

# Karakterizacija nanočestica željeza pri sorpciji odabranih lantanoida pretražnom mikroskopijom

---

**Beljan, Nikolina**

**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:217:248157>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-22**



*Repository / Repozitorij:*

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





Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Nikolina Beljan

**KARAKTERIZACIJA NANOČESTICA  
ŽELJEZA PRI SORPCIJI ODABRANIH  
LANTANOIDA PRETRAŽNOM  
MIKROSKOPIJOM**

**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 komentorstvom dr. sc. Ivana Nemeta.



## Zahvale

*Od srca se zahvaljujem mentorici prof. dr. sc. Sandi Rončević na prenesenom znanju tijekom svih godina studija, na nesebičnoj pomoći, uloženom trudu i potpori tijekom izrade diplomskog rada kao i na svim vrijednim životnim savjetima.*

*Veliko hvala komentoru dr. sc. Ivanu Nemetu na opuštenoj i prijateljskog atmosferi, svakoj pomoći, svakoj odgovorenoj poruci, strpljenju i uloženom trudu te životnim savjetima. Hvala i na svakoj anegdoti i pjesmi koje su sate rada pretvorile u minute.*

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

*Mojim na početku kolegicama, sada najboljim prijateljicama Emi i Lauri za sve ove godine, ispijanje kave, mučenje muke, za sve suze i smijeh, dobro i zlo veliko hvala. Volim vas!*

*Zahvaljujem se svim prijateljicama i prijateljima koji su moje fakultetske dane učinili posebnima, a ponajviše hvala Dajani i Lani koje su nesebično pomagale i uskakale kad god je trebalo.*

*Mojoj Karli što trpi sve moje nebuloze i što je uz mene pa već pola mog života.*

*Mom Mati na svakoj lijepoj riječi, svakom zagrljaju kad je bilo teško, svakom poticaju i utjehi. Hvala ti što si ostao tu i kad nije bilo najljepše. U tebi sve je moje najbolje.*

*Najviše hvala mojoj obitelji, mami, tati i malim gnjavatorima što uljepšavaju svaki moj dan. Hvala na svakoj utjehi, strpljenju, bodrenju da ustrajem i nikada ne odustajem. Hvala što me činite svakim danom boljom i što me učite da slijedim svoje snove. Vi ste moje sve, vi ste moja snaga! ♥*



# Sadržaj

<b>SAŽETAK.....</b>	<b>IX</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>XII</b>
<b>§ 1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>§ 2. LITERATURNI PREGLED .....</b>	<b>2</b>
<b>2.1. Nanočestice željeza .....</b>	<b>2</b>
2.1.1. <i>Općenito o nanočesticama željeza .....</i>	<i>2</i>
2.1.2. <i>Metode priprave nanočestica željeza .....</i>	<i>3</i>
2.1.3. <i>Struktura nanočestica željeza.....</i>	<i>5</i>
<b>2.2. Metode karakterizacije nanočestica .....</b>	<b>6</b>
2.2.1. <i>Transmisijska elektronska mikroskopija (TEM) .....</i>	<i>7</i>
2.2.2. <i>Pretražna (skenirajuća) elektronska mikroskopija (SEM).....</i>	<i>9</i>
2.2.3. <i>Mikroskopija atomskih sila (AFM) .....</i>	<i>11</i>
2.2.4. <i>Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FT-IR).....</i>	<i>13</i>
2.2.5. <i>Spektrometrija masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS).....</i>	<i>14</i>
<b>2.3. Pregled dosadašnjih istraživanja .....</b>	<b>17</b>
<b>§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO .....</b>	<b>19</b>
<b>3.1. Kemikalije.....</b>	<b>19</b>
<b>3.2. Instrumentacija .....</b>	<b>19</b>
<b>3.3. Sinteza nanočestica željeza .....</b>	<b>20</b>
3.3.1. <i>Sinteza neutralnih nanočestica željeza.....</i>	<i>20</i>
3.3.2. <i>Sinteza nanočestica modificiranih piridin-2,6-dikarboksilnom kiselinom.....</i>	<i>21</i>
<b>3.4. Priprava uzoraka za analizu .....</b>	<b>22</b>
3.4.1. <i>Priprava otopina lantanoida.....</i>	<i>22</i>
3.4.2. <i>Sorpcija odabranih lantanoida na nanočestice željeza.....</i>	<i>22</i>
3.4.3. <i>Priprava otopina za mjerenje metodom ICP-MS.....</i>	<i>22</i>
<b>3.5. Mjerni postupci .....</b>	<b>23</b>
<b>§ 4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>24</b>
<b>4.1. Ispitivanje efikasnosti separacije odabranih lantanoida iz vodenih otopina.....</b>	<b>24</b>
<b>4.2. Karakterizacija čvrstih uzoraka .....</b>	<b>26</b>
4.2.1. <i>Karakterizacija nanočestica metodom SEM.....</i>	<i>26</i>
4.2.2. <i>Karakterizacija nanočestica metodom SEM-EDS.....</i>	<i>34</i>
4.2.3. <i>Karakterizacija nanočestica metodom AFM.....</i>	<i>38</i>



---

§ 5. ZAKLJUČAK .....	41
§ 6. LITERATURNI IZVORI.....	XLII
§ 7. ŽIVOTOPIS .....	XLV





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

Diplomski rad

## SAŽETAK

### KARAKTERIZACIJA NANOČESTICA ŽELJEZA PRI SORPCIJI ODABRANIH LANTANOIDA PRETRAŽNOM MIKROSKOPIJOM

Nikolina Beljan

Tehnološki kritični elementi poput elemenata rijetkih zemalja i aktinoida imaju široku primjenu u modernim tehnologijama. Zbog njihove velike potražnje i godišnje proizvodnje, ti elementi se često ispuštaju u okoliš pri čemu se akumuliraju u organizmima. U posljednjem desetljeću provode se iscrpna istraživanja s naglaskom na nanočestice željeza kao novim materijalima za uklanjanje lantanoida iz vodenih sustava. Kako su nanočestice željeza podložne oksidaciji, proučava se i površinska modifikacija s ciljem poboljšanja selektivnosti i efikasnosti sorpcije metalnih iona. U ovom radu promatrana je efikasnost sorpcije iona  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$  na nanočestice elementarnog željeza te nanočestice modificirane piridin-2,6-dikarboksilnom kiselinom. Pomoću spektrometrije masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS) promatrana je efikasnost sorpcije odabranih iona. Kako bi se utvrdila sama morfologija nanočestica, provedena je strukturalna analiza pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) i mikroskopije atomskih sila (AFM). Utvrđeno je da sorpcija odabranih iona na nanočestice te površinska modifikacija uvelike utječu na njihovu veličinu i strukturu.

(45 stranica, 34 slike, 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: karakterizacija, lantanoidi, mikroskopija, modifikacija, nanočestice, sorpcija

Mentor: prof. dr. sc. Sanda Rončević  
Komentor: dr. sc. Ivan Nemet, str. savj.

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Sanda Rončević
  2. prof. dr. sc. Biserka Prugovečki
  3. doc. dr. sc. Đani Škalamera
- Zamjena: doc. dr. sc. Tomislav Jednačak

Datum diplomskog ispita: 23. rujna 2022.





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

Diploma Thesis

## ABSTRACT

### ELECTRON MICROSCOPY CHARACTERIZATION OF IRON NANOPARTICLES USED FOR SORPTION OF SELECTED LANTHANIDES

Nikolina Beljan

Technologically critical elements such as rare earth elements and actinides are widely used in modern technologies. Due to demanding production technologies and widespread use, these elements are often released in the environment and bioaccumulated. Over the last decade, zero-valent nanoparticles have been the focus of research in removal of lanthanides from aqueous systems. However, nanoparticles tend to oxidize, therefore nanoparticles are often surface modified in order to enhance selectivity and efficiency of sorption. In this work, efficiency of neutral nanoparticles and nanoparticles modified with pyridine-2,6-dicarboxylic acid for sorption of selected lanthanides ( $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ ) was examined. Efficiency of sorption from aqueous solutions was analyzed by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). In order to determine the morphology of iron nanoparticles, scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM) analysis were performed. The obtained results showed that adsorption of selected ions on nanoparticles and surface modification affect their size and structure.

(45 pages, 34 figures, 5 tables, 38 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: characterization, lanthanides, microscopy, modification, nanoparticles, sorption

Mentor: Dr. Sanda Rončević, Full Professor

Assistant mentor: Dr. Ivan Nemet, Expert

Reviewers:

1. Dr. Sanda Rončević, Full Professor
  2. Dr. Biserka Prugovečki, Full Professor
  3. Dr. Đani Škalamera, Assistant Professor
- Substitute: Dr. Tomislav Jednačak, Assistant Professor

Date of exam: September 23, 2022

Nikolina Beljan

*Diplomski rad*



## § 1. UVOD

Onečišćenje okoliša predstavlja i dalje ozbiljnu prijetnju ljudskom zdravlju i ekosustavima. Industrijska postrojenja i nepravilno odlaganje otpada samo su neki od izvora kontaminacije tla i voda. Zbog tih učinaka teški metali se ispuštaju u okoliš i akumuliraju u organizmu, stoga se nastoje pronaći učinkovite metode za njihovo uklanjanje. Neutralne nanočestice željeza su pokazale veliki potencijal u odnosu na standardne metode remedijacije.<sup>1</sup> Zbog velike površine i visoke reaktivnosti, nanočestice željeza su podložnije adsorpciji i redukcijskim mehanizmima nego uobičajeni prah željeza standardne mikrometarske veličine. Priprava nanočestica željeza može se odvijati na nekoliko načina poput mljevenja, pirolize, litografije, laserske ablacije, ali najčešći način je sinteza u vodenoj otopini pomoću reducensa.<sup>2,3</sup>

Cilj ovog diplomskog rada bio je okarakterizirati neutralne nanočestice željeza i one funkcionalizirane piridin-2,6-dikarboksilnom kiselinom na koje su se adsorbirali odabrani ioni metala ( $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ ). Sinteza neutralnih nanočestica željeza provedena je metodom redukcije željezovog(III) klorida heksahidrata s natrijevim tetrahidroboratom. Čestice su također modificirane dodatkom vodene otopine piridin-2,6-dikarboksilne kiseline u omjeru Fe:PDCA=2:1. Koncentracija preostalih iona metala u matičnici nakon sorpcije te učinkovitost same sorpcije metala određena je spektrometrijom masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS), a na temelju dobivenih rezultata razmotrena je efikasnost sorpcije iona metala na nanočesticama željeza. Karakterizacija izoliranih nanočestica u čvrstoj fazi provedena je metodom pretražne elektronske mikroskopije (SEM) te mikroskopije atomskih sila (AFM). Iz dobivenih slika utvrđen je oblik i veličina neutralnih i modificiranih nanočestica te nanočestica nakon adsorpcije metalnih iona. Također, mapiranjem pomoću energijski razlučujuća rendgenske spektrometrije (EDS) i interpretacijom spektara dobiven je uvid u kemijski sastav nanočestica. Pokazano je da postoji nekoliko mehanizama adsorpcije iona metala na nanočestice (elektrostatske interakcije, difuzija, površinska precipitacija, redoks reakcija te izmjena iona), a pomoću mikrografskih prikaza omogućeno je njihovo bolje raspoznavanje.

## § 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Nanočestice željeza

#### 2.1.1. Općenito o nanočesticama željeza

Iako se u posljednjem stoljeću iscrpno provode istraživanja na temu nanočestica i dalje nije u potpunosti razjašnjeno što se podrazumijeva pod tim pojmom. Jedni literaturni izvori tvrde da su nanočestice zapravo čestice veličine između 1 do 10 nm, dok drugi smatraju da su to čestice veličine od 1 do 1000 nm.<sup>4</sup> Ipak, većina znanstvenika tvrdi da nanočestice pripadaju velikoj skupini materijala koje sadrže čestice veličine od 1 do 100 nm. Nanočestice se mogu podijeliti u nekoliko skupina kao što su metalne, ugljikove, polimerne, lipidne, keramičke i poluvodičke nanočestice, a raspodjela ovisi o njihovoj veličini, strukturi, obliku i kemijskim svojstvima. Znanstvenici su shvatili da su ovi materijali od velike važnosti kada su uočili da veličina čestica utječe na fizikalno-kemijska svojstva materijala.<sup>5</sup>

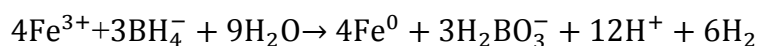
Nanočestice željeza pripadaju skupini metalnih nanočestica te se smatraju jednim od najčešće korištenih nanomaterijala. Najčešće se pripremaju dvije vrste nanočestica željeza: superparamagnetske nanočestice željezovog oksida (engl. *Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticle*, SPION) i nanočestice elementarnog željeza (engl. *Zero-valent Iron Nanoparticles*, nZVI). Prva vrsta nanočestica je pokazala velik potencijal u medicini za prijenos lijekova, a imaju i ulogu kontrasta u slikavanju magnetskom rezonancijom. Zbog svoje velike površine i visoke reaktivnosti, nanočestice željeza su podložnije adsorpciji i redukcijskim mehanizmima nego uobičajeni prah željeza standardne mikrometarske veličine. Zbog tih svojstava, nanočestice elementarnog željeza pronalaze primjenu u raznim disciplinama, a posebno su pokazale velik potencijal u uklanjanju teških metala iz otpadnih i komunalnih voda.<sup>3</sup> Istraživanja su također pokazala učinkovitost uklanjanja i drugih zagađivača kao što su pesticidi, klorirana otapala te organske boje. Iako nanočestice željeza pronalaze veliku primjenu, istraživanja su također pružila uvid da nanočestice imaju i štetne efekte za organizam. Nanočestice mogu ući u organizam prehranom i disanjem te mogu doći do raznih organa i tkiva gdje imaju mogućnost reagirati na način koji je po organizam toksičan.<sup>5</sup>



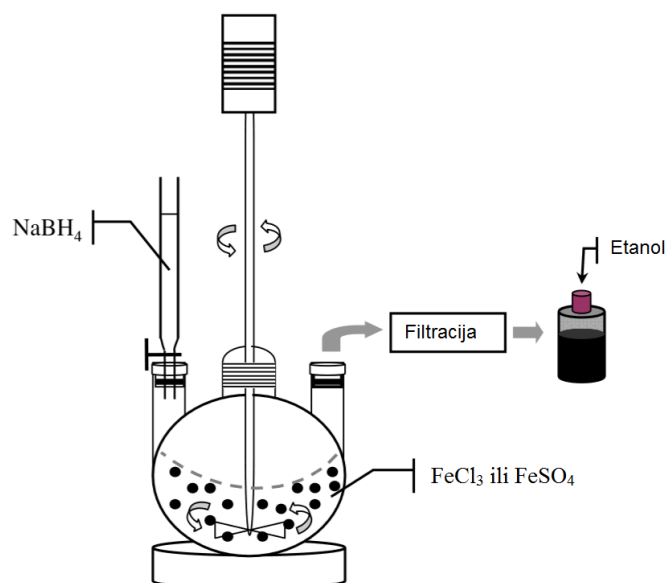
### 2.1.2. Metode priprave nanočestica željeza

Metode za pripravu nanočestica željeza se mogu klasificirati u dvije skupine: „top-down“ i „bottom-up“. Kod „top-down“ pristupa materijal se rekonstruira do veličine nanočestica pomoću različitih fizikalnih i kemijskih procesa kao što su mljevenje i jetkanje.<sup>6</sup> Pristup „bottom-up“ je češće korišteni postupak u laboratorijskoj pripravi nanočestica željeza, a podrazumijeva udruživanje pojedinih atoma i molekula u stvaranju struktura nano veličina. Najčešće korišten postupak priprave nanočestica željeza je redukcija iona željeza(II) i željeza(III) natrijevim tetrahidroboratom upravo zbog svoje jednostavne izvedbe, dostupnih kemikalija i također relativno niskih troškova u odnosu na ostale metode priprave.

H. Paul Wang i Wei-Xian Zhang su razvili postupak sinteze nanočestica željeza koji se temelji upravo na redukciji iona željeza natrijevim tetrahidroboratom, a reakcija se odvija prema sljedećoj kemijskoj jednadžbi:



Natrijev tetrahidroborat se miješa s vodenom otopinom željezova(III) klorida heksahidrata u volumnom omjeru 1:1 dodatnih 30 minuta nakon titracije. Aparatura za sintezu prema Whang-u i Zhang-u prikazana je na slici 1. Natrijev tetrahidroborat je dodan u suvišku kako bi se reakcija ubrzala. Eksperimentalne parametre poput vrijednosti pH, koncentracije reaktanata, brzine miješanja, reakcijskog vremena i temperature treba držati stalnima kako bi se sintetizirale kompatibilne nanočestice. Jednom sintetizirane, nanočestice se izdoje vakuum filtracijom, isperu destiliranom deioniziranom vodom i pohrane u etanolu.<sup>7</sup>



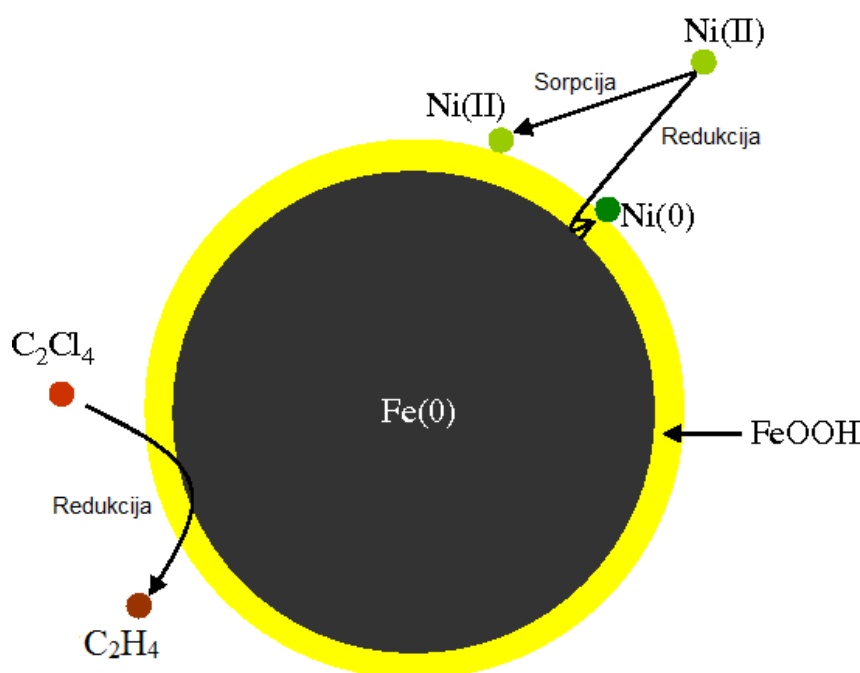
Slika 1. Aparatura za pripremu nanočestica prema Whang-u i Zhang-u<sup>7</sup>

Osim redukcijom natrijevim tetrahidroboratom, Zhang i Whang su dokazali da se nanočestice željeza mogu sintetizirati i postupkom redukcije željezovih oksida vodikom te razgradnjom željezovog pentakarbonila,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  u organskom otapalu ili argonu.

