

Spektrometrijska analiza uklanjanja kadmija iz vodenih otopina pomoću neutralnih nanočestica željeza

Zagorec, Viktor

Master's thesis / Diplomski rad

2018

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:217:231336>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-25**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Viktor Zagorec

**SPEKTROMETRIJSKA ANALIZA
UKLANJANJA KADMIJA IZ VODENIH
OTOPINA POMOĆU NEUTRALNIH
NANOČESTICA ŽELJEZA**

Diplomski rad

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

Zagreb, 2018.

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

Zahvale

Zahvaljujem se izv. prof. dr. sc. Sandi Rončević i asistentu Ivanu Nemetu na stručnim savjetima, pomoći i prenesenom znanju tijekom izvedbe eksperimenta i pisanju samog Diplomskog rada.

Zahvaljujem se također dr. sc. Atidi Selmani na pomoći u izvedbi eksperimenta i obradi rezultata.

Hvala svim profesorima, asistentima, tehničarima i ostalom fakultetskom osoblju na prenesenom znanju.

Hvala svim kolegama i prijateljima na podršci za vrijeme čitavog studija.

I na kraju najviše zahvaljujem svojoj obitelji bez kojih sve ovo ne bi bilo moguće.

Viktor Zagorec

Sadržaj

SAŽETAK.....	IX
ABSTRACT	XI
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. LITERATURNI PREGLED	2
2.1. Nanočestice	2
2.1.1. <i>Općenito o nanočesticama</i>	<i>2</i>
2.1.2. <i>Nanočestice željeza</i>	<i>3</i>
2.1.3. <i>Metode pripreme nanočestica željeza</i>	<i>5</i>
2.1.4. <i>Metode karakterizacija nanočestica</i>	<i>6</i>
2.2. Najnovija dostignuća u primjeni nanočestica željeza	7
2.3. Metoda atomske emisijske spektrometrije uz induktivno spregnutu plazmu	9
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	11
3.1. Kemikalije.....	11
3.2. Instrumentacija.....	11
3.3. Sintaza nanočestica	12
3.4. Postupak pripreme otopine za analizu	13
3.5. Mjerni postupci	14
3.5.1. <i>Priprema i mjerenje uzoraka pomoću atomske emisijske spektroskopije</i>	<i>14</i>
3.5.2. <i>Veličina i zeta potencijal.....</i>	<i>15</i>
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	16
4.1. Preliminarna ispitivanja metodom ICP-AES.....	16
4.2. Uspješnost uklanjanja kadmija iz vodenih otopina koristeći neutralne nanočestice željeza	17
4.2.1. <i>Uklanjanje kadmija u sustavu bez dodatka PDCA.....</i>	<i>17</i>
4.2.2. <i>Uklanjanje kadmija iz sustava s omjerima Fe:PDCA=1:1.....</i>	<i>19</i>
4.2.3. <i>Uklanjanje kadmija iz sustava s omjerima Fe:PDCA=2:1.....</i>	<i>24</i>
4.3. Veličina i zeta potencijal nanočestica željeza.....	33
§ 5. ZAKLJUČAK	42
§ 6. LITERATURNI IZVORI.....	43
§ 7. ŽIVOTOPIS	XLV



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

SAŽETAK

SPEKTROMETRIJSKA ANALIZA UKLANJANJA KADMIJA IZ VODENIH OTOPINA POMOĆU NEUTRALNIH NANOČESTICA ŽELJEZA

Viktor Zagorec

U radu je ispitano uklanjanje kadmija iz vodenih otopina pomoću različitih vrsta sintetiziranih neutralnih nanočestica željeza. Ispitivane vrste obuhvaćaju nanočestice pripravljene iz omjera željeza i dipikolinske kiseline $\text{Fe:PDCA} = 1:1$, odnosno $2:1$ uz dva načina prethodne funkcionalizacije. Uklanjanje kadmija iz modelnih vodenih otopina nakon sorpcije na funkcionaliziranim česticama praćeno je pomoću atomske emisijske spektrometrije uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-AES). Rezultati su pokazali ovisnost sorpcije kadmija o vrsti funkcionalizacije. Za koncentracijsko područje kadmija $< 5 \mu\text{g mL}^{-1}$ utvrđeno je gotovo potpuno uklanjanje iz vodenih otopina za sve ispitivane sustave. Razlike u sorpciji pri višim koncentracijama razmatrane su pomoću određivanja zeta potencijala te veličine i distribucije veličina čestica u otopinama. Utvrđene su promjene veličina i zeta potencijala u ispitivanom koncentracijskom području kadmija uz dodatak funkcionaliziranih neutralnih nanočestica željeza. Pri tome je optimalno uklanjanje kadmija pokazao sustav $\text{Fe:PDCA} = 1:1$ pripremljen uz naknadnu inkubaciju na nanočesticama.

(57 stranica, 25 slika, 18 tablica, 30 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: ICP-AES, kadmij, neutralne nanočestice željeza, zeta potencijal

Mentor: izv. prof. dr. sc. Sanda Rončević
Neposredni voditelj: Ivan Nemet, dipl. ing.

Ocjenitelji:

1. izv. prof. dr. sc. Sanda Rončević
 2. prof. dr. sc. Davor Kovačević
 3. prof. dr. sc. Biserka Prugovečki
- Zamjena: izv. prof. dr. sc. Iva Juranović Cindrić

Datum diplomskog ispita: 12.7.2018.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

ABSTRACT

SPECTROMETRIC ANALYSIS OF REMOVAL OF CADMIUM FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING ZERO-VALENT IRON NANOPARTICLES

Viktor Zagorec

The paper analyzes the removal of cadmium from aqueous solutions using different types of synthesized neutral iron nanoparticles. The investigated species include nanoparticles prepared from iron and dipicolinic acid ratios Fe:PDCA = 1: 1 and 2: 1 for two modes of prior functionalization. The removal of cadmium from model aqueous solutions after sorption on functionalized particles is monitored by atomic emission spectrometry with inductively plated plasma (ICP-AES). The results showed the dependence of cadmium sorption on the type of functionalization. For the concentration range of cadmium $<5 \mu\text{g mL}^{-1}$ almost completely eliminated from aqueous solutions with all tested systems. The differences in sorption at higher concentrations were considered by determining the zeta potential and the size and distribution of the particles in the solutions. Changes in size and zeta potentials were found in the investigated concentration range of cadmium with the addition of functional neutral iron nanoparticles. In this case, the optimal cadmium removal demonstrated the Fe:PDCA = 1: 1 system prepared for subsequent incubation on nanowires.

(57 pages, 25 figures, 18 tables, 30 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: Cadmium, ICP-OES, zero-valent iron nanoparticles, zeta potential

Mentor: Dr. Sanda Rončević, Associate Professor

Assistant mentor: Ivan Nemet, mag. chem.

Reviewers:

1. Dr. Sanda Rončević, Associate Professor

2. Dr. Davor Kovačević, Full Professor

3. Dr. Biserka Prugovečki, Full Professor

Substitute: Dr. Iva Juranović Cindrić, Associate Professor

Date of exam: 12.7.2018.

Viktor Zagorec

Diplomski rad

§ 1. UVOD

Neutralne nanočestice željeza (engl. *zero valent iron nanoparticle-nZVI*) našle su primjenu kao prikladan i netoksičan redukcijski materijal u tretmanu pročišćavanja voda pri uklanjanju teških metala i organskih zagađivala.¹ Istraživanja pokazuju učinkovito uklanjanje zagađivača kao što su pesticidi, organske boje i ioni teških metala Cr(IV), Cu(II), Ni(II), As(III) i Pb(II).^{2,3} Mehanizmi djelovanja neutralnih nanočestica željeza u različitim vodenim medijima, predmet su brojnih istraživanja. Nanočestice željeza imaju veliku reaktivnost zbog njihove specifične strukture koja se sastoji od jezgre i ljuske. Jezgru nanočestice čini neutralno anorgansko željezo (Fe^0), a sloj željezovih hidroksida i oksida formira omotač oko jezgre. Jezgra ima važnu ulogu u oksidacijsko-redukcijskim reakcijama, a ljuska u sorpciji iona na vanjskoj površini nanočestice. Stoga se teški metali mogu ukloniti redukcijom, sorpcijom ili kombinacijom oba mehanizma što ovisi o standardnom potencijalu metala. U brojnim objavljenim metodama sinteze neutralnih nanočestica željeza, uočeno je da je najveći problem stabilnost već sintetiziranih nanočestica. Stoga se razvijaju postupci modifikacije svojstava površine nanočestica željeza i poboljšanja efikasnosti njihove primjene.⁴

U ovom radu ispitana je metoda uklanjanja kadmija iz vodenih otopina putem sorpcije na nanočesticama željeza. Sintetizirane čestice željeza dodatnu su funkcionalizirane uporabom dipikolinske kiseline, kelatnog reagensa koji je prihvatljiv sa stajališta „zelene kemije“.⁵ Emisijskom spektrometrijom uz plazma izvor (ICP-AES) kvantitativno je analizirana čistoća sintetiziranih materijala. Utvrđen je sadržaj metala nakon provedenih ekstrakcijskih postupaka. Svrha ovog rada je usporediti učinkovitosti uklanjanja kadmija u sustavima sa i bez dodanog kelatnog reagensa. Stoga su dobiveni podatci obrađeni statističkim metodama u svrhu odabira efikasnijeg sorbensa i optimiranja ekstrakcijskih parametara. Očekuje se jasno razgraničenje utjecaja različitih aktivnih površina, točnije neutralnih i funkcionaliziranih čestica, na učinkovitost uklanjanja kadmija iz vodenih otopina.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

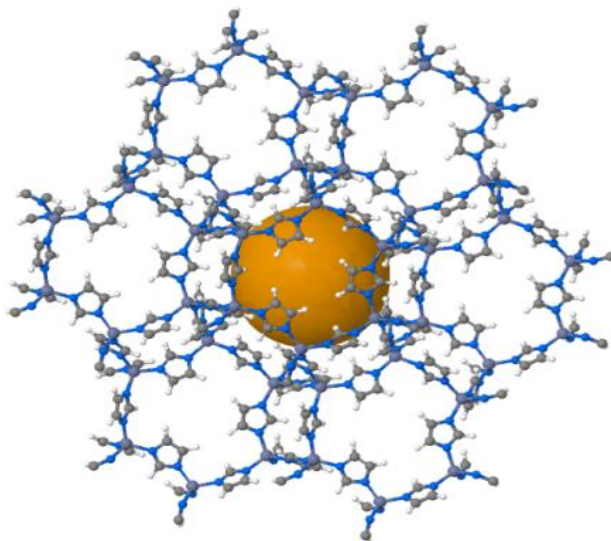
2.1. Nanočestice

2.1.1. *Općenito o nanočesticama*

Nanočestice su materijali veličine od 1 nm do 100 nm. Mogu se podijeliti na temelju nekoliko karakteristika poput veličine, fizikalno-kemijska svojstva i oblika. Najčešća podjela nanočestica uključuje: ugljikove nanočestice, metalne nanočestice, keramičke nanočestice, poluvodičke nanočestice, polimerne nanočestice i lipidne nanočestice. Posjeduju jedinstvena fizikalno-kemijska svojstva zbog velike površine samih čestica i zbog svoje nano veličine. Njihova reaktivnost također ovisi o veličini, obliku i strukturi čestica. Zbog velike raznolikosti i moguće primjene ovih čestica postoji veliki potencijal za rast nanotehnologije kao grane kemije.⁶

U ovom će se Diplomskom radu detaljnije analizirati jedna od prethodno navedenih vrsta nanočestica, metalne nanočestice. One uključuju razne anorganske i hibridne nanočestice organskog i anorganskog podrijetla. Metalne nanočestice posjeduju relativno visoku kemijsku aktivnost i specifične interakcije. U posljednje su vrijeme istraživanja usmjerena otkrivanju mogućnosti selektivne katalize kao i kontrole nastanka nanočestica, odnosno kontrole oblika, strukture i veličine.⁷

Hibridne nanočestice organskog i anorganskog sadržaja su zapravo mikroporozni koordinacijski polimeri s organskim ligandima i metalnim ionom ili atomom. Takve čestice predstavljaju osnovnu gradivnu jedinicu nanočestica. Njihovim međusobnim sastavljanjem nastaju razne strukture u jednoj, dvije ili tri dimenzije.⁸



Slika 1. ZIF-8, dostupno na <http://www.chemtube3d.com/solidstate/MOF-ZIF8.htm>
(datum pristupa 27.6.2018.)

2.1.2. Nanočestice željeza

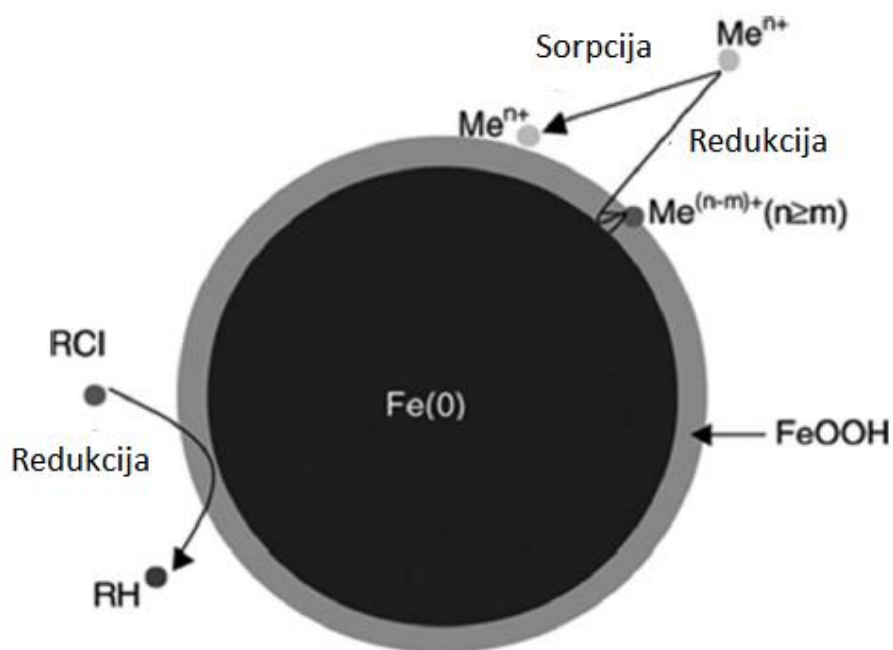
Zbog mnogih svojstava, od kojih se posebno ističu magnetska svojstva, nanočestice željeza nalaze potencijalnu primjenu u svim sferama ljudske djelatnosti. U medicini se magnetska svojstva mogu primijeniti pri dopremi lijeka do ciljnog mjesta. Osim toga mogu se koristiti u tretiranju zagađene vode i tla s teškim metalima.

