

Spektrometrijska analiza uklanjanja iona lantanoida iz vodenih otopina pomoću neutralnih nanočestica željeza inkapsuliranih u alginatnom hidrogel

Perić, Kristina

Master's thesis / Diplomski rad

2025

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:217:207672>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-31**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Kristina Perić

**Spektrometrijska analiza uklanjanja iona lantanoida
iz vodenih otopina pomoću neutralnih nanočestica
željeza inkapsuliranih u alginatnom hidrogelu**

Diplomski rad

predložen Kemijskom odsjeku

Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

radi stjecanja akademskog zvanja

magistre kemije

Zagreb, 2025. godina.

Ovaj diplomski rad izrađen je u Zavodu za analitičku kemiju Kemijskog odsjeka
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu pod mentorstvom doc. dr. sc.
Ivana Nemeta i neposrednim voditeljstvom Nikoline Ilić, mag. chem.

Zahvale

Prije svega, veliko hvala mom mentoru, doc.dr.sc. Ivanu Nemetu, najprije za pruženu priliku, a zatim za svu velikodušnu pomoć, podršku i svaki udijeljeni savjet. Uz njega, hvala na svemu i neposrednoj voditeljici, Nikolini Ilić, mag. chem.

Bez vas bi ovaj završetak mog studentskog puta bio puno teži.

*Hvala cijeloj mojoj obitelji, posebno Filipu, Josipu i baki,
a mama i tata, najveće hvala ide vama.*

Hvala na svemu što ste mi bezuvjetno davali, na svojoj ljubavi i podršci, ne samo kroz ove godine studiranja nego i kroz cijeli moj život.

Vi ste zaslužni za sve što sam danas.

Hvala svim mojim prijateljima, i kumovima, na svakom ohrabrenju, poticaju, utjehi nakon pada i proslavi nakon prolaza. Vama koji ste sastavni dio mog života već i puno prije studentskih dana i vama koji ste od ljudi koje sam upoznala prvi dan faksa ili prvi dan studentskog posla, postali prijatelji za život. Uz vas je sve bilo lakše i zabavnije.

*Cure; Sara i Nina, Lorena i Lucija,
da nije vas, ne bih znala da studiranje i studentski posao, osim znanja i novaca,
mogu donijeti i nešto ovako veliko.*

Na kraju, hvala mom Marku.

Za svaki put koji si vjerovao u mene i onda kada ja nisam.

Za svaku obrisanu suzu i svako bravo svih ovih godina. Za sve.

Od prvog do zadnjeg dana bio si moja najveća podrška, najjači oslonac i moja glavna motivacija. Bez tebe ništa ne bi bilo isto.

Još jednom, hvala vam svima, sve je ovo vrijedilo upravo zbog vas.

Sadržaj

SAŽETAK	X
ABSTRACT	XII
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	2
2.1. Elementi rijetkih zemalja	2
2.1.1. <i>Praseodimij</i>	2
2.1.2. <i>Neodimij</i>	3
2.1.3. <i>Erbij</i>	4
2.1.4. <i>Tulij</i>	5
2.2. Nanočestice željeza	6
2.2.1. <i>Struktura neutralnih nanočestica željeza</i>	6
2.2.2. <i>Mehanizam djelovanja neutralnih nanočestica željeza</i>	7
2.2.3. <i>Sinteza neutralnih nanočestica željeza</i>	8
2.2.4. <i>Nedostatci neutralnih nanočestica željeza</i>	9
2.2.5. <i>Stabilizacija neutralnih nanočestica željeza</i>	10
2.2.6. <i>Primjena neutralnih nanočestica željeza</i>	11
2.3. Metode karakterizacije nanočestica	12
2.3.1. <i>Elektronska mikroskopija</i>	12
2.3.2. <i>Infracrvena spektroskopija</i>	14
2.4. Inkapsulirane nanočestice željeza u alginatnom hidrogelu.....	15
2.5. Adsorpcija lantanoida na nanočestice željeza	16
2.6. Spektrometrija masa uz induktivno spregnutu plazmu, ICP-MS.....	17
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	19
3.1. Kemikalije.....	19
3.2. Instrumentacija	19
3.3. Sinteza nanočestica željeza	20
3.3.1. <i>Sinteza neutralnih nanočestica željeza</i>	20
3.3.2. <i>Sinteza modificiranih nanočestica željeza</i>	21
3.4. Inkapsulacija nanočestica željeza u kuglice kalcijeva alginata.....	22
3.5. Priprava otopina za analizu	23
3.5.1. <i>Priprava otopina lantanoida za sorpciju</i>	23
3.6. Sorpcija lantanoida na nanočestice željeza inkapsulirane u kuglice kalcijeva alginata	24

3.6.1. Sorpcija lantanoida na neutralne nanočestice željeza	25
3.6.2. Sorpcija lantanoida na funkcionalizirane nanočestice željeza	25
3.7. Ispitivanje učinkovitosti sorpcije lantanoida metodom spektrometrije masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS).....	26
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	27
4.1. Karakterizacija nanočestica	27
4.2. Ispitivanje učinkovitosti sorpcije lantanoida metodom spektrometrije masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS).....	32
4.2.1. Sorpcija lantanoida na neutralne nanočestice željeza inkapsulirane u kuglice kalcijeva alginata	2
4.2.2. Sorpcija lantanoida na nanočestice željeza funkcionalizirane s PDCA i inkapsulirane u kuglice kalcijeva alginata	36
4.2.3. Sorpcija lantanoida iz smjese sva četiri lantanoida na nanočestice željeza funkcionalizirane s PDCA i inkapsulirane u kuglice kalcijeva alginata.....	41
§ 5. ZAKLJUČAK	47
§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA.....	49
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	50
§ 8. ŽIVOTOPIS	LIV



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SAŽETAK

Spektrometrijska analiza uklanjanja iona lantanoida iz vodenih otopina pomoću neutralnih nanočestica željeza inkapsuliranih u alginatnom hidrogelu

Kristina Perić

Elementi rijetkih zemalja zbog nekontroliranog razvitka rudarenja, tehnologije i drugih industrija, imaju sve veću praktičnu primjenu čime dolazi do povećanja njihove količine u okolišu, a posebice u vodenim medijima. Kako bi se zagađenje voda lantanoidima smanjilo potrebne su metode i tehnike koje omogućuju njihovo uspješno uklanjanje. Nanočestice željeza zbog svoje reaktivnosti i niske cijene čine pogodan nanomaterijal za uklanjanje lantanoida iz vodenih otopina. Cilj ovog rada je ispitivanje učinkovitosti sorpcije odabranih lakih i teških iona lantanoida; praseodimija, neodimija, erbija i tulija, neutralnim i funkcionaliziranim nanočesticama željeza inkapsuliranim u kalcijev alginat. Funkcionalizacija nanočestica željeza provodi se uz piridin-2,6-dikarboksilnu kiselinu. Spektrometrijom masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS) analizirana je učinkovitost sorpcije odabranih iona lantanoida. Neutralne nanočestice željeza, u usporedbi s funkcionaliziranim nanočesticama željeza, pokazuju veću učinkovitost sorpcije.

(67 stranica, 25 slika, 6 tablica, 57 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

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

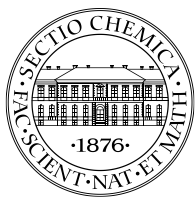
Ključne riječi: inkapsulacija, ICP-MS, nanočestice željeza, lantanoidi, sorpcija

Mentor: Doc. dr. sc. Ivan Nemet
Neposredni voditelj: Nikolina Ilić, mag. chem.

Ocjenitelji:

1. Doc. dr. sc. Ivan Nemet
 2. Prof. dr. sc. Mirta Rubčić
 3. Doc. dr. sc. Nikola Cindro
- Zamjena: Izv. prof. dr. sc. Tomislav Jednačak

Datum diplomskog ispita: 12. veljače 2025.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

Spectrometric analysis of lanthanide ion removal from aqueous solutions using neutral iron nanoparticles encapsulated in alginate hydrogel

Kristina Perić

Rare earth elements, due to the uncontrolled development of mining, technology and other industries, have an increasing practical application, which leads to an increase in their amount in the environment, especially in aquatic environments. To reduce water pollution by lanthanides, it is necessary to develop methods and techniques that enable their successful removal. Iron nanoparticles are, due to their reactivity and low cost, a suitable nanomaterial for the removal of lanthanides from aqueous solutions. The aim of this work is to examine the efficiency of sorption of selected light and heavy lanthanide ions; praseodymium, neodymium, erbium and thulium, by neutral and functionalized iron nanoparticles encapsulated in calcium alginate. Functionalization of iron nanoparticles is carried out with pyridine-2,6-dicarboxylic acid. The sorption efficiency of selected lanthanide ions was analyzed by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Neutral iron nanoparticles, compared to functionalized iron nanoparticles, show higher sorption efficiency.

(67 pages, 25 figures, 6 tables, 57 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: encapsulation, ICP-MS, iron nanoparticles, lanthanides, sorption

Mentor: Dr. Ivan Nemet

Assistant mentor: Nikolina Ilić, mag.chem.

Reviewers:

1. Dr. Ivan Nemet, Assistant Professor
 2. Dr. Mirta Rubčić, Associate Professor
 3. Dr. Nikola Cindro, Assistant Professor
- Substitute: Dr. Tomislav Jednačak, Associate Professor

Date of exam: 12th February 2025

§ 1. UVOD

Budući da elementi rijetkih zemalja, poput praseodimija, neodimija, erbija i tulija, imaju sve veću praktičnu primjenu u iz dana u dan sve razvijenijoj tehnologiji, zagađenje okoliša, a posebice voda istima, je sve veće.¹ Osim toga, zbog nekontroliranog razvitka rudarenja i drugih industrija, količina teških metala u okolišu se povećava, što loše utječe na okoliš. Teški metali kao takvi mogu se akumulirati u usjevima te putem hranidbenog lanca doći do ljudi i naštetiti njihovom zdravlju povećavajući rizik od razvitka raznih bolesti.²

Kako bi se zagađenje okoliša, a posebice voda, elementima rijetkih zemalja smanjilo te kako bi se otpadne vode pročistile, dolazi do potrebe za razvitkom metoda i tehnika koje bi omogućile uspješnu izolaciju iona tih metala iz vodenih otopina.³ Svoju primjenu u ove svrhe pronalaze nanočestice željeza.

Nanočestice željeza se svojom visokom reaktivnošću, velikom specifičnom površinom te ekološki i ekonomski prihvatljivim karakterom razlikuju od tradicionalnih čestica željeza (ZVI), a upravo te razlike čine ih korisnim alatom za uklanjanje teških metala i organskih zagađivača iz voda i vodenih otopina. Princip uklanjanja temelji se na mehanizmima adsorpcije, redukcije i kompleksacije, a iako imaju brojne prednosti, rukovanje nanočesticama ograničava njihova jaka aglomeracija te sedimentacija. Kako bi se isti problemi minimizirali, površina nanočestica željeza se funkcionalizira, a jedan od načina za postizanje njihove veće stabilnosti je inkapsulacija u alginatni hidrogel.⁴

U ovom radu pripremit će se nanočestice željeza u dva oblika, neutralne te modificirane piridin-2,6-dikarboksilnom kiselinom. Pripremit će se otopine odabranih iona lantanoida, Pr^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} te će biti praćene sorpcije lantanoida na nanočestice željeza koje će se prethodno inkapsulirati u kalcijevom alginatu. Sorpcije iona pratit će se u različitim vremenskim periodima pri različitim početnim koncentracijama otopina, a učinkovitost sorpcije iona lantanoida na neutralnim i funkcionaliziranim nanočesticama željeza odredit će se spektrometrijom masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS). Na temelju dobivenih rezultata utvrdit će se učinkovitost uklanjanja odabranih iona iz pripremljenih otopina za obje vrste sintetiziranih nanočestica.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Elementi rijetkih zemalja

Iako nisu rijetki, elementi skandij, itrij te elementi sadržani u skupini lantanoida, nazivaju se elementima rijetkih zemalja (engl. *rare earth elements*, REEs). Razlog tom nazivu leži u činjenici da je u 19. stoljeću jedino poznato nalazište ovih elemenata bilo u blizini grada Ytterbyja u Švedskoj zbog čega se smatralo da su rijetki. Riječ *earth* sadržana u nazivu pak dolazi od doslovnog prijevoda s nekada glavnog jezika u znanstvenom području, francuskog, gdje je riječ *terre* koja u doslovnom prijevodu znači *zemlja*, značila i *oksid elementa*.⁵

Otkriće elemenata rijetkih zemalja započelo je tek krajem 18. stoljeća, kada je finski kemičar i mineralog, Johan Gadolin, 1794. otkrio itrij.⁶ Većina preostalih elemenata rijetkih zemalja otkrivena je do kraja 18. stoljeća, s iznimkom lutecija i prometija koji su otkriveni posljednji, lutecij 1907., a prometij 1943. godine.

2.1.1. Praseodimij

Element praseodimij, atomskog broja 59 i oznake u periodnom sustavu Pr, naziv je dobio od grčkih riječi *prasios* - zelen, i *didymos* - blizanac. Švedski kemičar Mosander⁷ 1842. godine, iz sumnje u čistoću prethodno izoliranog elementa lantana, nastavio je eksperimente kako bi dokazao da lantan sadrži još jedan novi element, što je i uspio te je iste godine objavio otkriće još jednog elementa, nazvanog didimij.⁸ Lecoq de Boisbaudran⁹ je 1879. izolirao novi element rijetkih zemalja, samarij, iz didimija. Šest godina kasnije, 1885., Carl Auer von Welsbach¹⁰, uspio je dobiti dvije odvojene kristalizirane frakcije didimij amonijevog nitrata, iz kojih je pomoću apsorpcijske spektrometrije, dokazao da se didimij sastoji od dva različita elementa. Dobivene su dvije različite soli, jedna zelene boje zbog čega je element nazvan praseodidimij („zeleni blizanac“), dok je druga bila ružičasta i elementu je dano ime neodidimij. Kasnije su ovi elementi dobili imena praseodimij i neodimij.^{8,11}

Praseodimij je mekan i kovak i metal srebrne boje. Ovaj metal sporo reagira s kisikom tvoreći zeleni oksidni sloj i brzo reagira s vodom. Preferirano oksidacijsko stanje praseodimija je +3, a to je i jedino oksidacijsko stanje koje može postojati u vodenim otopinama koje su

karakteristične zelene boje.¹² Postoji 39 poznatih izotopa praseodimija atomskih masa 121 do 159. Praseodimij koji se pojavljuje u prirodi gotovo se u potpunosti sastoji od jednog stabilnog izotopa, a to je ¹⁴¹Pr. Najduže živeći radioaktivni izotopi praseodimija su ¹⁴³Pr s vremenom poluraspada od 13,6 dana te ¹⁴²Pr s vremenom poluraspada 19,1 sati. Svi ostali izotopi imaju vrijeme poluraspada kraće od 6 sati, a mnogi i kraće od 33 sekunde.^{5,12}

Zajedno s drugim elementima rijetkih zemljama, praseodimij se naširoko koristi kao osnovni materijal za izradu karbonskih lukova koje filmska industrija koristi kod studijske rasvjete. Soli praseodimija koriste se za bojanje stakla i emajla; kada se sol pomiješa s nekim drugim materijalima, praseodimij proizvodi intenzivnu i neobično čistu žutu boju stakla, a tzv. didimijsko staklo, čija je komponenta praseodimij, koristi se kod izrade naočala za zavarivače.¹¹

2.1.2. Neodimij

Element rijetkih zemalja, neodimij, atomskog broja 60 i oznake u periodnom sustavu Nd, ime je dobio od grčkih riječi *neos*, što znači nov i *didymos*, što znači blizanac („novi blizanac“). Otkriće neodimija dogodilo se paralelno s otkrićem praseodimija, godine 1885. kada je von Welsbach razdvojio didimij na dvije nove elementarne komponente, neodimij i praseodimij. Element do 1925. nije izoliran u čistom obliku već je bio prisutan kao komponenta *mishmetal*-a, legure elemenata rijetkih zemalja.¹¹

Neodimij je srebrnasto bijeli duktilan i savitljiv metal, jedan je od najreaktivnijih elemenata rijetkih zemalja zbog čega brzo potamni na zraku, stvarajući oksid Nd₂O₃ koji se lako raspada i izlaže daljnjoj oksidaciji. Prirodni neodimij je mješavina 7 različitih izotopa, od kojih je 5 stabilnih (¹⁴²Nd, ¹⁴⁶Nd, ¹⁴³Nd, ¹⁴⁵Nd i ¹⁴⁸Nd) dok su preostala 2 radioaktivna (¹⁴⁴Nd i ¹⁵⁰Nd). Najzastupljeniji izotop je ¹⁴²Nd, a vremena poluraspada najstabilnijih radioizotopa su za ¹⁴⁴Nd 2,29×10¹⁵ godina te za ¹⁵⁰Nd 7×10¹⁸ godina. Preostali radioaktivni izotopi imaju vremena poluraspada kraća od 11 dana.⁵

Neodimij se pojavljuje u mineralima monazitu i bastnazitu. Poznate su dvije alotropske modifikacije ovog elementa, dvostruko centrirana heksagonalna struktura može se pri 863 °C transformirati u volumno centriranu kubičnu strukturu.¹¹

Oksidacijsko stanje u kojem se neodimij pojavljuje u svojim spojevima najčešće je +3 (primjerice N₂O₃ i Nd(OH)₃). Ion Nd³⁺ stabilan je u vodenim otopinama za razliku od Nd²⁺ iona

koji je u vodenim otopinama nestabilan, a spojevi s neodimijem u oksidacijskom stanju +2 su rijetki (primjerice NdI_2 i NdCl_2).¹³

Osim što se, kao i praseodimij, koristi za bojanje stakla kod izrade naočala za zavarivače, te u keramičkoj industriji, pri čemu staklu daje nježne boje u rasponu od ružičaste do ljubičaste, soli neodimija se koriste i kao bojilo za emajl, a neodimijaska stakla koriste se u optičkim vlaknima. Neodimijem stabiliziran itrij aluminijev granat (YAG) koristi se u laserima emisijskog spektra blizu infracrvenog zračenja, a Nd:YAG laseri imaju sposobnost razvijanja jake energije zbog čega se koriste za bušenje i rezanje metala.^{13,11} Ipak, najvažnija uporaba neodimija, uz željezo i bor, je u izradi jakih permanentnih magneta (često zvanih NIB), prvi put proizvedenih 1983. godine. Otkriće ovakvih magneta omogućilo je smanjenje dimenzija svih vrsta elektroničkih uređaja poput mobilnih telefona, mikrofona, zvučnika, elektroničkih glazbenih instrumenata i tvrdih diskova računala.¹²

2.1.3. Erbij

Još jedan od elemenata rijetkih zemalja, erbij, atomskog broja 68 i oznake u periodnom sustavu Er, naziv je dobio kao izvedenicu imena švedskog grada Ytterbyja, baš kao i elementi itrij i terbij. Švedski kemičar Mosander, 1843. otkrio je da dotad otkriveni mineral gadolinit sadrži dva nova elementa. Pomoću amonijaka je istaložio žutu tvar koju je nazvao erbij, a ostatak je ponovno istaložio te dobio dvije frakcije od kojih je bezbojnu tvar nazvao itrij, a tvar blijedo ljubičaste boje je nazvao terbij. Imena erbij i terbij, zbog svoje sličnosti, kao i zbog sličnih svojstava otkrivenih elemenata, u ranom su periodu njihovog otkrića miješana. Element dotad znan kao erbij, 1860. godine postao je terbij i obrnuto. Kasnije se pokazalo da se erbij iz ranog razdoblja sastoji od pet oksida, sada poznatih kao oksidi erbija, skandija, holmija, tulija i iterbija. Godine 1905. znanstvenici Urbain¹⁴ i James¹⁵ neovisno su uspjeli izolirati prilično čisti oksid erbija, Er_2O_3 . Klemm i Bommer su prvi koji su 1934. uspjeli redukcijom bezvodnog klorida parama kalija izolirati čisti metalni erbij.¹⁶