Velik broj istraživanja bavi se otkrivanjem novih postupaka sinteze nanočestica koji bi bili u skladu sa „zelenom kemijom“, odnosno teži se za uporabom ekološki prihvatljivijih kemikalija. Jedno takvo istraživanje provedeno je na Sveučilištu u Kairu, kada je Fahmy zajedno sa suradnicima proveo dvije sinteze nanočestica željeza, jednu koja se temelji na upotrebi ekstrakta čaja i kurkume i drugu koja se temelji na upotrebi mikroorganizama kao što su smeđe morske alge. Metode se razlikuju po reducirajućim agensima: kod ekstrakta čaja reducensi su kafein i polifenoli, dok su kod mikroorganizama reducensi ekstrakti koji sadrže sulfatirane polisaharide. Zaključili su da je metoda temeljena na upotrebi ekstrakata čaja preporučena metoda sinteze zbog jednostavnosti izvedbe, kraćeg vremena reakcije i same sigurnosti jer metoda koja se temelji na upotrebi mikroorganizama može dovesti do infekcije ili produkata visoke toksičnosti.<sup>8</sup>

### 2.1.3. Struktura nanočestica željeza

Neutralne nanočestice željeza najčešće imaju promjer između 10 i 100 nm. Struktura nanočestica obuhvaća jezgru koja je izgrađena od elementarnog željeza i omotač koji je izgrađen primarno od elementarnog željeza ili iona željeza Fe(II) i Fe(III). Uslijed reakcije oksidacije, dolazi do stvaranja oksidnog sloja na omotaču, stoga omotač ima zapravo kompleksnu strukturu koja se sastoji od različitih oksida i hidroksida željeza (slika 2).



Slika 2. Shematski prikaz neutralne nanočestice željeza<sup>7</sup>

Uklanjanje zagađivača iz otpadnih voda pomoću nanočestica željeza odvija se adsorpcijskim mehanizmom ili nanočestice služe kao poluvodički fotokatalizatori kako bi preveli zagađivače u manje toksične komponente. Poznato je pet adsorpcijskih mehanizama: elektrostatske interakcije između nanočestica i zagađivača, difuzija između adsorbensa i adsorbata, površinska precipitacija, redoks reakcija te izmjena iona zbog prisutnosti hidroksilnih skupina. Mehanizam adsorpcije je rezultat različitih valencija željeza u strukturi nanočestica. Naime, ioni željeza Fe<sup>2+</sup> i Fe<sup>3+</sup> zbog svoje tendencije sudjelovanja u redoks reakcijama doprinose adsorpcijskom procesu. Željezo u elementarnom stanju (Fe<sup>0</sup>) oksidira u dodiru s vodom i kisikom pri čemu nastaju oksihidroksidi željeza. Ti produkti oksidacije mogu vezati onečišćenja reakcijama kompleksiranja, ionske izmjene ili elektrostatskim interakcijama.<sup>9</sup>

Mehanizam koji se također pokazao obećavajućim kod uklanjanja zagađivača je fotokatalitički proces. Zračenjem u ultraljubičastom i vidljivom području elektromagnetskog spektra moguće je zagađivače postupno oksidirati u međuprodukte manje mase, a naposljetku i do molekula kao što su  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  i anioni ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ). Titanijev(IV) oksid,  $\text{TiO}_2$  jedan je od najčešće upotrebljenih poluvodičkih fotokatalizatora zbog karakteristika kao što su niska toksičnost i kemijska stabilnost, a uz to prihvatljive je cijene i lako se može nabaviti. U novijim istraživanjima nanočestice željezovih oksida su se pokazale dobrim fotokatalizatorima zbog sposobnosti apsorpcije zračenja u vidljivom području.<sup>10</sup>

Nanočestice željeza su našle primjenu u uklanjanju zagađivača iz otpadnih voda zbog nekoliko prednosti: mogu se sintetizirati u velikim količinama koristeći jednostavne fizikalno-kemijske metode, afinitet adsorpcije je visok zbog njihove velike površine, nanočestice željeza se iz vode mogu ukloniti upotrebom vanjskog magnetskog polja i mogu se regenerirati te ponovno upotrijebiti. Isto tako, površina nanočestica željeza može se modificirati pomoću organskih tvari kako bi se povećala njihova efikasnost i specifičnost.<sup>9</sup>

Nedostaci nanočestica željeza su brza aglomeracija, oksidacija, kemijska reaktivnost i visoka energija površine. Kako bi nanočestice bile kompatibilne, potrebno ih je modificirati. Modifikacija površine se može provoditi na dva načina: anorganskim tvarima kao što su silicij, ugljik, metali, metalni oksidi/sulfidi ili organskim tvarima poput raznih polimera, malih molekula i surfaktanata. Modifikacija površine pospješuje stabilnost, biokompatibilnost te čak i topljivost nanočestica, što uvelike širi opseg primjenjivosti nanočestica željeza.<sup>11</sup>

## 2.2. Metode karakterizacije nanočestica

Kada govorimo o nanočesticama, jedna od prvih pitanja koja se postavljaju su upravo o veličini nanočestica, njihovom agregacijskom stanju te općenito o samoj morfologiji. Kako bi se objasnila fizikalno-kemijska svojstva te strukturne karakteristike nanočestica primjenjuju se razne tehnike za karakterizaciju nanočestica.<sup>1</sup>

Mikroskopske tehnike poput transmisijske elektronske mikroskopije (TEM), pretražne elektronske mikroskopije (SEM) te mikroskopije atomskih sila (AFM) su najčešće tehnike za karakterizaciju nanočestica koje daju podatke o njihovoj veličini i morfologiji. Uz mikroskopske tehnike primjenjuju se i razne spektroskopske te difrakcijske tehnike koje daju

uvid u strukturu nanočestica. Difrakcija rendgenskog zračenja (XRD), energijski razlučujuća rendgenska spektrometrija (EDS), spektroskopija rendgenske apsorpcije (XAS) su najčešće tehnike za karakterizaciju nanočestica koje se temelje na upotrebi rendgenskog zračenja. Primjena i drugih metoda pomaže u determinaciji strukture, sastava i veličine nanočestica, a neke od njih su infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR), nuklearna magnetska rezonancija (NMR), termogravimetrijska analiza (TGA), spektrometrija masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS).<sup>12</sup>

### 2.2.1. Transmisijaska elektronska mikroskopija

Transmisijaski elektronski mikroskop (engl. *Transmission Electron Microscope*, TEM) jedan je od najvažnijih alata u karakterizaciji materijala. TEM ima velike prednosti u odnosu na druge mikroskopske tehnike poput visoke rezolucije koja može dosegnuti do nekoliko angstrema. Kako elektroni prolaze kroz tanki sloj uzorka, TEM može dati informacije o strukturi materijala, a promatranjem jakih interakcija između elektrona i uzorka može se dobiti i podatak o kemijskom sastavu. Primjena transmisijaskog elektronskog mikroskopa je široka: u kemiji, inženjerstvu, fizici, geofizici, poljoprivredi, biologiji, medicini gdje igra važnu ulogu u razvoju, istraživanju, sintezi i obradi materijala.<sup>13</sup>

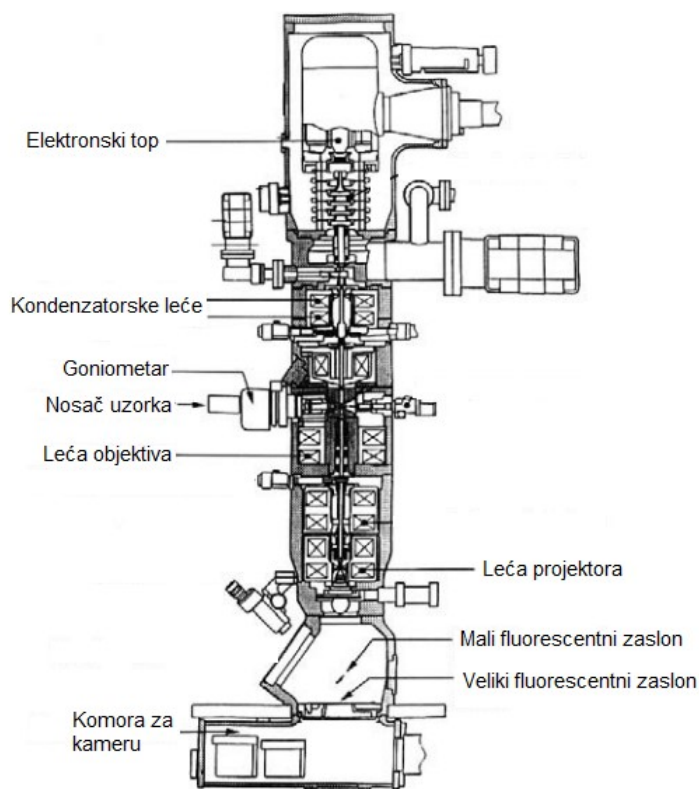
Velik broj metoda pruža informacije o strukturi, ali najviše prednosti imaju one tehnike koje se temelje na difrakciji. Kod takvih eksperimenata, upadni val usmjeri se u materijal, a detektor se pomiče i snima intenzitet izlaznog vala. Upadni val mora imati vrijednost valne duljine usporednu udaljenosti između atoma u materijalu. W. L. Bragg zaključio je kako se refleksija s mrežnih ravnina kristala može intepretirati upravo kao difrakcija. Izveo je jednadžbu koja se naziva Braggov zakon, pomoću koje se lako mogu izračunati udaljenosti između mrežnih ravnina. Braggov zakon glasi:

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

gdje je  $\lambda$  valna duljina zračenja,  $n$  red refleksije,  $\theta$  kut upada zrake, a  $d$  udaljenost između mrežnih ravnina.

Transmisijaski elektronski mikroskop je vrlo sličan optičkom mikroskopu, ali radi u uvjetima visokog vakuuma. Elektronski topovi služe kao izvor elektronskog snopa, a sastoji se od katode (najčešće volframska nit) čijim se zagrijavanjem emitiraju elektroni, anode te Wehneltove elektrode koja fokusira. Elektroni se ubrzavaju i prolaze kroz sustav leća koje

usmjeravaju snop prema uzorku (slika 3). Slika nastaje na fluorescentnom zaslonu čija kvaliteta ovisi o vrsti kontrasta, a tamni i svijetli dijelovi slike ukazuju na gustoću i debljinu snimanog područja.

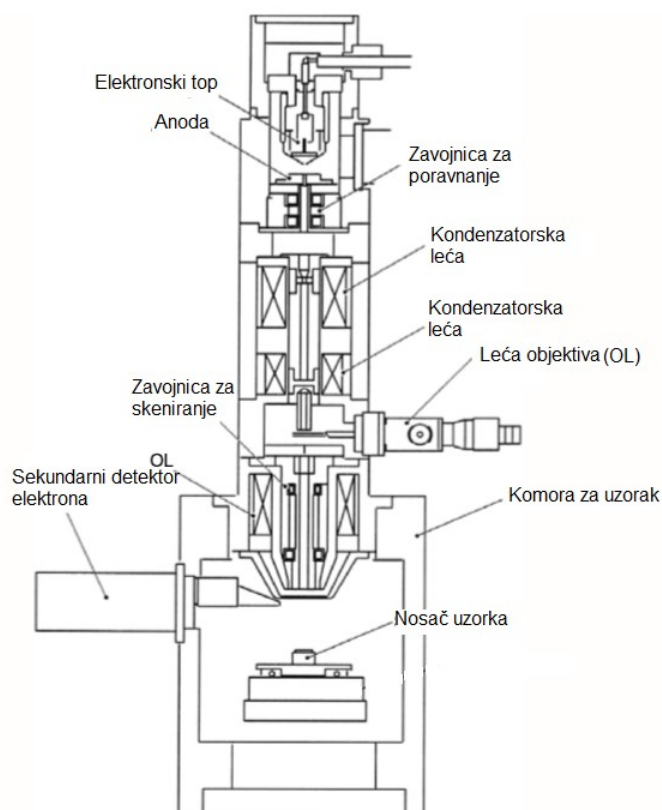


Slika 3. Shematski prikaz transmisijskog elektronskog mikroskopa<sup>14</sup>

Za razliku od ostalih mikroskopskih tehnika, TEM osim slike uzorka, može dati i informacije o difrakciji te kemijskom sastavu uzorka zbog jakih interakcija između uzorka i visokoenergetskih elektrona. Najpoznatija izvedba TEM tehnike je visokorazlučujuća transmisijska elektronska mikroskopija (engl. *High-Resolution Transmission Electron Microscopy*, HRTEM) koja daje sliku na temelju faznog kontrasta. Uzorak bi trebao biti tanak (manje od 10 nm) kako bi nastala slika, a njezina rezolucija ovisi o značajkama instrumenta. Uz HRTEM postoje i druge izvedbe kao što je pretražna (skenirajuća) transmisijska elektronska mikroskopija (eng. *Scanning Transmission Electron Microscopy*, STEM).<sup>14</sup>

### 2.2.2. Pretražna (skenirajuća) elektronska mikroskopija

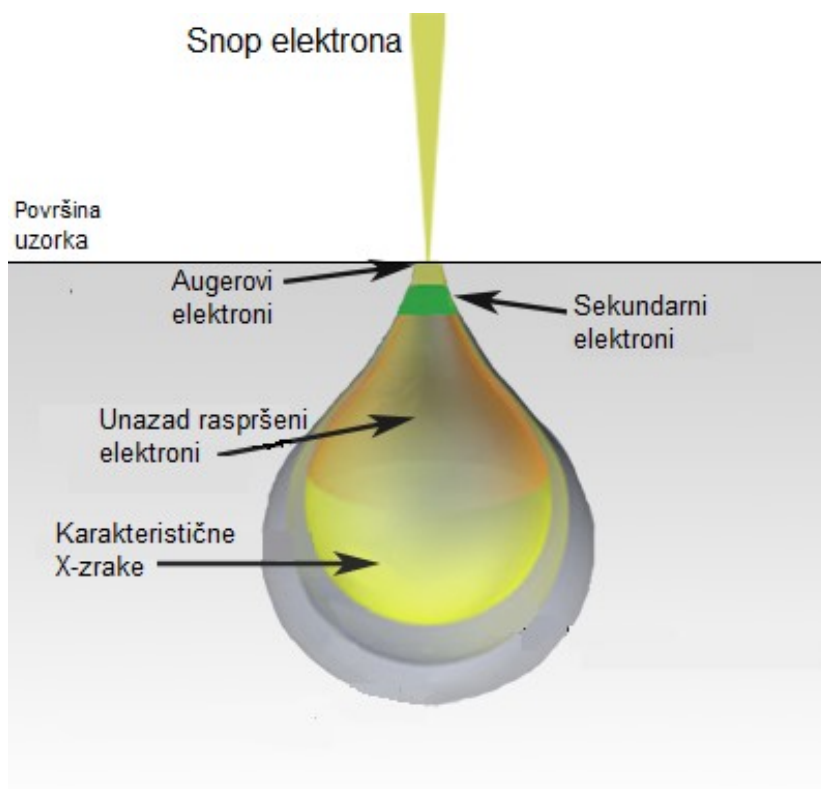
Pretražni elektronski mikroskop (engl. *Scanning Electron Microscope*, SEM) jedan je od najčešće primijenjenih instrumenata za morfološku analizu i analizu kemijskog sastava materijala. Sastoji se od elektronskog topa koji generira i ubrzava elektrone do energija od 0,1 do 30 keV te niza elektromagnetskih leća koje usmjeravaju snop elektrona prema površini uzorka (slika 4).<sup>15</sup>



Slika 4. Shematski prikaz pretražnog elektronskog mikroskopa<sup>15</sup>

Moderniji sustavi zahtijevaju elektronske topove koji proizvode stabilni snop elektrona visoke vodljivosti, podesivu energiju i malu vrijednost disperzije energije. Postoji nekoliko vrsta elektronskih topova i svaki od njih daje različitu kvalitetu elektronskog snopa. Prvi sustavi su uglavnom koristili elektronski top s katodom od volframa ili lantanovog heksaborida, ali danas se emisija elektrona najčešće postiže pomoću jakih polja.<sup>15</sup> Elektroni prodiru kroz uzorak u obliku „suze“ čija dimenzija ovisi o energiji snopa elektrona, atomskoj masi elemenata u uzorku i kutu kojim je snop elektrona pogodio uzorak. „Dubina prodiranja“ se povećava višom energijom elektronskog snopa i manjim atomskim masama elemenata.<sup>16</sup>

Interakcija elektronskog snopa s uzorkom izaziva različite tipove signala poput sekundarnih elektrona, unazad ili povratno raspršenih elektrona (engl. *backscattered electrons*, BSE), Augerovih elektrona te karakterističnog rendgenskog zračenja koje detektiraju odgovarajući detektori (slika 5).