Veličina neutralnih nanočestica željeza je manja od 70 nm i posjeduju veliku površinu koja iznosi između 155 i 257 m²/g.⁹ Osim neutralnih nanočestica željeza postoje i mnoge nanočestice željezovog oksida oblika Fe_xO_y.

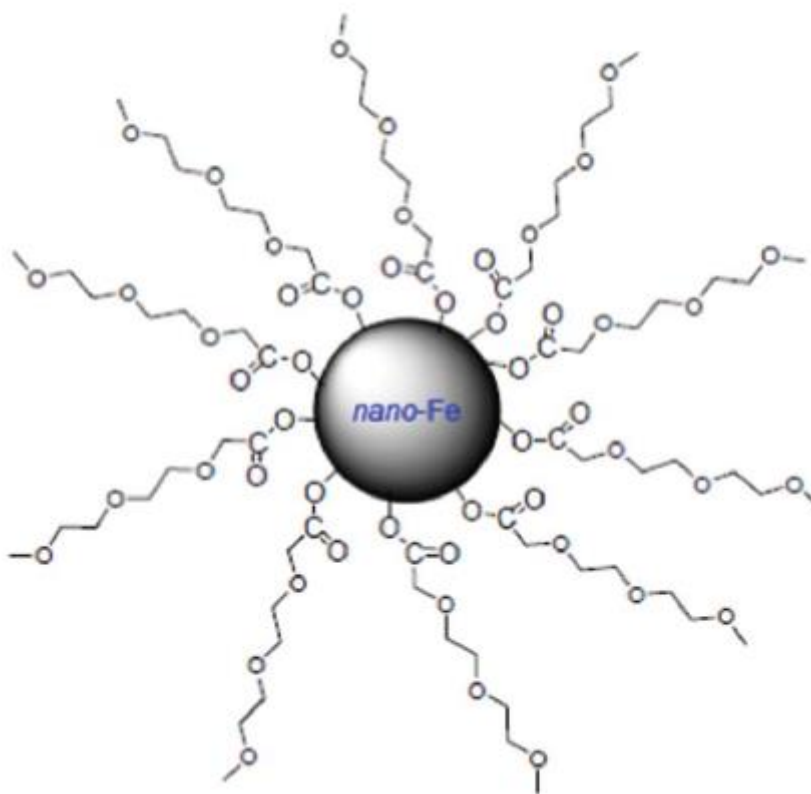
Prednost, u odnosu na druge vrste metalnih nanočestica, je manja toksičnost zbog same prirode željeza i relativno niska cijena sinteze.

Nanočestica željeza izložena na kisiku ili u vodenoj otopini sklona je kemijskoj koroziji. Reakcija korozije može biti ubrzana ili usporena pomoću različitih kemijskih agensa u otopini ili manipulacijom samih nanočestica, poput stvaranja hibridnih materijala s organskim ligandima.

Tipičan oblik nanočestice željeza je prikazan na slici 2. Jezgru strukturne jedinice čini neutralno željezo. Ljuskju jezgre tvore razni oblici željezovih oksida i hidroksida. Taj sloj štiti nanočesticu od daljnje oksidacije. Osim toga, površinski sloj nanočestice određuje njezina svojstva, reaktivnost i selektivnost.

Slika 2. Prikaz neutralne nanočestice željeza¹⁰

Dodatna funkcionalizacija željezovih nanočestica može se postići dodatkom raznih organskih molekula. Zbog količine i raznolikosti ligandnih molekula, nanočesticama možemo pridodati svojstva s ciljem dobivanja željenih karakteristika. Osim toga, molekule mogu dodatno povećati stabilnost nanočestica i disperzivnost u otopini.¹⁰



Slika 3. Nanočestica željeza s organskim ligandom¹⁰

2.1.3. Metode priprave nanočestica željeza

Postoje brojni načini sinteze neutralnih nanočestica željeza. Oni se međusobno razlikuju prema mogućoj proizvedenoj količini, utrošku energije i zahtjevnosti samog proizvodnog procesa. Od mnogih načina sinteze posebno se ističu sinteza pomoću plamena, kemijska i fizikalna parna sinteza te sinteza iz otopine. Pored ovih tehnika, postoje još mnoge druge tehnike koje nisu navedene.

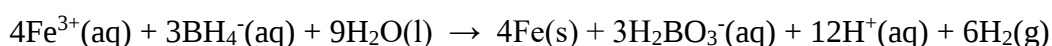
Sinteza pomoću plamena najpovoljnija je vrsta sinteze za makroskopske količine. Ovom tehnikom može se proizvesti veći broj različitih vrsta nanočestica željezovih oksida, ali se ne mogu proizvesti neutralne nanočestice željeza.

Kemijske i fizikalne parne sinteze temelje se na nastanku nanočestica u zatvorenom reaktoru u kojem se nalaze prekursori nanočestica. Razlika ovih dviju metoda je slijedeća: u kemijskoj parnoj sintezi događaju se kemijske reakcije, a kod fizikalne se samo mijenjaju uvjeti za sintezu. Zbog mogućnosti korištenja različitih prekursora nanočestica, moguće je dobiti mnogo različitih vrsta nanočestica.

Fizikalna parna sinteza uključuje nekoliko tehnika. Sinteza pomoću inertnog plina jedna je od tehnika. U toj tehnici inertni vrući plin zagrijava krutinu prekursora do točke isparavanja. Nakon toga, para se miješa s hladnim plinom kako bi se smanjila temperatura i dobile željene nanočestice.

Druga fizikalna metoda je sinteza pomoću laserskih pulseva. Kod ove metode laserski puls dolazi do površine prekursora i zbog njegove snage dolazi do isparavanja, nakon čega nastaju željene nanočestice. Ovom je metodom vrlo teško dobiti značajnije količine nanočestica. Slično funkcionira tehnika koja koristi iskru za isparavanje prekursora.¹¹

Sintiza iz otopine jedna je od najkorištenijih laboratorijskih tehnika za dobivanje nanočestica željeza. Ovom tehnikom mogu se proizvesti neutralne nanočestice željeza kao i nanočestice željezovih oksida. One se dobivaju redukcijom različitih soli željeza otopljenih u vodenoj otopini prema dolje navedenoj kemijskoj jednadžbi. Od soli, najčešće se koriste kloridi i sulfidi.^{11,12}

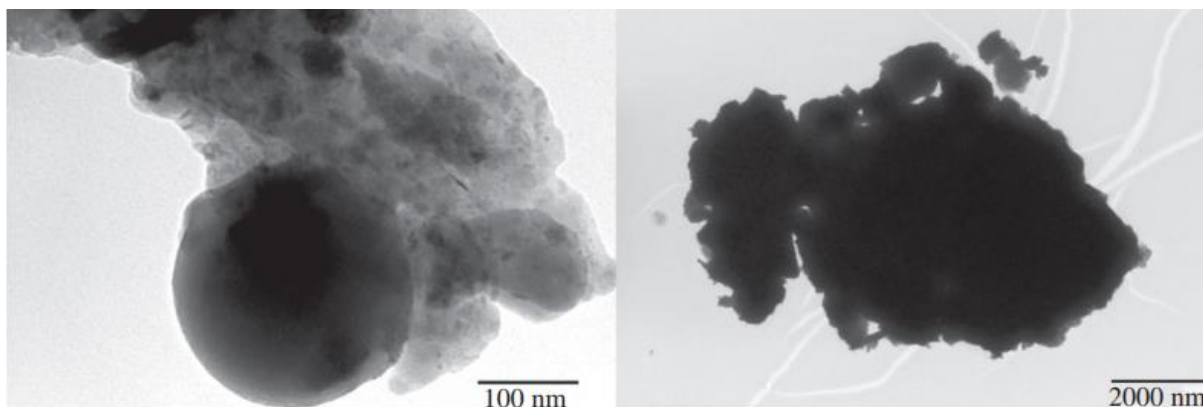


2.1.4. Metode karakterizacija nanočestica

Karakterizacija nanočestica izrazito je bitna za razumijevanje kinetike i reakcijskih mehanizama. Za samu karakterizaciju vrlo je bitno utvrditi agregatno stanje analita, kao i određivanje promjene u strukturi zbog vezanja pojedinih molekula i utjecaja otapala na nanočestice.¹³

Najkorisnije tehnike za karakterizaciju nanočestica su spektroskopske i mikroskopske tehnike. Mikroskopske tehnike skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) i transmisijske elektronske mikroskopije (TEM) najkorisnije su za uvid u oblike nanostrukture koje izgrađuju nanočestice.^{14,15} Spektroskopske tehnike su brojne i uglavnom koriste rendgensko zračenje. Tu se ubrajaju apsorpcija rendgenskog zračenja (XAFS), difrakcija rendgenskog zračenja (XRD), fotoelektronska spektroskopija (XPS) i druge tehnike. Pomoću tih tehnika može se dobiti uvid u strukturu nanočestica.¹⁶

Nanočestice koje variraju u sastavu mogu se vrlo lako okarakterizirati uz pomoć ultrazvuka. Ova tehnika bit će korisna za određivanje raznih primjesa i šupljina u strukturama nanočestica.¹⁷



Slika 4. Prikaz neutralnih nanočestica željeza prije i nakon adsorpcije kadmija¹³

2.2. Najnovija dostignuća u primjeni nanočestica željeza

Nanotehnologija je danas jedna od najbrže rastućih znanstvenih disciplina zbog svoje širine primjene. Metalne nanočestice predvodnici su ove kategorije. One pronalaze primjenu u medicini, biomedicini, katalizi i zaštiti okoliša.^{18,19}

U današnje vrijeme zaštita okoliša postala je izuzetno važna tema zbog sve većih zagađenja okoliša. Nanočestice željeza pokazale su se kao jedno od rješenja u otklanjanju molekula zagađivača iz okoliša. Dosad su istraživanja bila usmjerena uglavnom na uklanjanje specija teških metala (Cr(VI), As(V), Ni(II), Pb(II), Fe(III), Cu(II), Hg(II), Zn(II)) iz voda i tla te degradaciju raznih organskih zagađivača.²⁰

Krom je glavni zagađivač od teških metala zbog svoje široke rasprostranjenosti. Najviše koncentracije kroma detektirane su u otpadnim vodama industrijskih područja bez adekvatne tehnologije koja bi sprečavala ispuštanje toksičnih specija teških metala u okoliš. Zbog svoje toksičnosti i mobilnosti Cr(VI) je mutagen i karcinogen za ljude. Tradicionalne su metode uklanjanja preskupe i neefikasne, zbog čega se neutralne nanočestice željeza visoke reaktivnosti nameću kao logičan izbor. Osim neutralnih nanočestica željeza mogu se koristiti i njihove verzije s kovalentno vezanim organskim ligandima, zbog čega mogu imati drugačije karakteristike, poput stabilnosti ili reaktivnosti.²¹ Rezultati korištenja neutralnih nanočestica željeza pokazali su 50 do 70 puta veću efikasnost uklanjanja kroma. Daljnja istraživanja pokazala su da se na površini nanočestica događaju reakcije redukcije Cr(VI) u Cr(III), adsorpcija kroma na površinu i tvorenje stabilnih kompleksa željeza i kroma u raznim oblicima oksida ili hidroksida. Pri tome nije nužno da se dogode svi ovi procesi između nanočestica željeza i kroma.²²

Drugu primjenu uklanjanja toksičnih tvari iz okoline nanočestice željeza nalaze u kloriranim organskim tvarima. Pokazano je da uspješno dekloriraju i degradiraju molekule kloriranih alifata, kloriranih aromata i polikloriranih bifenila.²³

Potpuno drugačija vrsta primjene nanočestica željeza, u odnosu na uklanjanje organskih i anorganskih zagađivača, je u medicini i biomedicini. Da bi čestice mogle biti dopremljene u živi organizam i opstati u takvom okruženju, potrebno ih je precizno dizajnirati, što je kod nanočestica moguće. Kombiniranjem s nekim drugim plemenitim metalima ili organskim ligandima daju vrlo moćno oružje za rješavanje različitih problema, poput dijagnoze raka ili HIVa, lokalnu dopremu lijekova, fototermalnu terapiju i drugo.²⁴

Jedno od najbitnijih svojstava nanočestica željeza je magnetičnost. Zbog mogućnosti manipulacije tih nanočestica pomoću eksternog magnetskog polja one se mogu koristiti kao mehanizam dopreme ljekovitih tvari do ciljanih dijelova tijela. Na taj se način mogu liječiti tumori. Za razliku od konvencionalnih sustava za navođenje lijekova, nanočestice mogu pospješiti liječenje i povećati iskoristivost ponekad skupih lijekova. S druge strane, mogu umanjiti popratne negativne efekte na zdravo tkivo.²⁵

Oslikavanje magnetskom rezonancijom (eng. *Magnetic Resonance Imaging*) još je jedna korisna primjena nanočestica željeza u medicinskoj dijagnostici. Pojačavaju kontrast između zdravog i patološkog tkiva, te se može pratiti funkcionalnost pojedinih organa i protok krvi.²⁶

Slijedeća primjena je u industriji, gdje nanočestice željeza služe kao pigmenti za bojanje raznih keramika, boja i porculana. Uz to, industrijsku primjenu pronalaze kao katalizatori mnogih industrijski važnih kemijskih reakcija.