Erbij je mekan i savitljiv metal srebrno bijelog sjaja. Prilično je stabilan na zraku, sporo reagira s vodom i brzo se otapa u razrijeđenim kiselinama te ima jaka paramagnetična svojstva. Prirodni erbij je mješavina 6 stabilnih izotopa erbija, ^{162}Er , ^{164}Er , ^{166}Er , ^{167}Er , ^{168}Er i ^{170}Er . Poznato je 30 radioaktivnih izotopa erbija čije mase su u rasponu od 142 do 177, a svi su relativno nestabilni, s vremenom poluraspada u rasponu od 1 sekunde (^{145}Er) do 9,4 dana

(¹⁶⁹Er). Kao i preostali elementi rijetkih zemalja, erbij tvori spojeve u kojima je njegovo oksidacijsko stanje +3, a primjer takvog spoja je ružičasti oksid Er₂O³. Ioni Er³⁺ u otopinama su ružičaste boje.^{12, 17}

Erbij svoju primjenu pronalazi u metalurgiji, gdje kao dodatak vanadiju osigurava smanjenje tvrdoće metala i olakšava rukovanje njime.¹¹ Osim toga, kao i drugi elementi rijetkih zemalja, zbog svoje elektronske strukture daje soli specifičnih boja, pa se tako erbijev oksid ružičaste boje koristi u bojenju stakla i porculana.¹¹ Ipak, najvažnija upotreba erbija je u izradi optičkih vlakana koja se koriste u telekomunikacijskoj tehnologiji.¹⁷

2.1.4. Tulij

Tulij, element rijetkih zemalja atomskog broja 69 i oznake Tm, naziv je dobio prema starom nazivu za Skandinaviju, *Thule*. Otkriven je 1879. godine kada je Per Todor Cleve, švedski kemičar¹⁸, nastavio proučavati frakciju erbija za koju je smatrao da i dalje nije homogena, te je eksperimentom potvrdio postojanje dva nova elementa, tulija i holmija.⁸

Tulij je mekan, duktilan i savitljiv metal srebrno bijele boje koji je relativno stabilan na zraku, ali lako se otapa u razrijeđenim kiselinama te ima jaka paramagnetična svojstva. Prirodni tulij u punom sastavu čini stabilni izotop tulija, ¹⁶⁹Tm. Poznati su radioizotopi tulija u rasponu masa od 144 do 179, a njihova vremena poluraspada su u rasponu od 300 nanosekundi za ¹⁷⁸Tm do 1,92 godine za ¹⁷¹Tm. Tulij-169 prilikom izlaganja neutronima postaje radioaktivni tulij-170 s vremenom poluraspada 1288,6 dana. Osim što se u spojevima tulij pojavljuje u stabilnom oksidacijskom stanju +3, moguće oksidacijsko stanje je +2 (primjerice TmI₂). Tm²⁺ ion nije stabilan u vodenim otopinama te daje ljubičasto-crveno obojenje prije nego što se oksidira u stabilno +3 oksidacijsko stanje. Soli Tm³⁺ su zagasito zelenih boja.^{11,19}

Budući da je najmanje zastupljen od svih elemenata rijetkih zemalja te da su cijene metala prilično visoke, tulij nije našao mnogo praktičnih primjena. Ipak, prirodni tulij se može koristiti u feritima (elektrokeraamičkim tehničkim materijalima) koji se koriste kao materijali za izradu mikrovalne opreme, a osim toga i kao dodatak itrij aluminijevom granatu za primjenu u laserima.^{7,15}

2.2. Nanočestice željeza

Nanotehnologija je područje znanosti koje se bavi istraživanjem, razvojem, karakterizacijom, sintetiziranjem i primjenom struktura, materijala i sustava čije su veličine i oblici unutar nanometarske skale (atomska, molekularna i makromolekularna skala).²⁰ Primjena nanomaterijala u svrhe uklanjanja zagađivača i toksičnih spojeva iz okoliša postaje sve raširenija, a nanočestice željeza su se pokazale iznimno korisnima zbog svoje ekonomičnosti te manje toksičnosti za žive organizme od nanočestica drugih metala.²

2.2.1. Struktura neutralnih nanočestica željeza

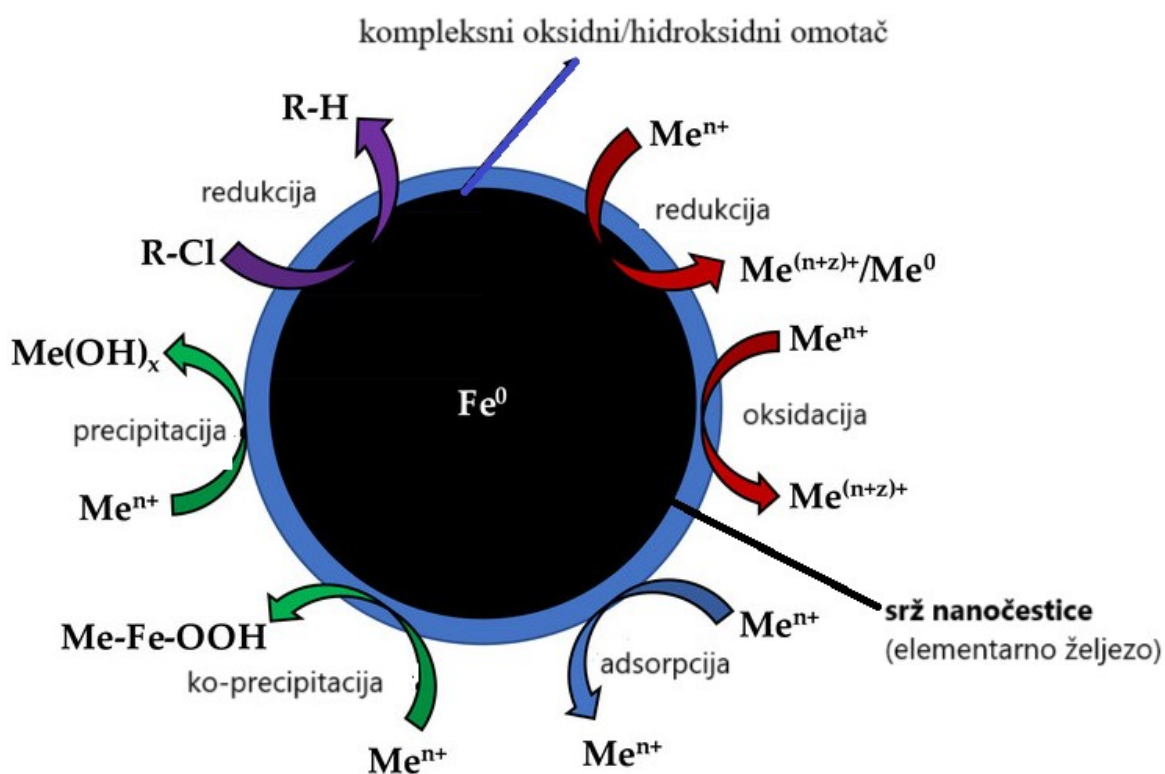
Željezo se, kao jedan od najrasprostranjenijih prijelaznih metala i općenito među najzastupljenijim elementima na Zemlji, već dugo vremena proučava kao pogodan metal u procesima pročišćavanja okoliša. Neutralne čestice željeza pokazale su se korisnima zbog svoje sposobnosti sorpcije niza kontaminanata iz okoliša, poput teških metala, metaloida itd. Ipak, neutralne nanočestice željeza pokazale su još bolja svojstva od onih tradicionalnih.²¹

Neutralne nanočestice željeza (engl. *nano zero valent iron*, nZVI), sastavljene od željeza Fe^0 i njegovih oksida, sferne su strukture velike specifične površine i radijusa do oko 40 nm.²² Morfologija i veličina nanočestica željeza uvelike ovise o metodi sinteze samih čestica, međutim, neovisno o tome koja se metoda koristi, elementarna srž čestice uvijek će prilikom izlaganja zraku ili kisiku oksidirati. Kada je pri sobnoj temperaturi izloženo zraku, elementarno željezo (Fe^0) koje čini srž nanočestice, oksidira, te se oko srži čestice stvara tanki, ali kompleksni sloj oksida debljine od oko 2 do 3 nm.²³ Analizom kompleksnog oksidnog omotača otkriveno je da isti može sadržavati različite okside željeza, poput Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ i FeO .^{23,24} Osim navedenih oksida zbog izlaganja površine oksidnog sloja vodenoj otopini, omotač može sadržavati i hidrosilne skupine koje djeluju kao koordinacijska mjesta za vezanje raznih kontaminanata.²⁵ Hoće li nanočestica željeza u vodenom okruženju djelovati kao metal ili kao ligand ovisi o kemiji otopine. Tako će kod otopine čija je pH vrijednost niža od 8 oksidi željeza biti pozitivno nabijeni i privlačiti će anione, dok će ukoliko je pH vrijednost otopine viša od izoelektrične točke, oksidi biti negativno nabijeni i tvoriti komplekse s metalnim ionima.²⁶ Ovakva struktura nanočestica, gdje jezgra s redukcijskim karakterom služi kao izvor elektrona, a kompleksni oksidni/hidroksidni omotač osigurava adsorpcijski potencijal, nanočestice željeza

čini reaktivnijima od tradicionalnih nanočestica željeza većih dimenzija, a ima važnu ulogu u njihovoj praktičnoj primjeni.²⁴

2.2.2. Mehanizam djelovanja neutralnih nanočestica željeza

Budući da pročišćavanje otpadnih voda zahtijeva cjenovno i ekološki prihvatljive te brze metode, nZVI svojom strukturom omogućuju razne mehanizme kojima nanočestica reagira s kontaminantima te tako pronalaze svrhu u uklanjanju brojnih zagađivača iz vode i okoliša, poput teških metala, kloriranih ugljikovodika, pesticida, nitrata i drugih. Mehanizmi kojima nanočestice željeza mogu sudjelovati u uklanjanju takvih toksičnih spojeva iz okoliša mogu se temeljiti na adsorpciji i redukciji što je shematski prikazano na Slici 1 koja ujedno prikazuje i strukturu istih.²⁷



Slika 1. Shematski prikaz strukture neutralne nanočestice željeza²⁷

Kada je riječ o uklanjanju teških metala, mehanizam se temelji na razlici u standardnom redukcijskom potencijalu (E^0) teških metala i željeza. Do redukcije iona teških metala dolazi

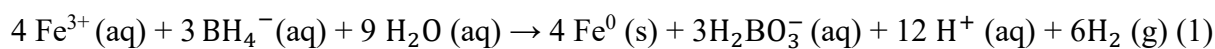
ako je njihov standardni redukcijski potencijal dovoljno viši od standardnog redukcijskog potencijala željeza ($E^0 = -0,440 \text{ V}$)²⁸, pri čemu dolazi do taloženja reduciranog oblika metala na površinu čestica nZVI. Ukoliko je pak razlika u E^0 teškog metala i željeza malena, dolazi do kombinacije sorpcije i redukcije, a ako je standardni redukcijski potencijal željeza veći od standardnog redukcijskog potencijala metala, dolazi do sorpcije te se ioni metala adsorbiraju na hidroksidni/oksidni sloj nanočestice željeza.²⁷

2.2.3. Sinteza neutralnih nanočestica željeza

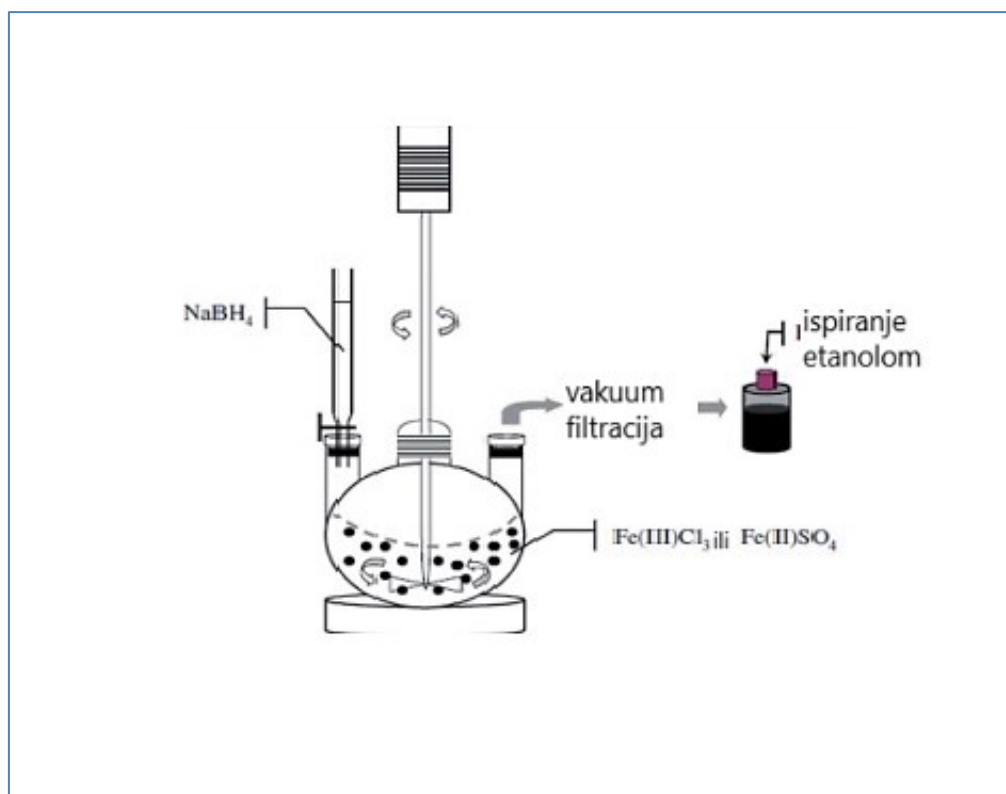
Neutralne nanočestice mogu se pripremiti na više načina, a ovisno o vrsti sinteze razlikovat će se po veličini, obliku i kvaliteti. Različite fizikalne i kemijske metode sinteze čestica nZVI mogu se svrstati prema dvije temeljne podjele, u tzv. *bottom-up* metode i *top-down* metode. *Bottom-up* pristup pritom podrazumijeva korištenje raznih reducensa koji osiguravaju prevođenje željeza otopljenog u vodenom mediju u nZVI, dok se *top-down* pristup temelji na dobivanju čestica nanovelikine iz većih mikročestica ili granula željeza, mehaničkim ili kemijskim putem.²⁹

Sinteza čestica nZVI je moguća u vodenoj otopini, redukcijom iona željeza (Fe^{3+} ili Fe^{2+}) s natrijevim borhidridom ili u organskom otapalu razgradnjom željezovog pentakarbonila ($\text{Fe}(\text{CO})_5$).²¹ Nanočestice željeza također mogu biti pripremljene redukcijom oksida željeza vodikom³⁰, a ukoliko je u cilju koristiti jeftinije i ekološki prihvatljivije reagense, kao redukcijska sredstva mogu se koristiti organski spojevi poput polifenolnih spojeva iz listića čaja³¹ i ekstrakta mekinja sirka³². Osim toga, nanočestice željeza mogu se pripremiti metodama poput toplinske razgradnje oksida željeza ili željezovih soli pri temperaturama većim od 500 °C, ultrazvučnom sonifikacijom uz natrijev borhidrid ili amonijev hidroksid, preciznim mljevenjem pomoću jake mehaničke sile te elektrokemijskom metodom gdje se koriste katode koje privlače ione željeza iz otopine.²⁹

Najjednostavnija i najčešće korištena metoda za pripremu nanočestica uz korištenje natrijeva borhidrida kao reducensa shematski je prikazana na Slici 2, a temelji se na kemijskoj reakciji:



pri čemu se borhidrid dodaje u suvišku kako bi se sinteza ubrzala te kako bi se osigurao uniformni rast kristala željeza.³⁰ Korištena otopina borhidrida priprema se od koncentriranog etanola i krutog natrijevog borhidrida, a dodaje se u otopinu soli željeza polako i uz snažno miješanje. Sintaza se odvija u anaerobnim uvjetima, a dobiva se rezultirajući crni talog koji se filtrira uz vakuum, ispire deioniziranom vodom i etanolom te suši.²⁹



Slika 2. Shematski prikaz metode pripreve neutralnih nanočestica željeza redukcijom željezovih soli natrijevim borhidridom²⁹

2.2.4. Nedostatci neutralnih nanočestica željeza

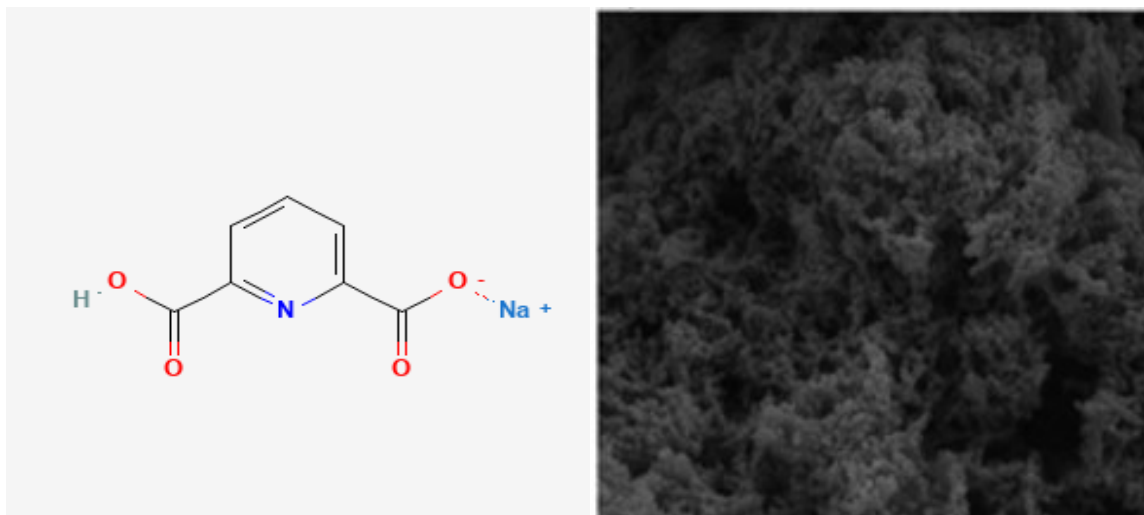
Kao što je već opisano, elementarno željezo je elektron donor, a posjeduje tendenciju oksidacije pod utjecajem zraka i u dodiru s vodenom otopinom, što izravno utječe na prinos i reakcijsku aktivnost nZVI. Iako je struktura nanočestica željeza takva da ih u doticaju sa zrakom čini reaktivnima i iznimno korisnima, u aerobnom okruženju nZVI lako agregiraju u različite lančane ili prstenaste strukture. Također, velika specifična površina nanočestica koja im daje prednost nad tradicionalnim česticama željeza, ujedno ih čini podložnima agregiranju², a istom učinku doprinose i karakteristična magnetska svojstva nanočestica građenih od željeza. Zbog

svojih malih dimenzija i karakteristične strukture, magnetske sile oko nanočestica dovode do povećanja agregacije, a jačina samog efekta ovisi o polarizaciji nanočestica, njihovom usmjerenju i udaljenostima među nanočesticama.²² Osim toga, visoka reaktivnost nanočestica zaslužna je za njihovu interakciju s okolnim medijem što dovodi do gubitka reaktivnosti prema ciljnim molekulama. Zbog agregacije, nanočestice željeza često su veće veličine od standardnih nanodimenzija, a time se ograničava njihova primjena.²¹

2.2.5. Stabilizacija neutralnih nanočestica željeza

Kako bi se spriječile aglomeracija i brza sedimentacija te uklonili ostali nedostaci, nanočestice željeza često se podvrgavaju različitim metodama kojima se omogućuje modifikacija njihove površine u svrhu poboljšanja njihove stabilnosti i reaktivnosti.⁴ Cilj ovakvih metoda je odabrati prikladne spojeve poput površinski aktivnih tvari, polimera te anorganskih spojeva i spojeva za oblaganje površine nanočestica kojima se mijenja površina i/ili tvori mreža koja razdvaja nanočestice jedne od drugih. Kada je riječ o metodi modifikacije površine nanočestica, molekule stabilizatora se pričvršćuju na površinu nZVI kako bi se stvorile ili ojačale odbojne sile među nanočesticama. U drugom slučaju, stabilizator se dodaje u velikim količinama kako bi došlo do ostvarivanja vodikovih veza i stvaranja viskozne ili gel mreže koja sprječava agregaciju nanočestica. Pogodni stabilizatori su makromolekule većih molekulskih masa s velikim brojem nabijenih funkcionalnih skupina, a djeluju na način da pojačavaju disperziju nanočestica ostvarujući elektrostatsku i steričku stabilizaciju. Osim bolje disperzije nanočestica, stabilizatori također mogu utjecati na smanjenje reaktivnosti nanočestice prema okolnom mediju.²¹

U svrhu prevencije aglomeracije nanočestica željeza, kao pogodni stabilizatori, koriste se tioli, karboksilne kiseline, površinski aktivne tvari, polimeri, polisaharidi topljivi u vodi, dugolančani alkoholi i drugi.²¹ Kao pogodan stabilizator za stabilizaciju nanočestica željeza često se koriste organski ligandi koji vežu metale, poput piridin-2,6-dikarboksilne kiseline zvane i dipikolinska kiselina (engl. *2,6-pyridinedicarboxylic acid*, PDCA) čija struktura je prikazana na Slici 3.⁴ Dipikolinska kiselina pokazala se učinkovitom u kombinaciji s nanočesticama, gdje magnetska svojstva nZVI i selektivnost PDCA osiguravaju uklanjanje prijelaznih metala i određenih radionuklida iz vode.³³



Slika 3. Na lijevoj slici je prikaz strukture piridin-2,6-dikarboksilne kiseline. Desno je prikaz slike snimljene metodom SEM koja prikazuje nanočestice željeza funkcionalizirane s PDCA³⁴

2.2.6. Primjena neutralnih nanočestica željeza

Specifična, prethodno opisana, svojstva nanočestica željeza čine ih korisnim alatom u brojnim područjima znanosti i industrije.

