselinom. Također, primjećuje se učinkovitija sorpcija pri vremenskom trajanju sorpcije od 60 minuta (slika 25).

Prethodnim SEM analizama (slika 18 i 19) uočeno je kako su neutralne nanočestice željeza lančaste strukture što implicira veću stopu difuzije unutar čestica pri nižim koncentracijama iona odabranih lantanoida. Intračestična difuzija je niža u agregatima manjih i elipsoidnih funkcionaliziranih nanočestica željeza dipikolinskom kiselinom u molarnom omjeru Fe:PDCA 2:1. Sama struktura funkcionaliziranih nanočestica koja sadrži magnetit i feroksihit na površini utječe na adsorpciju niskog sadržaja iona samarija u vodenoj otopini, a moguće su i pojave određenih magnetskih tj. paramagnetskih utjecaja koje utječu na konačne rezultate.

Navedene pretpostavke o intračestičnim difuzijama pri nižim koncentracijama i površinskim sorpcijama povećanjem koncentracije potvrđene su u prijašnjem radu mjerenjem zeta potencijala (ζ) sustava.⁴³

§ 5. ZAKLJUČAK

Sintetizirane neutralne nanočestice željeza i nanočestice željeza funkcionalizirane dipikolinskom kiselinom u molarnom omjeru Fe:PDCA 2:1 karakterizirane su metodama FT-IR, AFM i SEM, a sorpcija odabranih lantanoida (La, Ce, Sm, Eu i Gd) iz vodenih otopina pri različitim koncentracijama i različitim vremenima sorpcije navedenim nanočesticama analizirana je metodom ICP-MS.

Uspješnost modifikacije površine neutralnih nanočestica željeza funkcionalizacijom dipikolinskom kiselinom u molarnom omjeru Fe:PDCA 2:1 potvrđena je asignacijom FT-IR spektara pri čemu su dodatnom analizom proširenog rubnog područja srednjeg i dalekog IR spektra utvrđene vibracije istezanja veza Fe-OH koje se mogu pripisati prisustvu magnetita, hematita i feroksihita.

Metoda mikroskopije atomskih sila potvrdila je kako u slučajevima sorpcije ionskih vrsta europija i gadolinija na površinama funkcionaliziranih nanočestica željeza dipikolinskom kiselinom u molarnom omjeru Fe:PDCA 2:1 dolazi do stvaranja agregatnih nakupina što nije zamijećeno u slučajevima sorpcije na neutralnim nanočesticama željeza.

Rezultati strukturne analize metodom SEM iz prijašnjeg rada potvrđuju kako su neutralne nanočestice željeza sferičnog oblika s pripadajućim promjerom od 115 nm. Formiraju lančaste strukture uslijed prijanjanja sferičnih nanočestica kao posljedice magnetskih dipol-dipol interakcija. Funkcionalizacijom nanočestica željeza dipikolinskom kiselinom dolazi do formiranja čestica elipsoidnog oblika, gubi se lančasta struktura nanočestica i formiraju se agregati manjih čestica što rezultira većom formom čija je površina u cjelini veća zbog čega se postiže učinkovitija sorpcija odabranih lantanoida na površini modificiranih nanočestica željeza dipikolinskom kiselinom u molarnom omjeru Fe:PDCA 2:1. Time se potvrđuje pretpostavka kako veličina i oblik čestica uvelike utječu na različite mehanizme sorpcije.

Rezultati analize sorpcije odabranih lantanoida neutralnim i funkcionaliziranim nanočesticama željeza dovodi do zaključka kako funkcionalizacija površine nanočestica dipikolinskom kiselinom pospješuje učinkovitost sorpcije kao i dulje vremensko trajanje sorpcije. Analizom sorpcije samarija u nižem koncentracijskom području i sukladno prethodnim istraživanjima, zaključuje se kako pri nižim koncentracijama dolazi do intračestične difuzije dok povećanjem koncentracije dolazi do površinske sorpcije elemenata.

§ 6. LITERATURNI IZVORI

1. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6982820/> (datum pristupa 20. ožujka 2022.)
2. Tibor Pasinszki, M. Krebsz, *Nanomaterials*, **10** (2020) 917.
3. B. I. Kharisov, H. V. Rasika Dias, O. V. Kharissova, V. M. Jiménez-Pérez, *RSC Adv.*, **2** (2012) 9325–9358.
4. M. A. Ahmed, S. T. Bishay, F. M. Ahmed, *Appl. Nanosci.* **7** (2017) 407–416.
5. B. I. Kharisov, O. V. Kharissova, H.V. Rasika Dias, U. Ortiz Méndez, I. Gómez de la Fuente, Y. Peña, A. Vázquez Dimas, *Iron-based Nanomaterials in the Catalysis*, str. 36–39, in *Advanced Catalytic Materials*, ed. L Norena, IntechOpen, 2016, DOI: 10.5772/61862
6. M. A. V.Ramos, W. Yan, X. Li, B. E. Koel, W. Zhang, *Am. Chem. Soc.* **113** (2009) 14591–14594
7. I. Khan, K. Saeed, I. Khan, *Arabian J. Chem.* **12** (2019) 908–931.
8. Q. Yu, W. Mai, W. Xue, G. Xu, Q. Liu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12** (2020) 27087–27094
9. H. Lu, S. Tang, G. Yun, H. Li, *Biosensors*, **10** (2020) 165.
10. M. Rivera-Chaverra, E. Restrepo-Parra, C. D. Ascosta-Medina, A. Mello, *Nanomaterials*, **10** (2020) 2099.
11. K. Sravanthi, D. Ayodhya, P. Y. Swamy, *Emergent Mater.* **2** (2019) 327–335
12. L. Katata-Seru, T. Moremedi, O. S. Aremu, I. Bahadur, *J. Mol. Liq.* **256** (2017) 296–304
13. I. Nemet, *Spektrometrijska analiza i karakterizacija materijala s temeljnom matricom željeza*, Doktorski rad, Prirodoslovno–matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2018, str. 25.
14. R. Michalski, *Separations*, **5** (2018) 16.
15. <https://www.sciencedirect.com/topics/nursing-and-health-professions/dipicolinic-acid> (datum pristupa 20. travnja 2022.)
16. T. M. Koo, M. J. Ko, B. C. Park, M. S. Kim, *J. Hazard. Mater.*, **408** (2021) 124870.
17. S. Rončević, I. Nemet, T. Zubin Ferri, D. Matković-Čalogović, *RSC Adv.* **9** (2019) 31043–31051.