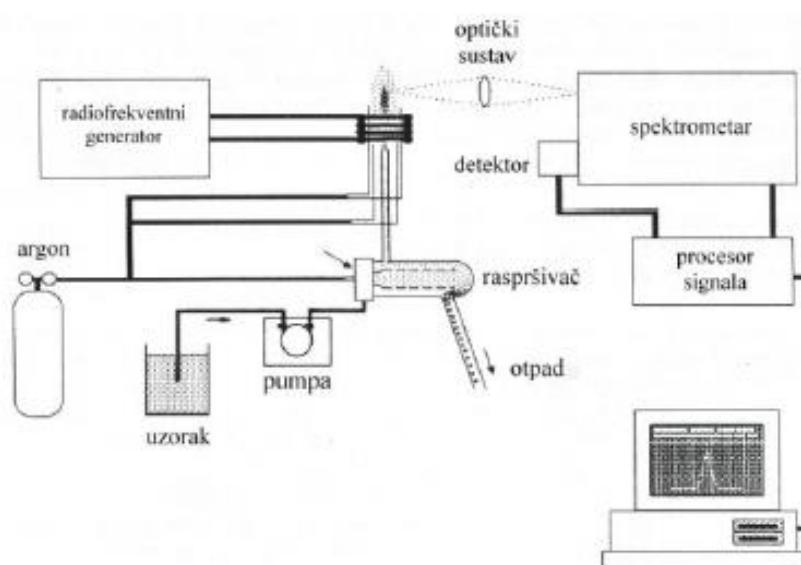
U kemijskoj analitici nanočestice željeza mogu koristiti u fluorescencijskim tehnikama zbog svoje male veličine, magnetske luminescencije i velike specifične površine.²⁷

2.3. Metoda atomske emisijske spektrometrije uz induktivno spregnutu plazmu

Atomska emisijska spektrometrija jedna je od analitičkih metoda za određivanje kemijskog sastava analita. Informacije o uzorku dobivaju se iz atomskih spektara u optičkom djelu elektromagnetskog zračenja, u koji se ubrajaju infracrveno zračenje, vidljivo zračenje i ultraljubičasto zračenje. Atomski emisijski spektri posljedica su relaksacije elektrona iz višeg u niže energetske stanje, dok se atomi u pobuđeno stanje dovode pomoću vanjskih izvora energije. Temeljni procesi koji se događaju u ovoj analitičkoj metodi su atomizacija, apsorpcija i emisija. Atomizacija se postiže pomoću visokotemperaturnog izvora energije. U tom koraku molekule i složeni sustavi razdvajaju se na pojedinačne atome i ione. Drugi korak je apsorpcija energije, uslijed čega atomi i ioni prelaze iz osnovnog energetske stanja u pobuđeno. Posljednji korak je emisija. Atomi i ioni emitiraju karakteristične valne duljine koje se mogu detektirati. Ovom metodom mogu se dobiti kvalitativne i kvantitativne informacije o analitu.

Postoji više vrsta izvora u atomskoj emisijskoj spektrometriji. Najčešće se koriste tri izvora, a to su plamen, plazma i električni izboj. Plazma je vodljiva plinska smjesa koja sadrži znatnu količinu kationa i elektrona.²⁸ Plazma doseže temperature do 10000 K. Zbog toga su atomizacija, apsorpcija i emisija vrlo izražene i plazma postaje najbolji izvor za korištenje u atomskoj emisijskoj spektrometriji.

Plazma nastaje pomoću iskre koja započinje ionizaciju plemenitih plinova (najčešće argon). Interakcija elektrona s izmjeničnim magnetskim poljem uzrokuje kretanje iona i elektrona koji posjeduju veliku energiju. Međusobnim sudaranjem s drugim atomima argona dodatno se ionizira argon u lančanoj reakciji.



Slika 5. Shema instrumenta atomske emisijske spektrometrije uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-AES)

Na slici 5 je prikazana shema uređaja za atomsku emisijsku spektrometriju. Uređaj se sastoji od radiofrekvencijskog generatora koji osigurava radiofrekvencijsko polje, zavojnice koja je nekoliko puta omotana oko vrha plamenika, plamenika koji se sastoji od nekoliko kvarcnih cijevi za dovod plina, raspršivača, pumpe, optičkog sustava, spektrometra i detektor.²⁹

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Kemikalije

- željezov(III) klorid heksahidrat, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99+ %, Acros organics)
- natrijev borhidrid, NaBH_4 (Scharlau)
- 2,6-piridindikarboksilna kiselina (99 %, Aldrich)
- dušična kiselina, HNO_3 konc. ($w = 65\%$) p.a. (Kemika)
- klorovodična kiselina, HCl konc. ($w = 36\%$) p.a. (Kemika)
- standardne monoelementne otopine (Kadmij, Cd) $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$ za ICP–AES, spektralne čistoće (Merck)
- Etanol p.a. (96 %, Kemika)
- destilirana deionizirana voda ($\rho = 18 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$), (ultračista voda)

3.2. Instrumentacija

- Optički emisijski spektrometa *Prodigy High Dispersion ICP* (Teledyne Leeman Labs., Hudson, NH, USA)
- Analitička vaga (Mettler Toledo)
- Zetasizer Nano ZS, Malvern UK
- Centrifuga
- Ultrazvučna kupelj

3.3. Sinteza nanočestica

Neutralne nanočestice željeza dobivaju se redukcijom željezovog(III) klorida heksahidrata pomoću natrijevog borhidrida. U 200 mL ultračiste vode se stavi 2 g željezovog(III) klorida heksahidrata. Pripremljenoj otopini se dodaje 200 mL otopine NaBH_4 , u kojoj je prethodno otopljeno 1,4 g NaBH_4 , na način da se u početku dodaje kap po kap sve dok reakcija redukcije ne krene. Nakon toga se uz neprestano miješanje otopine doda ostatak otopine NaBH_4 . Nakon što redukcija u potpunosti završi, dekantira se bistra otopina iznad čestica. Isperu se nekoliko puta po par mililitara etanola te se pohrane u epruveti s etanolom.

Sinteza neutralnih nanočestica željeza s 2,6-piridindikarboksilnom kiselinom (dipikolinska kiselina, PDCA) u množinskom omjeru 1:1 izvodi se na dva načina, pri čemu se dobivaju dvije različite vrste nanočestica. Prvi način je simultano dodavanje otopine PDCA i NaBH_4 nakon početka reakcije redukcije. Kao i u prethodnoj sintezi pripreme se otopine s 2 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ u 200 mL ultračiste vode i 1,4 g NaBH_4 također u 200 mL ultračiste vode. U 300 mL ultračiste vode se otopi 1,2366 g PDCA u ultrazvučnoj kupelji. Nakon što je reakcija redukcije pokrenuta, simultano se izliju otopine PDCA i NaBH_4 u reakcijsku posudu. Po završetku redukcije otopina iznad nanočestica se dekantira te se isperu nekoliko puta s etanolom i pohrane u njemu.

Druga vrsta sinteze neutralnih nanočestica željeza s dipikolinskom kiselinom (PDCA) u množinskom omjeru 1:1 radi se tako da se pripreme tri prethodno opisane otopine. Nakon što se završi reakcija redukcije otopine $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pomoću otopine NaBH_4 , otopina se dekantira te se čestice stave u otopinu PDCA na 15 minuta. Nakon što vrijeme inkubacije prođe otopina se dekantira te se nanočestice isperu nekoliko puta s etanolom i pohrane.

Neutralne nanočestice željeza u množinskom omjeru 2:1 s dipikolinskom kiselinom također se rade na dva načina. 0,6183 g PDCA se otopi u 140 mL ultračiste vode pomoću ultrazvučne kupelji. Pripreme se otopine $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ otapanjem 2 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ u 200 mL ultračiste vode i 200 mL otopine otapanjem 1,4 g NaBH_4 . Prvi način sinteze je naknadna inkubacija nanočestica u trajanju od 15 minuta u otopini PDCA nakon provedene redukcije otopine $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pomoću NaBH_4 .

Drugi način je simultano dodavanje otopina NaBH_4 i otopine PDCA u reakcijsku posudu nakon početka reakcije redukcije željeza. Po završetku redukcije otopina se dekantira te se nanočestice isperu s nekoliko obroka etanola, nakon čega se pohrane u etanolu.

3.4. Postupak pripreve otopine za analizu

Za potrebe ovog istraživanja pripremljeno je sedam otopina kadmija različitih koncentracija te kontrolna otopina koja nije sadržavala kadmij. Koncentracije kadmija u mjernim kivetama redom iznose 0,2, 0,5, 1, 2, 5, 10, 50 $\mu\text{g mL}^{-1}$ kadmija.

U svaku otopinu se stavi 10 mg osušenih nanočestica. Sušenje se odvija na način da se posuda s vlažnim nanočesticama stavi u Büchnerov lijevak, koji je instaliran na vakuum sisaljku te je na Büchnerov lijevak stavljen komad kartona kako bi smanjio tlak u prostoru s nanočesticama.

Dobivena suspenzija čvrstih nanočestica i otopine kadmija stave se na sat vremena u ultrazvučnu kupelj uz povremeno resuspendiranje smjese potresanjem.

Nakon isteka vremena kivete s uzorcima stave se u centrifugu kako bi se istaložile nanočestice na stijenke kivete. Centrifuga se odvija pri 3600 okretaja po minuti u trajanju od 4 minute, nakon čega se bistri supernatanti prebace u čiste kivete i zatvore parafilmom.

Nanočestice se nekoliko puta naizmjenice isperu ultračistom vodom i centrifugiraju kako bi se u potpunosti otklonio zaostali slobodni kadmij. Nakon toga prebace se u odmjernu tikvicu od 25 mL te im se doda 1 mL koncentrirane dušične kiseline i 0,1 mL koncentrirane klorovodične kiseline. Kada se nakon nekoliko dana čestice u potpunosti otope odmijerna tikvica se dopuni destiliranom deioniziranom vodom do oznake.

Neposredno prije samog mjerenja uzoraka atomskom emisijskom spektroskopijom uzorci se profiliraju preko filtera s debljinom pora od 45 μm kako bi se odstranile moguće zaostale veće čestice koje bi mogle naštetiti uređaju.

3.5. Mjerni postupci

3.5.1. Priprema i mjerenje uzoraka pomoću atomske emisijske spektroskopije

Prije samog mjerenja uzoraka na atomskom emisijskom spektrometru pripreme se otopine za kalibraciju uređaja. U svaku otopinu se stavi cink, bakar, željezo, mangan i kadmij tako da im koncentracije budu redom 0, 0,1, 0,2, 0,5, 1, 2, i 10 $\mu\text{g mL}^{-1}$. Za svaki element se odaberu po dvije značajne valne duljine emisije. Nakon kalibracije uređaja potrebno je dobro isprati cjevčicu za dovod uzorka prije početka mjerenja.

Pripravljeni uzorci analizirani su plazma spektrometrom *Prodigy High Dispersion ICP*, Teledyne, Leeman Labs., NH, USA. Radni parametri instrumenta prikazani su u tablici 1.

Tablica 1. Uvjeti rada ICP-AES spektrometra.

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

3.5.2. Veličina i zeta potencijal

Veličina (hidrodinamički promjer, d_h) i zeta potencijal (ζ) Fe nanočestica resuspendiranih u destiliranoj deioniziranoj vodi određeni su mjerenjem dinamičkog (*Dynamic Light Scattering*, DLS) i elektroforetskog (*Electrophoretic light scattering*, ELS) raspršenja svjetlosti na foton korelacijskom spektrometru, Zetasizer Nano ZS, Malvern UK, sa „zelenim“ laserom ($\lambda = 532 \text{ nm}$) pri temperaturi od 25°C . Intenzitet raspršene svjetlosti mjeren je pri kutu od 173° , a dobivene korelacijske funkcije analizirane su algoritmima u Zetasizer programskog paketa verzije 6.32 (Malvern Instruments).

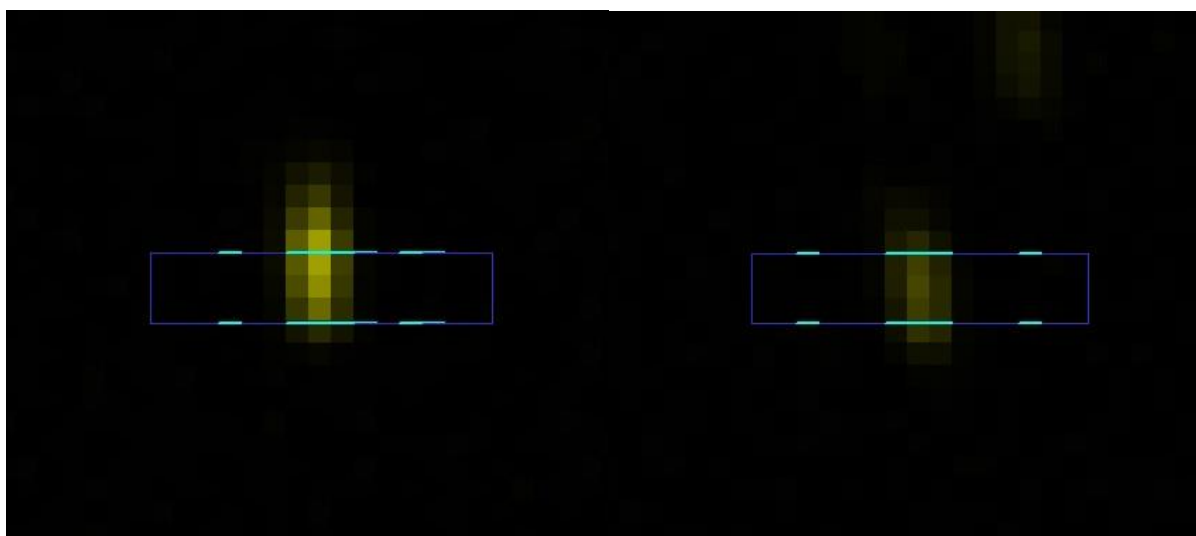
Rezultati hidrodinamičkog promjer Fe nanočestica određena je kao prosjek srednje vrijednosti od šest mjerenja koristeći volumnu distribuciju.