Važna komercijalna primjena nanočestica željeza je u elektronici gdje se zbog svoje male veličine i visoke gustoće pokazuju kao pogodan materijal za razvoj različitih vrsta magnetskih materijala koji se koriste u izradi računalnih čipova, senzora i drugih uređaja za pohranu podataka.³⁵ Zbog svojih magnetskih svojstava i mogućnosti funkcionalizacije, čestice nZVI nalaze široku primjenu u biomedicini u području dostave lijekova te u terapiji tumora. U magnetnoj hipertermiji nanočestice željeza se uvode u tumorsko tkivo i izlažu izmjeničnom magnetskom polju, što uzrokuje njihovo zagrijavanje. Toplinska energija oštećuje tumorske stanice bez značajnog utjecaja na okolno zdravo tkivo, čime se povećava selektivnost terapije. Također, koriste se i u medicinskom snimanju magnetskom rezonancijom (engl. *magnetic resonance imaging*, MRI) gdje se koriste kao kontrastna sredstva. Njihova magnetska svojstva omogućuju bolju kvalitetu snimanja tkiva čime se osigurava bolja detekcija patoloških promjena. Njihova biokompatibilnost i mogućnost preciznog ciljanja čine ih korisnijima u ovom području od tradicionalnih kontrastnih agensa.³⁶

Osim opisanih, nanočestice željeza imaju primjenu i u brojnim drugim područjima, no uvelike se koriste u procesima pročišćavanja okoliša, posebice u uklanjanju kontaminanata iz otpadnih voda i tla. Ove čestice, zbog svojih visoko aktivnih površinskih svojstava, mogu

učinkovito adsorbirati i reducirati metalne ione, uključujući i specifične metale poput lantanoida koji su često prisutni u otpadnim vodama nastalim iz industrijskih procesa poput proizvodnje baterija i katalizatora. Ovi metali mogu biti toksični za okoliš i ljudsko zdravlje, stoga je njihovo učinkovito uklanjanje od ključne važnosti.³⁷ Također, zagađenost voda i tla organskim kontaminantima poput kloriranih ugljikovodika koji obuhvaćaju pesticide, sredstva za čišćenje, tekućine za hlađenje itd., čini veliku prijetnju ljudskom zdravlju i okolišu stoga su procesi njihovog uklanjanja koji uključuju adsorpciju kloriranih organskih tvari na površinu nanočestica željeza i naknadno kidanje veza ugljik-halogen iznimno važni.²¹

2.3. Metode karakterizacije nanočestica

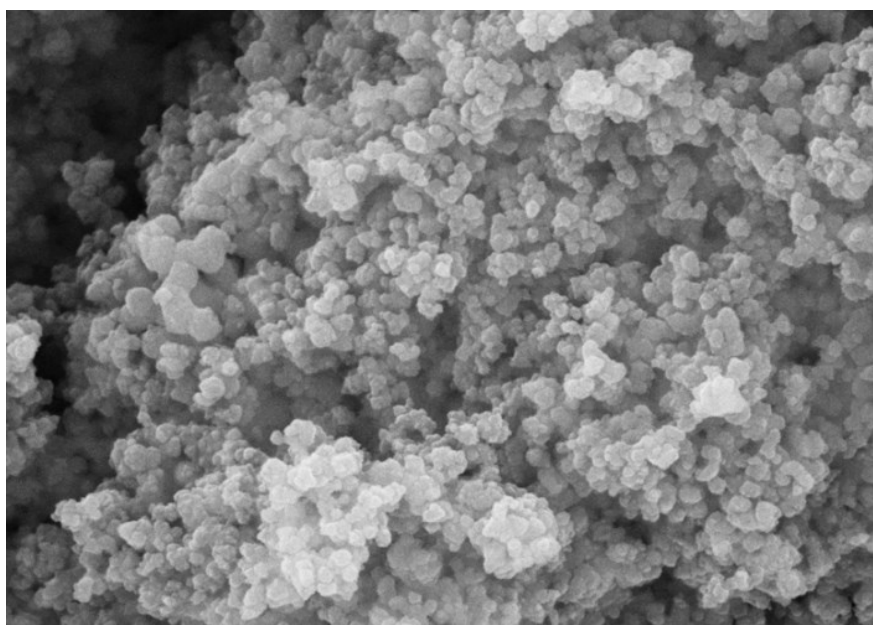
Velika primjenjivost nanočestica zahtijeva nužnu karakterizaciju istih kako bi sintetizirane nanočestice bile zadovoljavajućih veličina te zadovoljavajućih kemijskih i fizikalnih svojstava. Karakterizacija nanočestica uključuje kvalitativne i kvantitativne metode koje se bave analizom materijala, pri čemu se za vizualizaciju morfoloških svojstava nanočestica (veličine čestica i površinsku topografiju) najčešće koriste metode elektronske mikroskopije, poput pretražne (engl. *Scanning Electron Microscopy*, **SEM**) i transmisijske (engl. *Transmission Electron Microscopy*, **TEM**) elektronske mikroskopije te mikroskopije atomskih sila (engl. *Atomic Force Microscopy*, **AFM**). Za analizu sastava i strukture čestica, a posebice karakterističnog površinskog sloja nanočestica, često se koriste metode rendgenske difrakcije poput metode difrakcije X-zraka (engl. *X-Ray Powder Diffraction*, **XRD**) i metode rendgenske fotoelektronske spektroskopije (engl. *X-ray Photoelectron Spectroscopy*, **XPS**). Osim toga često korištene metode za karakterizaciju nanočestica su i Ramanova spektroskopija, UV-Vis spektroskopija, IR spektroskopija te dinamičko raspršenje svjetlosti (engl. *Dynamic Light Scattering*, **DLS**).³⁸

2.3.1. Elektronska mikroskopija

Elektronska mikroskopija često je korištena metoda za analizu oblika i površine nanočestica. Budući da se temelji na upotrebi snopa elektrona za povećanje slike uzorka, elektronska mikroskopija omogućuje daleko veću razlučivost i povećanje u usporedbi s optičkim mikroskopima. Najčešće korištene metode elektronske mikroskopije su SEM i TEM, a obje

metode, iako su ključne u nanotehnologiji i drugim granama znanosti, posjeduju određena ograničenja. Glavno ograničenje elektronske mikroskopije najčešće predstavlja dugotrajna i često komplicirana priprema uzoraka, a osim toga, izazov čine i dulje vrijeme analize i nemogućnost izračunavanja disperzije čestica.³⁹

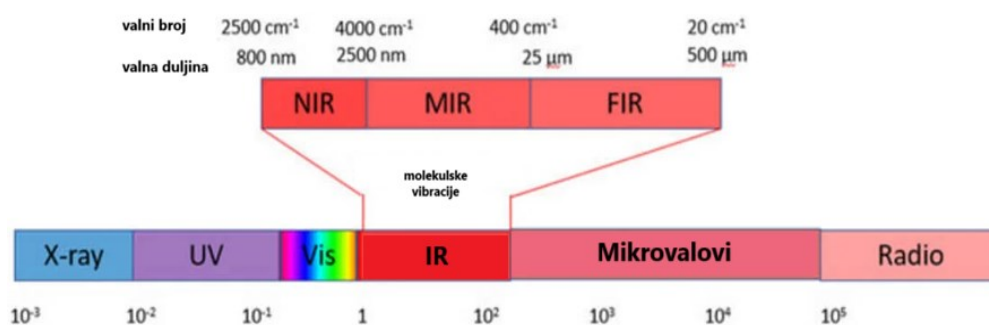
Korištenjem skenirajuće elektronske mikroskopije, SEM, omogućen je uvid u veličinu i oblik te morfologiju površine nanočestica (Slika 4). Mikroskopija SEM podrazumijeva primjenu snopa elektrona visoke energije na prethodno pripremljeni uzorak nano- ili mikroveličine. Precizno fokusirani elektronski snop se pomoću sustava leća skenira preko površine uzorka, pri čemu elektroni prodiru u uzorak do dubine od nekoliko mikrometara kako bi generirali signale koji se koriste za dobivanje slike.⁴⁰ Generirani signali, poput sekundarnih elektrona i raspršenih elektrona, analiziraju se pomoću specifičnih detektora. Sekundarni elektroni, budući da su generirani iz vrlo plitkog sloja uzorka (do 10 nm dubine) pružaju informacije o topografiji površine, omogućujući detaljan prikaz morfologije⁴¹, dok raspršeni elektroni daju kontrast temeljen na atomskom broju, što je korisno za razlikovanje različitih materijala u uzorku. Rezultati dobiveni SEM analizom omogućuju trodimenzionalni prikaz površinskih karakteristika, čime se otvara mogućnost precizne karakterizacije nanočestica te korištenje istih u raznim znanstvenim i industrijskim primjenama.



Slika 4. SEM prikaz nanočestica željeza⁴²

2.3.2. Infracrvena spektroskopija

Infracrvena spektroskopija (IR) brza je, jednostavna i ekonomski isplativa spektroskopska metoda kojom se određuju funkcionalne skupine molekula unutar čvrstih, tekućih, praškastih i drugih oblika uzoraka, čime se omogućuje njihova kvalitativna analiza. Metoda se temelji na interakciji tvari s elektromagnetskim zračenjem u infracrvenome području spektra koje je prikazano na Slici 5, a dijeli se na blisko infracrveno (NIR), srednje infracrveno (MIR) i daleko infracrveno (FIR) područje, pri čemu se za kvalitativne i kvantitativne analize najčešće koristi srednje infracrveno područje u rasponu valnih brojeva od 4000 cm^{-1} do 400 cm^{-1} .



Slika 5. Spektar elektromagnetskog zračenja s izdvojenim područjem infracrvenog zračenja⁴³

Kada infracrveno zračenje stupa u interakciju s uzorkom, ukoliko dolazi do promjene dipolnog momenta molekule, molekula će apsorbirati IR zračenje karakterističnih frekvencija koje točno odgovaraju energijama prijelaza između vibracijskih stanja unutar molekule. Različite vrste kemijskih veza unutar molekula apsorbiraju karakteristične frekvencije čime dolazi do pojave karakterističnih vibracijskih vrpca u IR spektru, a takvi jedinstveni vibracijski spektri omogućuju identifikaciju i karakterizaciju različitih tvari.⁴⁴

Razlikuju se dva osnovna načina vibracija molekula, vibracije savijanja i vibracije istežanja. Vibracije istežanja podrazumijevaju promjenu duljine veze, a mogu biti simetrične i asimetrične, dok vibracije savijanja podrazumijevaju promjenu kuta između veza što uključuje striženje, zibanje, klaćenje i uvijanje. Proučavanjem karakterističnih vibracijskih spektara te analizom intenziteta, položaja i širine pojedinih vrpca omogućuje se identifikacija pojedinih funkcionalnih skupina, a sposobnost IR spektroskopije da identificira i analizira mnogo

različitih materijala, od organskih spojeva do anorganskih tvari, čini je nezamjenjivom u raznim znanstvenim područjima koja se oslanjaju na kemijsku analizu.⁴⁴

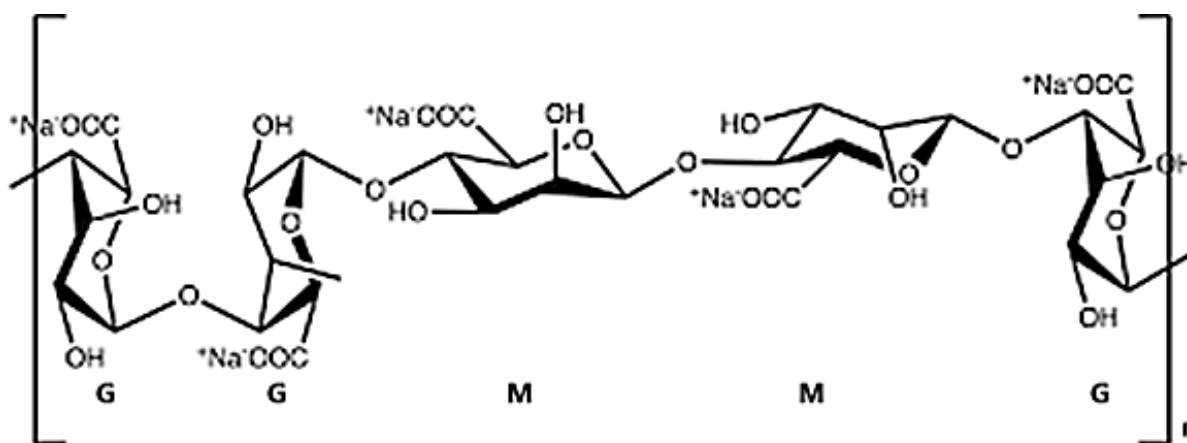
Postoji više različitih tehnika IR spektroskopije, a odabir tehnike ovisi o cilju istraživanja i svojstvima ispitivanih uzoraka. Prema mjerenom signalu, IR spektroskopija dijeli se na transmisijsku, prigušenu totalnu, zrcalnu i difuznu refleksiju, te emisijsku i fotoakustičnu spektroskopiju. Tehnika prigušene totalne refleksije (engl. *Attenuated Total Reflectance*, **ATR**), koja je korištena za karakterizaciju uzoraka u ovom radu, temelji se na fenomenu totalne unutarnje refleksije, a glavna prednost joj je što omogućuje analizu uzoraka s minimalnom ili nikakvom prethodnom pripremom. U ovoj metodi, uzorak koji može biti u tekućem, čvrstom ili plinovitom stanju postavlja se na refleksijski element, odnosno optički gusti kristal s visokim indeksom loma i niskom topljivosti u vodi, poput germanija, dijamanta ili cinkovog selenida. Upadno infracrveno zračenje prodire iza reflektirajuće površine u uzorak, pri čemu kada je kut upada zrake na granici između uzorka i refleksijskog elementa veći od kritičnog kuta dolazi do totalne unutarnje refleksije. Na toj granici dolazi do prodiranja upadnog zračenja nekoliko mikrometara u uzorak te dolazi do apsorpcije energije odgovarajućih valnih duljina pri kojima intenzitet zračenja slabi. Reflektirano zračenje je prigušeno, a kao rezultat dobiva se karakteristični IR apsorpcijski spektar uzorka.⁴⁵

2.4. Inkapsulirane nanočestice željeza u alginatnom hidrogelu

Kako bi se nanočestice željeza mogle nesmetano koristiti u procesima pročišćavanja otpadnih voda, potrebno je, osim njihove agregacije, spriječiti i njihovu preveliku mobilnost u vodenim medijima koja često može dovesti do toga da nanočestice dospijevaju do neželjenih receptora poput endemskih mikroorganizama i ljudi.⁴⁶ Da bi se spriječio navedeni problem, nanočestice željeza mogu se inkapsulirati u alginatni hidrogel. Kod kapsuliranja, čestice se stavljaju unutar alginatnih kapsula, a inkapsulacija osigurava ostanak čestica unutar kapsula i sprječava njihovu preveliku pokretljivost.⁴⁷

Natrijev alginat je linearni polisaharidni derivat algininske kiseline, izoliran iz smeđe morske alge. Njegova struktura prikazana je na Slici 6, a sastoji se od okosnice povezanih β -D-manuronata (M blokovi) i α -L-guluronata (G blokovi).⁴⁸ Budući da je polielektrolit s brojnim negativno nabijenim karboksilnim skupinama, vrlo je reaktivan i podložan kemijskim modifikacijama, a njegova biološka svojstva poput biokompatibilnosti, netoksičnosti i

biodegradacijske prirode čine ga primjenjivim u transportu lijekova.⁴⁸ Osim u farmaceutskoj industriji često se koristi i u svrhe uklanjanja teških metala i toksičnih tvari iz podzemnih voda i tla budući da njegove brojne negativno nabijene skupine mogu adsorbirati metalne ione.⁴⁷



Slika 6. Kemijska struktura natrijevog alginata⁴⁹

2.5. Adsorpcija lantanoida na nanočestice željeza

Ključni procesi uklanjanja lantanoida iz vodenih medija uključuju mehanizme ionske izmjene, redukcije, adsorpcije te taloženja. U ovom kontekstu, adsorpcija se smatra jednim od najvažnijih procesa, jer omogućuje selektivno vezanje i koncentraciju lantanoida na površinu nanočestica željeza.