Slika 5. Tipovi signala nastali interakcijom elektronskog snopa s uzorkom<sup>17</sup>

Sekundarni elektroni su elektroni koji se izbacuju iz vanjske ljuske atoma pri energijama nižim od 50 eV. Omogućuju visoku rezoluciju slike zbog toga što se mogu izbaciti samo s mjesta blizu površine uzorka. Unazad raspršeni elektroni su oni elektroni koji se približe jezgri atoma dovoljno blizu pa se uslijed elastičnih međudjelovanja odbijaju od površine uzorka. Za razliku od sekundarnih elektrona, unazad raspršeni elektroni omogućuju nižu rezoluciju, ali daju informaciju o sastavu uzorka jer elementi većih atomskih masa daju svijetliji kontrast. Augerovi elektroni se emitiraju iz površinskih slojeva atoma i daju vrlo korisne informacije o površini uzorka. Emisija karakterističnih rendgenskih zraka se događa kada visokoenergijski elektroni izbacuju elektrone iz unutarnjih ljuski atoma pri čemu dolazi do stvaranja šupljina. Atom koji je sada nestabilan, vraća se u stabilno stanje popunjavanjem



šupljina elektronima iz viših ljuski. Uslijed tih prijelaza dolazi do emisije karakterističnog rendgenskog zračenja. Mjerenjem energija ili valnih duljina rendgenskih zraka, može se dobiti informacija o kemijskom sastavu uzorka.<sup>16</sup>

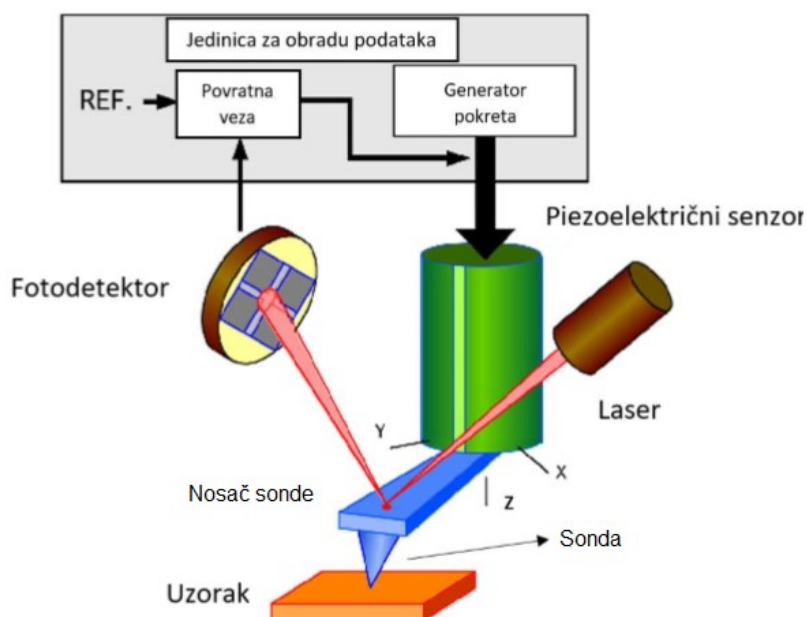
Kako bi analiza pretražnom elektronskom mikroskopijom bila efektivna, ključno je da je površina uzorka električki vodljiva. U slučaju nevodljivih materijala kao što su keramika, polimeri i biološki uzorci potrebno im je površinu presvući slojem vodljivog materijala. To se postiže naporavanjem najčešće zlatom, srebrom ili platinom.<sup>18</sup>

Pretražni elektronski mikroskop je često opremljen energijski disperzivnim detektorom rendgenskih zraka (engl. *Energy-dispersive X-ray Spectroscopy*, EDS) koji može detektirati većinu spektra rendgenskog zračenja. Takva izvedba mikroskopa omogućuje kvalitativnu i kvantitativnu analizu uzorka. Kvalitativna analiza podrazumijeva identifikaciju karakterističnih pikova u EDS spektru pri čemu se može dobiti podatak o elementima koji su prisutni u uzorku. Kvantitativna analiza podrazumijeva proučavanje intenziteta pikova na temelju kojih se mogu dobiti podaci o masenim udjelima pojedinih elemenata.<sup>19</sup>

### 2.2.3. Mikroskopija atomskih sila

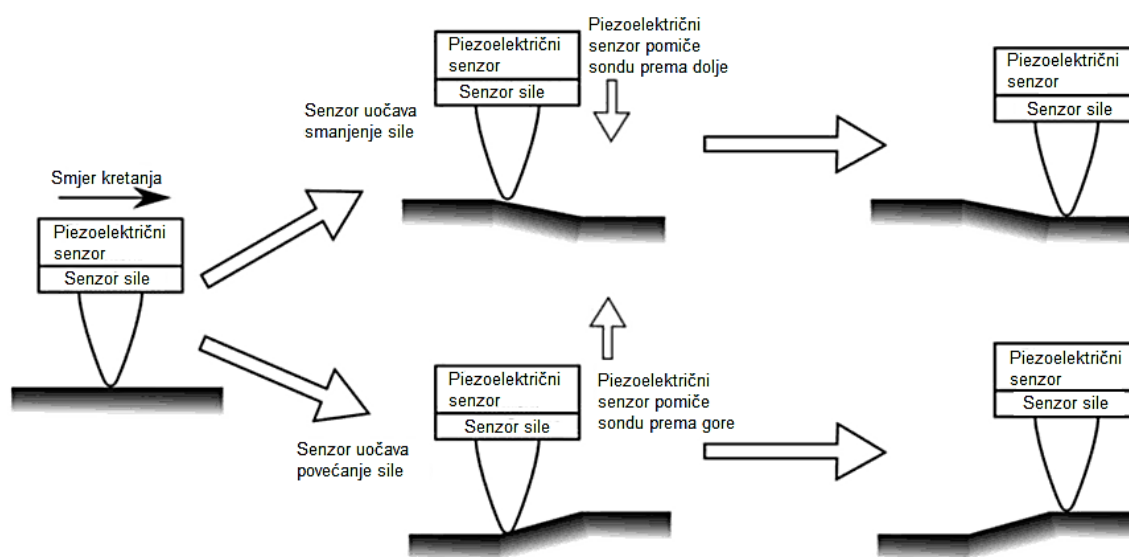
Mikroskopija atomskih sila (engl. *Atomic Force Microscopy*, AFM) je moćna tehnika koja omogućuje analizu površine materijala s visokom rezolucijom i točnosti. Za razliku od drugih optičkih i elektronskih mikroskopa, AFM ne formira sliku na temelju fokusiranja snopa elektrona ili svjetlosti na površinu uzorka. Mikroskop atomskih sila „osjeća“ površinu uzorka vrhom oštre sonde i tako kreira mapu visine ili topografiju površine uzorka. Snimanjem u visokom vakuumu i kriogenim temperaturama, AFM može mjeriti skok pojedinih atoma s površine uzorka. S druge strane, mjerenja na mikroskopu atomskih sila nije potrebno izvoditi u ekstremnim uvjetima, već se mogu izvoditi u uvjetima okoliša pri čemu se mogu pratiti biološke reakcije u stvarnom vremenu.<sup>20</sup>

Mikroskop atomskih sila sadrži pet osnovnih dijelova: oštru sondu (obično načinjenu od silicija) pričvršćenu na savitljivu polugu, način mjerenja otklona sonde, sustav koji prati i kontrolira otklon sonde, mehanički sustav za snimanje i pomicanje sonde (najčešće piezoelektrični) te softverski sustav koji pretvara mjerne podatke u sliku (slika 6).<sup>21</sup>

Slika 6. Shematski prikaz AFM sustava<sup>22</sup>

Jedna od značajki mikroskopa atomskih sila je upravo rezolucija na razini atoma. Takva rezolucija se može postići ako je sonda u izravnom kontaktu s površinom uzorka u trenutku snimanja. U početku se takva ideja činila nezamislivom, međutim visoka rezolucija se postiže primjenom male sile ( $10^{-7}$ – $10^{-11}$  N) pri čemu je prostor između vrha sonde i površine uzorka jako mali.<sup>21</sup>

Princip rada AFM sustava prikazan je na slici 7. Senzor mjeri silu između vrha sonde i površine uzorka, potom sustav kontrolira širenje piezoelektričnog senzora u  $z$  smjeru osi pri čemu se sila održava konstantnom. Zatim piezoelektrični senzori snimaju površinu u smjeru  $x$  i  $y$  osi, a senzor koji se pomiče u smjeru  $z$  osi održava stalnu udaljenost između površine uzorka i vrha sonde. Ako senzor za silu uoči da se sila povećava, onda piezoelektrični senzor pomiče vrh sonde prema gore kako bi se udaljenost održavala stalnom. U slučaju da se sila smanjuje, piezoelektrični senzor pomiče vrh sonde prema dolje. Mjerenjem primjenjenog električnog napona, formira se mapa površine uzorka, odnosno slika visine uzorka.<sup>20</sup>

Slika 7. Shematski prikaz kontroliranja vrha sonde<sup>20</sup>

Velika prednost mikroskopije atomskih sila je što se za analizu ne zahtijeva uzorak koji je vodljiv kao što je to slučaj kod pretražnog elektronskog mikroskopa. AFM može formirati sliku bilo kojeg uzorka u čvrstom stanju bez prethodne pripreme.<sup>23</sup> Uzorci poput keramike ili nanočestica, ali i fleksibilnih polimera, ljudskih stanica ili molekula DNA ne predstavljaju problem u mjerenju pomoću AFM sustava.<sup>20</sup>

#### 2.2.4. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (engl. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, FTIR) je analitička tehnika koja se temelji na interakciji tvari i elektromagnetskog zračenja u infracrvenom području spektra. Apsorpcijom infracrvenog zračenja potiču se razni prijelazi između vibracijskih i rotacijskih stanja molekule, pri čemu molekula apsorbira infracrveno zračenje samo ako tijekom vibracije dođe do promjene električnog dipolnog momenta molekule. Apsorpcijom infracrvenog zračenja nastaju vibracijski spektri koji se koriste za određivanje molekulske strukture i kemijskog sastava tvari.<sup>24,25</sup>

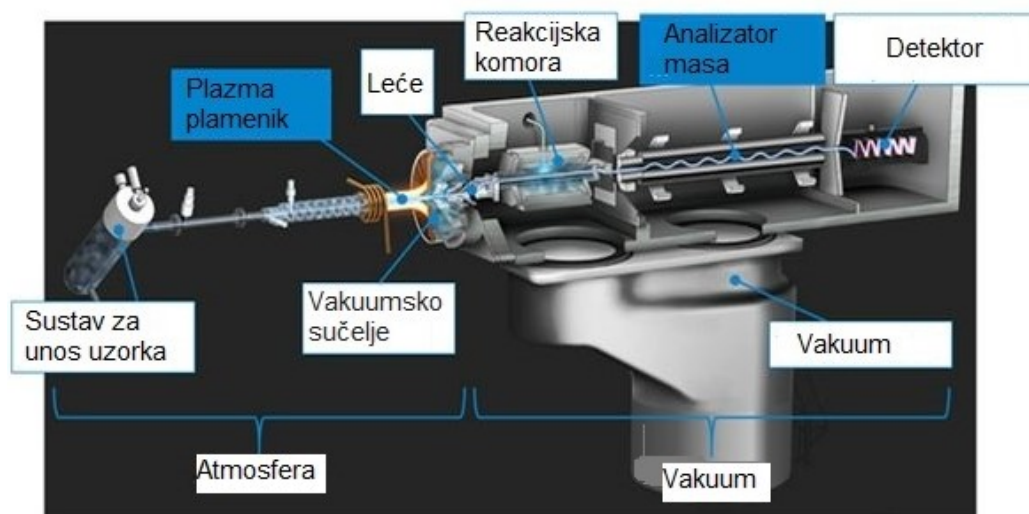
Za razliku od disperzijskog infracrvenog spektrometra, spektrometar s Fourierovom transformacijom nema disperzijski element i sve se valne duljine mjere simultano. Spektar se bilježi u vremenu te uz pomoć Fourierovih transformacija vremenska domena se prevodi u frekvencijsku domenu. Ovisno jesu li uzorci u čvrstom, tekućem ili plinovitom stanju

priprema za analizu teče drugačije. Krutine se snimaju miješanjem s kalijevim bromidom, KBr i prešaju u pastilu ili se mogu razmuljivati u ulju koje ne apsorbira infracrveno zračenje. Tekućine se snimaju u posebno građenim kivetama, dok se plinovi snimaju u evakuiranim kivetama pri čemu dolazi do ekspanzije plina.<sup>26</sup>

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom ima velik broj prednosti. Jedna od prednosti je što je tehnika skoro univerzalna, jer jako puno molekula apsorbira u infracrvenom području. Isto tako, FTIR može mjeriti velik broj uzoraka uključujući krutine, tekućine, plinove, prah, polimere te organske, anorganske i biološke materijale. Još jedna prednost je što infracrveni spektar daje važne informacije o uzorku. Naime, iz položaja maksimuma može se dobiti podatak o strukturi molekula u uzorku, dok se iz inteziteta maksimuma može izračunati koncentracija molekula. Uz još neke prednosti kao što su brzina snimanja i relativno jednostavna priprema uzorka, FTIR je jedna od analitičkih metoda koja se vrlo često koristi kod karakterizacije određenih uzoraka.<sup>27</sup>

#### 2.2.5. Spektrometrija masa uz induktivno spregnutu plazmu

Spektrometrija masa uz induktivno spregnutu plazmu (engl. *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, ICP-MS) je metoda u kojoj induktivno spregnuta plazma služi kao eksitacijski izvor, a detekcija se vrši pomoću spektrometra masa (slika 9). Princip rada se temelji na uvođenju uzorka u instrument, prevođenja uzorka u aerosol te zagrijavanja u plazmi argona. Nakon toga nastali ionizirani atomi ili ioni prelaze iz plazme u spektrometar masa i razdvajaju se na temelju omjera mase i naboja ( $m/z$ ).<sup>28</sup>

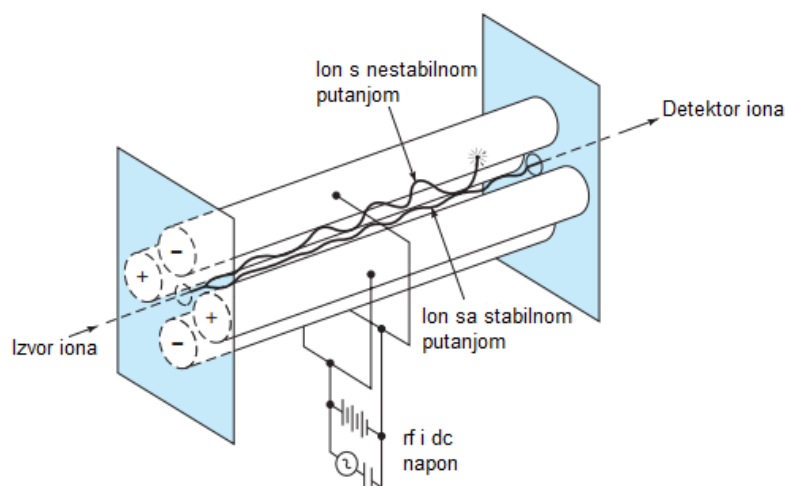


Slika 9. Shematski prikaz spektrometra masa uz induktivno spregnutu plazmu<sup>29</sup>

Plazma je vodljiva plinska smjesa koja se sastoji od slobodnih elektrona te neutralnih i pozitivno nabijenih čestica. Generirane plazme se uveliko koriste kao ekscitacijski izvori jer je temperatura plina puno viša te je kemijski okoliš manje reaktivan u usporedbi s običnim plamenom. Plazma plamenik se sastoji od tri koncentrične kvarcne cijevi (promjera od 15 do 30 mm) obavijene indukcijskom zavojnicom koja je spojena na radiofrekvencijski generator (4–50 MHz).<sup>30</sup> Inertni plin (najčešće argon) ima dvije funkcije u plazma plameniku: potpora za plazmu i hlađenje kvarcne cijevi. Kako bi se formirala plazma, iskra iz Tesline zavojnice proizvodi slobodne elektrone i ione u području indukcijske zavojnice. Ulaskom u magnetsko polje unutar zavojnice, elektroni se ubrzavaju te im se povećava kinetička energija. Kada argon prođe kroz smjesu, visokoenergetski elektroni u sudaru s atomima argona izbacuju elektrone te se plazma spontano formira. Ioni i elektroni se gibaju kružno te zagrijavaju plin do temperatura od 10 000 K koji održava ionizaciju potrebnu za stabilnost plazme.