Zeta potencijal Fe nanočestica izračunat je pomoću Henryjeve jednadžbe koristeći Smoluchowskijevu aproksimaciju ($f(Ka) = 1.5$). Rezultati su prikazani kao prosjek srednje vrijednosti od tri mjerenja.

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Preliminarna ispitivanja metodom ICP-AES

Određivanju sadržaja kadmija u otopinama uzoraka nakon sorpcije na sintetiziranim nanočesticama željeza prethodila je kontrola emisijskih signala odabranih analita. Analizirana je standardna otopina kadmija koncentracije $10 \mu\text{g mL}^{-1}$ na način da se snimi pozicija i izgled emisijske linije na L-PAD detektoru instrumenta. Na slici 6 prikazane odabrane linije koje registrira detektor spektrometra. Uočljivo je da su obje linije slobodne od spektralnih interferencija koje potječu iz plazme, te da nema mogućih bočnih preklapanja u spektru.



Slika 6. Linija Cd II 214,441 nm (lijevo) i linija Cd I 228,802 nm (desno)

Iz priređenih kalibracijskih otopina određeni su parametri koji opisuju osjetljivost mjerenja i linearnost. Detekcijske granice određene su na obje linije ionskoj i atomskoj Cd II 214,441 nm i Cd I 228,802 nm te su iznosile $0,4 \mu\text{g L}^{-1}$, odnosno $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$, dok je koeficijent korelacije pravca za obje linije iznosio $R^2 = 0,99999$.

4.2. Uspješnost uklanjanja kadmija iz vodenih otopina koristeći neutralne nanočestice željeza

Sintetizirane nanočestice željeza funkcionalizirane su dodatkom dipikolinske kiseline uz različite omjere i način dodatka. Svim priređenim sustavima ispitana je efikasnost uklanjanja kadmija iz modelnih vodenih otopina.

4.2.1. Uklanjanje kadmija u sustavu bez dodatka PDCA

Tablica 2. Nanočestice bez PDCA (mjerjenje 1)

n	$c_0/\mu\text{g mL}^{-1}$	$c_1/\mu\text{g mL}^{-1}$	$\omega(\text{Cd, otopina})$
1	0	0	
2	0,2	0,0075	3,8%
3	0,5	0,0161	3,2%
4	1	0,0199	2,0%
5	2	0,0401	2,0%
6	5	0,123	2,5%
7	10	5,558	55,6%
8	50	42,0879	84,2%

Mjerjenje „golih“ nanočestica željeza rezultiralo je time da do koncentracije kadmija od $5\mu\text{g mL}^{-1}$ nanočestice mogu ukloniti gotovo sav kadmij, no ne i u potpunosti. Veće koncentracije dovode do većeg zaostajanja kadmija u otopini.

Tablica 3. Nanočestice bez PDCA (mjerenje 2)

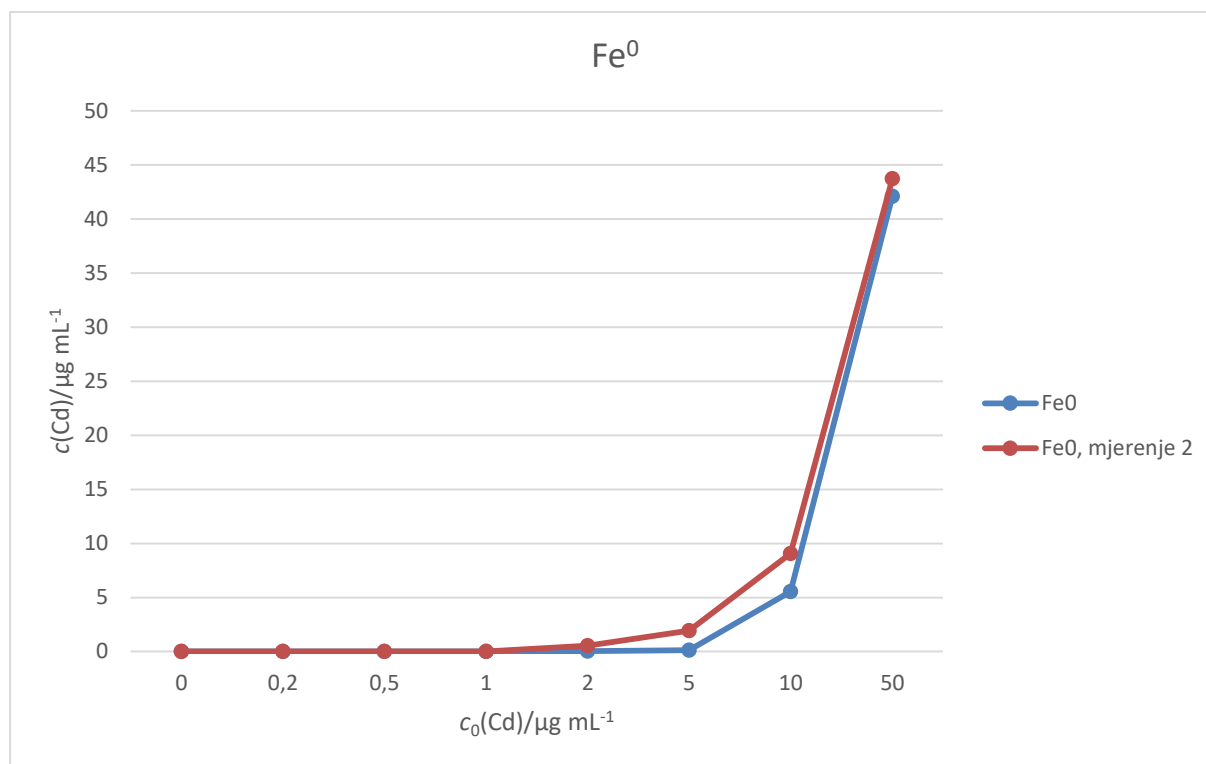
n	$c_0/\mu\text{g mL}^{-1}$	$c_1/\mu\text{g mL}^{-1}$	ω (Cd, otopina)
1	0	0	
2	0,2	0,0074	3,7%
3	0,5	0,0087	1,7%
4	1	0,0145	1,5%
5	2	0,5395	27,0%
6	5	1,942	38,8%
7	10	9,0627	90,6%
8	50	43,7282	87,5%

Drugo je mjerenje pokazalo gotovo identične rezultate pri malim koncentracijama, dok se efikasnost uklanjanja kadmija iz vodene otopine smanjila kod početnih koncentracija kadmija u iznosima 2, 5 i 10 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

Tablica 4. Nanočestice bez PDCA, prosjek 1. i 2. mjerenja

n	$c_0/\mu\text{g mL}^{-1}$	$c_1/\mu\text{g mL}^{-1}$	ω (Cd, otopina)
1	0	0	
2	0,2	0,00745	3,7%
3	0,5	0,0124	2,5%
4	1	0,0172	1,7%
5	2	0,2898	14,5%
6	5	1,0325	20,7%
7	10	7,31035	73,1%
8	50	42,9081	85,8%

Prosjek ova dva mjerenja pokazuje različite rezultate srednjih koncentracija kadmija u odnosu na ostale vrste čestica. Odnosno 14,5 % zaostalog kadmija za koncentraciju 2 $\mu\text{g mL}^{-1}$ i 20,7 % za koncentraciju 5 $\mu\text{g mL}^{-1}$.



Slika 7. Usporedba dvaju mjerenja za nanočestice bez PDCA

Slično kao i kod drugih vrsta nanočestica, dolazi do značajnog odstupanja mjerenja identičnih početnih koncentracija kadmija u vodenoj otopini.

4.2.2. Uklanjanje kadmija iz sustava s omjerima $\text{Fe}:\text{PDCA} = 1:1$

Tablica 5. Nanočestice s množinskim omjerom Fe i PDCA 1:1 uz naknadnu inkubaciju u otopini PDCA nakon redukcije željeza (mjerenje 1)

n	$c_0 / \mu\text{g mL}^{-1}$	$c_1 / \mu\text{g mL}^{-1}$	$\omega(\text{Cd, otopina})$
1	0	0	
2	0,2	0	0,0%
3	0,5	0	0,0%
4	1	0	0,0%
5	2	0	0,0%
6	5	0	0,0%
7	10	8,117	81,2%
8	50	43,3441	86,7%

Mjerni rezultati prikazani u tablici 5. pokazuju potpuno uklanjanje kadmija u otopini do koncentracije $5 \mu\text{g mL}^{-1}$. Nakon toga značajno raste koncentracija nevezanog kadmija u otopini.

Tablica 6. Nanočestice s množinskim omjerom Fe i PDCA 1:1 uz naknadnu inkubaciju u otopini PDCA nakon redukcije željeza (mjerenje 2)

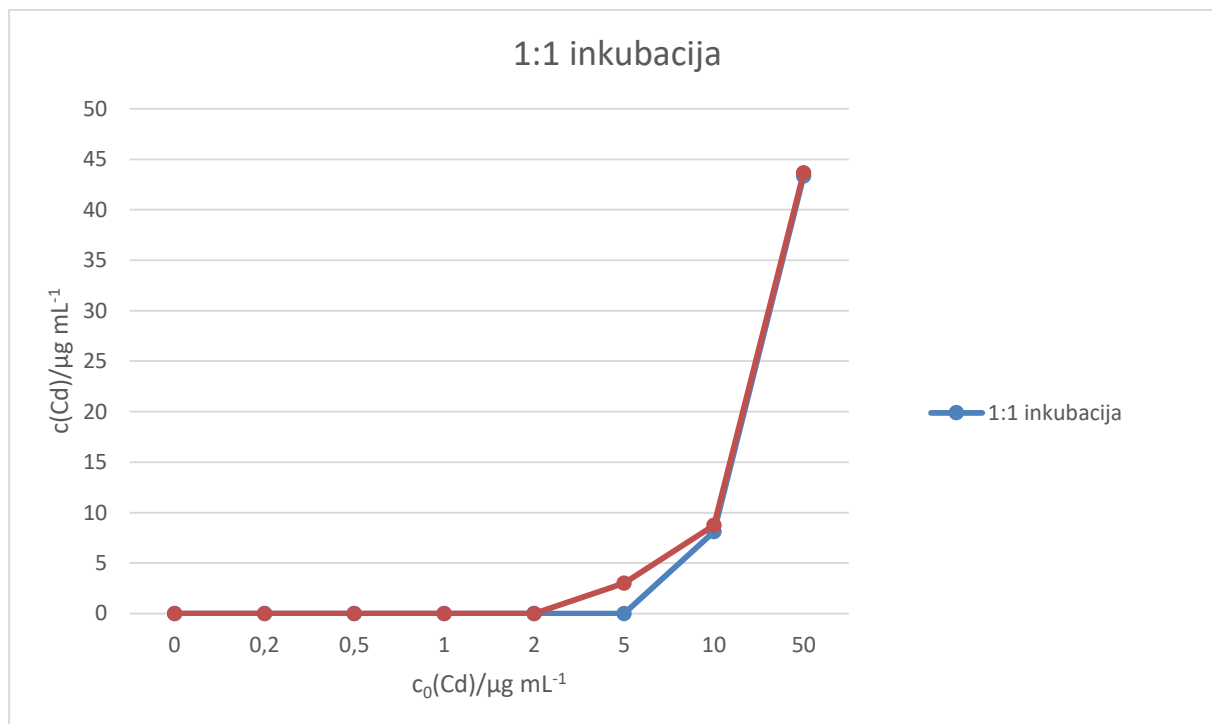
n	$c_0/ \mu\text{g mL}^{-1}$	$c_1/ \mu\text{g mL}^{-1}$	ω (Cd, otopina)
1	0	0	
2	0,2	0	0,0%
3	0,5	0	0,0%
4	1	0	0,0%
5	2	0	0,0%
6	5	3,0258	60,5%
7	10	8,7629	87,6%
8	50	43,6539	87,3%

Iz podataka je vidljivo da se do koncentracije kadmija od $2 \mu\text{g mL}^{-1}$ u potpunosti otklanja kadmij iz otopine, nakon čega udio zaostalog kadmija raste do gotovo 90 %.

Tablica 7. Nanočestice s množinskim omjerom Fe i PDCA 1:1 uz naknadnu inkubaciju u otopini PDCA nakon redukcije željeza, prosjek 1. i 2. mjerenja

n	$c_0/ \mu\text{g mL}^{-1}$	$c_1/ \mu\text{g mL}^{-1}$	ω (Cd, otopina)
1	0	0	
2	0,2	0	0,0%
3	0,5	0	0,0%
4	1	0	0,0%
5	2	0	0,0%
6	5	1,5129	30,3%
7	10	8,43995	84,4%
8	50	43,499	87,0%

Srednja vrijednost dvaju mjerenja za nanočestice sintetizirane na ovaj način pokazuju potpuno otklanjanje kadmija iz otopine za niske koncentracije. Pri višim koncentracijama apsolutna i relativna vrijednost zaostalog kadmija u otopini raste te se efikasnost smanjuje.



Slika 8. Usporedba dvaju mjerenja za nanočestice s množinskim omjerom Fe i PDCA 1:1 uz naknadnu inkubaciju u otopini PDCA nakon redukcije željeza

Odstupanje između dvaju mjerenja za ovu vrstu čestica je najveće kod mjerenja inicijalne koncentracije od $5 \mu\text{g mL}^{-1}$. Usporedbom s slijedećim grafovima (slika 10. i slika 11.) može se zaključiti da je to najosjetljivije eksperimentalno koncentracijsko područje u kojem dolazi do najvećih odstupanja u mjerenjima. Razlozi tih odstupanja mogu biti različita brzina taloženja pojedinih uzoraka nakon resuspendiranja smjese, što uzrokuje ograničeni kontakt nanočestica s kadmijem u otopini i, u konačnici, smanjenu efikasnost uklanjanja kadmija.

S druge strane, veća kiselost otopine dovodi do otapanja nanočestica, što dovodi do vraćanja kadmija u otopini i, također, povećanja udjela zaostalog kadmija u otopini u odnosu na niže i srednje koncentracije.