18. E. Zekić, Ž. Vuković, I. Halkijević, *Građevinar*, **70** (2018) 4
19. M. Acunto, P. Cioni, E. Gabellieri, G. Presciuttini, *Nanotechnology*, **32** (2021) 19
20. I. Ijaz, E. Gilani, A. Nazir, A. Bukhari, *Green Chem. Lett. Rev.* **13** (2020) 223–245.
21. Y. Zhang, Y. Hai, Y. Miao, X. Qi, *Food Chem.* **341** (2021) 128263
22. Q. Hong, H. Song, N. Thuy Lan Chi, K. Brindhadevi, *Process Biochem.* **112** (2022) 145–153.
23. S. Moradinasab, A. Pourbagheri–Sigaroodi, S. H. Ghaffari, D. Bashash, *Int. Immunopharmacol.* **103** (2022) 108499
24. S. Yue, X. Zhang, Y. Xu, L. Zhu, *J. Mater. Chem. B*, **10** (2022) 646–655.
25. N. Al–Awwal, M. Masjedi, M. El–Dweik, S. H. Anderson, *J. Microbiol. Methods*, **193** (2022) 106403
26. G. Vilardi, D. Sebastiani, S. Miliziano, N. Verdone, *Chem. Eng. J.* **335** (2018) 309–320.
27. M. Faraji, Y. Yamini, M. Rezaee, *J. Iran. Chem. Soc.* **7** (2010) 1–37.
28. Y. Cheng, H. Dong, Y. Lu, K. Hou, *Chemosphere*, **220** (2019) 523–530.
29. J. Fan, Y. Hu, X. Li, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **6** (2018) 15135–15142.
30. P. H. Salame, V. B. Pawade, B. A. Bhanvase, *Nanomater. Green Energy*, 2018, str. 83–111.
31. J. Matekalo, *Moderni mikroskopi*, Završni rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, 2020, str. 13.
32. <https://www.jasco-global.com/principle/principles-of-infrared-spectroscopy-4-advantages-of-ftir-spectroscopy/> (datum pristupa 03. svibnja 2022.)
33. S. Fakhari, M. Jamzad, H. K. Fard, *Green Chem. Lett. Rev.* **12** (2019) 19–24.
34. V. Balaram, *Geosci. Front.* **10** (2019) 1285–1303.
35. J. Yang, H. Zhang, H. Liu, J. Zhang, *Bioresour. Technol.* **351** (2022) 127027
36. J. T. Dahle, Y. Arai, *Int. J. Environ. Res. Public Health*, **12** (2015) 1253–1278.
37. E. Popova–Kuznetsova, G. Tikhonowski, A. A. Popov, V. Duflot, *Nanomaterials* **10** (2020) 69
38. J. A. Ascencio, A. C. Rincon, G. Canizal, *J. Phys. Chem.* **109** (2005) 8806–8812.
39. N. H. Viet, P. Van Huan, V.H. Pham, *Mater. Sci. Forum*, **985** (2019) 117–184.
40. L. Kostenko, N. Kobylinska, S. Khainakov, S. G. Granda, *Microchim. Acta*, **186** (2019) 474
41. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Gadolinium> (datum pristupa 14.07.2022.)

42. S. Avicenna, I. Nurhasanah, A. Khumaeni, *J. Phys.: Conf. Ser.* **1524** (2020) 12024
43. S. Rončević, I. Nemet, V. Zagorec, A. Selmani, *New J. Chem* **44** (2020) 17480–17848.
44. K. McCann, J. Laane, *J. Mol. Struct.*, **890** (2008) 346–358.
45. H. Namduri, S. Nasrazadani, *Corros. Sci.*, **50** (2008) 2493–2497.
46. Ivan Ilakovac, *Nanočestice željeza kao sorbensi za odabrane tehnološki kritične elemente*, Diplomski rad, Prirodoslovno–matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2021., str. 23–24.

§ 7. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Dajana Oreč

Datum rođenja: 15.09.1997.

Mjesto rođenja: Tübingen, Savezna Republika Njemačka

Obrazovanje

2004.–2012. Osnovna škola „Sesvete“, Sesvete

2012.–2016. XV. gimnazija, Zagreb

2016.–2020. Preddiplomski studij kemije, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

2020.-2022. Diplomski studij kemije, smjer: analitička i anorganska kemija, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2018. Otvoreni dan Kemijskog odsjeka Prirodoslovno–matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

Sudjelovanja na znanstvenim skupovima

1. J. Lauc, D. Oreč, I. Nemet, S. Rončević, Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) in analysis of sorption of selected lanthanides on iron nanoparticles, 14th SMLKI Conference, XIV Susret mladih kemijskih inženjera : Knjiga sažetaka / Žižek, Krunoslav ; Katančić, Zvonimir ; Kovačić, Marin (ur.), Zagreb: Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, 2022. str. 42-42, Zagreb, 2022.