Otopina uzorka se pomoću peristaltičke pumpe i sustava kapilara dovodi do komore za raspršivanje i prevodi se u aerosol. Argon prenosi aerosol uzorka kroz komoru za raspršivanje u središte plazme pri čemu molekule otapala isparavaju, a ostale čestice prelaze u plinovito stanje i prolaze kroz postupak atomizacije.<sup>31</sup>

Najčešći sustavi za razdvajanje iona u spektrometru masa su kvadrupolni analizator masa, analizator masa s magnetskim sektorom i analizator koji mjeri vrijeme leta. Tri su karakteristike analizatora masa: gornja granica mase (najveća vrijednost  $m/z$  koja se može mjeriti), propusnost (odnos broja iona koji stižu do detektora i broja nastalih iona), razlučivanje (sposobnost razdvajanja signala iona s malom razlikom u masi). Sustavi se razlikuju po razlučivanju i brzini, ali svi imaju istu svrhu: propuštanje iona tijekom vremena tako da samo određene vrijednosti  $m/z$  prođu kroz instrument. Kvadrupolni analizator se sastoji od četiri cilindrične elektrode na koje se primjenjuje izmjenični (rf) i istosmjerni (dc) napon. Nastajanjem električnog polja propuštaju se samo ioni određenog omjera  $m/z$ , odnosno oni ioni koji se gibaju stabilnom putanjom. Zbog toga se kvadrupolni analizatori često nazivaju i filtri masa budući da se propuštaju ioni uskog raspona masa pri određenim uvjetima (slika 11). Nedostatak kvadrupolnog analizatora je slabo razlučivanje. Razlučuje ione čija se masa razlikuje za jedan (1 Da). Međutim, i dalje je jedan od često korištenih analizatora jer je pristupačne cijene, omogućuje brzo snimanje zbog čega je prikladan za povezivanje u vezanim sustavima.

Slika 11. Shematski prikaz kvadrupolnog analizatora<sup>25</sup>

Kod analizatora koji mjeri vrijeme leta (TOF) ioni se ubrzavaju i prolaskom kroz cijev odjeljuju na temelju različitih brzina. Naposljetku se mjeri vrijeme potrebno ionu da pređe udaljenost od izvora do detektora. Ioni manjih vrijednosti  $m/z$  imaju veću brzinu u odnosu na ione većeg omjera mase i naboja. Takvi analizatori su relativno jednostavni i imaju visoku gornju granicu mase, no veliki nedostatak je slabo razlučivanje zbog čega se ne koristi toliko često. Analizator masa s magnetskim sektorom sadrži elektromagnet koji služi za odjeljivanje iona tako da se ioni ubrzavaju razlikom potencijala. Putanja iona predstavlja ravnotežu između magnetske sile i centrifugalne sile koje djeluju na ione. Promjenom magnetskog polja ioni se odvajaju pri čemu se uglavnom detektiraju ioni od manjih prema većim masama. Prednost analizatora s magnetskim sektorom je visoko razlučivanje, ali i visoka osjetljivost uz detekciju na razini femtograma.<sup>32</sup>

Spektrometrija masa uz induktivno spregnutu plazmu je analitička metoda koja omogućuje mjerenje elemenata u tragovima. Iako većina metoda atomske spektroskopije kao što su atomska emisijska spektroskopija (AES), plamena fotometrija, plamena atomska apsorpcija (FAA), tehnika grafitne peći (GFAAS) i mnoge druge imaju mogućnost određivanja elemenata, ICP-MS ima značajnu prednost, a to je simultana multielementna analiza u jednom mjerenju. Uz mogućnost multielementne analize, brzina i jednostavnost pripreve uzorka te niske detekcijske granice čine ovu analitičku metodu jednu od najpogodnijih za kvalitativno i kvantitativno određivanje elemenata u uzorku.<sup>33</sup>

### 2.3. Pregled dosadašnjih istraživanja

Metali rijetkih zemalja (engl. *Rare Earth Elements*, REE) naziv je za skupinu kemijskih elemenata koju čine svi lantanoidi uz skandij i itrij. Zbog svojih specifičnih spektroskopskih i magnetskih svojstava metali rijetkih zemalja igraju veliku ulogu u mnogim disciplinama što ima za posljedicu veliku potražnju u industriji. Odvajanje, sorpcija i regeneracija lantanoida iz industrijskih otpadnih voda od velike su važnosti i za ekonomiju, ali i za okoliš.

Ashour i suradnici proveli su istraživanje u kojem su se fokusirali na razvoj metode ekstrakcije na čvrstoj fazi (engl. *Solid Phase Extraction*, SPE) u kojoj su nanočestice željeza poslužile kao adsorbens za ione metala lantana,  $\text{La}^{3+}$  i gadolinija,  $\text{Gd}^{3+}$ . Sintetizirane nanočestice željeza karakterizirane su metodama TEM i XRD pri čemu je pokazano da se nanočestice nisu podvrgnule agregaciji te da je većina nanočestica slične veličine (12 nm). Uz karakterizaciju nanočestica, proučavala se adsorpcija prije navedenih metala te efekti koji utječu na nju. Vrijeme kontakta između nanočestica željeza i iona metala, pH vrijednost,  $\zeta$  potencijal i temperatura su neki od parametara koji utječu na adsorpciju iona metala. Visok kapacitet adsorpcije postignut je pri sobnoj temperaturi u neutralnoj vodenoj otopini u vremenu od 30 minuta. Proučavanjem  $\zeta$  potencijala pokazano je da pri niskoj pH vrijednosti nanočestice željeza imaju pozitivan naboj zbog protoniranja hidroskilnih skupina koje se nalaze na površini. Tada je kapacitet adsorpcije  $\text{La}^{3+}$  i  $\text{Gd}^{3+}$  jako nizak zbog elektrostatskih odbijanja pozitivnih naboja što otežava reakciju ionske izmjene.<sup>34</sup>

Zhang i suradnici proučavali su adsorpciju cijele serije lantanoida ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  i  $\text{Ho}^{3+}$ ) na nanočestice željeza modificirane s dietilentriamin penta-octenom kiselinom (DTPA). Prvotno su snimljene TEM slike nemodificiranih nanočestica, zatim modificiranih sa silicijevim dioksidom ( $\text{SiO}_2$ ), DTPA i naposljetku slike duplo modificiranih nanočestica. Slike pokazuju kako postupna modifikacija uzrokuje povećanje debljine sloja na nanočesticama te kako DTPA ne utječe značajno na njihovu veličinu i strukturu. Isto kao i u prethodno navedenom istraživanju, promatrani su različiti parametri koji utječu na efikasnost adsorpcije iona metala na nanočestice željeza. Faktor separacije postiže svoj maksimum pri pH vrijednosti od 2 do 3, a za parove metala La/Gd te Dy/La veći je do 10 puta od prethodnih istraživanja. Osim postignute selektivnosti, duplo modificirane nanočestice pokazale su visoku efikasnost adsorpcije upravo u kiseloj sredini što pridonosi prilagodljivosti nanočestica u ekstremnim uvjetima kao što su otpadne vode industrijskih postrojenja.<sup>35</sup>

Gaete i suradnici proučavali su obnovljivost lantana, praseodimija i samarija adsorpcijom na nanočestice željeza modificiranim s fosfonskom kiselinom. Tehnikom HR-TEM dobivene su informacije o veličini i strukturi nanočestica, a EDS analizom određen je kemijski sastav nanočestica. Pokazano je da modificirane nanočestice željeza imaju oblik kugle promjera 6,8 nm s malim stupnjem aglomeracije, a maksimumi u EDS spektru ukazuju na prisutnost Fe, C, O i P što je karakteristično za ove nanočestice. Adsorpcija iona najučinkovitija je pri vrijednostima pH od 4 do 6 jer je pri nižoj vrijednosti pH fosfonska kiselina manje disocirana što otežava adsorpciju. Kako bi se modificirane nanočestice mogle regenerirati i ponovno upotrijebiti, istraživale su se i mogućnosti desorpcije iona metala. Ekstrakcija iona  $\text{La}^{3+}$  s modiciranim nanočesticama odvija se mehanizmom izmjene kationa, a kako bi se dogodila desorpcija, kemijska ravnoteža se mora pomaknuti koristeći jaku kiselinu. Koristeći klorovodičnu (HCl), dušičnu ( $\text{HNO}_3$ ) i sumpornu ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) kiselinu, pokazano je da je desorpcija iona lantana učinkovitija od desorpcije iona praseodimija i samarija. Naposljetku, nanočestice modficirane fosfonskom kiselinom pokazuju velik potencijal u uklanjanju, ali i regeneriranju iona lantanida iz vodenih sustava kao što su otpadne vode.<sup>36</sup>



## § 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. Kemikalije

- željezov(III) klorid heksahidrat,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Acros Organics)
- natrijev tetrahidroborat,  $\text{NaBH}_4$  (Alfa Aesar)
- piridin-2,6-dikarboksilna kiselina (dipikolinska kiselina, PDCA),  $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4$
- natrijev hidroksid,  $\text{NaOH}$
- etanol,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (96% v/v)
- koncentrirana dušična kiselina,  $\text{HNO}_3$
- standardna monoelementna otopina (erbij, Er)
- standardna monoelementna otopina (europij, Eu)
- standardna monoelementna otopina (gadolinij, Gd)
- standardna monoelementna otopina (neodimij, Nd)
- standardna monoelementna otopina (uranij, U)
- destilirana, deionizirana voda

Prije upotrebe, laboratorijsko posuđe oprano je deterdžentom te isprano vodovodnom vodom, destiliranom vodom, razrijeđenom dušičnom kiselinom (v/v, 10%) te deioniziranom vodom.

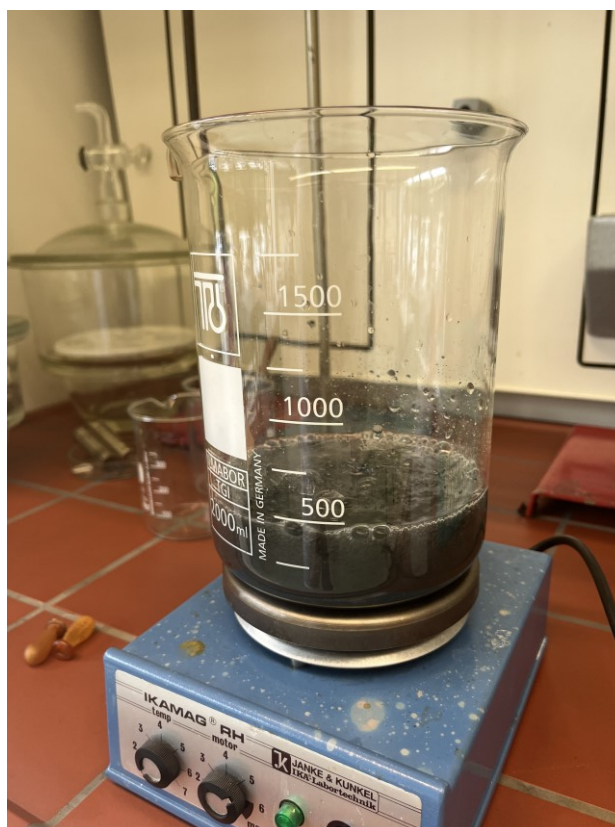
### 3.2. Instrumentacija

- analitička vaga (Mettler Toledo)
- pH-metar (Mettler Toledo)
- magnetska mješalica
- orbitalna tresilica
- spektrometar ICP-MS Agilent 7900
- mikroskop atomskih sila AFM Multimode-8E, Bruker
- pretražni elektronski mikroskop, Thermo Fisher Scientific FEI Quanta 250 FEG

### 3.3. Sinteza nanočestica željeza

#### 3.3.1. Sinteza neutralnih nanočestica željeza

Neutralne nanočestice željeza dobivene su metodom redukcije željezovog(III) klorida heksahidrata natrijevim borhidridom pri atmosferskom tlaku i sobnoj temperaturi. Otopina željezovih iona dobivena je otapanjem 2 g željezovog(III) klorida heksahidrata u 200 mL deionizirane vode. Vaganjem 1,6 g natrijevog tetrahidroborata u 200 mL deionizirane vode dobivena je otopina natrijevog tetrahidroborata. Uz stalno miješanje otopine željezovih iona na magnetskoj mješalici dodaje se kap po kap otopine natrijevog tetrahidroborata do pojave taloga. Nakon pojave taloga crne boje doda se ostatak otopine natrijevog tetrahidroborata (slika 12). Potom se reakcijska smjesa miješa još 10 minuta na magnetskoj mješalici nakon čega se nanočestice željeza odvoje od matičnice pomoću magneta, isperu etanolom te pohrane u etanolu na sobnoj temperaturi.

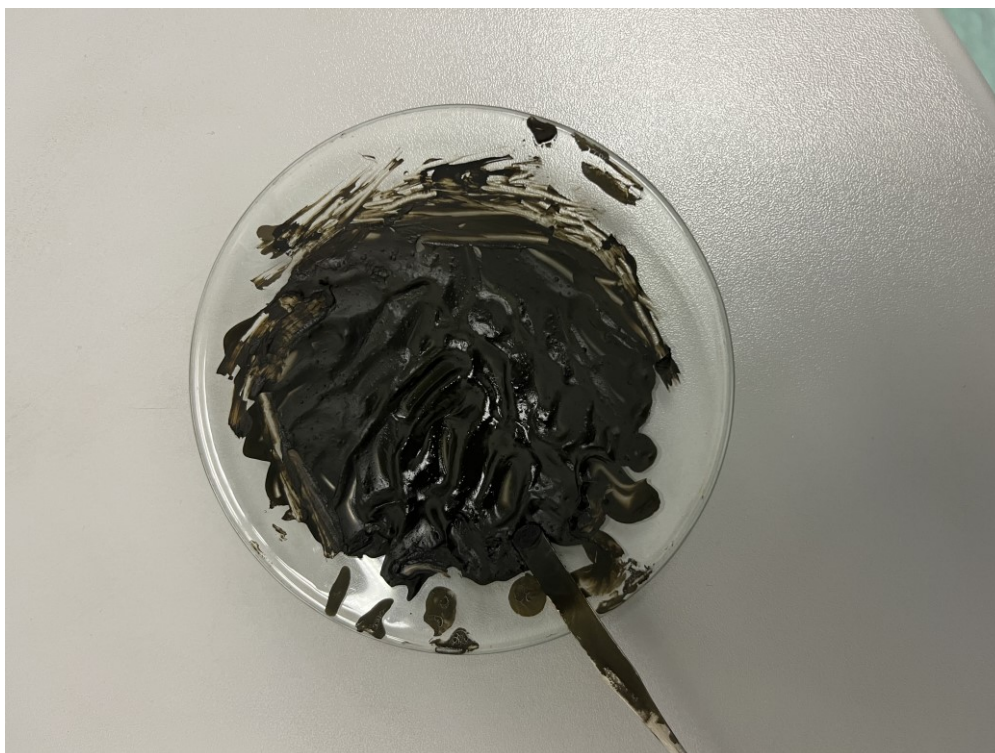


Slika 12. Priprava neutralnih nanočestica željeza

### 3.3.2. *Sinteza nanočestica modificiranih piridin-2,6-dikarboksilnom kiselinom*

Modificirane nanočestice željeza dobivene su redukcijom željezovih iona u lužnatoj vodenoj otopini željezovog(III) klorida heksahidrata natrijevim borhidridom uz dodatak vodene otopine piridin-2,6-dikarboksilne kiseline tako da je omjer Fe:PDCA jednak omjeru 2:1.

Vodena otopina željezovih iona dobivena je otapanjem 4 g željezovog(III) klorida heksahidrata u 400 mL deionizirane vode. Lužnata otopina natrijevog tetrahydroborata dobivena je otapanjem 2,8 g natrijevog tetrahydroborata u 360 mL deionizirane vode uz dodatak 40 mL 10 % (v/v) prethodno pripravljene vodene otopine natrijevog hidroksida. Vodena otopina piridin-2,6-dikarboksilne kiseline dobivena je otapanjem 1,6 g PDCA u 600 mL deionizirane vode. Uz stalno miješanje na magnetskoj mješalici, otopini željezovih iona dodaje se kap po kap lužnata otopina natrijevog tetrahydroborata do pojave taloga. Nakon pojave taloga simultano se dodaju ostatak otopine natrijevog tetrahydroborata i otopina piridin-2,6-dikarboksilne kiseline nakon čega se smjesa miješa još 10 minuta. Sintetizirane nanočestice se isperu etanolom u više obroka te se naposljetku pohrane u etanolu i čuvaju na sobnoj temperaturi (slika 13).



Slika 13. Nanočestice željeza modificirane dipikolinskom kiselinom

### 3.4. Priprava uzoraka za analizu

#### 3.4.1. Priprava otopina lantanoida

Jednoelementne otopine odabranih lantanoida (Er, Eu, Gd, Nd, U) su pripremljene razrjeđivanjem standardnih otopina odabranih lantanoida ishodne koncentracije  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ . Monoelementne otopine masene koncentracije  $5 \text{ mg L}^{-1}$  pripremljene su tako da je u 10 tikvica od 50 mL pipetirano 250 mL standardne otopine lantanoida u koje je prethodno dodana deionizirana voda. Osim monoelementnih otopina, pripravljena je i multielementna otopina lantanoida tako da je u dvije tikvice od 50 mL pipetirano po 250 mL svake standardne otopine odabranog lantanoida. Zatim se u svih 12 tikvica doda vodena otopina NaOH množinske koncentracije  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  tako da vrijednost pH otopina bude u rasponu od 7,5 do 9. Naposljetku se tikvice nadopune deioniziranom vodom do oznake.

#### 3.4.2. Sorpcija odabranih lantanoida na nanočestice željeza

U prvih 6 tikvica od 50 mL odvagano je po 20 mg nanočestica. U svaku tikvicu ulivena je po jedna prethodno pripremljena otopina odabranog lantanoida. Nakon toga, tikvice su stavljene na tresilicu u trajanju od 10 min. Zatim se nanočestice dekantiraju pomoću magneta, isperu etanolom i pohrane u epruvete za daljnju analizu metodom pretražne elektronske mikroskopije. Iz svake tikvice uzeto je po 10 mL otopine koja je analizirana metodom ICP-MS. U drugih 6 tikvica od 50 mL ponovljen je isti postupak i s nanočesticama željeza funkcionaliziranim piridin-2,6-dikarboksilnom kiselinom.