Tablica 8. Nanočestice s množinskim omjerom Fe i PDCA 1:1 uz simultanu redukciju i dodavanje otopine PDCA (mjerenje 1)

n	$c_0/ \mu\text{g mL}^{-1}$	$c_1/ \mu\text{g mL}^{-1}$	$\omega(\text{Cd, otopina})$
1	0		
2	0,2	0	0,0%
3	0,5	0	0,0%
4	1	0	0,0%
5	2	0	0,0%
6	5	0	0,0%
7	10	5,516	55,2%
8	50	45,3932	90,8%

Prvo mjerenje čestica sintetiziranih simultanom redukcijom i dodavanjem PDCA s omjerom željeza i PDCA 1:1 pokazalo je da tako sintetizirane čestice mogu odstraniti sav kadmij iz otopine do koncentracije u iznosu od $5 \mu\text{g mL}^{-1}$. Nanočestice pri koncentraciji od $10 \mu\text{g mL}^{-1}$ uklanjaju nešto manje od 50 % kadmija iz otopine, dok pri početnoj koncentraciji kadmija od $50 \mu\text{g mL}^{-1}$ nanočestice uklanjaju nešto manje od 10 % kadmija iz otopine.

Tablica 9. Nanočestice s množinskim omjerom Fe i PDCA 1:1 uz simultanu redukciju i dodavanje otopine PDCA (mjerenje 2)

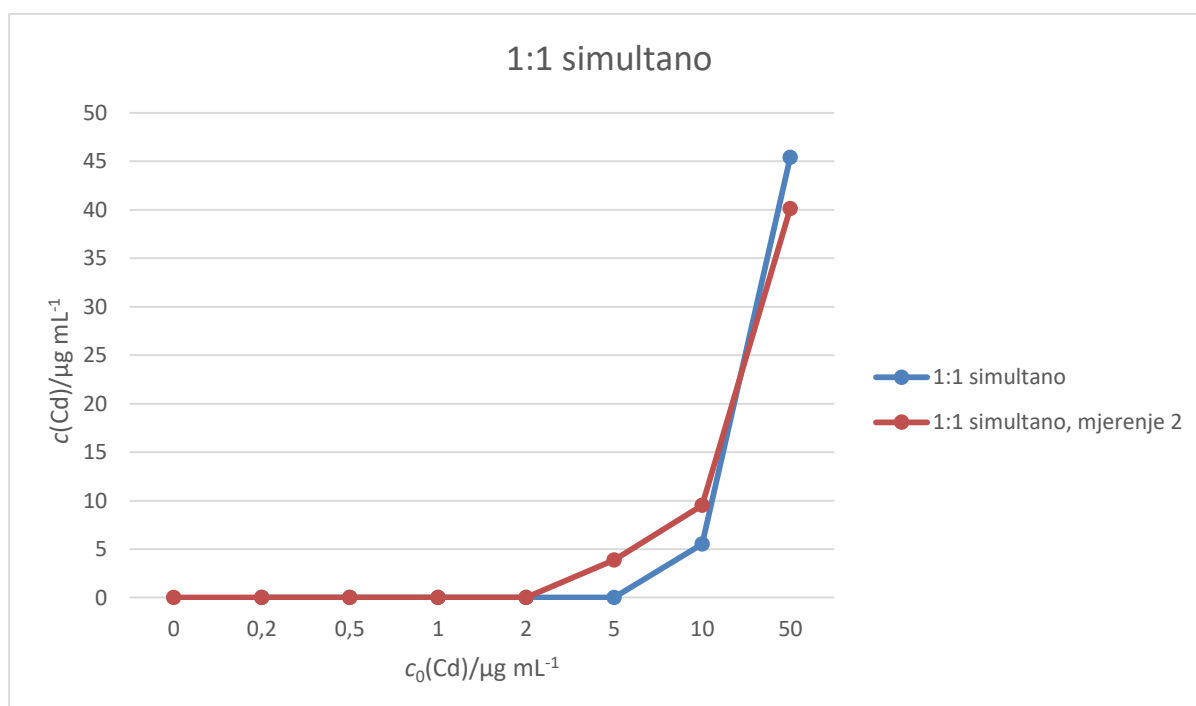
n	$c_0/ \mu\text{g mL}^{-1}$	$c_1/ \mu\text{g mL}^{-1}$	$\omega (\text{Cd, otopina})$
1	0	0	
2	0,2	0	0,0%
3	0,5	0	0,0%
4	1	0	0,0%
5	2	0	0,0%
6	5	3,8812	77,6%
7	10	9,5154	95,2%
8	50	40,1254	80,3%

Drugo mjerenje takvog tipa nanočestica rezultiralo je potpunim uklanjanjem kadmija do početne koncentracije od $2 \mu\text{g mL}^{-1}$. S povećanjem koncentracije dolazi do smanjenja udjela uklonjenog kadmija iz otopine.

Tablica 10. Nanočestice s množinskim omjerom Fe i PDCA 1:1 uz simultanu redukciju i dodavanje otopine PDCA, prosjek 1. i 2. mjerenja

n	$c_0/\mu\text{g mL}^{-1}$	$c_1/\mu\text{g mL}^{-1}$	ω (Cd, otopina)
1	0	0	
2	0,2	0	0,0%
3	0,5	0	0,0%
4	1	0	0,0%
5	2	0	0,0%
6	5	1,9406	38,8%
7	10	7,5157	75,2%
8	50	42,7593	85,5%

U tablici 10. prikazan je prosjek dvaju mjerenja za ovu vrstu čestica. Do inicijalne koncentracije kadmija $2\mu\text{g mL}^{-1}$ nanočestice u potpunosti odstrane kadmij iz otopine. Kod koncentracija od $5\mu\text{g mL}^{-1}$ pa prema većima u otopini zaostaje nevezani kadmij.



Slika 9. Usporedba dvaju mjerenja za nanočestice s množinskim omjerom Fe i PDCA 1:1 uz simultanu redukciju i dodavanje otopine PDCA

U analizi ove serije čestica dolazi do značajnog odstupanja pojedinih mjerenja jednake početne koncentracije kadmija u otopini nakon prelaska koncentracije u iznosu od $2 \mu\text{g mL}^{-1}$. Uspoređujući odstupanja ove serije s prethodnim vrstama nanočestica, posebno kod velikih koncentracija kadmija gdje su vrijednosti vrlo slične, moguće je da je došlo do pogreške u mjerenju.

Pri koncentracijama manjim od $2 \mu\text{g mL}^{-1}$ dolazi do potpunog uklanjanja kadmija, što karakterizira ovu vrstu čestica u odnosu na druge.

4.2.3. Uklanjanje kadmija iz sustava s omjerima $\text{Fe:PDCA} = 2:1$

Tablica 11. Nanočestice s množinskim omjerom Fe i PDCA 2:1 uz naknadnu inkubaciju u otopini PDCA nakon redukcije željeza (mjerenje 1)

n	$c_0/ \mu\text{g mL}^{-1}$	$c_1/ \mu\text{g mL}^{-1}$	$\omega(\text{Cd, otopina})$
1	0	0	
2	0,2	0	0,0%
3	0,5	0,024	4,8%
4	1	0,0306	3,1%
5	2	0,0017	0,1%
6	5	3,5658	71,3%
7	10	7,9198	79,2%
8	50	43,3323	86,7%

U tablici 11. su prikazane početne koncentracije kadmija u otopini s nanočesticama i koncentracija nevezanog kadmija u otopini iznad čestica. Iz rezultata se može uočiti da ovako sintetizirane nanočestice željeza mogu gotovo u potpunosti ukloniti kadmij iz vodenih otopina do koncentracije $2 \mu\text{g mL}^{-1}$ uz zaostatak kadmija manji od 5 % početne količine. Što se tiče koncentracija većih od $2 \mu\text{g mL}^{-1}$, znatna količina kadmija zaostaje u otopini. Također je uočeno smanjenje količine nanočestica u otopini za vrijeme eksperimenta, što bi značilo da se čestice otapaju u blago kiseloj sredini, koja potječe od otopine kadmija korištenoj u pripremi otopina za mjerenje. Upravo ta činjenica može biti razlog lošijeg uklanjanja kadmija iz otopine.

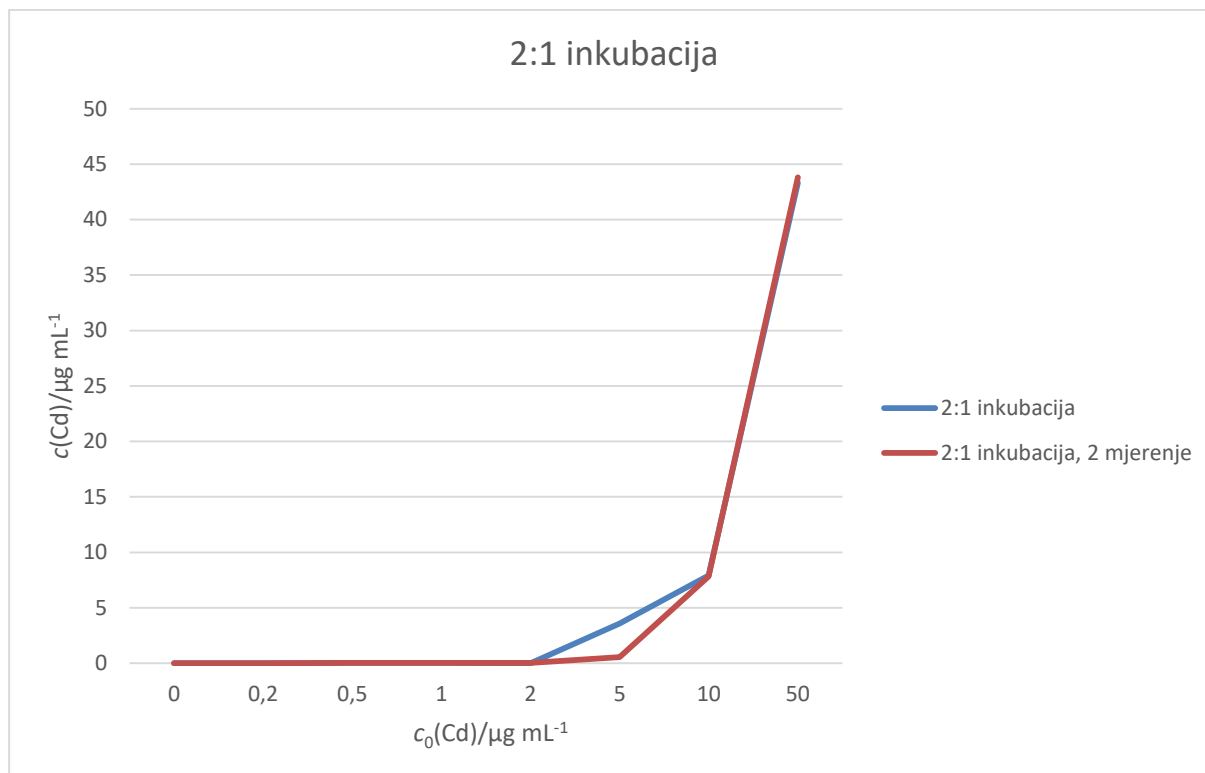
Tablica 12. Nanočestice s množinskim omjerom Fe i PDCA 2:1 uz naknadnu inkubaciju u otopini PDCA nakon redukcije željeza (mjerjenje 2)

n	$c_0/\mu\text{g mL}^{-1}$	$c_1/\mu\text{g mL}^{-1}$	ω (Cd, otopina)
1	0	0	
2	0,2	0,0018	0,9%
3	0,5	0,0238	4,8%
4	1	0,0184	1,8%
5	2	0,0308	1,5%
6	5	0,5372	10,7%
7	10	7,8349	78,3%
8	50	43,8128	87,6%

Ovo mjerjenje se znatno razlikuje u odnosu na prethodno po uzorku 6, početne koncentracije kadmija $5\mu\text{g mL}^{-1}$.

Tablica 13. Nanočestice s množinskim omjerom Fe i PDCA 2:1 uz naknadnu inkubaciju u otopini PDCA nakon redukcije željeza, prosjek 1. i 2. mjerenja

n	$c_0/\mu\text{g mL}^{-1}$	$c_1/\mu\text{g mL}^{-1}$	ω (Cd, otopina)
1	0	0	
2	0,2	0,0009	0,5%
3	0,5	0,0239	4,8%
4	1	0,0245	2,5%
5	2	0,0308	1,5%
6	5	2,0515	41,0%
7	10	7,87735	78,8%
8	50	43,5726	87,1%



Slika 10. Usporedba dvaju mjerenja za nanočestice s množinskim omjerom Fe i PDCA 2:1 uz naknadnu inkubaciju u otopini PDCA nakon redukcije željeza

Na slici 10. mogu se grafički uočiti razlike između 2 mjerenja. Do značajnih odstupanja dolazi u području srednje koncentracije kadmija između 2 i 10 $\mu\text{g mL}^{-1}$. Objašnjenje tog odstupanja može biti u reakcijskim uvjetima tijekom postupka uklanjanja kadmija iz otopine. Isto tako primijećeno je da do uklanjanja kadmija neće doći ukoliko se smjesa povremeno ne resuspendira, odnosno da nanočestice željeza koje talože ne dođu u kontakt s kadmijem u masi volumena otopine.

Tablica 14. Nanočestice s množinskim omjerom Fe:PDCA (2:1) uz simultanu redukciju i dodavanje otopine PDCA (mjerenje 1)

n	$c_0/\mu\text{g mL}^{-1}$	$c_1/\mu\text{g mL}^{-1}$	$\omega(\text{Cd, otopina})$
1	0	0	
2	0,2	0	0,0%
3	0,5	0	0,0%
4	1	0	0,0%
5	2	1,0268	51,3%
6	5	4,2968	85,9%
7	10	10,3761	103,8%
8	50	45,217	90,4%

Tablica 14. pokazuje da druga vrsta nanočestica može u potpunosti ukloniti kadmij iz vodene otopine do $1\mu\text{g mL}^{-1}$. Pri višim koncentracijama dolazi do naglog porasta koncentracije zaostalog kadmija u otopini. Kod uzorka 7 dolazi do pogreške zbog čega će se ukloniti iz daljnjih računanja. Isto kao i kod prethodne vrste čestica dolazi do otapanja čestica pri višim koncentracijama kadmija, kako raste i kiselost otopine.