Proces adsorpcije podrazumijeva nakupljanje otopljene tvari iz tekućine na površinu krutog adsorbensa uslijed djelovanja međumolekulskih privlačnih sila.⁵⁰ Adsorpcijski mehanizam uklanjanja metala iz vodenih medija uključuje elektrostatske interakcije, ion-ligand interakcije te vezanje na površinu nanočestica. Ion-ligand interakcije i elektrostatske sile ključne su za vezanje lantanoida, koji su pozitivno nabijeni (npr. La³⁺), na hidroksidne i oksidne grupe na površini nZVI čestica. Sam mehanizam adsorpcije ovisi o pH otopine te koncentraciji lantanoida. Vrijednost pH pritom utječe na zasićenost površine nanočestica željeza hidroksilnim grupama, što ujedno utječe na kapacitet nanočestice za vezanje iona lantanoida. Proces adsorpcije lantanoida na čestice nZVI dakle, predstavlja učinkovit pristup za uklanjanje ovih specifičnih kontaminanata iz vodenih sustava, čime se značajno doprinosi zaštiti okoliša.⁵¹

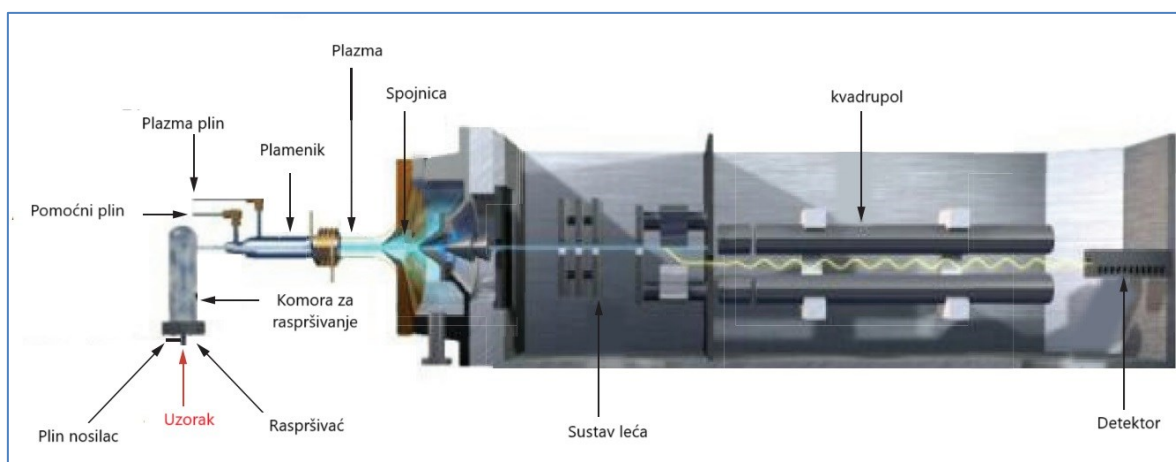
2.6. Spektrometrija masa uz induktivno spregnutu plazmu, ICP-MS

Spektrometrija masa uz induktivno spregnutu plazmu (engl. *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, ICP-MS), jedna je od vodećih tehnika u polju elementne analize metala u tragovima, a omogućuje iznimno niske granice detekcije u rasponu od ppt (engl. *parts per trillion*) do ppm (engl. *parts per million*), pa se tako smatra i pogodnom metodom za analizu nanočestica metala.⁵² Ova metoda kombinira sposobnost plazme, ioniziranog plina koji se sastoji od smjese neutralnih čestica, pozitivno nabijenih čestica i elektrona, za učinkovitu ionizaciju elemenata sa spektrometrijom masa koja omogućuje razdvajanje i identifikaciju iona prema njihovom omjeru mase i naboja.⁵³ Njena visoka osjetljivost, mogućnost istovremene analize više elemenata, širok raspon elemenata koji se mogu detektirati i mogućnost dobivanja informacija o izotopima elemenata, čine ju korisnom i primjenjivom u geokemiji, znanostima okoliša, prehrambenoj industriji, medicinskoj dijagnostici, analizi bioloških materijala, razvoju novih materijala, kontroli kvalitete te u brojnim drugim područjima.⁵⁴

Induktivno spregnutu plazmu karakteriziraju iznimno visoke temperature, čak od 5000 K do 10000 K, što omogućuje efikasnu ekscitaciju i ionizaciju uzoraka. Izvor induktivno spregnute plazme sastoji se od plazma plamenika kroz koji prolazi argon, indukcijske zavojnice konstruirane od koncentričnih kvarenih cijevi, sustava za regulaciju protoka argona te radiofrekvencijskog generatora koji stvara elektromagnetsko polje koje uzrokuje ubrzanje slobodnih elektrona, što dovodi do kontinuirane ionizacije argona i stabilizacije plazme. Visoka temperatura i inertnost argona minimaliziraju kemijske interferencije, čime se postiže visoka preciznost i točnost analitičkih rezultata.⁵⁵

Uzorak se unosi u plazmu u obliku aerosola, pomoću raspršivača, gdje se molekule razgrađuju na atome i ione. Ioni proizvedeni u plazmi prolaze kroz spojnicu i ulaze u spektrometar masa gdje se odvajaju pomoću kvadrupolnog analizatora, analizatora magnetskog sektora ili analizatora koji mjeri vrijeme leta (engl. *Time Of Flight*, TOF). Svi navedeni analizatori masa u konačnici omogućuju isto, odvajanje analita prema omjeru njihove mase i naboja. Završni korak analize je pretvaranje iona u električni signal pomoću detektora iona. Za detekciju u ICP-MS najčešće se koristi elektronski multiplikator, koji koristi niz metalnih dinoda postavljenih duž detektora, pri čemu svaki korak pojačava signal elektrona generiranih iz iona koji dolaze iz analizatora masa. Kada ioni izlaze iz analizatora mase, oni udaraju u prvu dinodu što izaziva emisiju sekundarnih elektrona. Kako se elektroni usmjeravaju na sljedeću

dinodu, dolazi do njihovog umnažanja, što rezultira eksponencijalnim povećanjem električnog signala. Taj se električni signal zatim obrađuje u sustavu za obradu podataka te pretvara u koncentraciju analita pomoću ICP-MS kalibracijskih standarda.⁵⁵ Shematski prikaz susatava ICP-MS uz kvadrupol kao analizator masa prikazan je na Slici 7.



Slika 7. Shematski prikaz ICP-MS sustava uz kvadrupol kao analizator masa⁵⁶

Iako je brza, jednostavna i iznimno korisna, ova tehnika ima i određene nedostatke koji mogu ograničiti njezinu primjenu. ICP-MS može biti podložan spektralnim interferencijama, koje zahtijevaju dodatne korake u obradi podataka ili sofisticirane metode korekcije. Tehnika je ograničena na uzorke s niskom koncentracijom otopljenih krutina ($< 0,2\%$), što znači da visoko koncentrirani uzorci zahtijevaju razrjeđenje, što može dovesti do smanjenja osjetljivosti i preciznosti kod analize takvih uzoraka. ICP-MS instrumenti kao i njihovo održavanje vrlo su skupi.

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Kemikalije

- Željezov(III) klorid heksahidrat, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- Natrijev borhidrid, NaBH_4
- Piridin-2,6-dikarboksilna kiselina (dipikolinska kiselina, PDCA)
- Natrijev hidroksid, NaOH
- Etanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
- Dušična kiselina, HNO_3 , ($w = 65\%$)
- Standardna monoelementna otopina neodimija, $\gamma = 1001 \text{ mg L}^{-1}$
- Standardna monoelementna otopina praseodimija, $\gamma = 1002 \text{ mg L}^{-1}$
- Standardna monoelementna otopina erbija, $\gamma = 1000 \text{ mg L}^{-1}$
- Standardna monoelementna otopina tulija, $\gamma = 1004 \text{ mg L}^{-1}$
- Destilirana deionizirana voda
- Kalcijev klorid, CaCl_2
- Natrijev alginat

3.2. Instrumentacija

- Analitička vaga (Mettler-Toledo)
- Magnetska miješalica
- Termostatirana vodena kupelj (LAUDA)
- pH-metar (Mettler-Toledo)
- Orbitalna tresilica (Stuart)
- Spektrometar ICP-MS Agilent 7900
- Automatske pipete

- Motorna miješalica (Marienfeld)
- Spektrometar FT-IR Nicolet iS50

3.3. Sinteza nanočestica željeza

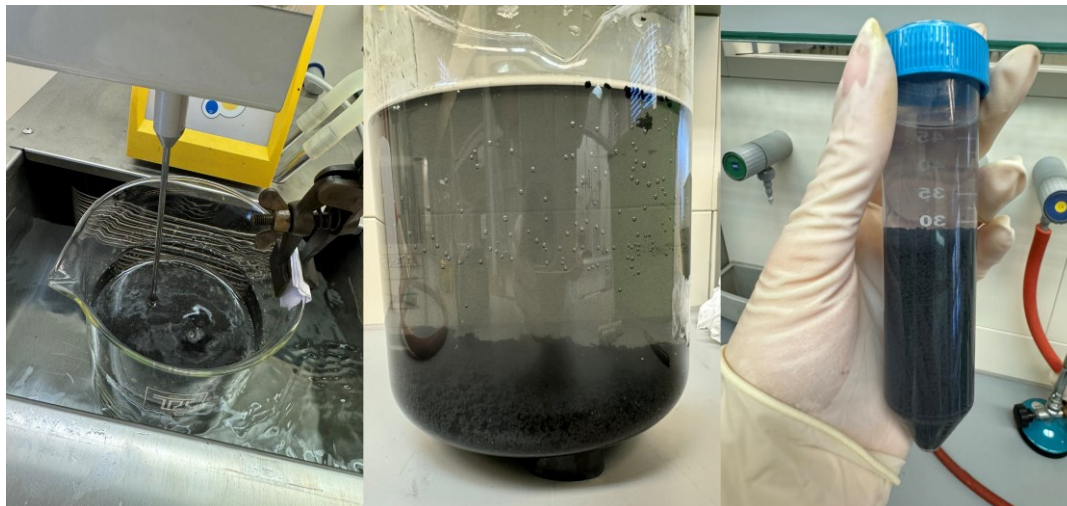
Neutralne nanočestice željeza pripremljene su pri uvjetima atmosferskog tlaka i pri tri različite temperature, 5 °C, 25 °C i 35 °C. Nanočestice su dobivene postupkom redukcije željeza(III) uz natrijev borhidrid kao reducens.

3.3.1. Sinteza neutralnih nanočestica željeza

Otapanjem 6,83 g željezova(III) klorida heksahidrata ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) u 680 mL deionizirane destilirane vode dobivena je vodena otopina željezovih iona, dok je vodena otopina reducensa dobivena otapanjem 5,49 g natrijeva borhidrida (NaBH_4) u 680 mL deionizirane destilirane vode. Vodenoj otopini željezovih iona, uronjenoj u kupelj termostatiranu na 5 °C, dodavana je, kap po kap, vodena otopina reducensa uz neprestano miješanje pomoću motorne miješalice do pojave taloga, odnosno do početka nastanka nanočestica. Nakon dužeg dodavanja otopine reducensa, dolazi do pojave tamnog taloga, nakon čega je ostatak otopine reducensa dodan odjednom, a zatim je reakcijska smjesa ostavljena 30 minuta na magnetskoj miješalici. Miješanje je prekinuto kada je željezo(III) iz reakcijske smjese potpuno reducirano, odnosno kada više ne dolazi do stvaranja vodika. Reakcijska posuda je zatim postavljena na veliki magnet kako bi nanočestice željeza što brže sedimentirale na dno posude, nakon čega slijedi dekantiranje otopine iznad taloga. Sintetizirane nanočestice željeza ispirane su etanolom nekoliko puta i pohranjene u plastične epruvete volumena 50 mL te nadopunjene etanolom kako bi se spriječila oksidacija željeza.

Isti postupak je ponovljen za sintezu nanočestica željeza pri temperaturi od 25 °C otapanjem 7,00 g željezova(III) klorida heksahidrata u 680 mL deionizirane destilirane vode, te za sintezu nanočestica željeza pri temperaturi od 35 °C otapanjem 6,90 g željezova(III) klorida heksahidrata u 680 mL deionizirane destilirane vode. Pritom je uočeno da je kod viših temperatura brže došlo do nastanka taloga, a dobivena je i veća količina nanočestica. Čestice

dobivene pri 35 °C najsitnije su u odnosu na ostale. U etanolu pohranjene nanočestice željeza čuvane su na sobnoj temperaturi.



Slika 8. Postupak sinteze neutralnih nanočestica željeza. S lijeva nadesno: početak pojave taloga tijekom miješanja; reakcijska posuda sa sintetiziranim nanočesticama; nanočestice željeza pohranjene u plastične epruvete i nadopunjene etanolom

3.3.2. Sinteza modificiranih nanočestica željeza

Modificirane nanočestice željeza pripravljene su redukcijom iona željeza iz vodene otopine željezova(III) klorida heksahidrata uz lužnatu vodenu otopinu natrijeva borhidrida kao reducensa te uz dodatak vodene otopine piridin-2,6-dikarboksilne kiseline, pri čemu je omjer Fe:PDCA 2:1.

Za sintezu modificiranih nanočestica pri 5 °C pripremljena je vodena otopina željezovih iona otapanjem 3,99 g željezova(III) klorida heksahidrata u 400 mL deionizirane destilirane vode. Vodena otopina natrijeva borhidrida dobivena je otapanjem 2,8 g natrijevog borhidrida u 360 mL deionizirane destilirane vode, a lužnati uvjeti su postignuti dodavanjem 40 mL prethodno pripravljene 10 %-tne vodene otopine natrijeva hidroksida. Vodena otopina piridin-2,6-dikarboksilne kiseline pripravljena je otapanjem 1,6 g PDCA u 600 mL deionizirane destilirane vode. Uz neprestano miješanje pomoću motorne miješalice, vodenoj otopini željezovih iona uronjenoj u termostatiranu kupelj, dodaje se kap po kap lužnate otopine natrijevog borhidrida do prve pojave taloga. Nakon pojave tamnog taloga u otopinu je dodan ostatak otopine natrijeva borhidrida i vodena otopina PDCA. Reakcijska smjesa je miješana još 10 minuta, nakon čega je reakcijska posuda postavljena na magnet kako bi se nanočestice brže

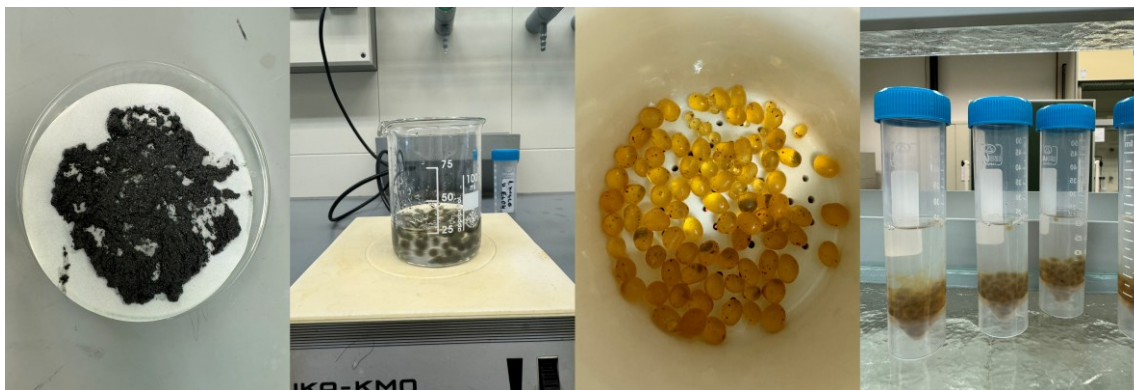
sedimentirale. Reakcijska smjesa u usporedbi s reakcijskom smjesom nemodificiranih nanočestica željeza ima crvenkasti odsjaj.

Sinteza modificiranih nanočestica željeza provedena je prema navedenom postupku pri tri temperature; 5 °C, 25 °C i 35 °C, a sve sintetizirane čestice su dekantirane iz otopine nakon više obroka ispiranja etanolom i naposljetku pohranjene u plastične epruvete volumena 50 mL te dopunjene etanolom i čuvane na sobnoj temperaturi. Dekantiranje modificiranih nanočestica bilo je otežano zbog njihove iznimno male veličine, a nastale nanočestice smečkaste su boje.

3.4. Inkapsulacija nanočestica željeza u kuglice kalcijeva alginata

Kako bi se nanočestice mogle inkapsulirati u kuglice kalcijeva alginata, pripravljena je otopina alginata otapanjem 3,0 g natrijeva alginata u 150 mL deionizirane destilirane vode. Pripremljena je i vodena otopina kalcijeva klorida, otapanjem 14,4 g krutine u 480 mL deionizirane destilirane vode. U pripravljenu otopinu alginata dodano je 600 mg prethodno sintetiziranih nanočestica željeza (Slika 8), osušenih na zraku, a takva otopina je 30 minuta ostavljena na ultrazvučnoj kupelji kako bi se dobila homogena suspenzija.

U čašu s 20 g prethodno pripravljene otopine kalcijeva klorida dodano je 5 g dobivene suspenzije, tako da se dodaje kap po kap suspenzije uz neprestano miješanje na magnetskoj miješalici prilikom čega dolazi do formiranja kuglica alginata unutar kojih su inkapsulirane nanočestice željeza (Slika 9). Dobivene kuglice s otopinom kalcijeva klorida prebačene su u plastične epruvete i stavljene na orbitalnu tresilicu sat vremena, nakon čega su profiltrirane, isprane s etanolom i pohranjene u čiste plastične epruvete volumena 50 mL te dopunjene etanolom, toliko da kuglice nisu na suhome. Isti postupak je proveden i za neutralne i za modificirane nanočestice.



Slika 9. Postupak inkapsulacije nanočestica željeza u kuglice kalcijeva alginata. S lijeva nadesno: nanočestice željeza prije sušenja; formiranje kuglica na magnetnoj miješalici; kuglice kalcijeva alginata s inkapsuliranim nanočesticama željeza; kuglice pohranjene u etanol

3.5. Priprava otopina za analizu

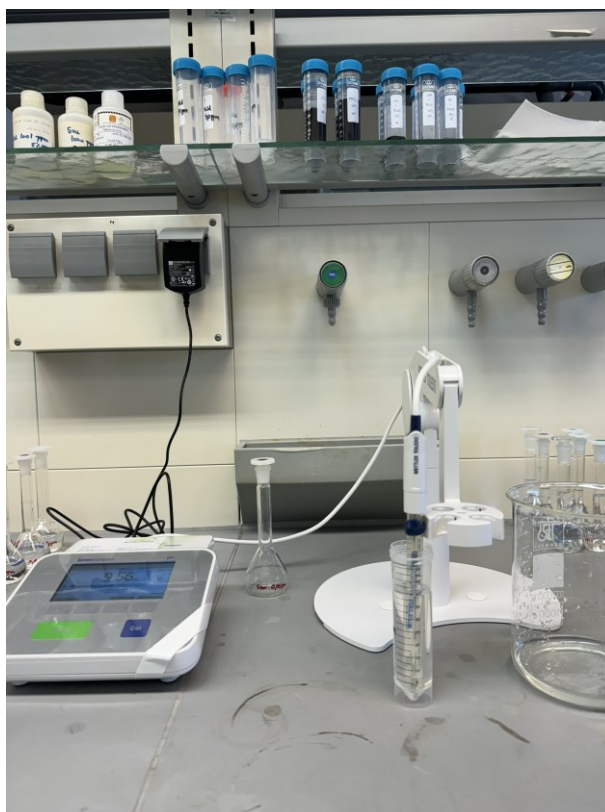
3.5.1. Priprava otopina lantanoida za sorpciju

Kako bi bilo moguće ispitati sorpciju odabranih lantanoida na neutralnim i funkcionaliziranim nanočesticama željeza inkapsuliranim u alginatni hidrogel, pripremljene su otopine različitih koncentracija za svaki od četiri elemenata. Za sorpciju na neutralnim česticama pripremljene su otopine praseodimija, neodimija, erbija i tulija koncentracija 1, 5, 10, 20, 50 i 100 mg L⁻¹, dok su za sorpciju na funkcionaliziranim česticama pripremljene standardne otopine istih elemenata u koncentracijama 1, 5, 10, 20 i 50 mg L⁻¹. Isto tako, dodatno su pripremljene otopine smjesa sva četiri elementa, također u koncentracijama od 1, 5, 10, 20 i 50 mg L⁻¹.

Otopine svih elemenata pripremljene su u odmjernim tikvicama od 50 mL, dodavanjem odgovarajućeg volumena standardnih otopina odabranih lantanoida i deionizirane vode. Korištene su standardna monoelementna otopina neodimija masene koncentracije 1001 mg L⁻¹, standardna monoelementna otopina praseodimija masene koncentracije 1002 mg L⁻¹, standardna monoelementna otopina erbija masene koncentracije 1000 mg L⁻¹ i standardna monoelementna otopina tulija masene koncentracije 1004 mg L⁻¹. Tako pripremljenim otopinama su prije nadopunjavanja deioniziranom vodom do oznake ugađane pH vrijednosti. Vrijednosti pH otopina su mjerene na pH-metru (Mettler-Toledo), a ugađane su dodavanjem vodene otopine NaOH ($c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$) tako da odgovaraju rasponu od 7 do 10 (Slika 10).

Nakon što su sve pripremljene otopine imale pH vrijednost u željenom rasponu, otopine u odmjernim tikvicama od 50 mL su dopunjene do oznake deioniziranom vodom.

Smjese otopina svih elemenata pripremljene su na isti način kao što je prethodno opisano, tako da je u svaku otopinu dodan odgovarajući volumen sve četiri standardne otopine, praseodimija, neodimija, erbija i tulija.



Slika 10. Ugađanje vrijednosti pH

3.6. Sorpcija lantanoida na nanočestice željeza inkapsulirane u kuglice kalcijeva alginata

Kuglice kalcijeva alginata s inkapsuliranim neutralnim i funkcionaliziranim nanočesticama željeza najprije je potrebno sušiti pod vakuumom, zatim preko lijevka prebaciti u čiste i suhe plastične epruvete od 50 mL. Nakon prebacivanja kuglica u čiste epruvete, u svaku epruvetu se dodaje po jedna prethodno pripremljena otopina lantanoida određene koncentracije.

3.6.1. Sorpcija lantanoida na neutralne nanočestice željeza

Zatvorene epruvete s kuglicama u kojima su inkapsulirane neutralne nanočestice željeza i otopine odgovarajućih koncentracija; 1, 5, 10, 20, 50 i 100 ppm, stavljene su na orbitalnu tresilicu na jedan sat kao što je prikazano na Slici 11. Nakon jednog sata na tresilici iz svakog uzorka uzeto je 100 μ l uzorka, prebačeno u tikvicu od 10 mL koja je dopunjena do oznake sa spektralno čistom 1 %-tnom HNO_3 (9,90 mL).