#### 3.4.3. Priprava otopina za mjerenje metodom ICP-MS

Nakon sorpcije lantanoida na nanočestice željeza, iz svake tikvice je otpipetirano 10 mL matičnice. Otopina je razrijeđena u dva koraka, tako da je prvotno 500  $\mu\text{L}$  svake otopine razrijeđeno u tikvicama od 10 mL i nadopunjeno do oznake deioniziranom vodom. Zatim je iz svake prethodno razrijeđene otopine otpipetirano 500  $\mu\text{L}$  otopine u tikvicu od 10 mL, dodano je 100  $\mu\text{L}$  spektralno čiste  $\text{HNO}_3$  te su tikvice nadopunjene do oznake deioniziranom vodom.

### 3.5. Mjerni postupci

Za mjerenje metodom ICP-MS određene su kalibracijske krivulje. Pri određivanju kalibracijskih krivulja korištene su standardne otopine dobivene razrijeđivanjem multielementnog standarda koncentracije  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ . Određene su kalibracijske krivulje mjerenjem otopina multielementnog standarda u koncentracijskom rasponu od  $1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  do  $20 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ . Postupak mjerenja se sastojao od tri uzastopna jednakotrajna mjerenja intenziteta, iz čijih se iznosa dobiva srednja vrijednost. Tako dobivene vrijednosti se grafički prikazuju kao kalibracijska krivulja.

Karakterizacija veličine i strukture neutralnih i funkcionaliziranih nanočestica željeza provedena je pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM). Uzorci za analizu su zalijepljeni na ljepljivu električno vodljivu grafitnu traku te su tako pripremljeni snimani pri povećanjima u području od 250 x do 250 000 x. Za SEM-EDS analizu nije bila potrebna dodatna priprema uzoraka, korišten je isti skenirajući mikroskop, ali uz detektor EDS.

## § 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. Ispitivanje efikasnosti separacije odabranih lantanoida iz vodenih otopina

Efikasnost sorpcije odabranih lantanoida ispitivana je metodom masene spektrometrije uz induktivno spregnutu plazmu. Nakon sorpcije lantanoida, nanočestice su odvojene iz otopine magnetskom separacijom, a matičnice su filtrirane, razrijeđene i analizirane metodom ICP-MS. Rezultati mjerenja za neutralne nanočestice željeza prikazani su u tablici 1, a za modificirane nanočestice (Fe:PDCA=2:1) u tablici 2.

Tablica 1. Rezultati mjerenja metodom ICP-MS nakon sorpcije iona metala pomoću neutralnih nanočestica uz početnu koncentraciju  $\gamma_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$

$\gamma / \text{mg L}^{-1}$					
	Nd	Eu	Gd	Er	U
nZVI-Nd	<LOD*	/	/	/	/
nZVI-Eu	/	0,4	/	/	0,4
nZVI-Gd	/	/	<LOD	/	/
nZVI-Er	/	/	/	<LOD	/
nZVI-U	/	0,4	/	/	1,36
nZVI-MULTI	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD

\*Detekcijska granica, LOD (eng. *Limit Of Detection*)

\*LOD (Nd) =  $1,3 \mu\text{g L}^{-1}$ ; LOD (Eu) =  $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ; LOD (Gd) =  $0,9 \mu\text{g L}^{-1}$ ; LOD (Er) =  $1,8 \mu\text{g L}^{-1}$ ; LOD (U) =  $0,8 \mu\text{g L}^{-1}$

Tablica 2. Rezultati mjerenja metodom ICP-MS nakon sorpcije metala pomoću modificiranih nanočestica (Fe:PDCA=2:1) uz početnu koncentraciju  $\gamma_0 = 5 \text{ mg L}^{-1}$

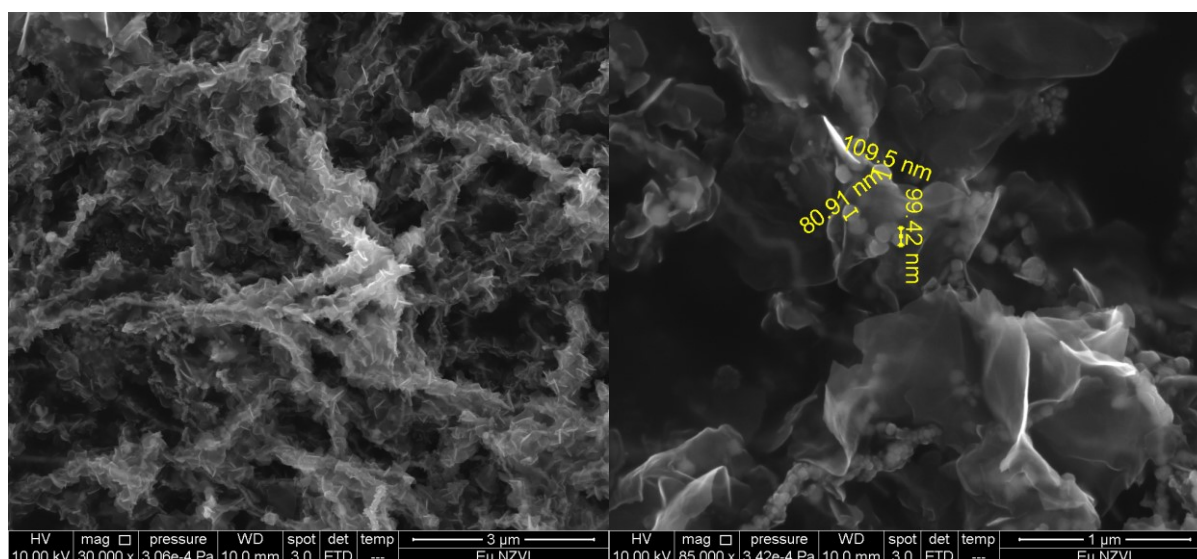
$\gamma / \text{mg L}^{-1}$					
	<b>Nd</b>	<b>Eu</b>	<b>Gd</b>	<b>Er</b>	<b>U</b>
<b>nZVI/PDCA-Nd</b>	1,68	1,6	/	0,4	/
<b>nZVI/PDCA-Eu</b>	/	1,17	/	/	0,8
<b>nZVI/PDCA-Gd</b>	/	/	1,86	/	/
<b>nZVI/PDCA-Er</b>	/	/	/	2,48	0,4
<b>nZVI/PDCA-U</b>	/	0,4	/	0,8	1,77
<b>nZVI/PDCA-MULTI</b>	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD

Dobivene vrijednosti koncentracija nakon sorpcije odnose se na semi-kvantitativna mjerenja metodom ICP-MS. Na primjeru uranija može se zamijetiti kako su nemodificirane nanočestice efikasnije uklonile ione u odnosu na modificirane nanočestice. Naime, postotak sorpcije uranija za nemodificirane nanočestice iznosi 72,8 %, dok za modificirane ta vrijednost iznosi 64,6 %. Ipak, za većinu elemenata vrijednosti su bile ispod detekcijskih granica zbog čega se ne može sa sigurnošću utvrditi koje su nanočestice efikasnije u uklanjanju iona metala iz vodenih otopina. Iz tog razloga provedena je SEM-EDS i AFM analiza kako bi se pomoću veličine i strukture nanočestica bolje raspoznao utjecaj sorpcije iona metala na nanočestice.

## 4.2. Karakterizacija čvrstih uzoraka

### 4.2.1. Karakterizacija nanočestica metodom SEM

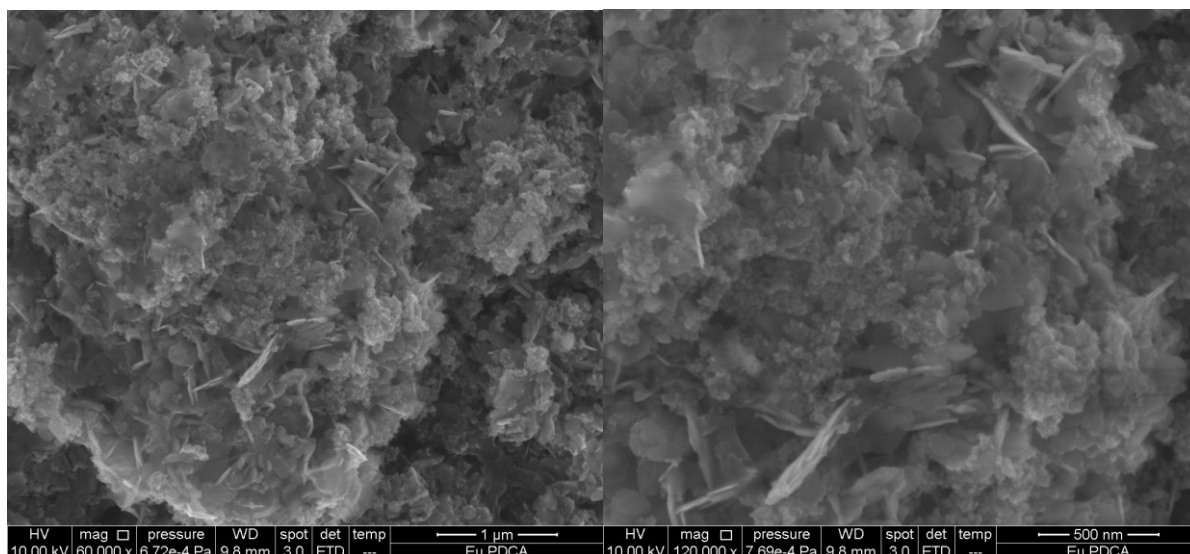
U svrhu proučavanja učinkovitosti uklanjanja iona metala ( $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ ) iz vodenih sustava provedena je analiza metodom SEM nakon uklanjanja iona iz vodenih otopina čije su početne koncentracije metala bile  $5 \text{ mg L}^{-1}$ .



Slika 14. Neutralne nanočestice željeza nakon sorpcije  $\text{Eu}^{3+}$  iz vodene otopine snimljene metodom SEM uz povećanje 30 000 x (lijevo) i 85 000 x (desno)

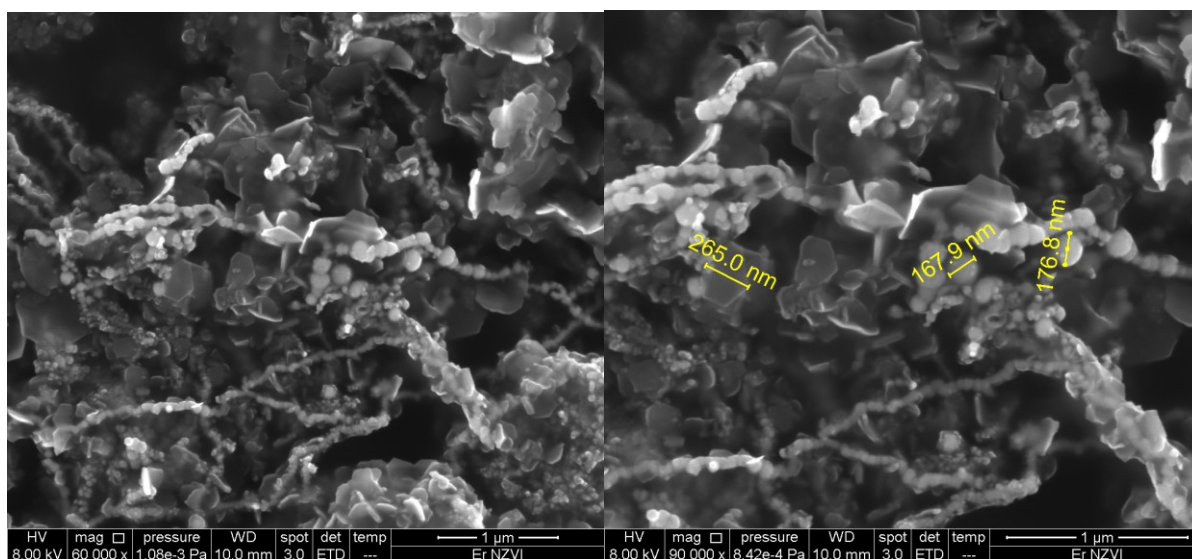
Struktura i veličina neutralnih nanočestica željeza nakon sorpcije iona metala  $\text{Eu}^{3+}$  iz vodene otopine prikazana je na slici 14. Dobiveni rezultati prikazuju da su pojedine nanočestice sfernog oblika, a međusobno grade strukturu sličnu dendritima. Desno na slici prikazane su i veličine nanočestica sfernog oblika čiji promjeri imaju vrijednosti od 80,91 nm, 99,42 nm te 109,5 nm. Srednja vrijednost veličina promjera nanočestica nakon sorpcije  $\text{Eu}^{3+}$  iznosi 96,61 nm.





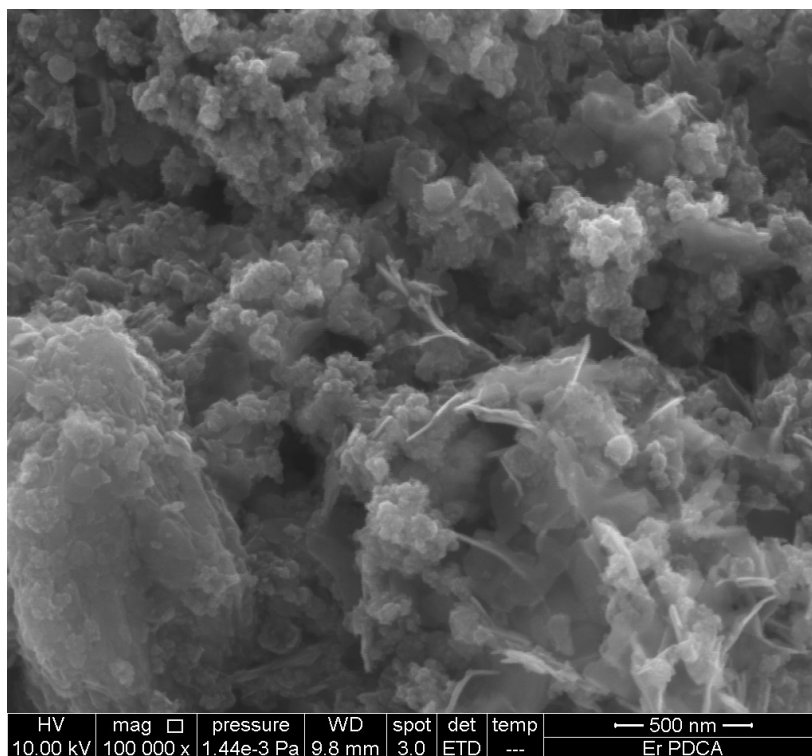
Slika 15. Modificirane nanočestice željeza (Fe:PDCA=2:1) nakon sorpcije  $\text{Eu}^{3+}$  iz vodene otopine snimljene metodom SEM uz povećanje 60 000 x (lijevo) i 120 000 x (desno)

Struktura i veličina modificiranih nanočestica željeza u molarnom omjeru Fe:PDCA= 2:1 nakon sorpcije europija iz vodene otopine prikazana je na slici 15. Iz dobivenih slika može se uočiti da pojedinačne modificirane nanočestice imaju oblik sličan kugli, a zajedno čine aglomerate uz pojavu nakupina.



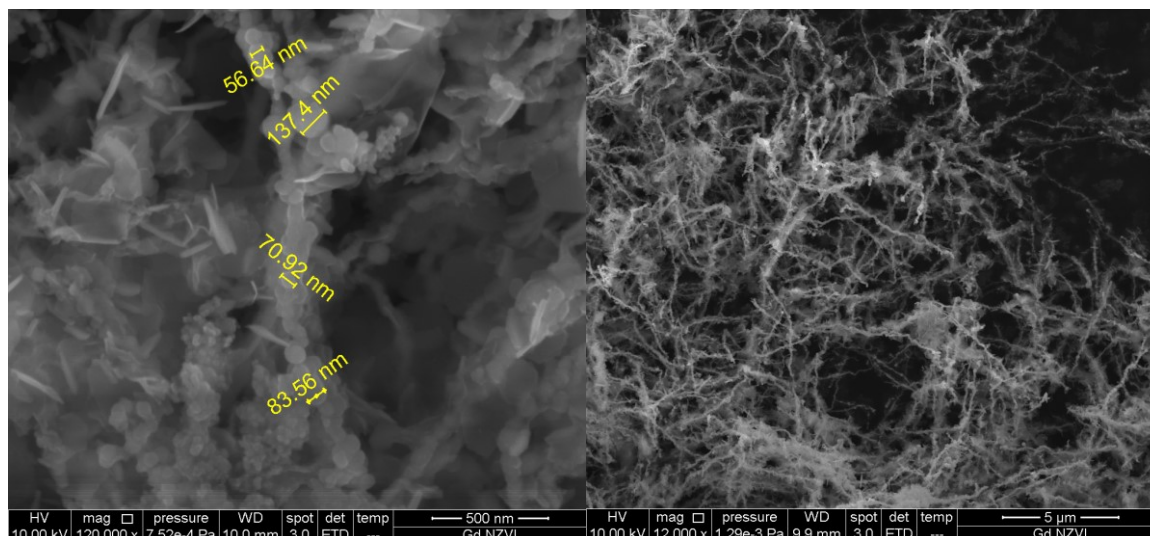
Slika 16. Neutralne nanočestice željeza nakon sorpcije  $\text{Er}^{3+}$  iz vodene otopine snimljene metodom SEM uz povećanje 60 000 x (lijevo) i 90 000 x (desno)

Na slici 16 prikazana je struktura i veličina neutralnih nanočestica željeza nakon sorpcije erbija iz vodene otopine. Uočeno je da su pojedinačne nanočestice sfernog oblika promjera u rasponu od 167,9 nm do 265,0 nm. Srednja vrijednost promjera neutralnih nanočestica iznosi 203,3 nm.