Tablica 15. Nanočestice s množinskim omjerom Fe i PDCA 2:1 uz simultanu redukciju i dodavanje otopine PDCA (mjerenje 2)

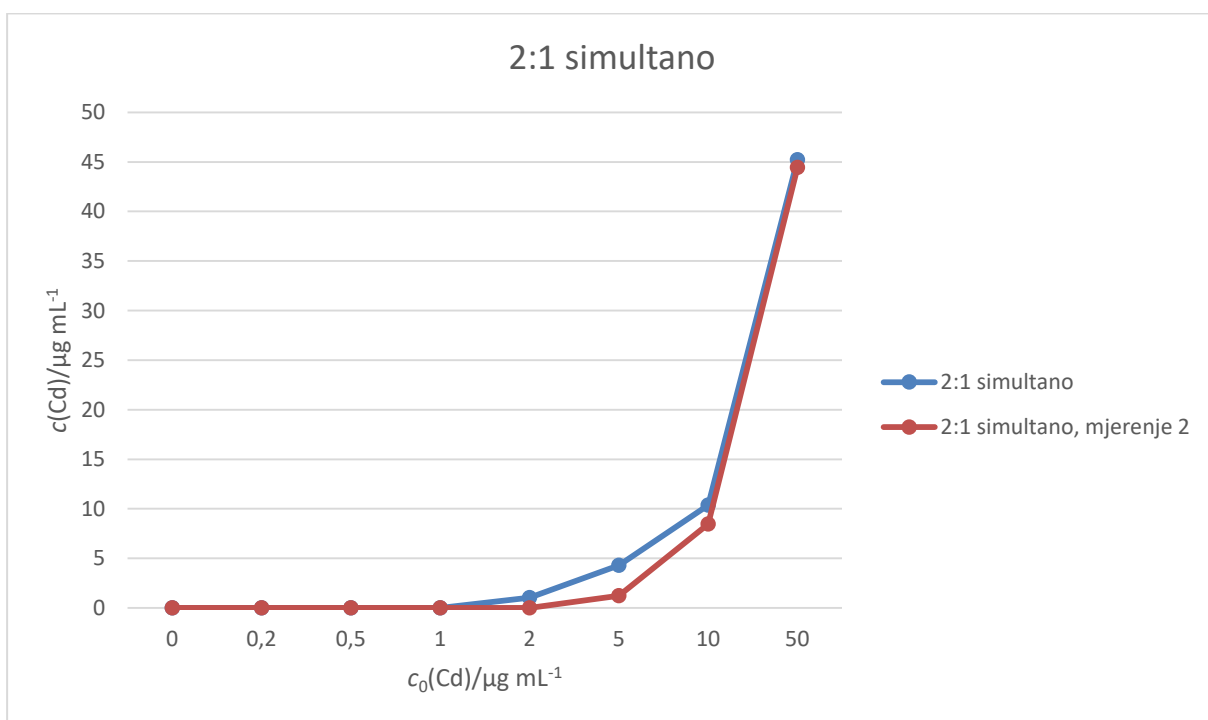
n	$c_0/\mu\text{g mL}^{-1}$	$c_1/\mu\text{g mL}^{-1}$	$\omega(\text{Cd, otopina})$
1	0	0	
2	0,2	0	0,0%
3	0,5	0	0,0%
4	1	0	0,0%
5	2	0	0,0%
6	5	1,216	24,3%
7	10	8,4505	84,5%
8	50	44,4405	88,9%

Drugo mjerenje je pomaknulo granicu potpunog uklanjanja kadmija iz otopine do koncentracije $2\mu\text{g mL}^{-1}$, nakon čega značajno raste koncentracija zaostalog kadmija u otopini.

Tablica 16. Nanočestice s množinskim omjerom Fe i PDCA 2:1 uz simultanu redukciju i dodavanje otopine PDCA, prosjek 1. i 2. mjerenja.

n	$c_0/\mu\text{g mL}^{-1}$	$c_1/\mu\text{g mL}^{-1}$	ω (Cd, otopina)
1	0	0	
2	0,2	0	0,0%
3	0,5	0	0,0%
4	1	0	0,0%
5	2	0,5134	25,7%
6	5	2,7564	55,1%
7	10	8,4505	84,5%
8	50	44,8288	89,7%

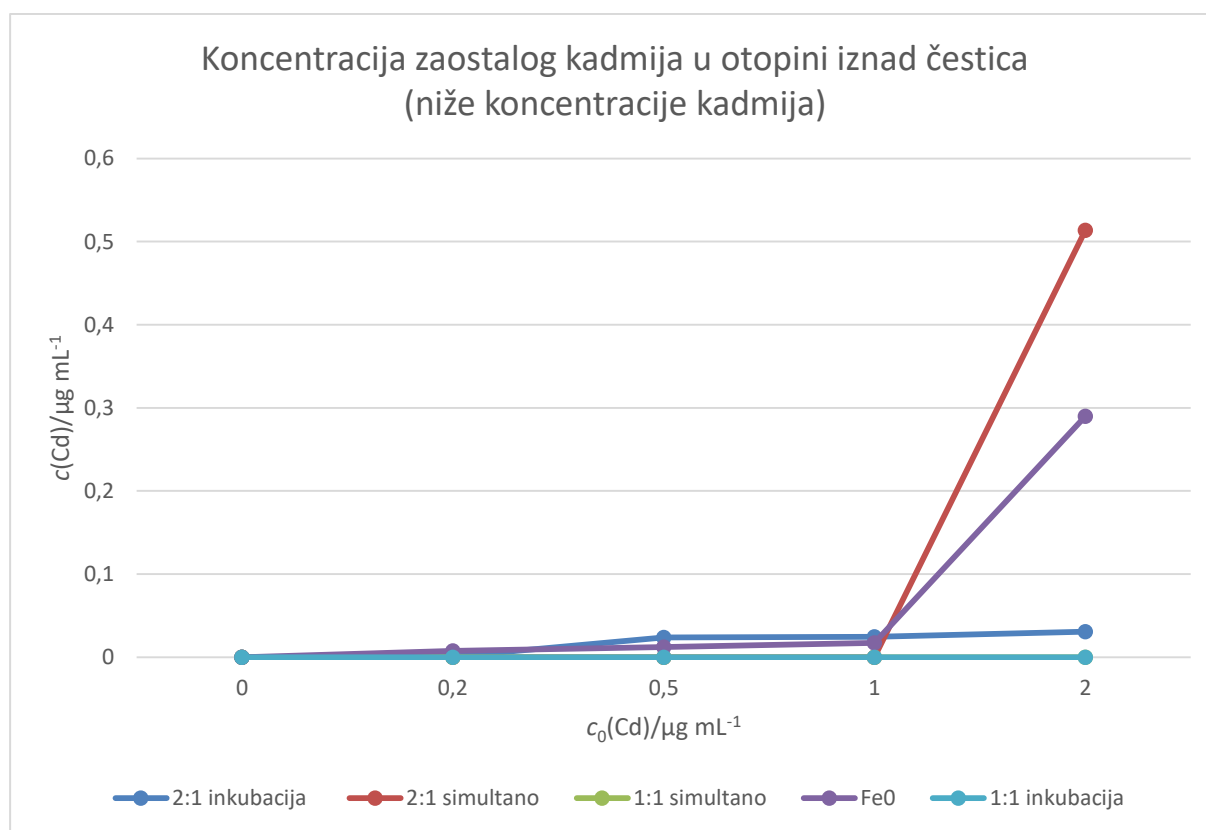
Iz tablice 16. se može primijetiti da nanočestice ove vrste mogu u potpunosti ukloniti kadmij iz otopine do koncentracije $1\mu\text{g mL}^{-1}$. Nakon toga raste udio zaostalog kadmija u otopini s povećanjem inicijalne koncentracije.



Slika 11. Usporedba dvaju mjerenja za nanočestice s množinskim omjerom Fe i PDCA 2:1 uz simultanu redukciju i dodavanje otopine PDCA

Na slici 11. je grafički prikazana razlika u koncentraciji zaostalog kadmija u otopini. Isto kao i kod prethodne vrste nanočestica, dolazi do mjernih odstupanja u srednjem koncentracijskom području kadmija.

Promatrajući apsolutne vrijednosti uklanjanja kadmija raznim vrstama nanočestica željeza i nanočestica željeza u kompleksima s PDCA može se vidjeti razlika u odnosu na relativne vrijednosti. Kod svih vrsta nanočestica apsolutna vrijednost količine uklonjenog kadmija iz otopine raste do inicijalne koncentracije kadmija u otopini u vrijednosti od $5 \mu\text{g mL}^{-1}$. Nakon toga u svim slučajevima padne, te kod inicijalne koncentracije kadmija u otopini u iznosu od $50 \mu\text{g mL}^{-1}$ opet poraste i u apsolutnom iznosu uklonjena količina kadmija je najveća bez obzira na brže i intenzivnije otapanje nanočestica u odnosu na koncentraciju od $10 \mu\text{g mL}^{-1}$ te ostale koncentracije.

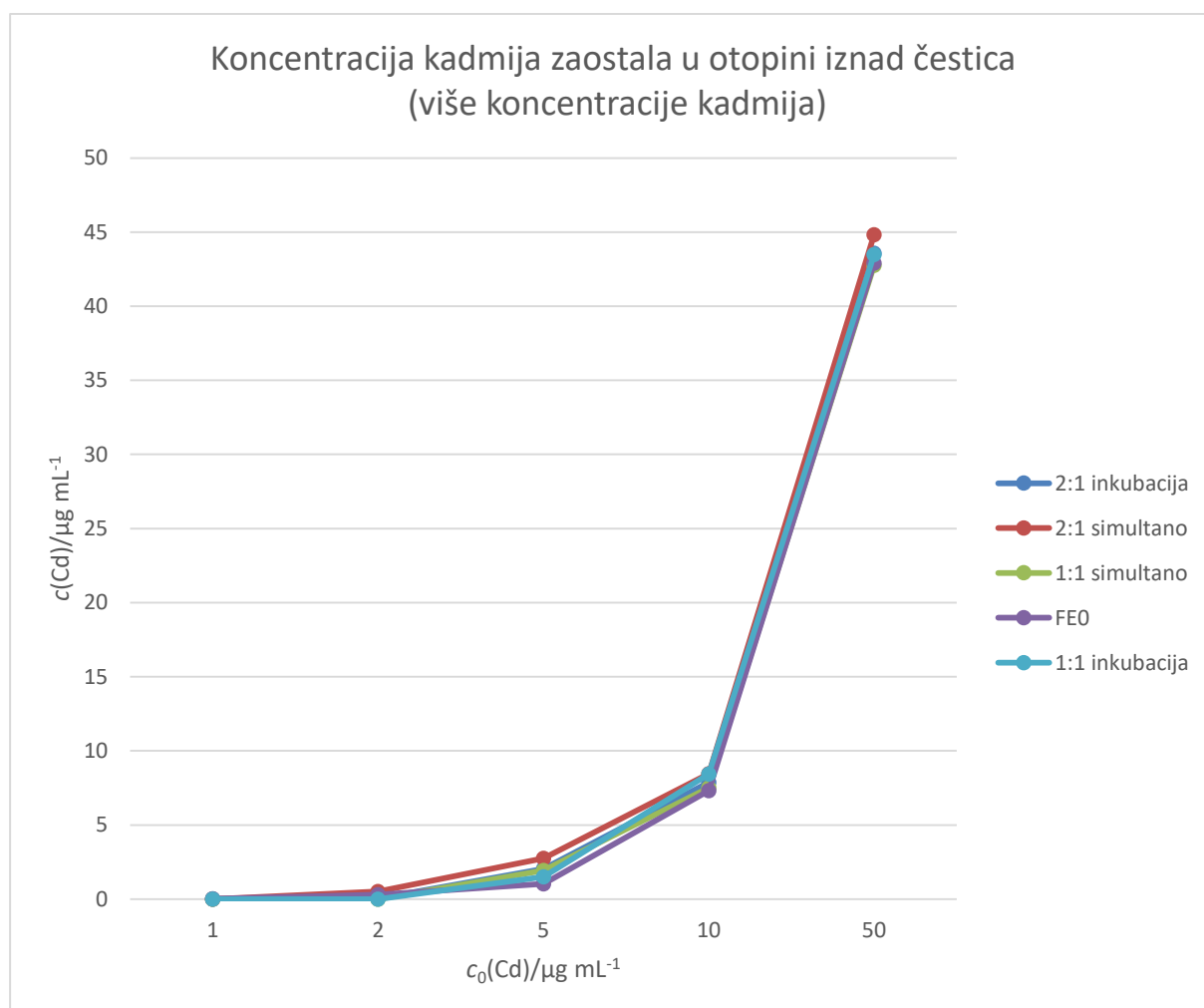


Slika 12. Ovisnost koncentracije zaostalog kadmija u otopini u ovisnosti o početnoj koncentraciji kadmija i vrsti nanočestica pri nižim koncentracijama kadmija

Na slici 12. može se vidjeti uspješnost uklanjanja kadmija iz vodenih otopina prema vrsti čestica. U promatranom koncentracijskom području najefikasnije u uklanjanju kadmija su obje vrste nanočestica sintetizirane iz omjera željeza i PDCA u iznosu 1:1.

Druga najuspješnija vrsta nanočestica u ovom koncentracijskom području su nanočestice pripravljene simultanom redukcijom željeza i dodatkom PDCA u množinskom omjeru željeza i PDCA 1:1. One mogu u potpunosti izolirati kadmij iz vodene otopine do koncentracije $1 \mu\text{g mL}^{-1}$, dok s porastom inicijalne koncentracije kadmija na $2 \mu\text{g mL}^{-1}$, količina zaostalog kadmija u otopini raste preko $0,5 \mu\text{g mL}^{-1}$.