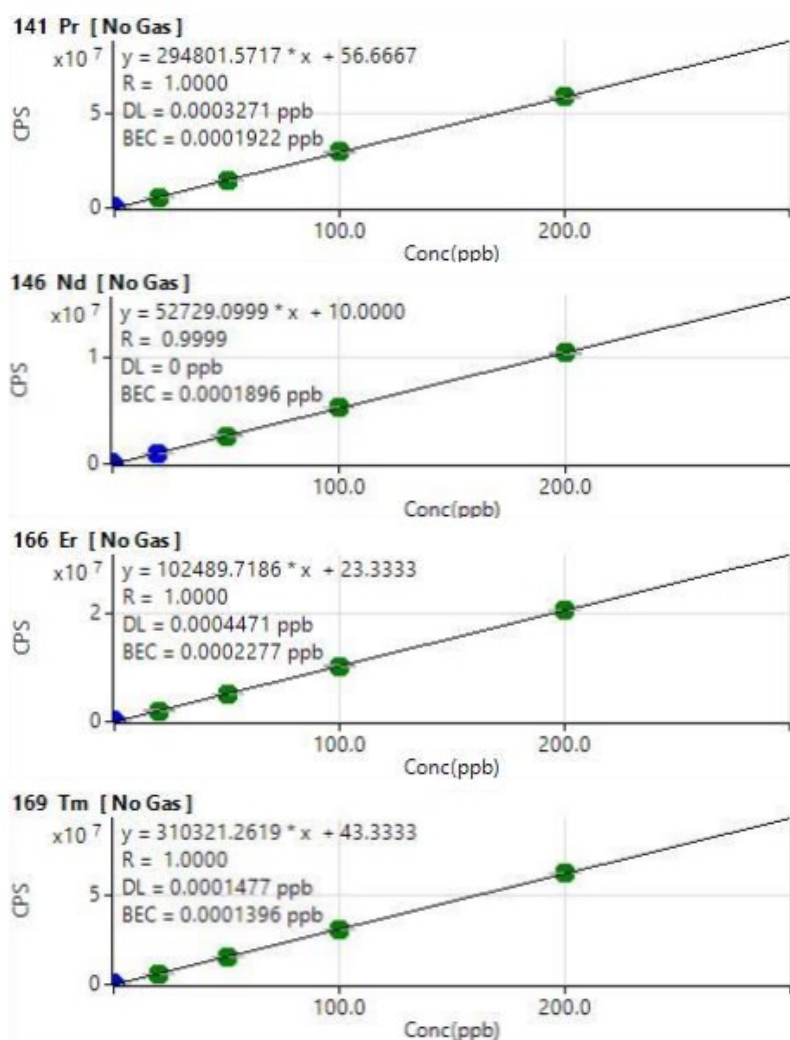
Slika 11. Proces sorpcije lantanoida na nanočestice željeza inkapsulirane u kalcijev alginat

3.6.2. Sorpcija lantanoida na funkcionalizirane nanočestice željeza

Zatvorene epruvete s kuglicama u kojima su inkapsulirane funkcionalizirane nanočestice željeza i otopine odgovarajućih koncentracija; 1, 5, 10, 20 i 50 ppm te otopine mješavina svih elemenata koncentracija 1, 5, 10, 20 i 50 ppm, stavljene su na orbitalnu tresilicu na 4 h. Nakon jednog sata na tresilici iz svakog uzorka uzeto je 100 μ l uzorka, prebačeno u tikvicu od 10 mL koja je dopunjena do oznake sa spektralno čistom 1 %-tnom HNO_3 (9,90 mL), a sorpcija je nastavljena do trajanja od 4 h kada su ponovno uzeti alikvoti od 100 μ l koji su dopunjeni do 10 mL s 1 % HNO_3 .

3.7. Ispitivanje učinkovitosti sorpcije lantanoida metodom spektrometrije masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS)

Prije nego što je provedena spektroskopska analiza metodom ICP-MS, provedena je kalibracija instrumenta standardnim otopinama koncentracija 20, 50, 100 i 200 ppb dobivenih razrjeđivanjem ishodnih otopina standarda koncentracija: neodimij $\gamma = 1001 \text{ mg L}^{-1}$, praseodimij $\gamma = 1002 \text{ mg L}^{-1}$, erbij, $\gamma = 1000 \text{ mg L}^{-1}$, tulij, $\gamma = 1004 \text{ mg L}^{-1}$. Mjereni su intenziteti signala za izotope ^{141}Pr , ^{146}Nd , ^{166}Er i ^{169}Tm u ovisnosti o koncentraciji kalibracijskih otopina za svaki element. Dobivene jednadžbe pravca i odgovarajući koeficijenti korelacije R dani su na Slici 12.

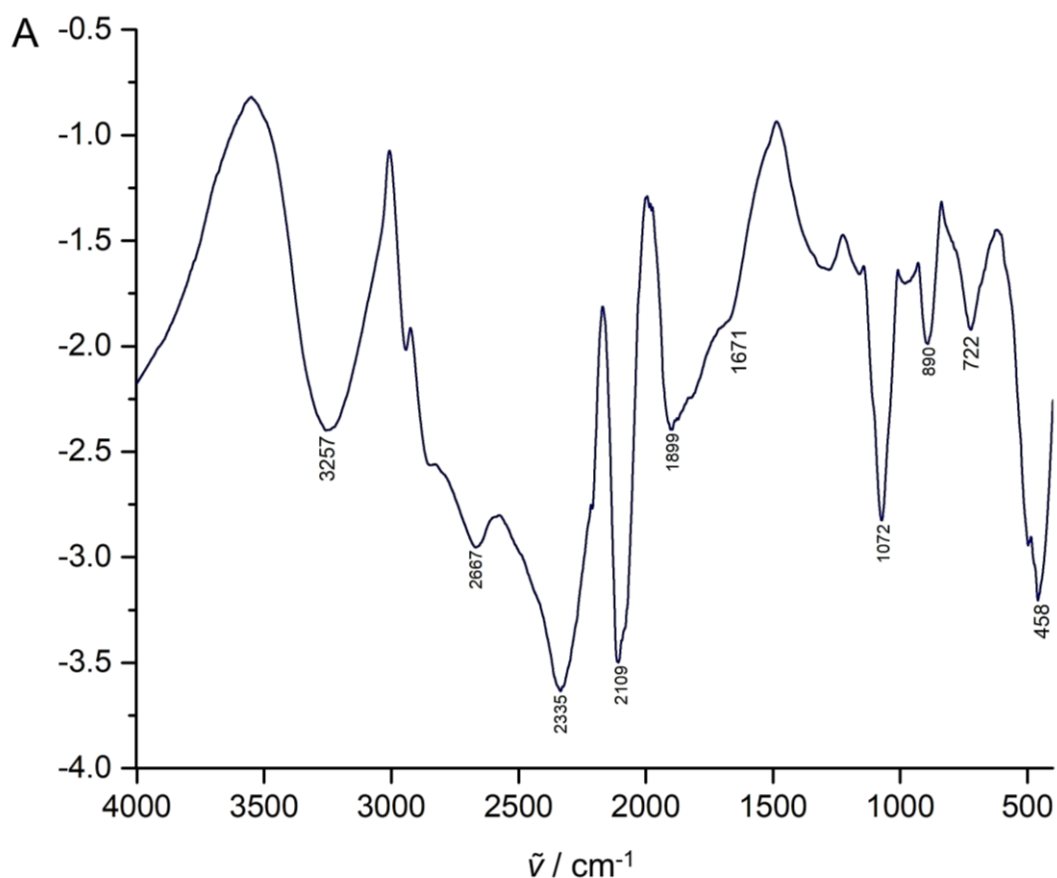


Slika 12. Grafički prikaz kalibracijskih krivulja za izotope: ^{141}Pr , ^{146}Nd , ^{166}Er i ^{169}Tm , u ovisnosti o koncentraciji kalibracijskih otopina

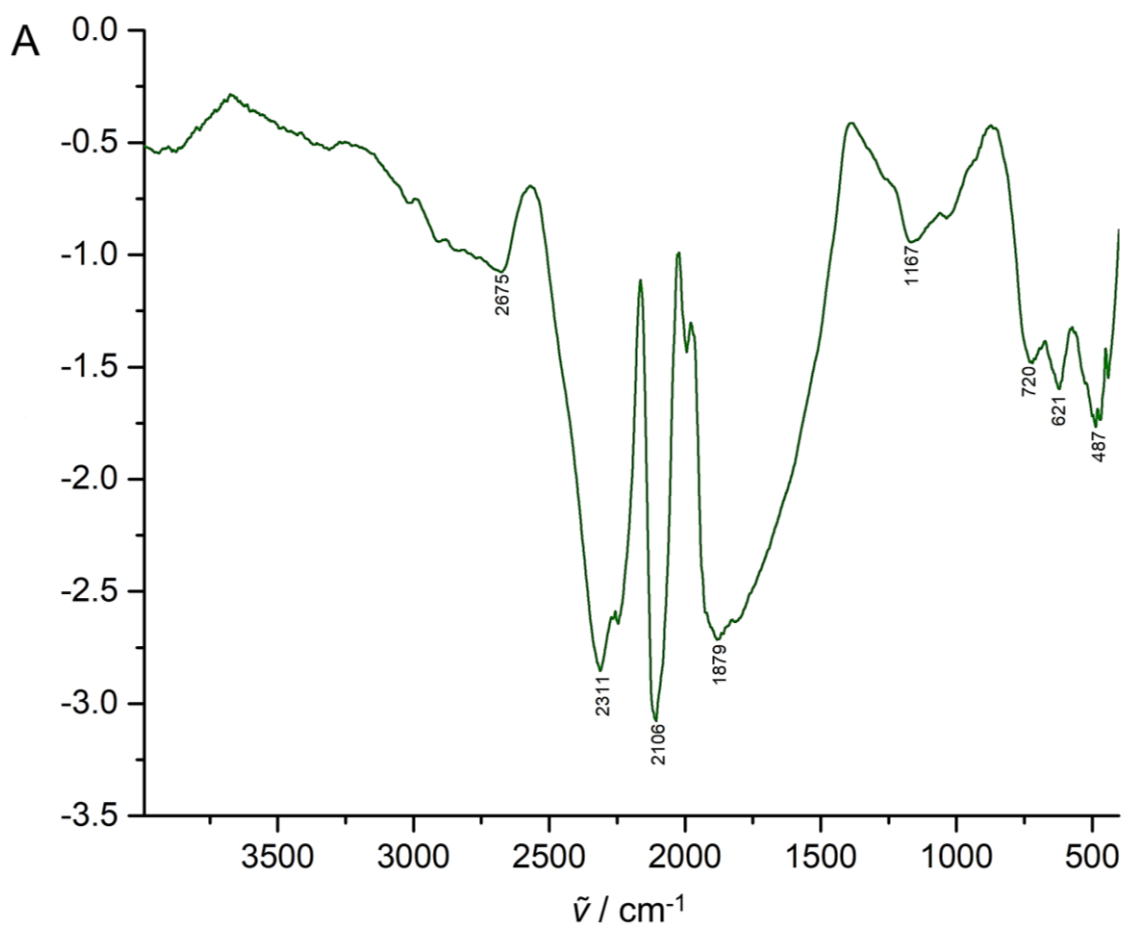
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Karakterizacija nanočestica

Tehnikom infracrvene spektroskopije prigušenom totalnom refleksijom (ATR-IR) dobiveni su spektri neutralnih nanočestica željeza koji su prikazani na Slici 13 i 14 te spektri nanočestica željeza funkcionaliziranih piridin-2,6-dikarboksilnom kiselinom koji su prikazani na Slici 15 i 16. Karakteristične asignirane vrpce za funkcionalizirane nanočestice navedene su u Tablici 1.

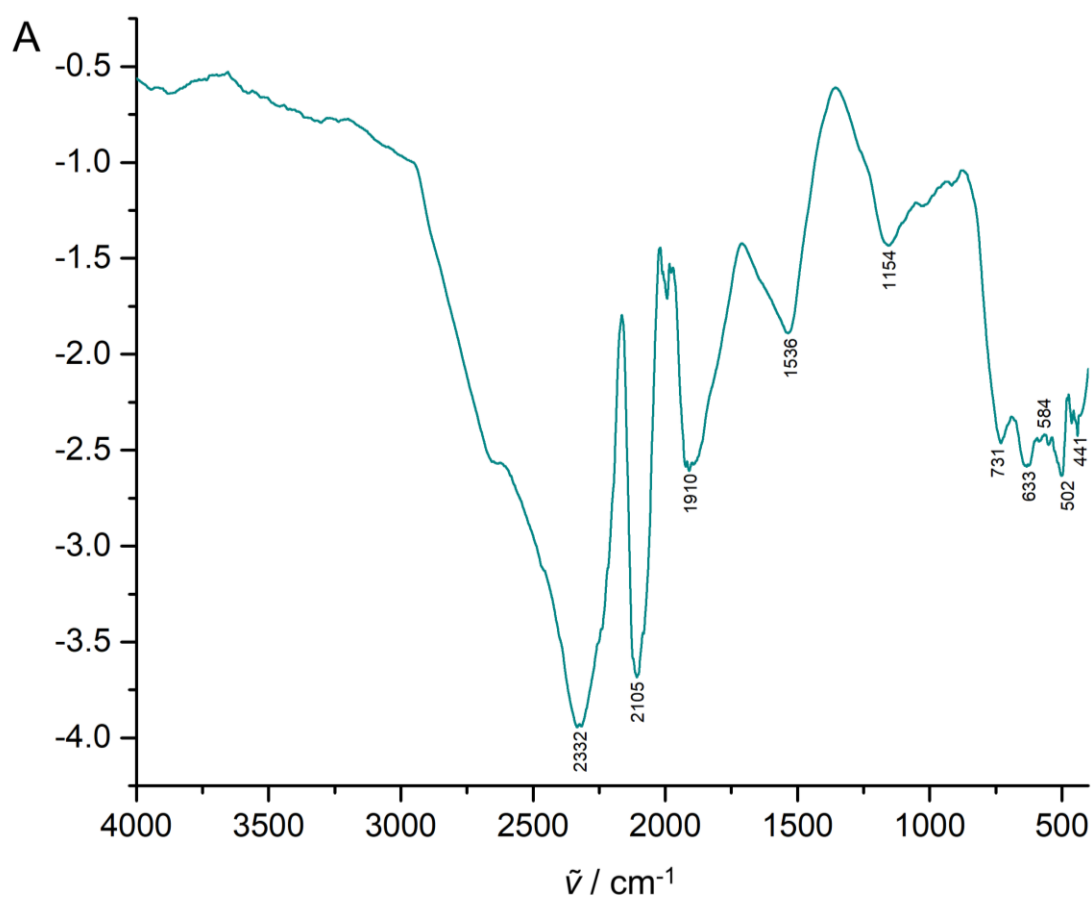


Slika 13. FT-IR spektar neutralnih nanočestica željeza sintetiziranih pri 25°C

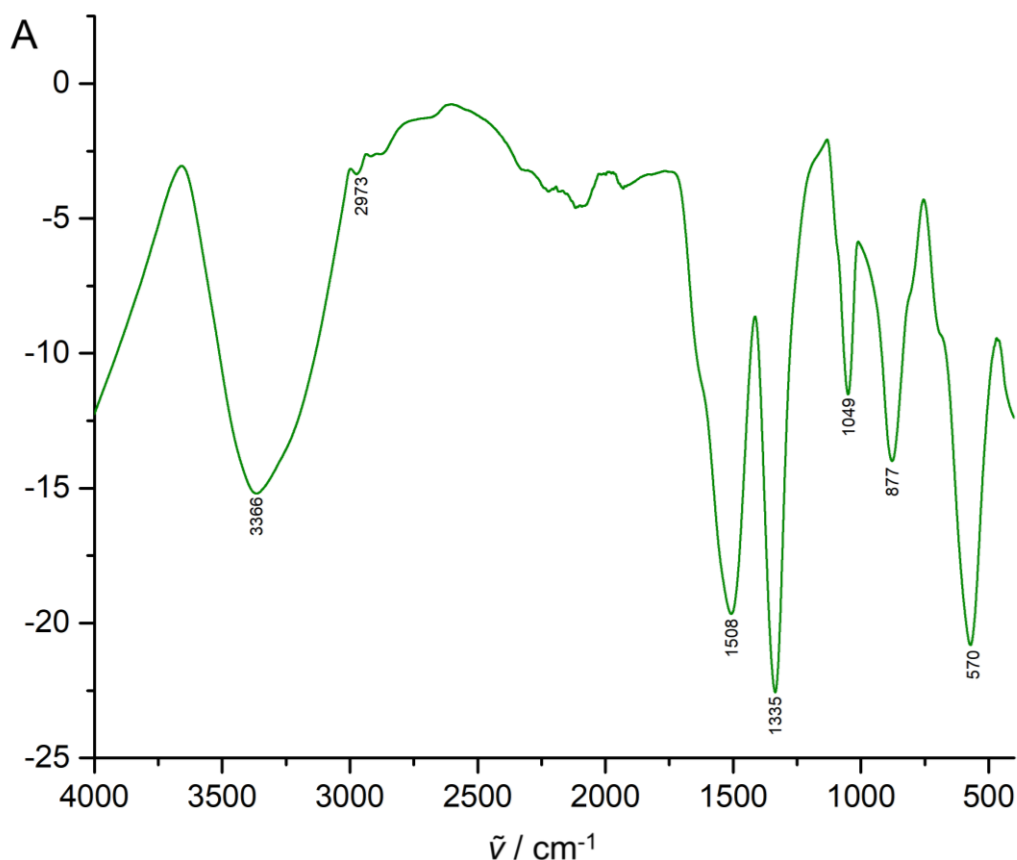


Slika 14. FT-IR spektar neutralnih nanočestica željeza sintetiziranih pri 35°C

Spektri neutralnih nanočestica sintetiziranih pri 25°C i 35°C pokazuju nekoliko karakterističnih vrpca. Vrpca pri 3257 cm⁻¹ odgovara istežanju O – H skupine u FeOOH, vrpca pri 1671 cm⁻¹ se može pripisati savijanju O – H skupine. Vrpce pri 720 cm⁻¹, 621 cm⁻¹ te 487 cm⁻¹ odgovaraju istežanju Fe – O veze iz feroksihitnog, magnetitnog odnosno hematitnog sloja na površini nanočestica.



Slika 15. FT-IR spektar nanočestica željeza funkcionaliziranih piridin-2,6-dikarboksilnom kiselinom sintetiziranih pri 25°C



Slika 16. FT-IR spektar nanočestica željeza funkcionaliziranih piridin-2,6-dikarboksilnom kiselinom sintetiziranih pri 35°C

Spektar FT-IR nanočestica željeza modificiranih dipikolinskom kiselinom sadrži karakteristične vrpce koje su asignirane u Tablici 1 u usporedbi s odgovarajućom literaturom.⁵⁷ Može se uočiti intenzivnija vrpca istežanja karbonilne skupine i vrpce deformacije hidroksilne skupine koje odgovaraju karboksilnoj skupini dipikolinske kiseline. Također, prisutne su vrpce koje odgovaraju istežanju i deformaciji aromatskog prstena koje se ne mogu uočiti u IR spektru neutralnih nanočestica. Na temelju prikazanih spektara može se uočiti prisutnost dipikolinske kiseline čime se može utvrditi uspješna funkcionalizacija neutralnih nanočestica željeza.