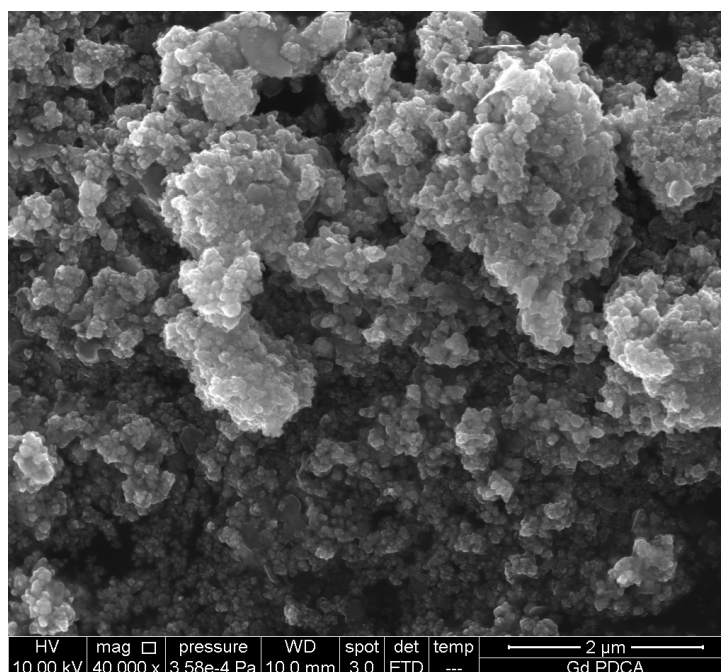
Slika 17. Modificirane nanočestice željeza (Fe:PDCA=2:1) nakon sorpcije  $\text{Er}^{3+}$  snimljene metodom SEM uz povećanje 100 000 x

Slika 17 prikazuje strukturu modificiranih nanočestica željeza nakon sorpcije erbija iz vodene otopine. Može se vidjeti da nanočestice imaju oblik kugle s izduženim krajevima, dok skupa aglomeriraju uz dodatnu tvorbu nakupina.



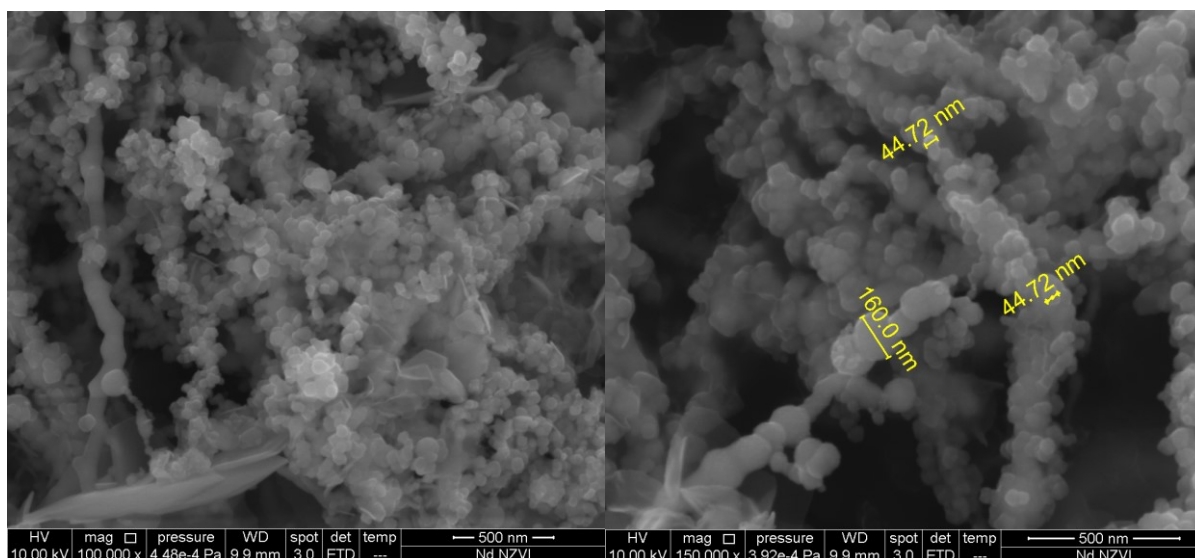
Slika 18. Neutralne nanočestice željeza nakon sorpcije  $Gd^{3+}$  iz vodene otopine snimljene metodom SEM uz povećanje 120 000 x (lijevo) i 12 000 x (desno)

Veličina i struktura neutralnih nanočestica željeza nakon sorpcije gadolinija iz vodene otopine prikazana je na slici 18. Uz povećanje 12 000 x (lijevo) jasno se može uočiti da nanočestice tvore dentritične strukture. Isto tako može se uočiti da pojedinačne nanočestice tvore oblik kugle čiji je promjer u rasponu od 56,64 nm do 137,4 nm. Srednja vrijednost promjera iznosi 87,13 nm.



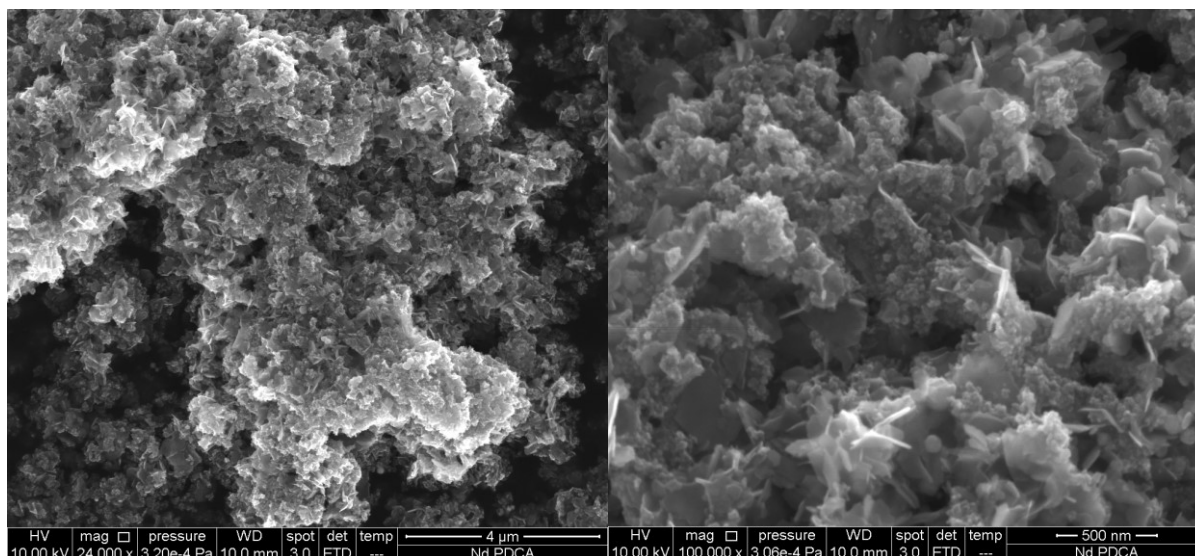
Slika 19. Modificirane nanočestice željeza (Fe:PDCA=2:1) nakon sorpcije  $Gd^{3+}$  iz vodene otopine snimljene metodom SEM uz povećanje 40 000 x

Slika 19 prikazuje strukturu modificiranih nanočestica željeza u molarnom omjeru Fe:PDCA= 2:1 nakon sorpcije gadolinija iz vodene otopine. Može se primjetiti kako nanočestice tvore aglomerate dok su pojedinačne nanočestice elipsoidnog oblika.



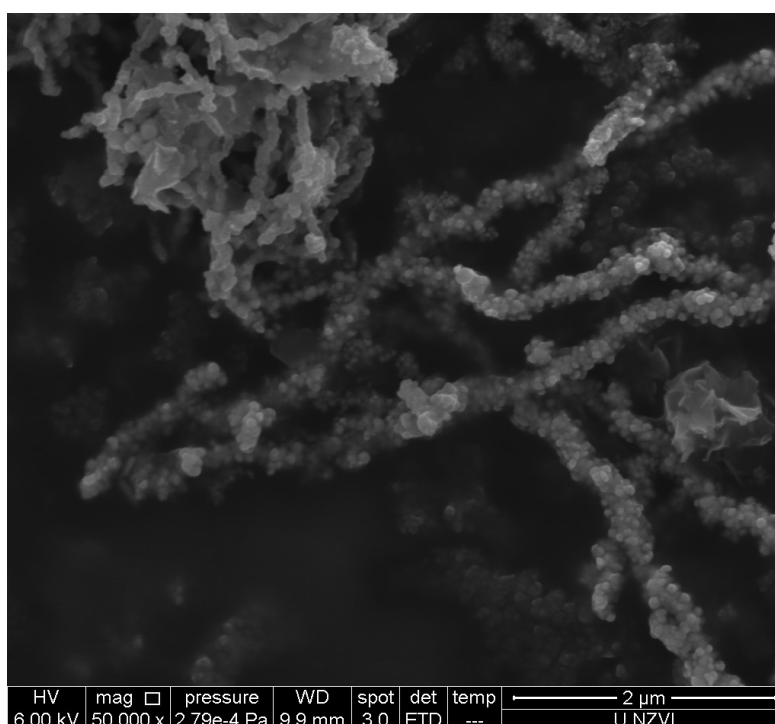
Slika 20. Neutralne nanočestice željeza nakon sorpcije  $\text{Nd}^{3+}$  iz vodene otopine snimljene metodom SEM uz povećanje 100 000 x (lijevo) i 150 000 x (desno)

Slika 20 prikazuje strukturu i veličinu nanočestica željeza nakon sorpcije neodimija iz vodene otopine. Može se ustanoviti da neutralne nanočestice tvore dendrite čije pojedine nanočestice imaju oblik kugle. Desno se može uočiti da promjer nanočestica iznosi 44,72 nm i 160 nm. Prema tome srednja vrijednost promjera neutralnih nanočestica nakon sorpcije neodimija iznosi 83,15 nm.



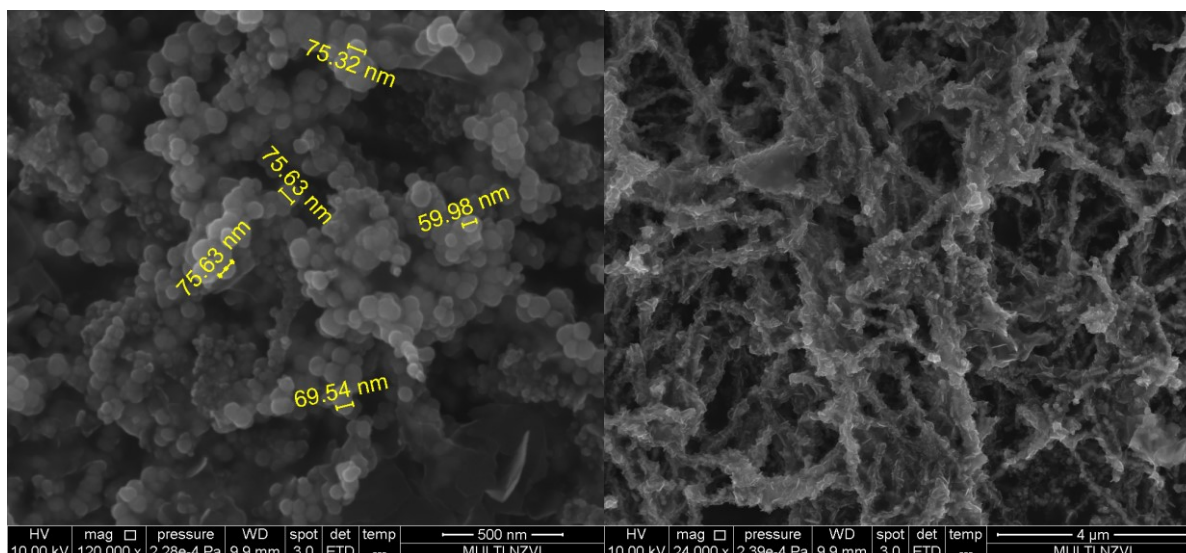
Slika 21. Modificirane nanočestice željeza (Fe:PDCA) nakon sorpcije  $\text{Nd}^{3+}$  iz vodene otopine snimljene metodom SEM uz povećanje 24 000 x (lijevo) i 100 000 x (desno)

Na slici 21 prikazana je struktura modificiranih nanočestica željeza (Fe:PDCA=2:1) nakon sorpcije neodimija iz vodene otopine. Primjećeno je da modificirane nanočestice tvore aglomerate koji sadrže kvazisferične nanočestice. Isto tako, može se uočiti da uz aglomerate, nanočestice se slažu i u nakupine.



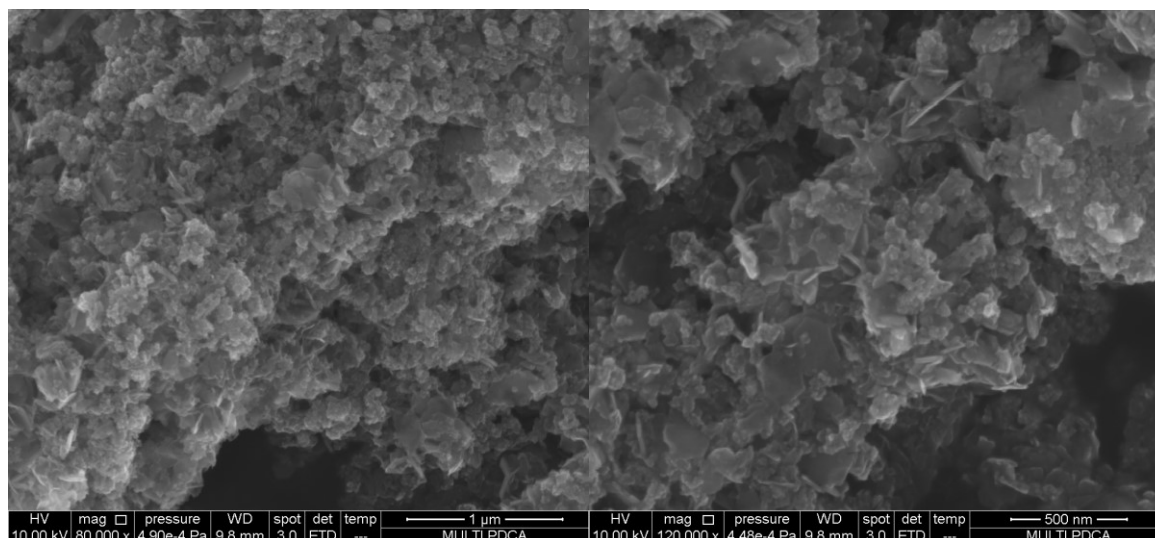
Slika 22. Neutralne nanočestice željeza nakon sorpcije  $\text{UO}_2^{2+}$  iz vodene otopine snimljene metodom SEM uz povećanje 50 000 x

Slika 22 prikazuje strukturu neutralnih nanočestica željeza nakon sorpcije uranija iz vodene otopine. Uočeno je da su pojedinačne nanočestice sferičnog oblika koje zajedno tvore dendritične strukture.



Slika 23. Neutralne nanočestice nakon sorpcije  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$  iz multielementne vodene otopine snimljene metodom SEM uz povećanje 120 000 x (lijevo) i 24 000 x (desno)

Struktura i veličina neutralnih nanočestica nakon sorpcije iona metala  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$  iz multielementne vodene otopine prikazana je na slici 23. Može se primjetiti da nanočestice tvore dendrite. Promjer nanočestica sferičnog oblika ima vrijednosti u rasponu od 59,98 nm do 75,63 nm. Srednja vrijednost promjera iznosi 71,22 nm.



Slika 24. Modificirane nanočestice željeza (Fe:PDCA=2:1) nakon sorpcije  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$  iz multielementne vodene otopine snimljene metodom SEM uz povećanje 80 000 x (lijevo) i 120 000 x (desno)

Struktura modificiranih nanočestica željeza (Fe:PDCA=2:1) nakon sorpcije  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$  iz multielementne vodene otopine prikazana je na slici 24. Može se zamijetiti kako nanočestice aglomeriraju uz tvorbu nakupina.

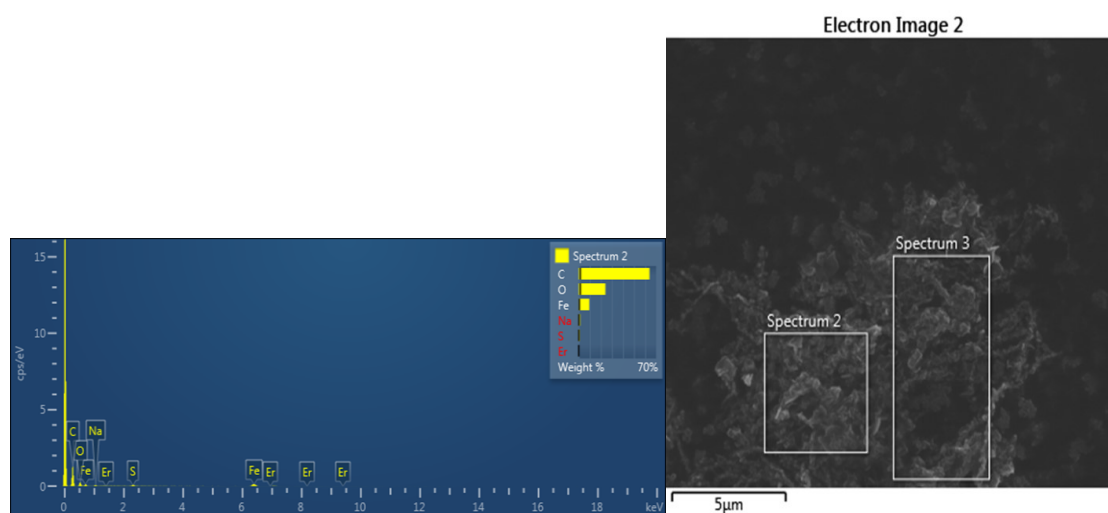
U tablici 3 prikazani su dobiveni podaci o veličinama sintetiziranih neutralnih nanočestica. Na temelju prikazanih podataka može se zamijetiti kako su neutralne nanočestice najveće nakon sorpcije erbij, dok su najmanje nakon sorpcije svih iona metala ( $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ ) iz multielementne vodene otopine.