Posljednje dvije vrste nanočestica ne uspijevaju u potpunosti ukloniti kadmij iz otopine u promatranom koncentracijskom području. Između njih dolazi do značajnije razlike tek kod početne koncentracije kadmija u iznosu od $2 \mu\text{g mL}^{-1}$. Nanočestice željeza sintetizirane bez prisutnosti PDCA pri toj koncentraciji uklanjaju 85,5 % inicijalne koncentracije kadmija. S druge strane, čestice sintetizirane inkubacijom u otopini PDCA, u množinskom omjeru željeza i PDCA 2:1, uklanjaju 98,5 % kadmija iz otopine.



Slika 13. Ovisnost koncentracije zaostalog kadmija u otopini u ovisnosti o početnoj koncentraciji kadmija i vrsti nanočestica pri višim koncentracijama kadmija

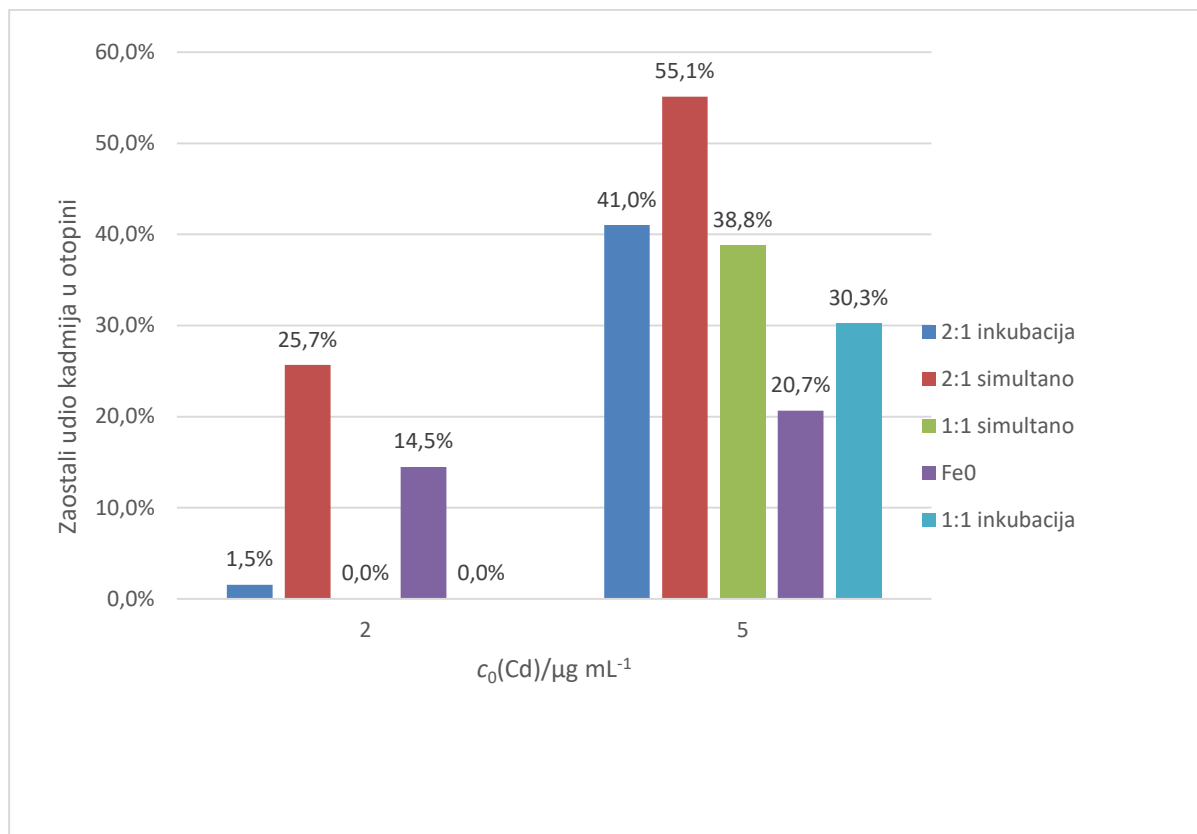
Na slici 13 može se vidjeti veliki raspon u efikasnosti uklanjanja kadmija iz vodenih otopina pri višim koncentracijama. Kod početne koncentracije kadmija u iznosu od $5 \mu\text{g mL}^{-1}$ raspon zaostalog kadmija ide od 20,7 % do 55,1, ovisno o vrsti pojedinih nanočestica. Osim toga, pri toj su koncentraciji zabilježena i najveća odstupanja između dvaju mjerenja za istu vrstu nanočestica, što govori o izrazitoj osjetljivosti područja na reakcijske uvjete.

Najuspješnija vrsta u uklanjanju kadmija za promatranu koncentraciju su nanočestice željeza bez dodatka PDCA.

Sve vrste nanočestica daju približno podjednake rezultate kod početne koncentracije kadmija u iznosu od $10 \mu\text{g mL}^{-1}$. Njihov se raspon zaostalog kadmija u otopini kreće između 73,1 % i 84,5 %.

Najuspješnija vrsta nanočestica pri toj koncentraciji, kao i za inicijalnu koncentraciju kadmija od 5 ppm-a, su željezove nanočestice bez dodatka PDCA.

Najveća inicijalna koncentracija kadmija u iznosu od $50 \mu\text{g mL}^{-1}$ dovodi do znatnog otapanja svih vrsta nanočestica. Raspon zaostalog kadmija u otopini je vrlo uzak i kreće se između 85,5 % i 89,7 %. Pri ovoj koncentraciji najbolje nanočestice u uklanjanju kadmija su nanočestice sintetizirane simultanom redukcijom i dodatkom PDCA pri omjeru željeza i PDCA u iznosu 1:1.

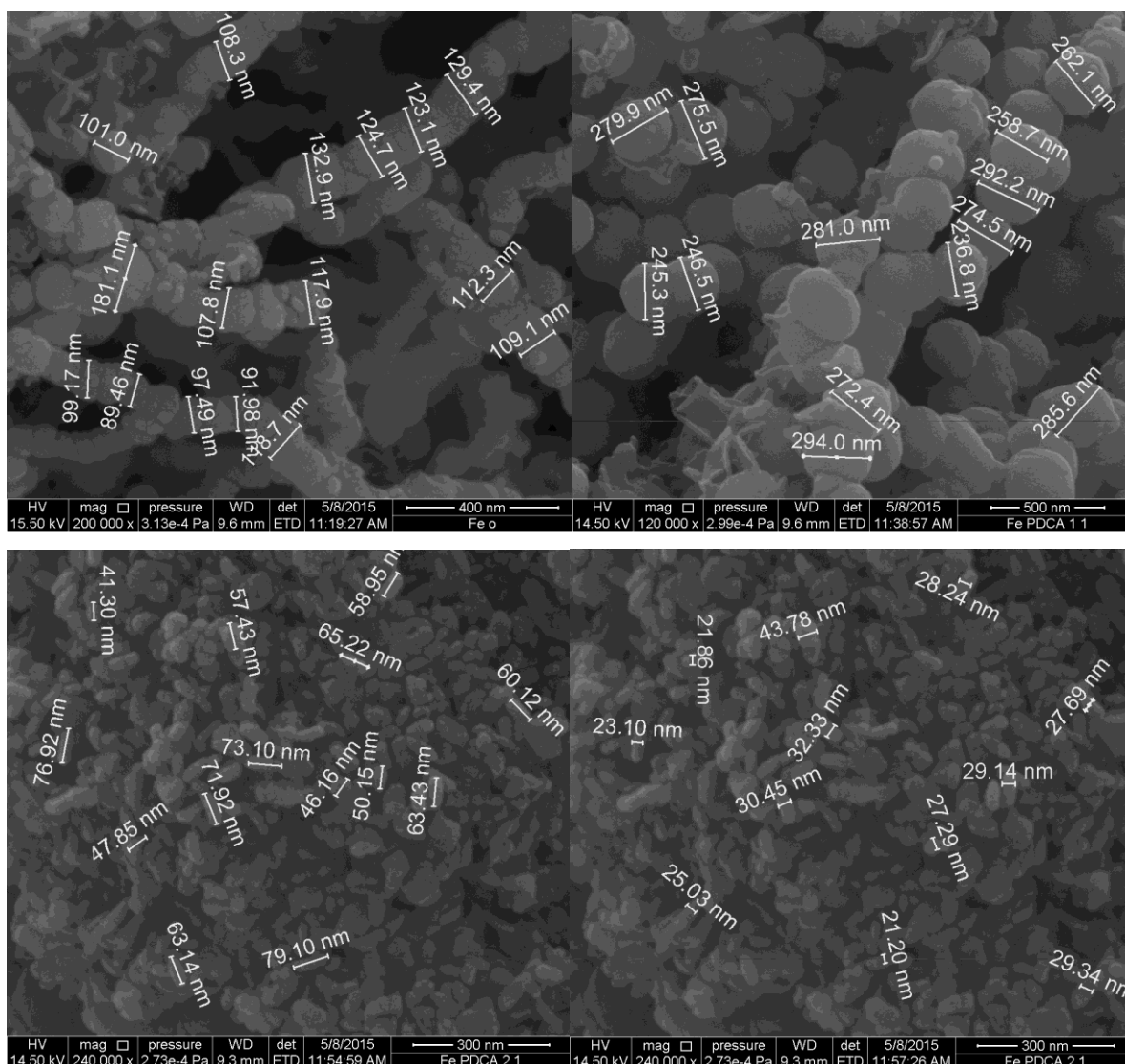


Slika 14. Grafički prikaz ovisnosti zaostalog kadmija u vodenoj otopini s obzirom na početnu koncentraciju kadmija za pojedine vrste nanočestica

Na slici 14 grafički je prikazano najosjetljivije koncentracijsko područje. Nanočestice dobivene simultanom redukcijom i dodatkom PDCA u omjeru 2:1 za obje koncentracije kadmija daju najlošije rezultate, tj. najmanje uklanjaju kadmij. Obje vrste dobivene sintezom u množinskom omjeru željeza i PDCA u iznosu 1:1 u potpunosti uklanjaju kadmij pri koncentraciji od $2 \mu\text{g mL}^{-1}$, dok im koncentracija zaostalog kadmija u otopini iznad nanočestica naglo raste na 38,8 % i 30,3 % pri koncentraciji od $5 \mu\text{g mL}^{-1}$. Nanočestice dobivene naknadnom inkubacijom u PDCA i omjera željeza i PDCA 2:1 daju slične rezultate kao i 1:1 nanočestice. Razlikuju se po tome što za razliku od 1:1 čestica ne mogu u potpunosti ukloniti kadmij iz otopine pri koncentraciji od $2 \mu\text{g mL}^{-1}$. Nanočestice željeza bez PDCA daju najveće uklanjanje kadmija pri početnoj koncentraciji od $5 \mu\text{g mL}^{-1}$. Kod tih čestica je i najmanja razlika u postotnom uklanjanju kadmija pri dvije promatrane inicijalne

4.3. Veličina i zeta potencijal nanočestica željeza

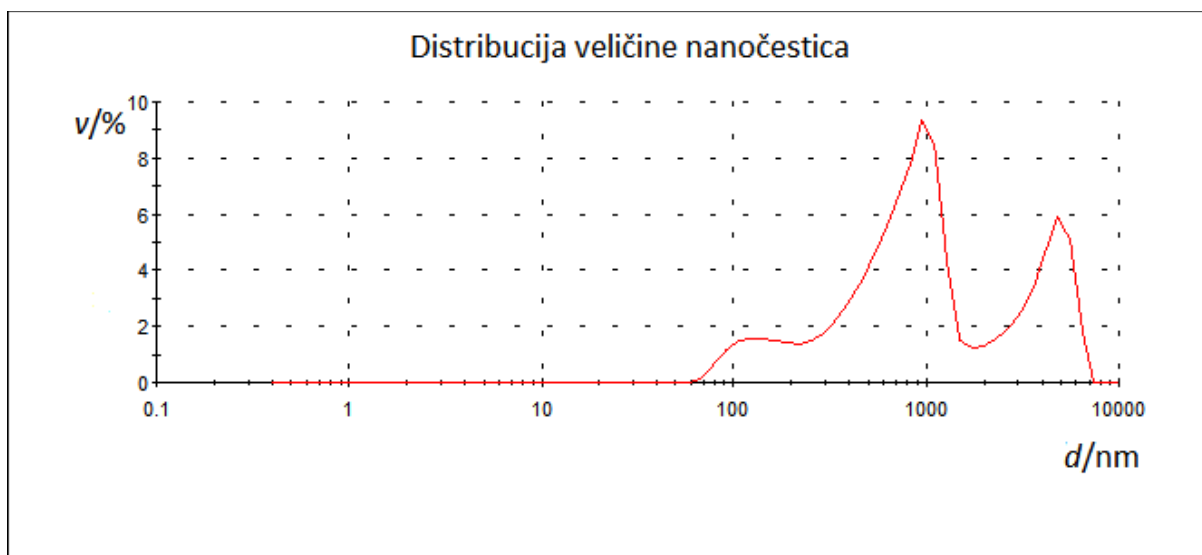
Pripravljenim sustavima nanočestica željeza i čestica nakon sorpcije kadmija određivana je veličina i zeta potencijal. Iz ranijih radova o sličnoj problematici dobiveni su spektri pomoću pretražne elektronske mikroskopije (SEM) u kojima je uočena razlika u formiranju obzirom na udio dodane dipikolinske kiseline (Slika 15).³⁰



Slika 15. Prikaz nanočestica dobivenih metodom SEM : a) nanočestice neutralnog željeza, b) nanočestice željeza funkcionizirane s PDCA u omjeru 1:1 , c) i d) nanočestice željeza funkcionizirane s PDCA u omjeru 2:1³⁰