Tablica 1. Asignacija FT-IR spektara nanočestica željeza funkcionaliziranih piridin-2,6-dikarboksilnom kiselinom

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	Asignacija
3336	$\nu(\text{OH})$ (FeOOH)
2973 2332 2105	$\nu(\text{CH})$ (aromatski)
1910	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1536 1508	$\nu(\text{C}-\text{C}), \nu(\text{C}=\text{N})$
1335	istežanje prstena
1154	$\delta(\text{C}-\text{C}), \delta(\text{CH})$
1049	$\nu(\text{C}-\text{C})$ (aromatski)
877	$\delta(\text{CH})$
731	Fe – O istežanje (feroksihit)
633 584 570	Fe – O istežanje (magnetit)
441	Fe – O istežanje (hematit)

4.2. Ispitivanje učinkovitosti sorpcije lantanoida metodom spektrometrije masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS)

Učinkovitost sorpcije odabranih lantanoida, praseodimija, neodimija, erbij i tulija, na nanočestice željeza inkapsulirane u kalcijev alginat ispitana je spektrometrijskom analizom, metodom spektrometrije masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS). Provedene su tri serije ispitivanja otopina nakon provedenih sorpcija u određenim uvjetima. U prvoj seriji je analizirana učinkovitost sorpcije na neutralne nanočestice željeza, u drugoj seriji na nanočestice željeza prethodno funkcionalizirane s piridin-2,6-dikarboksilnom kiselinom, PDCA u omjeru Fe:PDCA=2:1, dok je u trećoj seriji analizirana sorpcija lantanoida iz otopina pripremljenih kao smjesa sva četiri elementa, na nanočestice željeza funkcionalizirane s PDCA. Sorpcija je u sva tri slučaja provedena samo na nanočestice željeza sintetizirane pri 35 °C, budući da su nanočestice dobivene pri 35 °C bile najsitnije, dakle imaju veću specifičnu površinu zbog čega je očekivano da će sorpcija lantanoida na te nanočestice biti najučinkovitija. Sve tri serije ispitivanja provedene su s nanočesticama željeza prethodno inkapsuliranim u kuglice kalcijeva alginata. U prvoj seriji ispitivanja, uzorci su podvrgnuti analizi nakon sorpcije u trajanju od 1 h, a u druge dvije serije ispitivanja analizi su podvrgnuti uzorci nakon sorpcije u trajanju od 1 h i uzorci nakon sorpcije u trajanju od 4 h.

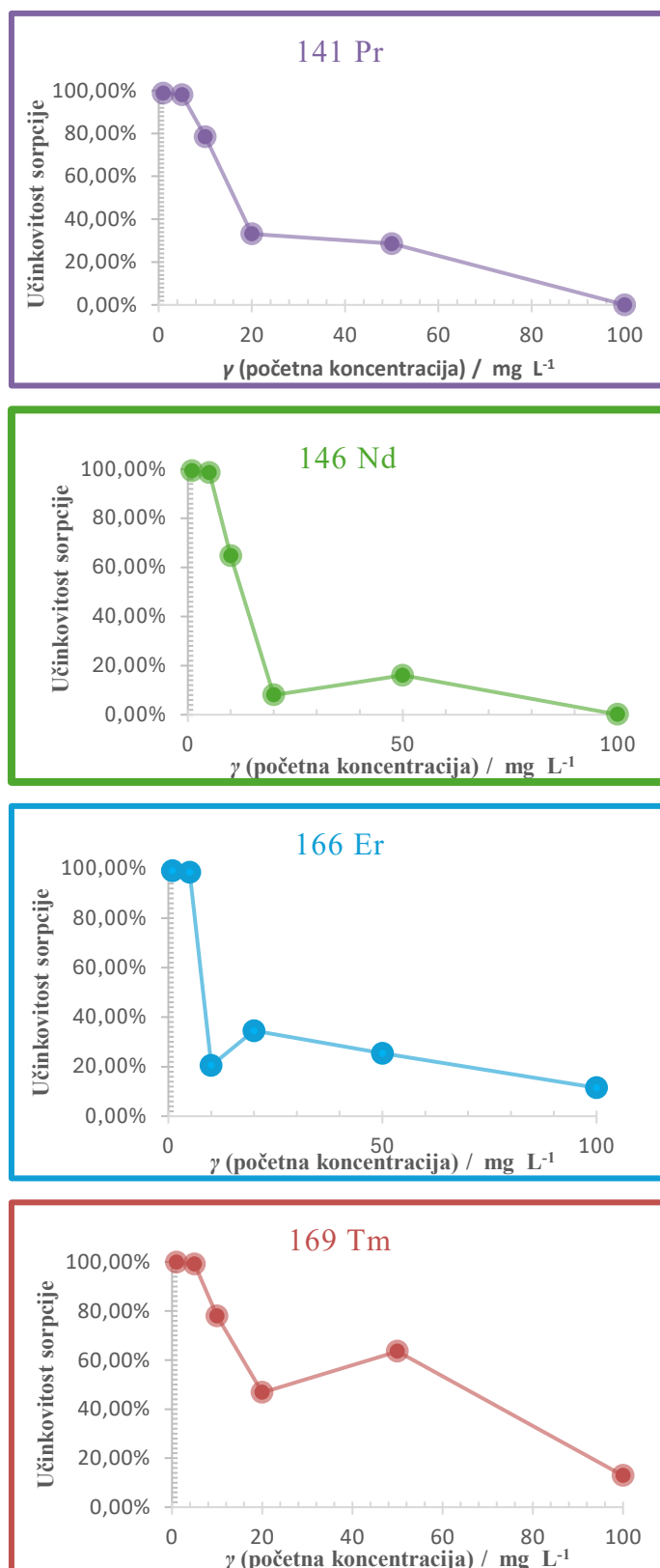
4.2.1. Sorpcija lantanoida na neutralne nanočestice željeza inkapsulirane u kuglice kalcijeva alginata

U Tablici 2 prikazane su vrijednosti koncentracije odabranih lantanoida nakon sorpcije na neutralne nanočestice željeza inkapsulirane u kalcijev alginat u odnosu na vrijednosti početnih koncentracija otopina odgovarajućih lantanoida te učinkovitost sorpcije izražena u postocima.

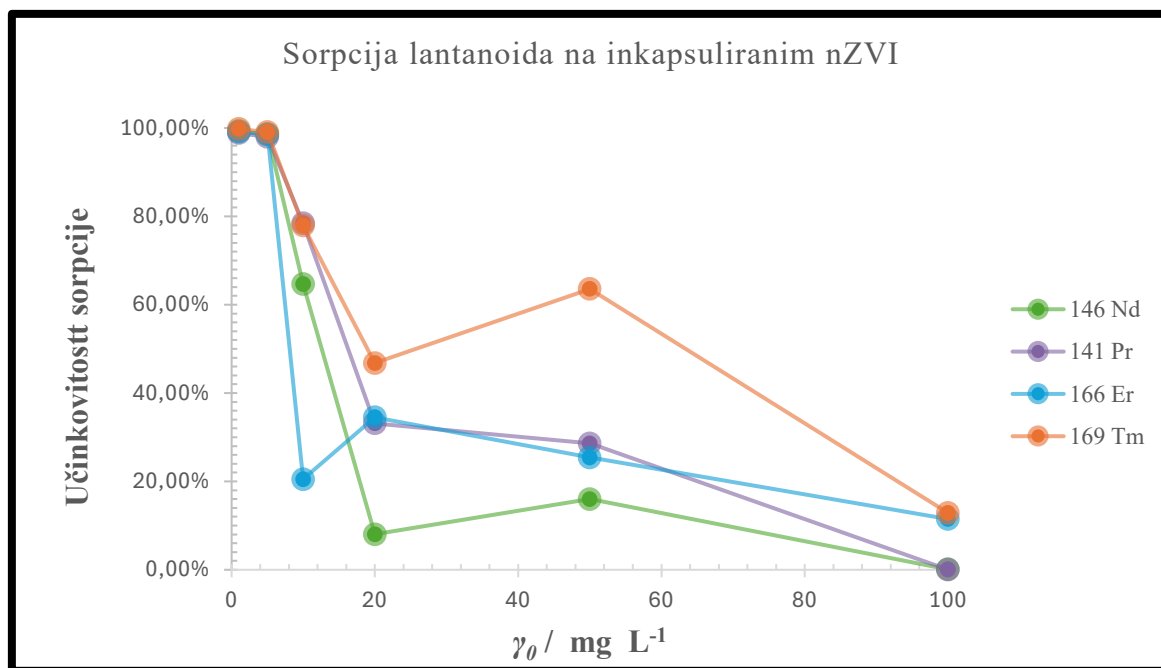
Na Slici 17 su prikazani pripadajući grafički prikazi ovisnosti učinkovitosti sorpcije o početnoj koncentraciji lantanoida za svaki od elemenata, dok su na Slici 18 dani rezultati učinkovitosti sorpcije za sve elemente u svrhu njihove usporedbe.

Tablica 2. Prikaz rezultata učinkovitosti sorpcije praseodimija, neodimija, erbija i tulija na neutralne nanočestice željeza inkapsulirane u kuglice kalcijeva alginata, iz otopina određenih koncentracija nakon sorpcije u trajanju od 1 h

Početna koncentracija	Koncentracija nakon sorpcije			
	Pr	Nd	Er	Tm
$\gamma_0 / \text{mg L}^{-1}$	$\gamma / \text{mg L}^{-1}$	$\gamma / \text{mg L}^{-1}$	$\gamma / \text{mg L}^{-1}$	$\gamma / \text{mg L}^{-1}$
1,0	0,012	0,007	0,008	0,002
5,0	0,100	0,071	0,073	0,047
10,0	2,156	3,531	7,951	2,210
20,0	13,370	18,393	13,095	10,641
50,0	35,698	41,995	37,293	18,221
100,0	99,969	99,901	88,515	87,125
$\gamma_0 / \text{mg L}^{-1}$	Učinkovitost sorpcije / %			
1,0	98,84	99,30	99,16	99,80
5,0	98,00	98,58	98,55	99,07
10,0	78,44	64,69	20,49	77,90
20,0	33,15	8,04	34,53	46,80
50,0	28,61	16,01	25,42	63,56
100,0	0,03	0,10	11,48	12,87



Slika 17. Grafički prikaz učinkovitosti sorpcije praseodimija, neodimija, erbija i tulija na neutralne nanočestice željeza inkapsulirane u kuglice kalcijeva alginata, iz otopina određenih koncentracija nakon sorpcije u trajanju od 1 h



Slika 18. Grafički prikaz međusobne usporedbe učinkovitosti sorpcije praseodimija, neodimija, erbija i tulija na neutralne nanočestice željeza inkapsulirane u kuglice kalcijeva alginata, iz otopina određenih koncentracija nakon sorpcije u trajanju od 1 h

Iz tablično i grafički danih rezultata vidljivo je kako je učinkovitost sorpcije sva četiri elementa na neutralne nanočestice željeza najveća pri niskim koncentracijama, 1 i 5 mg L⁻¹. Pri tim koncentracijama na neutralne čestice nZVI inkapsulirane u kuglice kalcijeva alginata sorbirano je između 98 % i 99,80 % od početne koncentracije iona lantanoida u otopinama, odnosno u mjerenim otopinama je zaostalo tek 1,2 % - 2 % iona lantanoida. Najveću sorpciju pri dvije najniže početne koncentracije otopina pokazao je tulij, čija je učinkovitost sorpcije iz otopine početne koncentracije od 1 mg L⁻¹ čak 99,80 %, dok je iz otopine početne koncentracije od 5 mg L⁻¹ sorbirano 99,07 % iona tulija. Kako je vidljivo na Slici 18, i pri ostalim koncentracijama (10, 20, 50 i 100 mg L⁻¹) tulij pokazuje najveću učinkovitost sorpcije na neutralne čestice nZVI.

Iz dobivenih rezultata može se uočiti da s porastom koncentracije početnih otopina iona lantanoida, učinkovitost sorpcije pada, s iznimkom koncentracije od 50 mg L⁻¹ pri kojoj je za svaki lantanoid, osim erbija, učinkovitost sorpcije veća nego pri koncentraciji od 20 mg L⁻¹.

Najmanju sorpciju na neutralne nanočestice željeza inkapsulirane u kuglice kalcijeva alginata u ovoj analizi pokazuje element neodimij, a pri početnoj koncentraciji otopina od 100 mg L⁻¹ svi elementi pokazuju nisku razinu sorpcije. U daljnjim analizama iz navedenih razloga otopine koncentracije od 100 mg L⁻¹ nisu pripremane ni ispitivane.

4.2.2. Sorpcija lantanoida na nanočestice željeza funkcionalizirane s PDCA i inkapsulirane u kuglice kalcijeva alginata

Tablica 3 prikazuje vrijednosti koncentracije odabranih lantanoida nakon sorpcije na nanočestice željeza funkcionalizirane s piridin-2,6-dikarboksilnom kiselinom u omjeru Fe:PDCA=2:1, te inkapsulirane u kalcijev alginat i učinkovitost sorpcije nakon 1 h, izraženu u postotcima, dok su u Tablici 4 prikazani rezultati analize istih otopina, ali nakon sorpcije u trajanju od 4 h. Pripadajući grafički prikazi dobivenih rezultata za sorpciju lantanoida dani su na Slici 19 gdje su za svaki element usporedno prikazani rezultati sorpcije u trajanju od 1 h i rezultati sorpcije u trajanju od 4 h.

Slika 20 daje uvid u usporedbu rezultata učinkovitosti sorpcije sva četiri elementa na nanočestice željeza funkcionalizirane s PDCA i inkapsulirane u kuglice kalcijeva alginata, za sorpciju u trajanju od 1 h, dok Slika 21 daje uvid u rezultate za sorpciju u trajanju od 4 h.

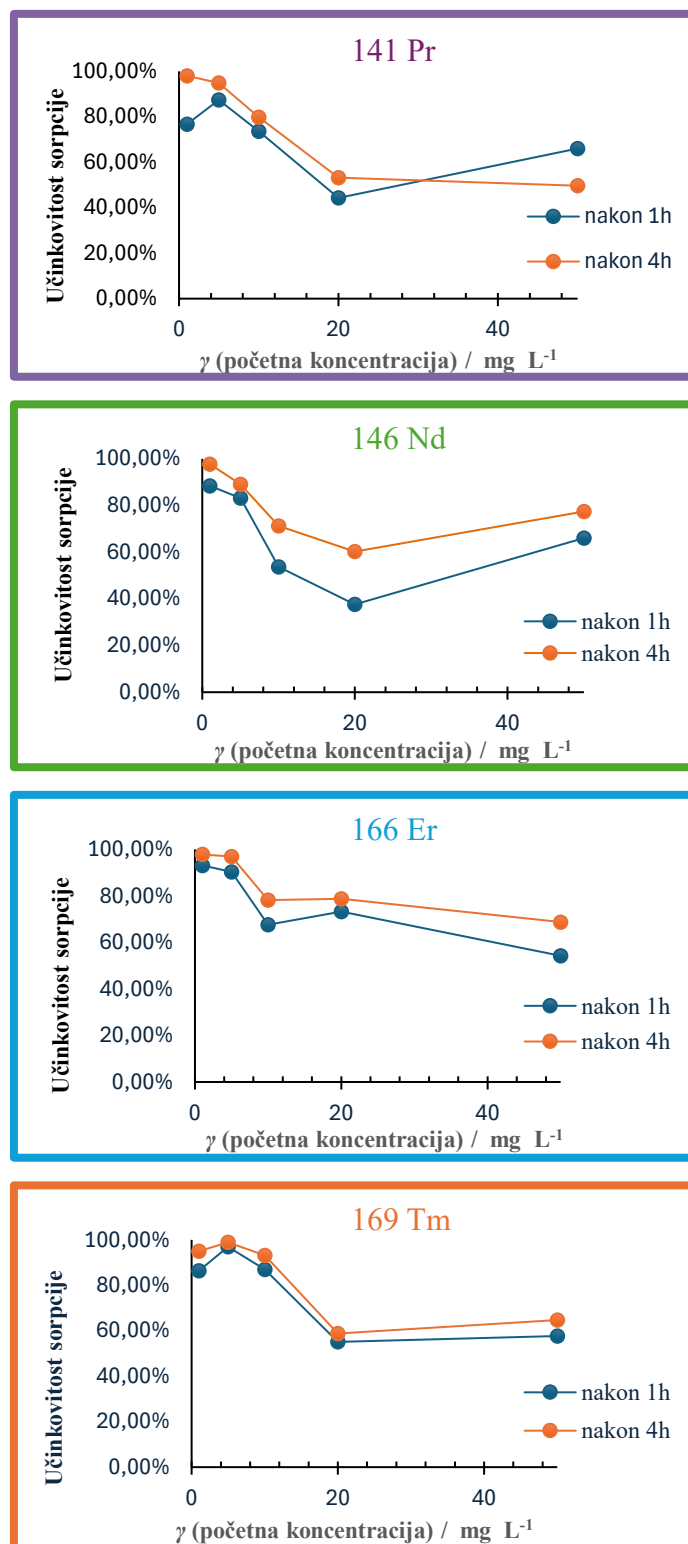
Tablica 3. Prikaz rezultata učinkovitosti sorpcije praseodimija, neodimija, erbija i tulija na funkcionalizirane nanočestice željeza inkapsulirane u kalcijev alginat, iz otopina određenih koncentracija nakon sorpcije u trajanju od 1 h

Početna koncentracija	Koncentracija nakon sorpcije			
	Pr	Nd	Er	Tm
$\gamma_0 / \text{mg L}^{-1}$	$\gamma / \text{mg L}^{-1}$	$\gamma / \text{mg L}^{-1}$	$\gamma / \text{mg L}^{-1}$	$\gamma / \text{mg L}^{-1}$
1,0	0,233	0,116	0,069	0,135
5,0	0,630	0,843	0,486	0,154
10,0	2,633	4,623	3,234	1,308
20,0	11,139	12,478	5,341	8,979
50,0	16,967	17,004	22,878	21,125
$\gamma_0 / \text{mg L}^{-1}$	Učinkovitost sorpcije / %			
1,0	76,73	88,41	93,12	86,45
5,0	87,41	83,15	90,28	96,93
10,0	73,67	53,77	67,66	86,92
20,0	44,31	37,61	73,29	55,10
50,0	66,07	65,99	54,24	57,75

Tablica 4. Prikaz rezultata učinkovitosti sorpcije praseodimija, neodimija, erbija i tulija na funkcionalizirane nanočestice željeza, inkapsulirane u kalcijev alginat, iz otopina određenih koncentracija nakon sorpcije u trajanju od 4 h

Početna koncentracija	Koncentracija nakon sorpcije			
	Pr	Nd	Er	Tm
$\gamma_0 / \text{mg L}^{-1}$	$\gamma / \text{mg L}^{-1}$	$\gamma / \text{mg L}^{-1}$	$\gamma / \text{mg L}^{-1}$	$\gamma / \text{mg L}^{-1}$
1,0	0,020	0,023	0,022	0,050
5,0	0,253	0,547	0,154	0,056
10,0	2,022	2,872	2,175	0,678
20,0	9,353	7,950	4,263	8,243
50,0	25,163	11,263	15,623	17,606
$\gamma_0 / \text{mg L}^{-1}$	Učinkovitost sorpcije / %			
1,0	97,99	97,74	97,81	95,02
5,0	94,94	89,06	96,93	98,88
10,0	79,78	71,28	78,25	93,22
20,0	53,24	60,25	78,68	58,79
50,0	49,67	77,47	68,75	64,79

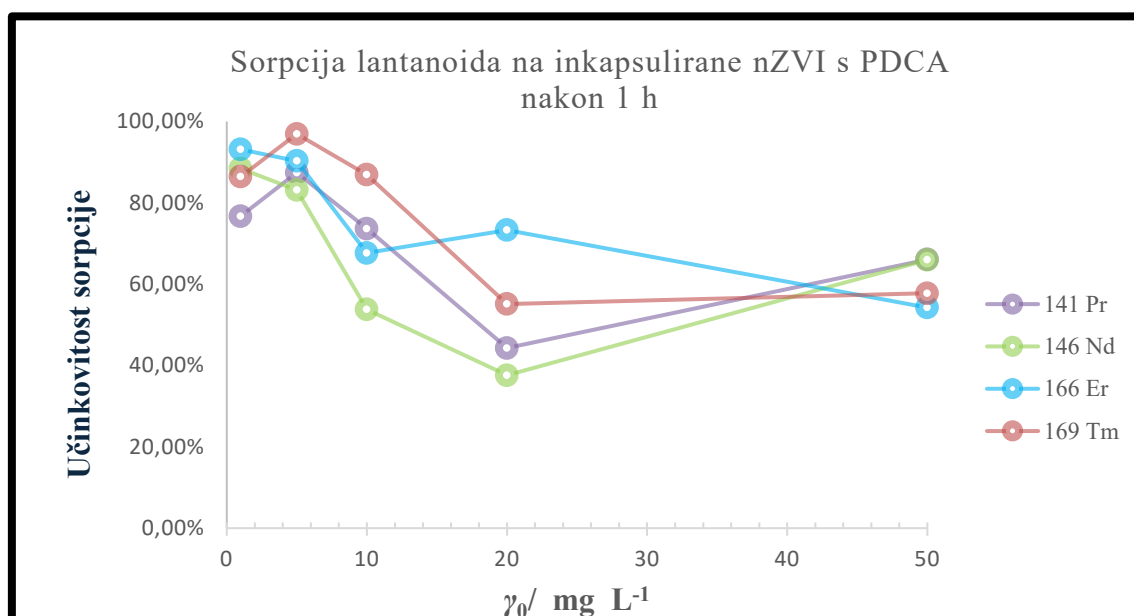
Iz Tablice 3 i Tablice 4 te grafičkih prikaza na Slici 19 vidljivo je kako su i slučaju sorpcije na nanočestice željeza funkcionalizirane s PDCA, najbolju sorpciju elementi pokazali u otopinama nižih koncentracija. Usporedbom rezultata iz Tablice 3 i Tablice 4 vidljivo je kako je sorpcija bila uspješnija nakon dužeg vremena, odnosno postotci učinkovitosti sorpcije lantanoida, za sorpciju u trajanju od 4 h, su nešto veći od postotaka za sorpciju u trajanju od 1 h, što vrijedi za sve analizirane elemente. Jedino se kod elementa praseodmija može uočiti kako je rezultat za sorpciju iz otopine početne koncentracije od 50 mg L^{-1} bolji za sorpciju u trajanju od 1 h (66,07 %), nego što je to za sorpciju u trajanju od 4 h (49,67 %). Budući da je za sve ostale elemente pri svim koncentracijama rezultat učinkovitosti sorpcije bio veći pri dužem trajanju sorpcije, moguće da je došlo do pogreške prilikom pripreme otopine praseodimija od 50 mg L^{-1} .