Tablica 3. Veličine sintetiziranih neutralnih nanočestica

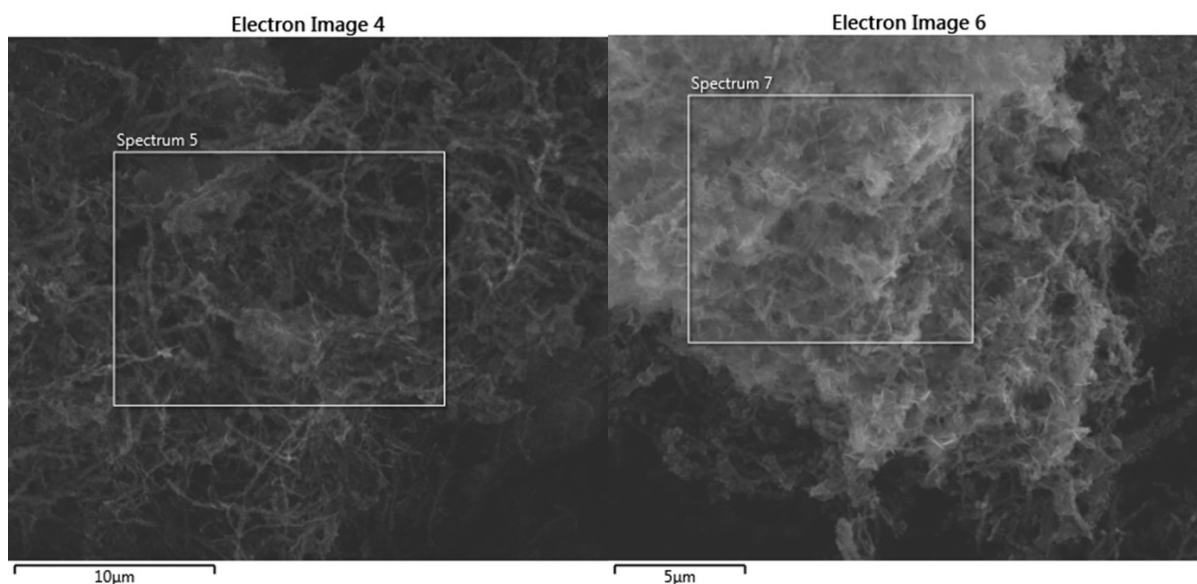
Uzorak	nZVI-Eu	nZVI-Er	nZVI-Gd	nZVI-Nd	nZVI-MULTI
Veličina najmanje izmjerene čestice, $D/\text{nm}$	80,91	167,9	56,64	44,72	59,98
Veličina najveće izmjerene čestice, $D/\text{nm}$	109,5	265,0	137,4	160,0	75,63
Srednja vrijednost veličina čestica, $\bar{D}/\text{nm}$	96,61	203,3	87,13	83,15	71,22

## 4.2.2. Karakterizacija nanočestica metodom SEM-EDS

Kako bi se dodatno proučila struktura, ali i kemijski sastav neutralnih i modificiranih nanočestica nakon sorpcije odabranih metala, provedena je SEM-EDS analiza. Mjerenja su izvedena u najmanje 3 ponavljanja pri čemu su fokusirana različita područja, a dobiveni spektri prikazani su u nastavku.

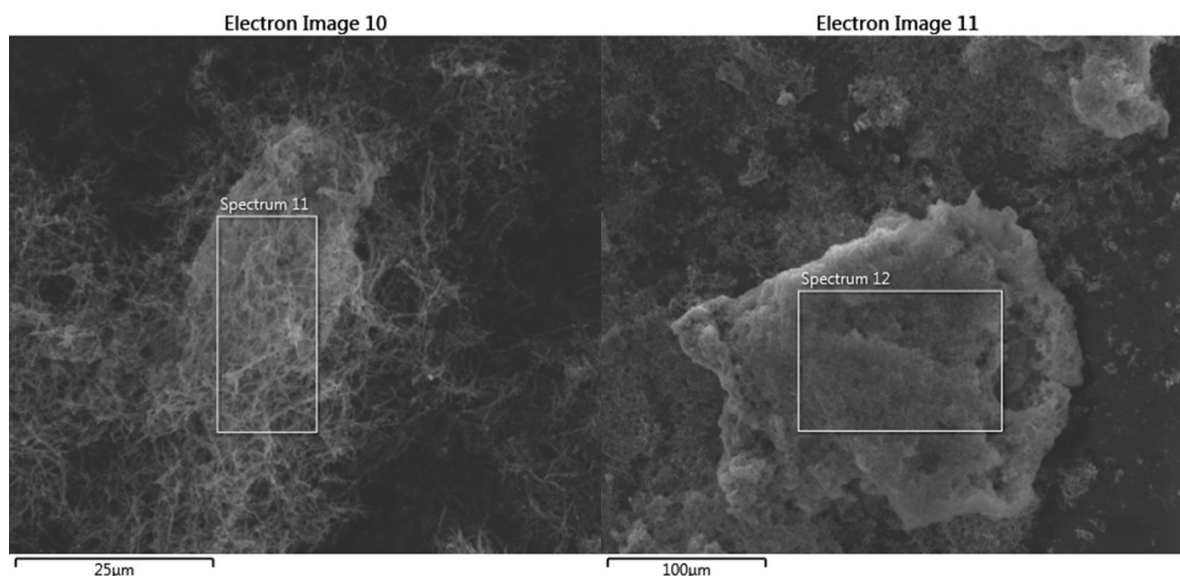


Slika 25. Kvalitativni i kvantitativni prikaz neutralnih nanočestica željeza nakon sorpcije erbija iz monoelementne vodene otopine



Slika 26. Kvalitativni prikaz neutralnih nanočestica nakon sorpcije europija (lijevo) i uranija (desno) iz monoelementne vodene otopine





Slika 27. Kvalitativni prikaz neutralnih nanočestica nakon sorpcije gadolinija (lijevo) i neodimija (desno) iz monoelementne vodene otopine

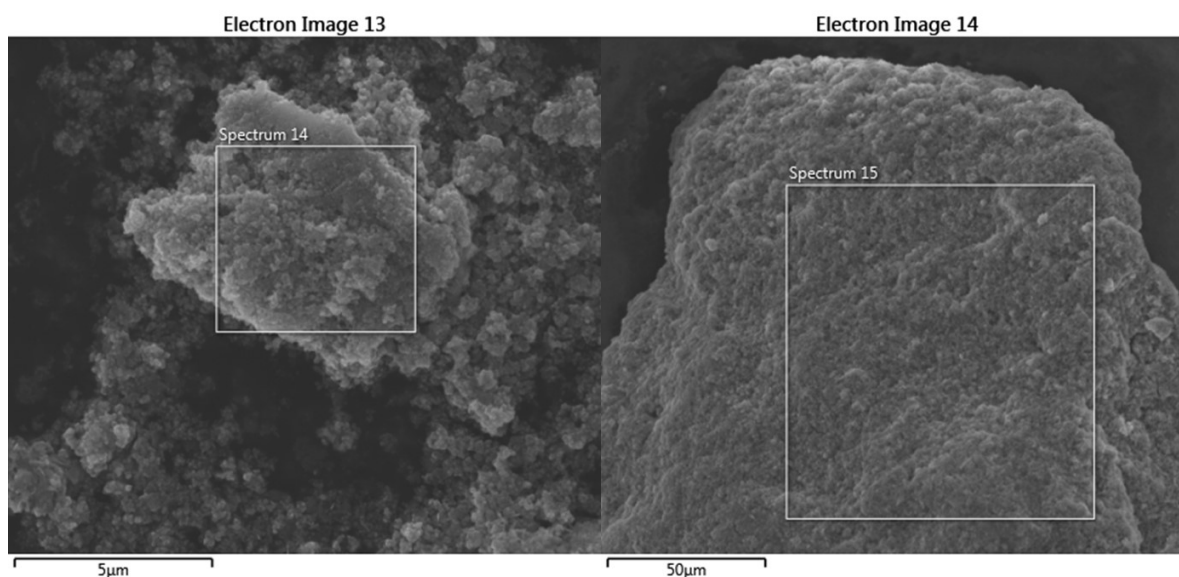
Uz kvalitativni prikaz neutralnih nanočestica željeza nakon sorpcije odabranih iona metala iz monoelementnih vodenih otopina i jedne multielementne vodene otopine, dobiven je i sadržaj pojedinih elemenata koji je prikazan u tablici 4.

Tablica 4. Srednje vrijednosti masenih udjela pojedinih elemenata u sintetiziranim neutralnim nanočesticama željeza nakon sorpcije odabranih iona metala

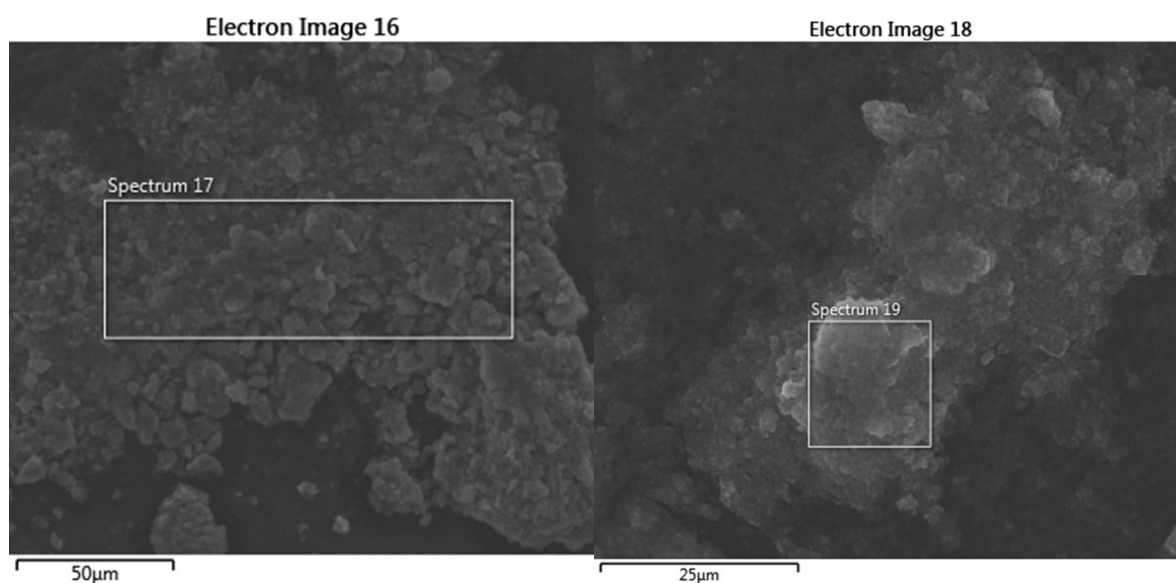
<i>w</i> (element) / %							
	<b>Fe</b>	<b>O</b>	<b>Eu</b>	<b>Er</b>	<b>U</b>	<b>Gd</b>	<b>Nd</b>
<b>nZVI-Eu</b>	34,23	38,87	0	/	/	/	/
<b>nZVI- Er</b>	7,69	24,12	/	0,61	/	/	/
<b>nZVI-U</b>	41,39	30,74	/	/	0,36	/	/
<b>nZVI-Gd</b>	37,12	34,27	/	/	/	0,39	/
<b>nZVI- Nd</b>	58,66	28,37	/	/	/	/	0,45
<b>nZVI-MULTI</b>	49,22	29,05	/	2,12	/	/	/

Iz podataka o masenim udjelima kisika i željeza u uzorcima neutralnih nanočestica željeza može se pretpostaviti kako nastaje sloj različitih oksida željeza, no kako udjeli nisu visoki pretpostavlja se da ni oksidacija nije značajna.

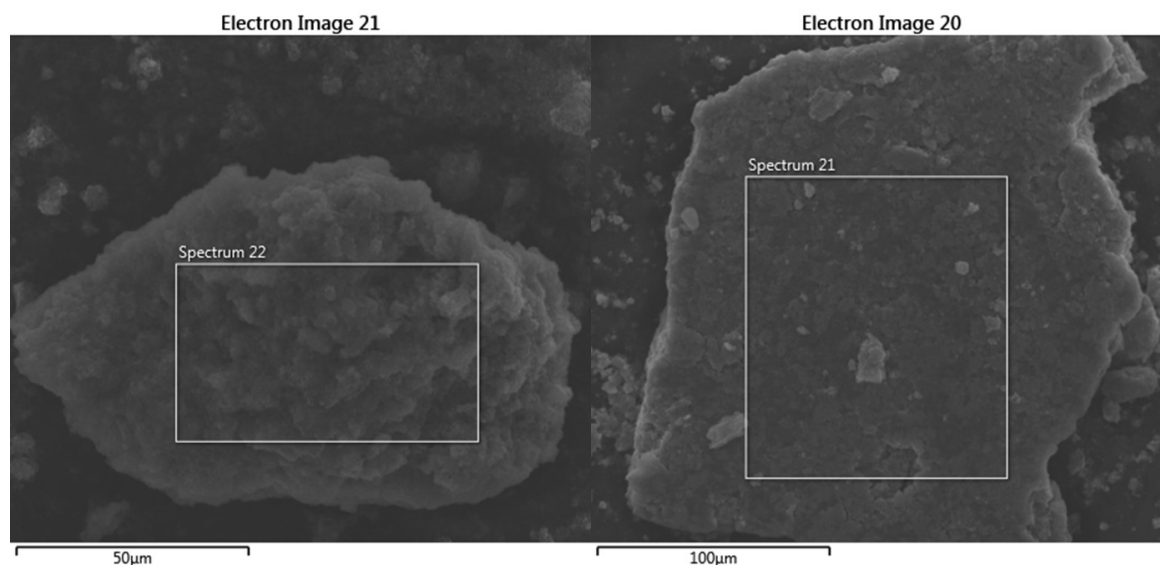
Provedena je i SEM-EDS analiza modificiranih nanočestica željeza nakon sorpcije odabranih iona metala iz monoelementnih otopina te jedne multielementne otopine. Kvalitativni prikazi dani su u nastavku, a u tablici 5. prikazani su podaci o sadržaju elemenata modificiranih nanočestica.



Slika 28. Kvalitativni prikaz modificiranih nanočestica željeza nakon sorpcije gadolinija (lijevo) i neodimija (desno) iz monoelementne vodene otopine



Slika 29. Kvalitativni prikaz modificiranih nanočestica željeza nakon sorpcije erbij (lijevo) i europija (desno) iz monoelementne vodene otopine



Slika 30. Kvalitativni prikaz modificiranih nanočestica nakon sorpcije uranija (lijevo) iz monoelementne vodene otopine i odabranih metala iz multielementne vodene otopine (desno)

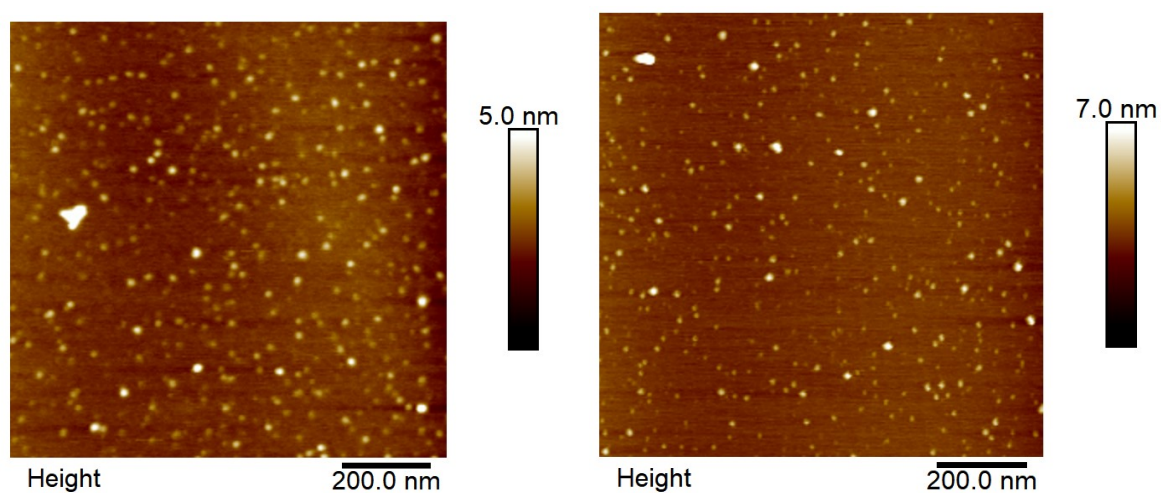
Tablica 5. Srednje vrijednosti masenih udjela pojedinih elemenata u sintetiziranim modificiranim nanočesticama željeza (NP) nakon sorpcije odabranih iona metala

<i>w</i> (element) / %							
	<b>Fe</b>	<b>O</b>	<b>Gd</b>	<b>Nd</b>	<b>Er</b>	<b>Eu</b>	<b>U</b>
<b>NP-Gd</b>	61,91	28,99	7,46	/	/	/	/
<b>NP- Nd</b>	68,46	31,85	/	0	/	/	/
<b>NP-Er</b>	65,97	30,74	/	/	3,68	/	/
<b>NP-Eu</b>	57,77	32,53	/	/	/	0	/
<b>NP- U</b>	71,99	27,76	/	/	/	/	0,26
<b>NP-MULTI</b>	66,33	31,87	/	/	1,58	/	0,22

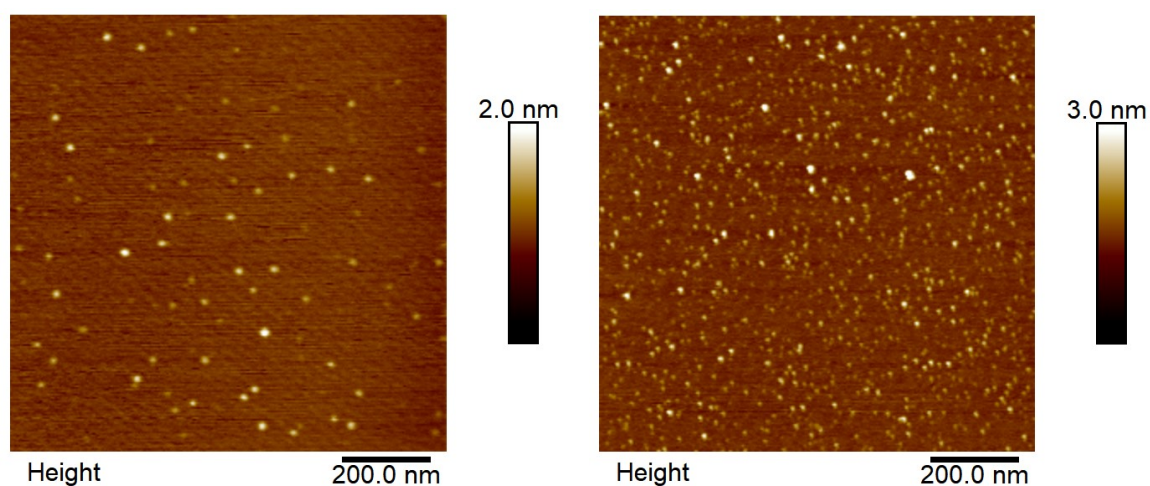
Iz podataka o masenim udjelima pojedinih elemenata u uzorcima modificiranih nanočestica dipikolinskom kiselinom može se pretpostaviti također postojanje sloja oksida željeza. Usporedbom vrijednosti za neutralne i modificirane nanočestice može se primjetiti kako su udjeli željeza i kisika (koji potječe iz PDCA) viši za modificirane nanočestice. Isto tako, može se uočiti kako su pojedini udjeli pojedinih elemenata nakon sorpcije viši za modificirane nanočestice što bi moglo ukazivati na veću efikasnost sorpcije određenih iona metala.