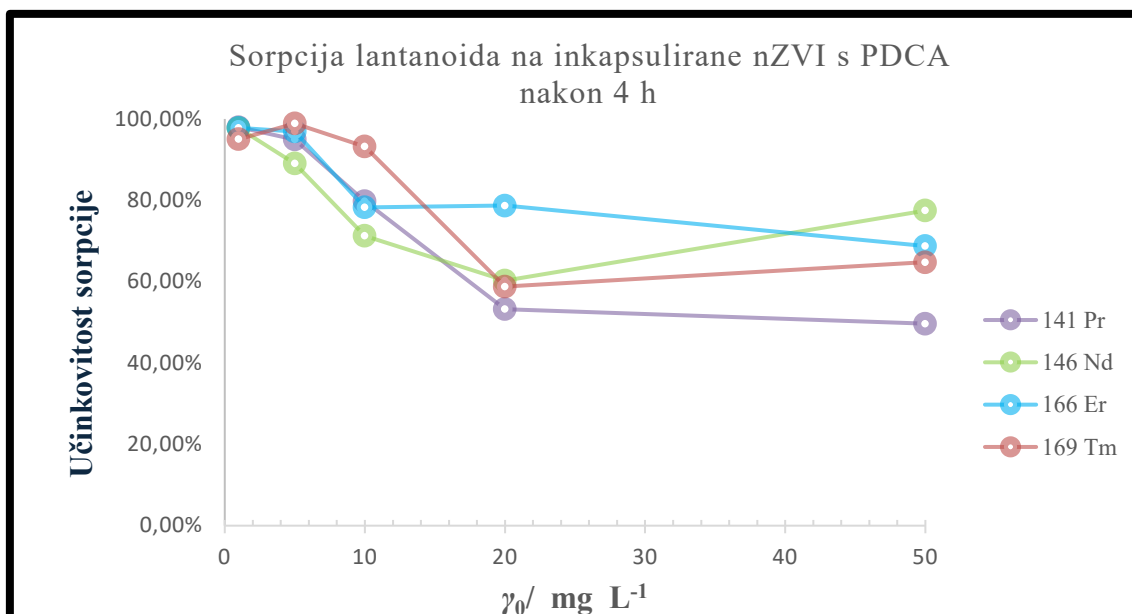
Slika 19. Grafički prikaz učinkovitosti sorpcije praseodimija, neodimija, erbija i tulija na funkcionalizirane nanočestice željeza inkapsulirane u kuglice kalcijeva alginata, iz otopina određenih koncentracija nakon sorpcije u trajanju od 1 h i usporedno tome nakon sorpcije u trajanju od 4 h

Usporedbom sorpcije sva četiri ispitivana lantanoida, koja je grafički dana na Slici 20, za sorpciju u trajanju od 1 h, vidljivo je da najmanju učinkovitost pokazuje element neodimij. Učinkovitost sorpcije neodmija na inkapsulirane čestice nZVI funkcionalizirane s PDCA je u rasponu od 37,61 % do 88,41 %. U slučaju sorpcije na inkapsulirane čestice nZVI funkcionalizirane s PDCA, u trajanju od 4 h (Slika 21), najmanju učinkovitost pokazuje element praseodimij čiji su rezultati u rasponu od 49,67 % do 97,99 %.

Najbolju sorpciju na nanočestice željeza funkcionalizirane s PDCA i inkapsulirane u kalcijev alginat pokazuje tulij kod kojeg su rezultati za sorpciju od 1 h u rasponu od 55,10 % do 96,93 %, a za sorpciju od 4 h u rasponu od 58,79 % do 98,88 %. Slične rezultate pokazuje i erbij, za sorpciju od 1 h u rasponu od 54,24 % do 93,12 %, a za sorpciju u trajanju od 4 h u rasponu od 68,75 % do 97,81 %.



Slika 20. Grafički prikaz međusobne usporedbe učinkovitosti sorpcije praseodimija, neodimija, erbija i tulija na funkcionalizirane nanočestice željeza inkapsulirane u kuglice kalcijeva alginata, iz otopina određenih koncentracija nakon sorpcije u trajanju od 1 h

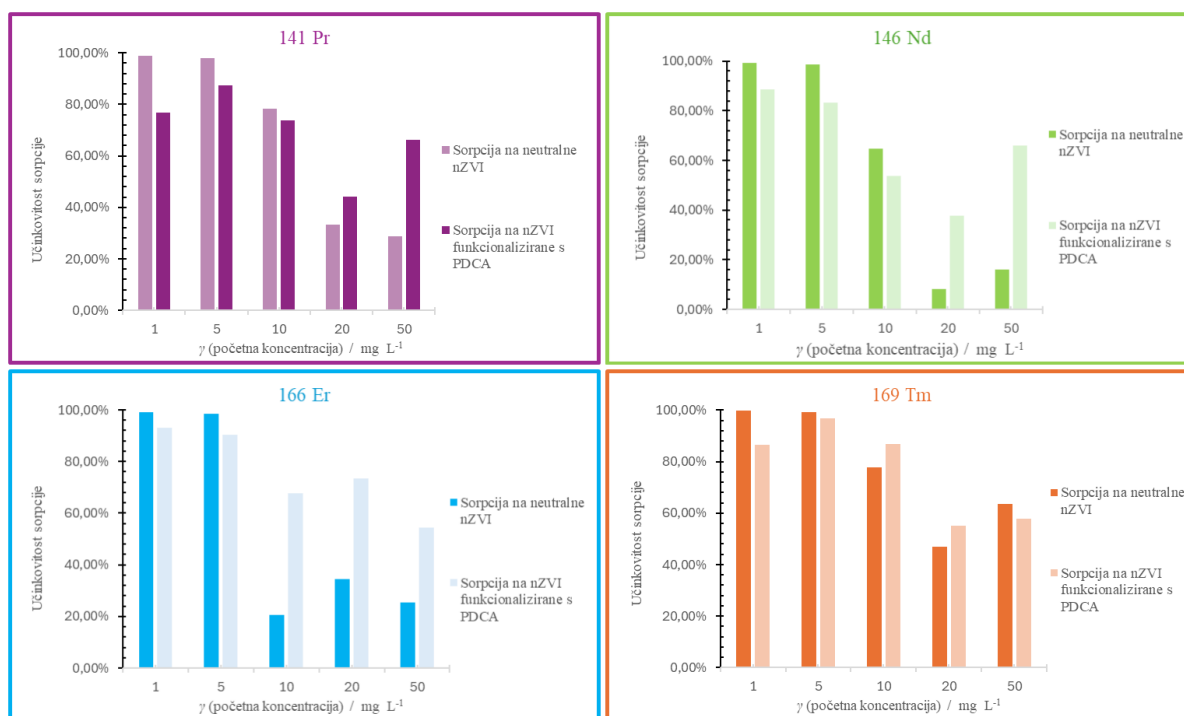


Slika 21. Grafički prikaz međusobne usporedbe učinkovitosti sorpcije praseodimija, neodimija, erbija i tulija na funkcionalizirane nanočestice željeza inkapsulirane u kuglice kalcijeva alginata, iz otopina određenih koncentracija nakon sorpcije u trajanju od 4 h

Kako bi se lakše dobio uvid u usporedbu rezultata ICP-MS analize za sorpciju lantanoida na neutralne nanočestice željeza i za sorpciju lantanoida na nanočestice željeza funkcionalizirane s piridin-2,6-dikarboksilnom kiselinom (u omjeru Fe:PDCA=2:1), na Slici 22 su dani stupičasti grafikoni koji za svaki element zasebno pokazuju usporedbu rezultata tih dviju provedenih analiza. Pritom ljubičasti graf prikazuje rezultate za praseodimij, zeleni za neodimij, plavi za erbij, a narančasti za tulij. Budući da je za ispitivanje učinkovitosti sorpcije lantanoida na neutralne nanočestice željeza, sorpcija provedena samo u trajanju od 1 h, usporedba je napravljena s rezultatima sorpcije na funkcionalizirane nanočestice željeza, samo za sorpciju u trajanju od 1 h.

Iz danih stupičastih grafikona vidljivo je da je za sva četiri elementa, pri koncentracijama od 1 i 5 mg L⁻¹, učinkovitost sorpcije veća kada je riječ o sorpciji na neutralne nanočestice željeza. Pri koncentraciji od 10 mg L⁻¹, praseodimij i neodimij pokazuju veću učinkovitost sorpcije na neutralne nanočestice željeza, dok tulij i erbij bolje rezultate pokazuju kod sorpcije na funkcionalizirane nanočestice željeza. Analizom otopina od 20 mg L⁻¹ učinkovitost sorpcije na funkcionalizirane nanočestice je veća od učinkovitosti sorpcije na neutralne nanočestice, za sva četiri elementa. Pri najvišoj koncentraciji, od 50 mg L⁻¹ svi

elementi pokazuju bolju sorpciju na funkcionalizirane nanočestice, osim tulija kojeg je manje zaostalo u otopini nakon sorpcije na neutralne nanočestice željeza.



Slika 22. Grafički prikaz usporedbe rezultata ICP-MS analize za sorpciju praseodmija, neodmija, erbija i tulija na neutralne nanočestice željeza inkapsulirane u kuglice kalcijeva alginata i za sorpciju navedenih lantanoida na funkcionalizirane nanočestice željeza inkapsulirane u kuglice kalcijeva alginata

4.2.3. Sorpcija lantanoida iz smjese sva četiri lantanoida na nanočestice željeza funkcionalizirane s PDCA i inkapsulirane u kuglice kalcijeva alginata

Rezultati provedene ICP-MS analize otopina (različitih koncentracija) smjese sva četiri lantanoida, praseodimija, neodimija, erbija i tulija, dani su u Tablici 5, za sorpciju na nanočestice željeza funkcionalizirane s PDCA (u omjeru Fe:PDCA=2:1) u trajanju od 1 h, i u Tablici 6 za sorpciju u trajanju od 4 h. Na Slikama 23 i 24 dani su pripadajući grafički prikazi.

Tablica 5. Prikaz rezultata učinkovitosti sorpcije praseodimija, neodimija, erbija i tulija, iz otopine smjese sva četiri lantanoida, na funkcionalizirane nanočestice željeza inkapsulirane u kalcijev alginat, iz otopina određenih koncentracija nakon sorpcije u trajanju od 1 h

Početna koncentracija	Koncentracija nakon sorpcije			
	Pr	Nd	Er	Tm
$\gamma_0 / \text{mg L}^{-1}$	$\gamma / \text{mg L}^{-1}$	$\gamma / \text{mg L}^{-1}$	$\gamma / \text{mg L}^{-1}$	$\gamma / \text{mg L}^{-1}$
1,0	0,125	0,127	0,102	0,102
5,0	3,747	4,078	3,084	3,300
10,0	8,864	8,620	8,497	8,634
20,0	10,329	10,137	9,108	9,415
50,0	24,357	24,560	25,529	25,497
$\gamma_0 / \text{mg L}^{-1}$	Učinkovitost sorpcije / %			
1,0	87,53	87,27	89,77	89,75
5,0	25,05	18,44	38,32	33,99
10,0	11,36	13,80	15,03	13,66
20,0	48,35	49,31	54,46	52,93
50,0	51,29	50,88	48,94	49,01

Tablica 6. Prikaz rezultata učinkovitosti sorpcije praseodimija, neodimija, erbija i tulija, iz otopine smjese sva četiri lantanoida, na funkcionalizirane nanočestice željeza inkapsulirane u kalcijev alginat, iz otopina određenih koncentracija nakon sorpcije u trajanju od 4 h

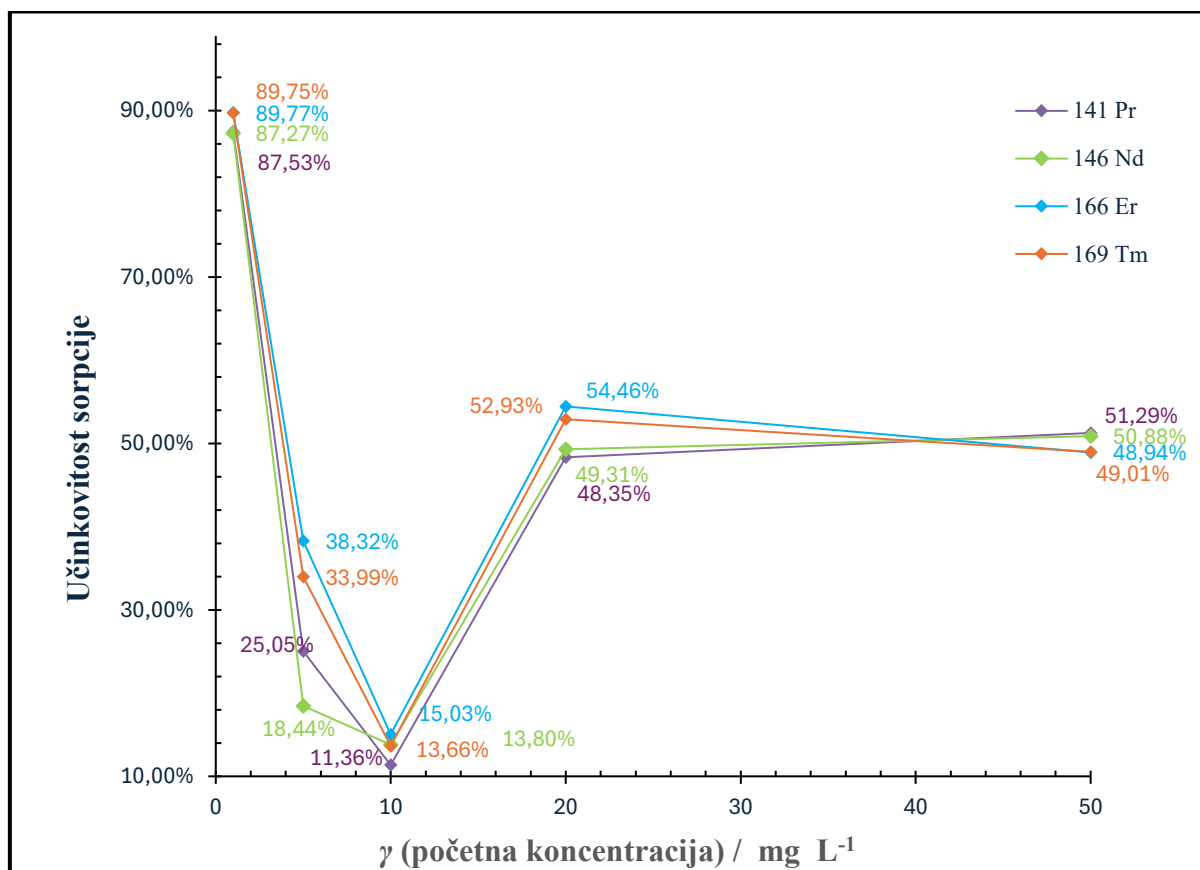
Početna koncentracija	Koncentracija nakon sorpcije			
	Pr	Nd	Er	Tm
$\gamma_0 / \text{mg L}^{-1}$	$\gamma / \text{mg L}^{-1}$	$\gamma / \text{mg L}^{-1}$	$\gamma / \text{mg L}^{-1}$	$\gamma / \text{mg L}^{-1}$
1,0	0,047	0,036	0,030	0,031
5,0	3,779	4,087	3,072	3,285
10,0	9,324	8,949	8,738	8,845
20,0	9,198	9,021	7,498	7,816
50,0	15,093	14,960	15,623	15,877
$\gamma_0 / \text{mg L}^{-1}$	Učinkovitost sorpcije / %			
1,0	95,25	96,41	96,95	96,87
5,0	24,43	18,26	38,56	34,31
10,0	6,76	10,51	12,62	11,55
20,0	54,01	54,90	62,51	60,92
50,0	69,81	70,08	68,75	68,25

Kao što je vidljivo u Tablici 5 i na pripadajućem grafičkom prikazu (Slika 23), nakon sorpcije lantanoida iz otopina smjesa sva četiri lantanoida, za vrijeme trajanja sorpcije od jednog sata, na funkcionalizirane nanočestice željeza inkapsulirane u kuglice kalcijeva alginata najuspješnijom se pokazala sorpcija iz otopine koncentracije od 1 mg L^{-1} , kao što je bio slučaj i u prethodne dvije serije ispitivanja. Od svih elemenata pri toj koncentraciji, na nanočestice funkcionalizirane s PDCA, najviše je sorbirano erbija, no rezultati za sve elemente su u rasponu od 95 % do 97 %.

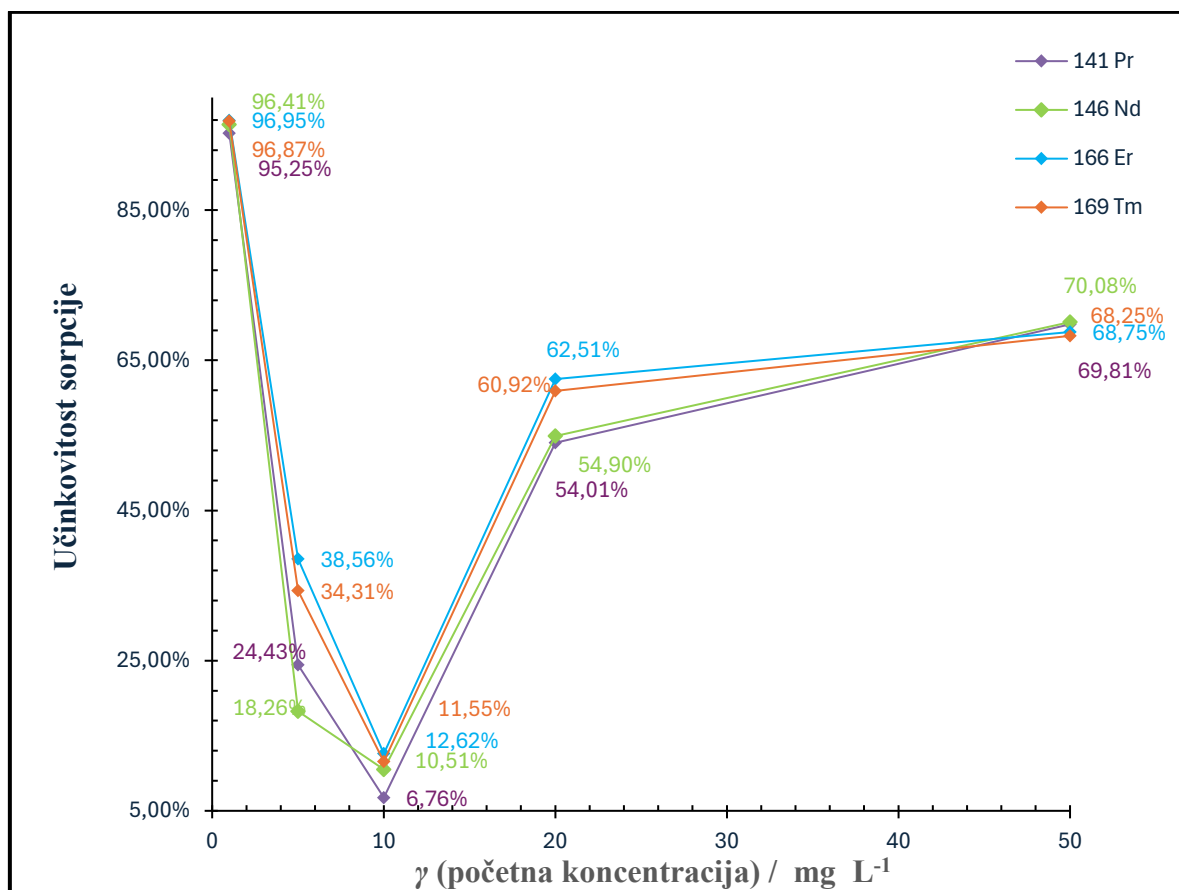
Sorpcija elemenata na funkcionalizirane nanočestice iz otopina koncentracija 5 i 10 mg L^{-1} je znatno manje uspješna nego iz otopine od 1 mg L^{-1} . Pri te dvije koncentracije najbolje rezultate pokazuje također erbij, dok se najlošija sorpcija uočava kod elementa praseodimija. Kod preostale dvije otopine koncentracija od 20 i 50 mg L^{-1} uočen je porast učinkovitosti sorpcije u odnosu na sorpciju iz otopina od 5 i 10 mg L^{-1} .