#### 4.2.3. Karakterizacija nanočestica metodom AFM

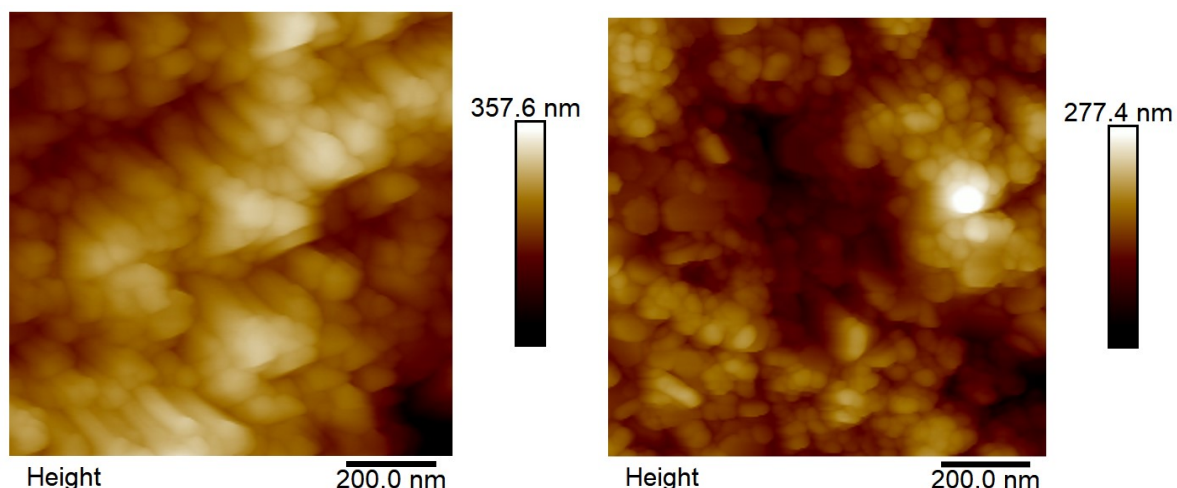
Metodom mikroskopije atomskih sila analizirane su neutralne nanočestice željeza i one modificirane s PDCA nakon sorpcije iona metala gadolinija, uranija, europija i erbija iz monoelementnih vodenih otopina. Dobiveni rezultati prikazani su na slikama 30–33.



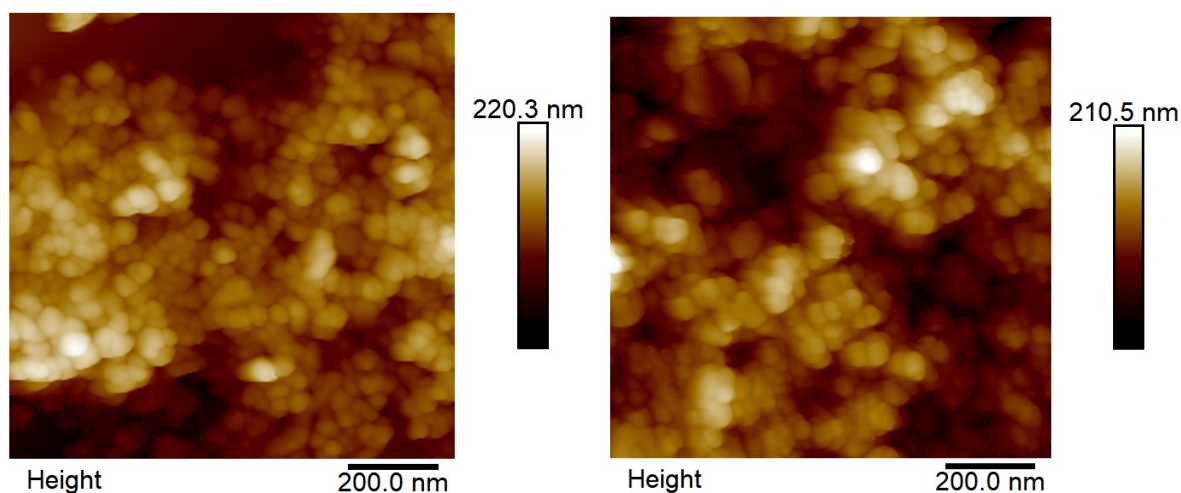
Slika 31. Neutralne nanočestice nakon sorpcije gadolinija (lijevo) i uranija (desno) snimljene metodom AFM



Slika 32. Neutralne nanočestice nakon sorpcije europija (lijevo) i erbija (desno) snimljene metodom AFM



Slika 33. Modificirane nanočestice željeza nakon sorpcije gadolinija (lijevo) i uranija (desno) snimljene metodom AFM



Slika 34. Modificirane nanočestice željeza nakon sorpcije europija (lijevo) i erbija (desno) snimljene metodom AFM

Iz dobivenih slika može se primjetiti kako je visina modificiranih nanočestica željeza veće vrijednosti od visine neutralnih nanočestica. Naime, prosječna visina za neutralne nanočestice nakon sorpcije odabranih iona metala iznosi 3,6 nm, dok je ta vrijednost za modificirane nanočestice jednaka 4,1 nm. Iz slika se također može primjetiti kako su nanočestice sfernog oblika, a kod modificiranih nanočestica se može uočiti kako podliježu aglomeraciji. Može se uočiti i kako neutralne nanočestice željeza imaju pretežito jednoliku površinu, dok je kod modificiranih nanočestica površina neravna i nejednolika.

Kim i suradnici pripravili su nanočestice elementarnog željeza i nanočestice željeza s precipitiranim željezovim sulfidom, Fe/FeS. Pomoću AFM metode ispitali su efikasnost uklanjanja trikloretilena (TCE) iz vodene otopine. Uočeno je da nanočestice elementarnog željeza imaju pretežito glatku i jednoliku površinu, dok nanočestice Fe/FeS imaju grubu i nejednoliku površinu. Zbog tih karakteristika nanočestice Fe/FeS su više reaktivne, a time i efikasnije pri sorpciji trikloretilena.<sup>37</sup>

Singh i suradnici proveli su istraživanje o efikasnosti uklanjanja bakra iz vodenih sustava pomoću nemodificiranih i modificiranih nanočestica magnetita, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Analizom pomoću AFM metode primjećeno je kako se modificirane nanočestice kvazisferičnog oblika slažu u aglomerate. Isto tako zamijećeno je kako parametar površinske hrapavosti RA za nemodificirane nanočestice iznosi 0,612667 nm, a za modificirane nanočestice 0,696743 nm. Dobiveni rezultati ukazuju kako hrapavost površine utječe na poboljšanje adsorpcije iona metala.<sup>38</sup>

## § 5. ZAKLJUČAK

Nanočestice elementarnog željeza sintetizirane su borhidridnom reakcijom, a modificirane dipikolinskom kiselinom u molarom omjeru Fe:PDCA=2:1. Efikasnost sorpcije iona metala  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$  na nanočestice željeza preliminarno je ispitana metodom ICP-MS. Zatim su nanočestice okarakterizirane metodama SEM, SEM-EDS i AFM.

Ispitivana je efikasnost sorpcije pojedinačnih iona lantanoida pri koncentraciji vodenih otopina od  $5 \text{ mg L}^{-1}$  i uz konstantnu masu sintetiziranih nanočestica od 20 mg. Na primjeru uranija uočena je efikasnija sorpcija na nemodificirane nanočestice. Ipak, za većinu elemenata koncentracije su ispod detekcijskih granica pa se ne može sa sigurnošću utvrditi koje nanočestice pokazuju bolju efikasnost u uklanjanju lantanoida iz vodenih otopina.

Iz slika dobivenih SEM metodom utvrđena je veličina i oblik nanočestica željeza. Srednja vrijednost veličine promjera najveća je za nemodificirane nanočestice na koje je adsorbiran erbij i iznosi 203,3 nm, dok je najmanja vrijednost kod adsorpcije odabranih iona iz multielementne vodene otopine i iznosi 71,22 nm. Isto tako SEM metodom uočeno je kako nemodificirane nanočestice imaju sferičan oblik, a zajedno tvore lančaste strukture nalik dendritima. Nanočestice modificirane dipikolinskom kiselinom imaju više elipsoidan oblik i aglomeriraju uz tvorbu nakupina. SEM-EDS analizom utvrđen je kemijski sastav nanočestica željeza i zapaženo je kako dolazi do nastanka oksidnog sloja na nanočesticama. Ipak, primjećeno je kako su srednje vrijednosti masenih udjela kisika i željeza veći kod modificiranih nanočestica što može ukazivati na udio kisika koji potječe iz dipikolinske kiseline. Uz to, uočeno je i kako su pojedini udjeli određenih lantanoida nakon sorpcije viši za modificirane nanočestice što bi moglo ukazivati na njihovu veću efikasnost sorpcije.

Naposljetku, provedena je i AFM analiza čime je dobivena prosječna visina nanočestica koja za nemodificirane nanočestice iznosi 3,6 nm, a za modificirane nanočestice 4,1 nm. Usporedbom s drugim sličnim istraživanjima, uočena je sličnost u rezultatima. Naime, nanočestice elementarnog željeza imaju jednoličniju površinu od modificiranih nanočestica čime se pokazalo kako struktura utječe na efikasnost sorpcije. Sve provedene analize ukazale su na promjenu veličine i oblika nanočestica pri modifikaciji i sorpciji odabranih iona čime je dokazano da ustinu je došlo do uklanjanja metala iz vodenih otopina.

## § 6. LITERATURNI IZVORI

1. T. Phenrat, G. V. Lowry, *Nanoscale Zerovalent Iron Particles for Environmental Restoration*, Springer, New York, 2019, str. 2 – 97.
2. M. Stefaniuk, P. Oleszczuk, Y. S. Ok, *Chem. Eng. J.* **287** (2015) 618–632.
3. S. Rončević, I. Nemet, T. Zubin Ferri, D. Matković-Čalogović, *RSC Adv.* **9** (2019) 31043–31051.
4. D. L. Huber, *Small* **1** (2005) 482–501.
5. I. Khan, K. Saed, I. Khan, *Arabian J. Chem.* **12** (2019) 908–931.
6. R. Mukherjee, R. Kumar, A. Sinha, Y. Lama, A. K. Saha, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **46** (2016) 443–466
7. Y. Sun, X. Li, J. Cao, W. Zhang, H. P. Wang, *Adv. Colloid Interface Sci.* **120** (2006) 47–56
8. H. M. Fhamy, F. M. Mohamed, M. H. Marzouq, A. B. El-Din Mustafa, A. M. Alsoudi, O. A. Ali, M. A. Mohamed, F. A. Mahmoud, *BioNanoSci.* **8** (2018) 491–503.
9. B. Kharisov, H. V. Rasika Dias, O. V. Kharissova, V. M. Jiménez- Pérez, B. O. Pérez, B. Muñoz Flores, *RSC Adv.* **2** (2012) 9325–9358.
10. T. A. Aragaw, F. M. Bogale, B. A. Aragaw, *J. Saudi Chem. Soc.* **25** (2021) 101280
11. N. Zhu, H. Ji, P. Yu, J. Niu, M. U. Farooq, M. W. Akram, I. O. Udego, H. Li, X. Niu, *Nanomaterials* **8** (2018) 810–837.
12. S. Mourdikoudis, R. M. Pallares, N. T. K. Thanh, *Nanoscale* **10** (2018) 12871–12934.
13. Z. Luo, *A Practical Guide to Transmission Electron Microscopy, Volume II: Advanced Microscopy*, Momentum Press, New York, 2016, str. 21–92.
14. B. Fultz, J. M. Howe, *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*, Springer, New York, 2007, str. 1–108.
15. W. Zhou, R. P. Apkarian, Z. L. Wang, D. Joy, *Scanning Microscopy for Nanotechnology*, Springer, New York, 2006, str. 1–40.
16. K. D. Vernon- Perry, *Analysis* **13** (2000) 40–44.
17. <https://www.nanoscience.com/techniques/scanning-electron-microscopy/components/>  
(datum preuzimanja: 15.7 2022.)



18. P. J. Goodhew, J. Humphreys, R. Beanland, *Electron Microscopy and Analysis*, Taylor & Francis Inc, New York, 2001, str. 122–153.
19. D. E. Newbury, N. W. M. Ritchie, *Scanning* **35** (2013) 141–168.
20. P. Eaton, P. West, *Atomic Force Microscopy*, Oxford University Press Inc, New York, 2010, str. 1–13.
21. D. Rugar, P. Hansma, *Phys. Today* **43** (1990) 23–30.
22. F. Razumić, *Analiza topografije površine primjenom mikroskopa atomskih sila*, Završni rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, 2020, str. 22.
23. F. J. Giessibl, *Rev. Mod. Phys.* **75** (2003) 949–978.
24. S. Miljanić, N. Galić, Viši praktikum analitičke kemije 1, Interna skripta, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2018, str. 19–22.
25. D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, Brooks/Cole, Belmont, 2014, str. 666–668.
26. P. Novak, T. Jednačak, *Strukturna analiza spojeva spektroskopskim metodama*, TIVA, Varaždin, 2013, str. 54–55.
27. B. C. Smith, *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, Taylor & Francis Group, Florida, 2011, str. 8–10.
28. R. Thomas, *Practical Guide to ICP-MS: A Tutorial for Beginners*, Third Edition, Taylor & Francis Group, Florida, 2013, str. 1–4.
29. <https://www.agilent.com/en/product/atomic-spectroscopy/inductively-coupled-plasma-mass-spectrometry-icp-ms/what-is-icp-ms-icp-ms-faqs> (datum preuzimanja: 20.7.2022.)
30. L. H. J. Lajunen, *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1992, str. 204–211.
31. J. D. Ingle, S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*, Prentice-Hall International Inc, New Jersey, 1988, str. 233–237.
32. H. E. Taylor, *Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry*, Academic Press, San Diego, 2001, str. 34–46.
33. S. C. Wilschefski, M. R. Baxter, *Clin. Biochem. Rev.* **40** (2019) 115–133.
34. R. M. Ashour, A. A. Abdel-khalek, M. M. Ali, A. F. Abdel-Magred, *Chem. Technol.* **11** (2016) 100–108.
35. H. Zhang, R. G. McDowell, L. R. Martin, Y. Qiang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** (2016) 9523–9531.

36. J. Gaete, L. Molina, F. Valenzuela, C. Basualto, *Hydrometallurgy* **203** (2021) 105698
37. E. Kim, J. Kim, A. Azad, Y. Chang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **3** (2011) 1457–1462.
38. D. Singh, S. Verma, R. K. Gautam, V. Krishna, *J. Environ. Chem. Eng.* **3** (2015) 2161–2171.

## § 7. ŽIVOTOPIS

### Osobni podatci

Ime i prezime: Nikolina Beljan

Datum rođenja: 19. siječnja 1998.

Mjesto rođenja: Zagreb

### Obrazovanje

2004.–2012. Osnovna škola Sesevetski Kraljevec, Sesevetski Kraljevec

2012.–2016. Srednja škola XVI. gimnazija, Zagreb

2016.–2020. Preddiplomski studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb

### Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

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

2018. Znanstvene čarolije, volonterski projekt Studentske sekcije Hrvatskog kemijskog društva

### Sudjelovanja na znanstvenim skupovima

1. N. Krajina, N. Beljan, S. Rončević, I. Nemet, Laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) // XIV. Susret mladih kemijskih inženjera : Knjiga sažetaka / Žižek, Krunoslav; Katančić, Zvonimir; Kovačić, Marin (ur.), Zagreb: Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, 2022. str. 17, Zagreb, 2022.

2. N. Beljan, I. Nemet, S. Rončević, Karakterizacija nanočestica željeza pri sorpciji odabranih elemenata rijetkih zemalja pomoću metoda ICP-MS, SEM i AFM // 1. Simpozij analitičke atomske spektrometrije / Zagreb: Prirodoslovno-matematički fakultet, 2022. str. 31