U usporedbi opisanih rezultata s rezultatima dobivenim za sorpciju iz istih otopina, ali nakon sorpcije od 4 h, danih u Tablici 6 i na Slici 24, vidljivo je da je učinkovitost sorpcije veća

nakon dužeg vremena sorpcije. Jedino kod otopine od 10 mg L⁻¹ rezultati za sorpciju od 1 h su veći od rezultata za sorpciju u trajanju od 4 h.



Slika 23. Grafički prikaz rezultata učinkovitosti sorpcije praseodimija, neodimija, erbija i tulija, iz otopine smjese sva četiri lantanoida, na funkcionalizirane nanočestice željeza inkapsulirane u kalcijev alginat, iz otopina određenih koncentracija nakon sorpcije u trajanju od 1 h

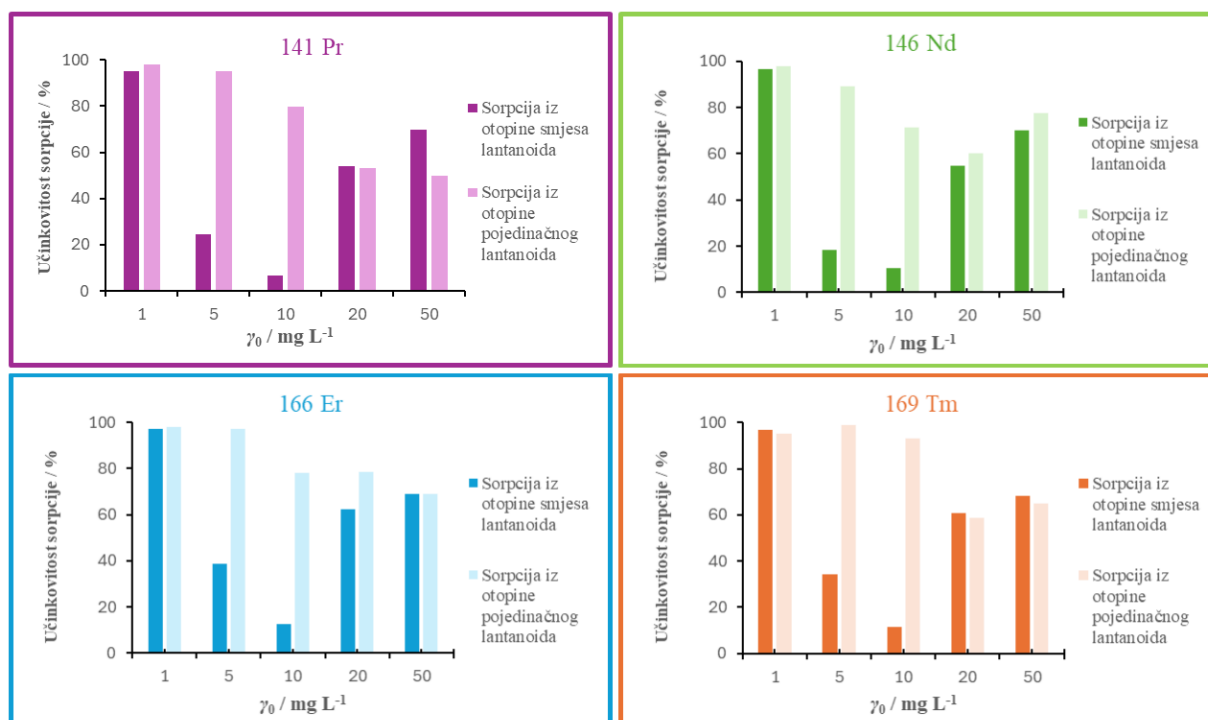


Slika 24. Grafički prikaz rezultata učinkovitosti sorpcije praseodimija, neodimija, erbija i tulija, iz otopine smjese sva četiri lantanoida, na funkcionalizirane nanočestice željeza inkapsulirane u kalcijev alginat, iz otopina određenih koncentracija nakon sorpcije u trajanju od 4 h

Radi lakše usporedbe rezultata dobivenih za svaki analizirani element, za sorpciju u trajanju od 4 h na funkcionalizirane čestice nZVI iz otopina smjesa sva četiri lantanoida i iz otopina pojedinačnih elemenata, konstruirani su stupičasti grafikoni dani na Slici 25.

Iz danih grafikona može se uočiti kako su kod svih elemenata i gotovo kod svih koncentracija otopina, veću učinkovitost sorpcije pokazali elementi iz otopina pojedinačnih elemenata. Pri najnižoj koncentraciji otopina, za sve elemente su rezultati u oba slučaja gotovo jednakih vrijednosti, za sorpciju iz otopina pojedinačnih elemenata rezultati se nalaze u rasponu između 95 % i 98 %, dok za sorpciju iz otopina smjesa sva četiri lantanoida rezultati iznose između 95 % i 97 %. Kod koncentracija od 5 i 10 mg L⁻¹ se sa Slike 25 može uočiti velika razlika u rezultatima, pa tako za sva četiri elementa rezultati učinkovitosti sorpcije iz otopine smjese svih lantanoida nisu veći od 40 %, dok su za sorpciju iz otopine pojedinačnih elemenata

rezultati unutar raspona od 70 % i 99 %. Pri dvije najviše koncentracije, 20 i 50 mg L⁻¹, rezultati za sorpciju iz otopina smjesa i iz otopina pojedinačnog lantanoida su međusobno bližih vrijednosti, no također veću učinkovitost sorpcije na funkcionalizirane nanočestice željeza pokazuju ioni lantanoida iz otopina pojedinačnih elemenata. Jedino praseodimij i tulij pokazuju veću učinkovitost sorpcije iz otopine smjese sva četiri lantanoida, kod otopine čije je početna koncentracija 50 mg L⁻¹.



Slika 25. Grafički prikaz usporedbe rezultata ICP-MS analize za sorpciju praseodmija, neodmija, erbija i tulija na funkcionalizirane nanočestice željeza inkapsulirane u kuglice kalcijeva alginata iz otopina smjesa sva četiri lantanoida i iz otopina pojedinačnih elemenata

§ 5. ZAKLJUČAK

Postupkom redukcije željeza(III) uz natrijev borhidrid pripremljene su nanočestice željeza. Sintetizirane su dvije vrste nanočestica, neutralne nanočestice (nZVI) željeza te nanočestice željeza funkcionalizirane piridin-2,6-dikarboksilnom kiselinom u omjeru Fe:PDCA=2:1. Obje vrste nanočestica uspješno su inkapsulirane u kalcijev alginat, a dobivene kapsule podvrgnute su eksperimentima sorpcije iona Pr^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} i Tm^{3+} iz vodenih otopina različitih početnih koncentracija metalnih iona. Učinkovitost sorpcije iona lantanoida na obje vrste nanočestica inkapsuliranih u alginatnim kuglicama ispitana je metodom spektrometrije masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS). Analizom su izmjerene koncentracije iona lantanoida zaostalih u otopinama različitih koncentracija, nakon sorpcije u trajanju od 1 h i sorpcije u trajanju od 4 h, a nakon toga izračunati su i postotci učinkovitosti sorpcije.

Neutralne nanočestice željeza inkapsulirane u kalcijev alginat pokazale su iznimnu učinkovitost sorpcije sva četiri ispitivana elementa, posebice u niskom koncentracijskom području gdje postotak učinkovitosti sorpcije iznosi između 98,00 % (praseodimij) i 99,80 % (tulij). Najveća učinkovitost sorpcije na nefunkcionalizirane nanočestice željeza uočena je kod tulija. Funkcionalizirane nanočestice željeza pokazuju nešto manju učinkovitost sorpcije pri niskom koncentracijskom području nego što je to za neutralne nanočestice željeza.

Pri višim početnim koncentracijama iona lantanoida u vodenim otopinama, uočena je bolja sorpcija na funkcionalizirane nanočestice željeza od sorpcije na neutralne nanočestice željeza. Pri najvišoj početnoj koncentraciji iona metala u vodenoj otopini (50 mg L^{-1}) najbolju sorpciju na neutralne nanočestice željeza pokazao je tulij (63,56 %), dok je najbolju sorpciju na funkcionalizirane nanočestice pokazao neodimij (65,99 %).

Usporedbom učinkovitosti sorpcije elemenata iz otopina pojedinačnih elemenata i otopina smjesa sva četiri elementa zaključeno je da su bolju učinkovitost sorpcije na funkcionalizirane nanočestice željeza pokazali elementi iz otopina pojedinačnih elemenata.

Usporedbom rezultata ICP-MS analize za sorpciju u trajanju od 1 h i 4 h može se zaključiti kako je učinkovitost sorpcije iona lantanoida na funkcionalizirane nanočestice željeza veća nakon dužeg vremena sorpcije. Provedenim eksperimentom dokazano je da se nanočestice željeza mogu uspješno koristiti u uklanjanju lantanoida iz vodenih medija posebice u niskom

koncentracijskom području. U slučaju većih koncentracija učinkovitost sorpcije opada, a efikasnost uklanjanja lantanoida iz vodenih otopina razlikuje se od elementa do elementa.

§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

AFM – atomic force microscopy

ATR – attenuated total reflectance

DLS – dynamic light scattering

FTIR – fourier transform infrared spectroscopy

ICP-MS – inductively coupled plasma mass spectrometry

IR – infrared spectroscopy

MRI – magnetic resonance imaging

NIB – neodymium iron boron magnet

nZVI – nano zero valent iron

PDCA – 2,6-pyridinedicarboxylic acid

REE – rare earth element

SEM – scanning electron microscopy

TEM – transmission electron microscopy

TOF-MS – time-of-flight mass spectrometry

XPS – X-ray photoelectron spectroscopy

XRD – X-ray powder diffraction

YAG – yttrium aluminium garnet

ZVI – zero valent iron

§ 7. LITERATURNI IZVORI

1. W. Yantasee, G. E. Fryxell, R. S. Addleman, R. J. Wiacek, V. Koonsiripaiboon, K. Pattamakomsan, V. Sukwarotwat, J. Xu, K. N. Raymond, *J. Hazard. Mater.* **168** (2009) 1233–1238.
2. W. Xu, T. Yang, S. Liu, L. Du, Q. Chen, X. Li, J. Dong, Z. Zhang, S. Lu, Y. Gong, L. Zhou, Y. Liu, X. Tan, *Environ Int* **158** (2022) 106980.
3. H. Zhang, R. G. Mcdowell, L. R. Martin, Y. Qiang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** (2016) 9523-9531.
4. S. Rončević, I. Nemet, V. Zagorec, A. Selmani, *New J. Chem.* **44** (2020) 17840–17848.
5. J. H. L. Voncken, *The Rare Earth Elements*, Springer Cham, Delft, 2016, str. 53-104.
6. J. Gadolin, *Chemisk afhandling om flussers värkan vid järnmalmers proberande genom smältning*, Doktorski rad, Kongl. Vet. Acad. Stockholm, 1794.
7. <https://www.britannica.com/biography/Carl-Gustaf-Mosander> (datum pristupa 5. studenog 2024.)
8. K. A. Gschneidner, L. Eyring (ur), *Handbook on the Physics of Rare Earths*, Vol. 11, Elsevier Science Publisher B.V., 1988
9. <https://www.britannica.com/biography/Paul-Emile-Lecoq-de-Boisbaudran> (datum pristupa 5. studenog 2024.)
10. <https://www.britannica.com/biography/Carl-Auer-Freiherr-von-Welsbach> (datum pristupa 5. studenog 2024.)
11. D. R. Lide (ur.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Vol. 85, CRC Press, Boca Raton, 2005
12. J. Emsley, *Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements*, Oxford University Press, New York, 2001
13. <https://www.britannica.com/science/neodymium> (datum pristupa 5. studenog 2024.)
14. <https://www.encyclopedia.com/science/dictionaries-thesauruses-pictures-and-press-releases/urbain-georges> (datum pristupa 15. studenog 2024.)
15. http://unhmagazine.unh.edu/fl10/charles_james_pf.html (datum pristupa 15. studenog 2024.)

16. W. Klemm, H. Bommer, Zur Kenntnis Der Metalle Der Seltenen Erden, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **231** (1936) 137-171.
17. <https://www.britannica.com/science/erbium> (datum pristupa 15. studenog 2024.)
18. <https://www.britannica.com/biography/Per-Teodor-Cleve> (datum pristupa 15. studenog 2024.)
19. <https://www.britannica.com/science/thulium> (datum pristupa 15. studenog 2024.)
20. R. Bawa, S. R. Bawa, S. B. Maebius, T. Flynn, C. Wei, *Nanomedicine* **1** (2005) 150–158.
21. X. Zhao, W. Liu, Z. Cai, B. Han, T. Qian, D. Zhao, *Water Res.* **100** (2016) 245–266.
22. D. Rosická, J. Šembera, *Nanoscale Res. Lett.* **6** (2011)
23. C. Wang, D. R. Baer, J. E. Amonette, M. H. Engelhard, J. Antony, Y. Qiang, *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 8824-8832.
24. L. T. Kuhn, A. Bojesen, L. Timmermann, M. M. Nielsen, S. Mørup, *J. Phys. Condens. Matter* **14** 13551-13567.
25. W. Yan, H. L. Lien, B. E. Koel, W. X. Zhang, *Environ. Sci. Processes Impacts* **15** (2013) 63-77.
26. X. Q. Li, W. X. Zhang, *Langmuir* **22** (2006) 4638–4642.
27. B. I. Dan-Iya, A. Khan, M. Y. A. Shukor, M. Sabullah, N. A. Masdor, *PeerJ Mater. Sci.* **5** (2023)
28. G. Milazzo, S. Caroli, R. D. Braun, *J. Electrochem. Soc.* **125** (1978)
29. M. M. Tarekegn, A. M. Hiruy, A. H. Dekebo, *RSC Adv.* **11** (2021) 18539–18551.
30. Y. P. Sun, X. Li, J. Cao, W. Zhang, H. P. Wang, *Adv. Colloid Interface Sci.* **120** (2006) 47–56.
31. G. E. Hoag, J. B. Collins, J. L. Holcomb, J. R. Hoag, M. N. Nadagouda, R. S. Varma, *J. Mater. Chem.* **19** (2009) 8671–8677.
32. E. C. Njagi, H. Huang, L. Stafford, H. Genuino, H. M. Galindo, J. B. Collins, G. E. Hoag, S. L. Suib, *Langmuir* **27** (2011) 264–271.
33. M. E. Mahmoud, E. A. Saad, M. A. Soliman, M. S. Abdelwahab, *Microchem. J.* **145** (2019) 1102–1111.
34. S. Rončević, I. Nemet, T. Z. Ferri, D. Matković-Čalogović, *RSC Adv.* **9** (2019) 31043–31051.
35. D. Lopez-Tejedor, R. Benavente, J. M. Palomo, *Catal. Sci. Technol.* **8** (2018) 1754–1776.
36. D. L. Huber, *Small* **1** (2005) 482–501.

37. W. X. Zhang, *J. Nanoparticle Res.* **5** (2003) 323–332.
38. D. Titus, E. J. J. Samuel, S. M. Roopan, *Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles* (2019) 303–319.
39. S. Nimesh, R. Chandra, N. Gupta, *Advances in Nanomedicine for the Delivery of Therapeutic Nucleic Acids*, Elsevier Science, 2017, str. 44–58.
40. A. Mohammed, A. Abdullah, *Scanning electron microscopy (SEM): A review*. Međunarodna konferencija o hidraulici i pneumatici, Băile Govora, Rumunjska, 2018, Zbornik radova str. 7–9.
41. <https://www.nanoscience.com/blogs/secondary-electrons-in-sem-unlocking-surface-insights-at-the-nanoscale/> (datum pristupa 27. studenog 2024.)
42. D. G. Nkosinathi, B. K. Albertus, S. S. E. Jabulani, M. S. Siphephelo, R. V. Pullabhotla, *Water Air Soil Pollut.* **231** (2020)
43. <https://scienceinfo.com/infrared-spectroscopy/> (datum pristupa 9. siječnja 2025.)
44. <https://www.excedr.com/blog/what-is-infrared-spectroscopy> (datum pristupa: 9. siječnja 2025.)
45. B. Stuart, *Infrared spectroscopy: Fundamentals and applications*, John Wiley&Sons, Sydney, 2004, str. 1-13.
46. A. N. Bezbaruah, S. S. Shanbhogue, S. Simsek, E. Khan, *J. Nanoparticle Res.* **13** (2011) 6673–6681.
47. Z. Li, S. Xu, G. Xiao, L. Qian, Y. Song, *J. Environ. Manage.* **244** (2019) 33–39.
48. J. Mišić, *Predformulacijska ispitivanja u razvoju alginatnih mikročestica pripremljenih metodom sušenja raspršivanjem*, Diplomski rad, Farmaceutsko-biokemijski fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2017
49. <https://www.biosynth.com/p/YS31736/9005-38-3-sodium-alginate-low-viscosity> (datum pristupa 27. studenog 2024.)
50. H. Sadegh, G. A. M. Ali, V. K. Gupta, A. S. H. Makhlof, R. Shahryari-ghoshekandi, M. N. Nadagouda, M. Sillanpää, E. Megiel, *J. Nanostructure Chem.* **7** (2017) 1–14.
51. Q. Li, Z. Chen, H. Wang, H. Yang, T. Wen, S. Wang, B. Hu, X. Wang, *Sci. Total Environ.* **792** (2021)
52. A. K. Singh, *Experimental Methodologies for the Characterization of Nanoparticles. Engineered Nanoparticles*, Elsevier, 2016, str. 125–170.
53. A. L. Gray, *Analyst* **100** (1975) 289-299.

54. B. Meermann, V. Nischwitz, *J. Anal. At. Spectrom.* **33** (2018) 1432–1468.
55. R. Thomas, *Practical Guide to ICP-MS: A Tutorial for Beginners*, 2. izdanje, CRC Press, 2008.
56. J. P. Goullé, E. Saussereau, L. Mahieu, M. Guerbet, *Bioanalysis* **6** (2014) 2245–2259.
57. K. McCann, J. Laane, *J. Mol. Struct.* **890** (2008) 346–358.

§ 8. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Kristina Perić

Datum rođenja: 6. srpnja 1999.

Mjesto rođenja: Zagreb

Obrazovanje

2006.–2014. Osnovna škola Mihaela Šiloboda, Sv. Martin pod Okićem

2014.–2018. Srednja škola I. gimnazija, Zagreb

2018.–2022. Preddiplomski studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet Zagreb

2022.-2025. Diplomski studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet Zagreb

Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2019. i 2023. Dan i noć na PMF-u

2022. i 2023. Smotra Sveučilišta