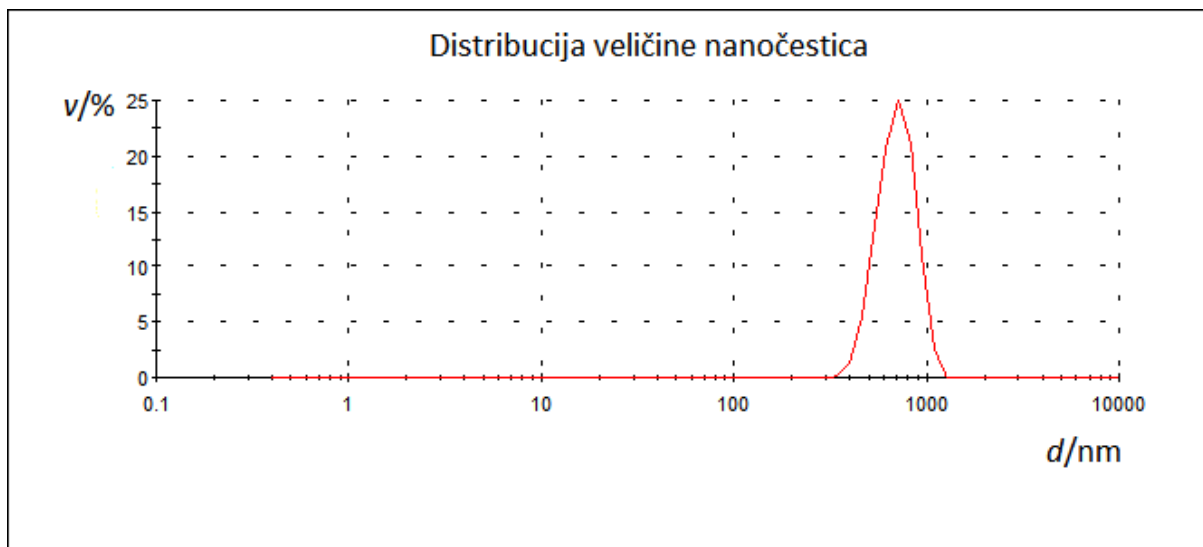
Veličina i distribucija veličina nanočestica određena je metodom DLS (*Dynamic Light Scattering*) za sve vrste nanočestica. Pri tome su uzeti uzorci nanočestica koji su se nalazili u inicijalnim koncentracijama kadmija u iznosima od 5 i 0,5 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

Na slikama 16 i 17 prikazana je distribucija veličina nanočestica bez prisutnosti liganda PDCA za koncentracije kadmija od 5 i 0,5 $\mu\text{g mL}^{-1}$. Kod koncentracije kadmija od 5 $\mu\text{g mL}^{-1}$ u otopini se nalaze 3 veličine čestica. Prva vrsta s prosječnom veličinom od 169,9 nm i udjelom u volumenu u iznosu 10,7 %. Druga vrsta s prosječnom veličinom od 947,6 nm i volumenom od 71,8 %. Treća vrsta predstavlja agregate s prosječnom veličinom od 4439,8 nm i volumenom 14,9 %.



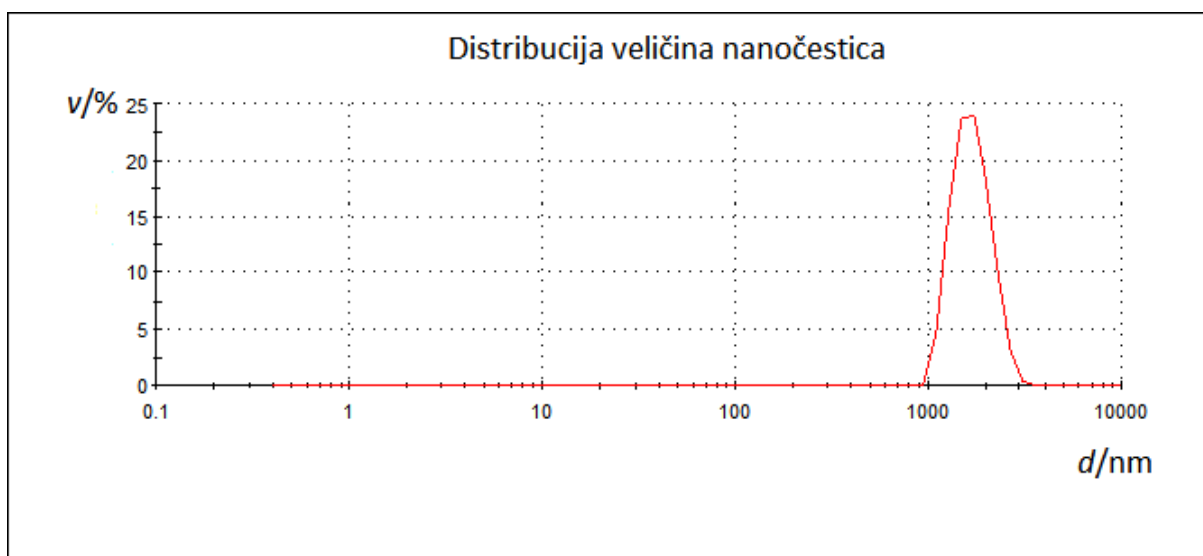
Slika 16. Distribucija veličine nanočestica željeza bez prisutnosti PDCA za inicijalnu koncentraciju kadmija od 5 $\mu\text{g mL}^{-1}$

Neutralne nanočestice željeza bez PDCA i koncentracijom kadmija 0,5 $\mu\text{g mL}^{-1}$ prikazane su na slici 17. Tijekom snimanja njihova veličina je konstantno rasla zbog njihove agregacije.

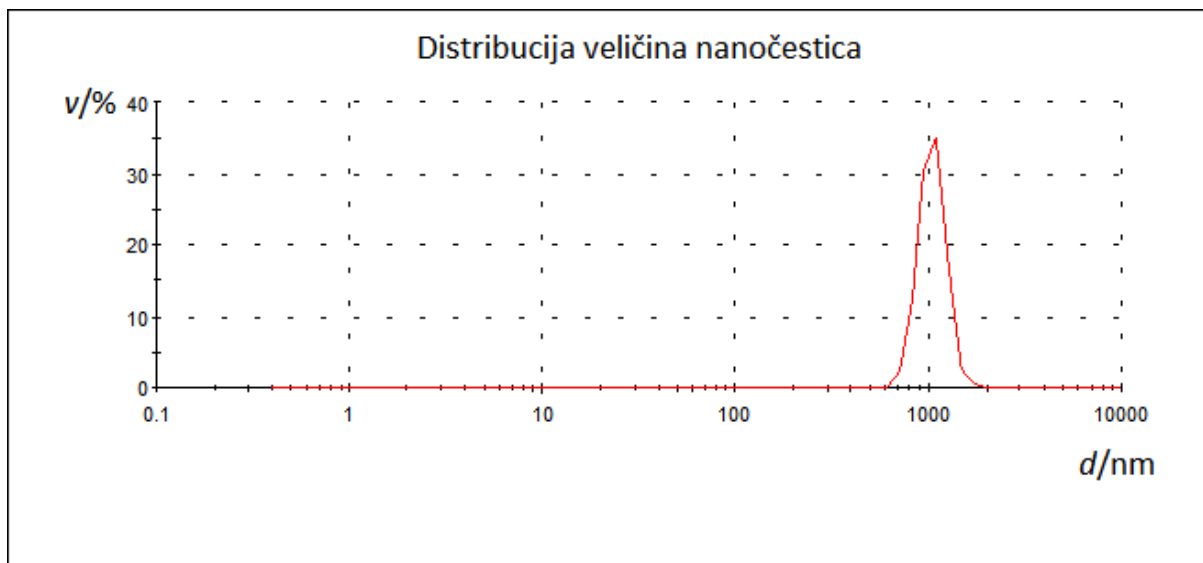


Slika 17. Distribucija veličine nanočestica željeza bez prisutnosti PDCA za inicijalnu koncentraciju kadmija od $0,5 \mu\text{g mL}^{-1}$

Na slikama 18 i 19 prikazane su distribucije veličina druge vrste nanočestica. Pri koncentraciji kadmija u iznosu od 5 ppm-a postoji samo jedna veličina čestica u otopini sa srednjom vrijednosti u iznosu od 1766,3 nm. Koncentracija od $0,5 \mu\text{g mL}^{-1}$ uzrokuje rast čestica i agregaciju te u konačnici taloženje.

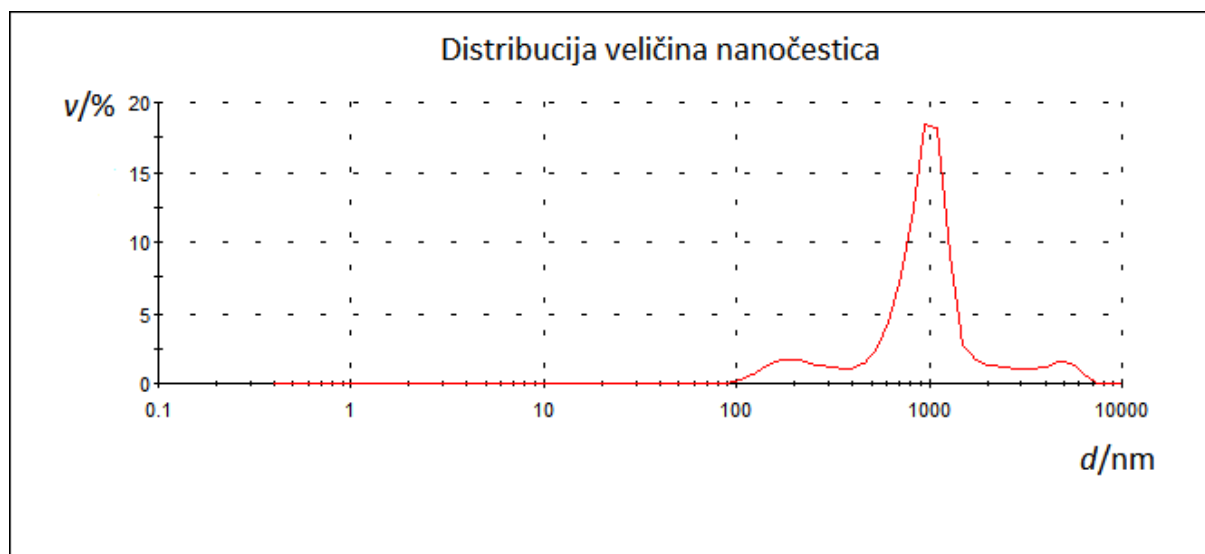


Slika 18. Distribucija veličina nanočestica željeza dobivenih inkubacijom u otopini PDCA nakon redukcije kod omjera željeza i PDCA 1:1 za inicijalnu koncentraciju kadmija od $5 \mu\text{g mL}^{-1}$

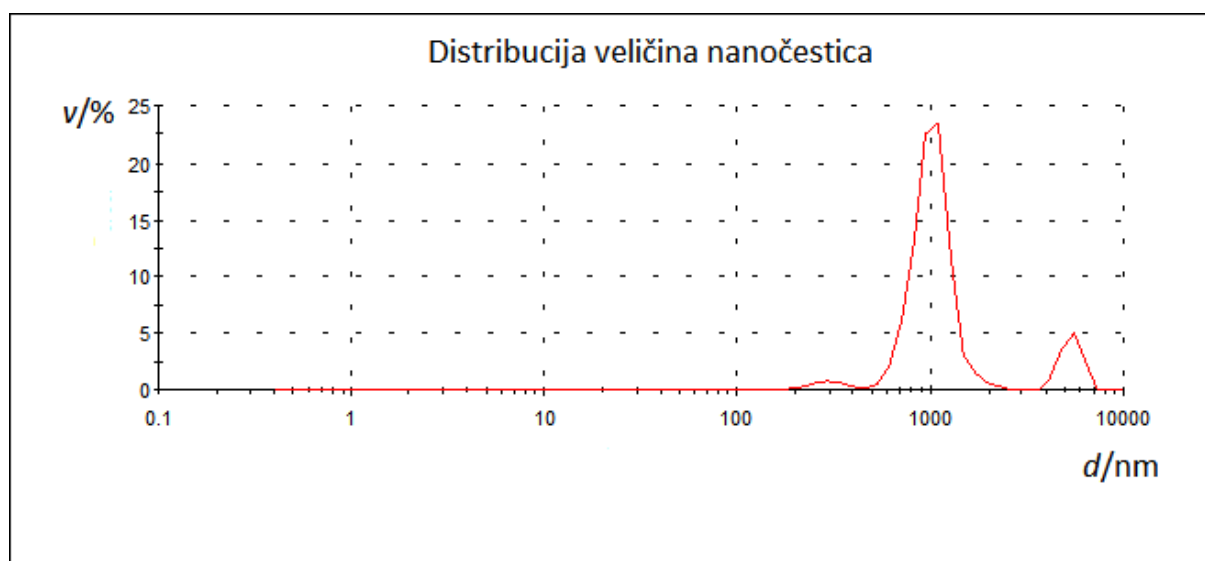


Slika 19. Distribucija veličina nanočestica željeza dobivenih inkubacijom u otopini PDCA nakon redukcije kod omjera željeza i PDCA 1:1 za inicijalnu koncentraciju kadmija od $0,5 \mu\text{g mL}^{-1}$

Na slikama 20 i 21 prikazana je distribucija veličina nanočestica dobivenih simultanom redukcijom i dodatkom PDCA omjera željeza i PDCA 1:1 za dvije različite koncentracije kadmija. Za koncentraciju od $5 \mu\text{g mL}^{-1}$ postoje 3 različite veličine čestica s prosječnim vrijednostima od 197,2, 921,4 i 4545,0 nm. Njihovi udjeli u volumenu su redom 5,8 %, 83,8 % i 10,4 %. Najveća vrsta predstavlja agregate koji talože. Koncentracija kadmija od $0,5 \mu\text{g mL}^{-1}$ također posjeduje 3 vrste različitih veličina čestica. Njihove srednje vrijednosti veličina su 315,3, 1042,1 i 5105,5 nm s udjelima u volumenu u iznosima od 3, 80,3 i 16,2 %.

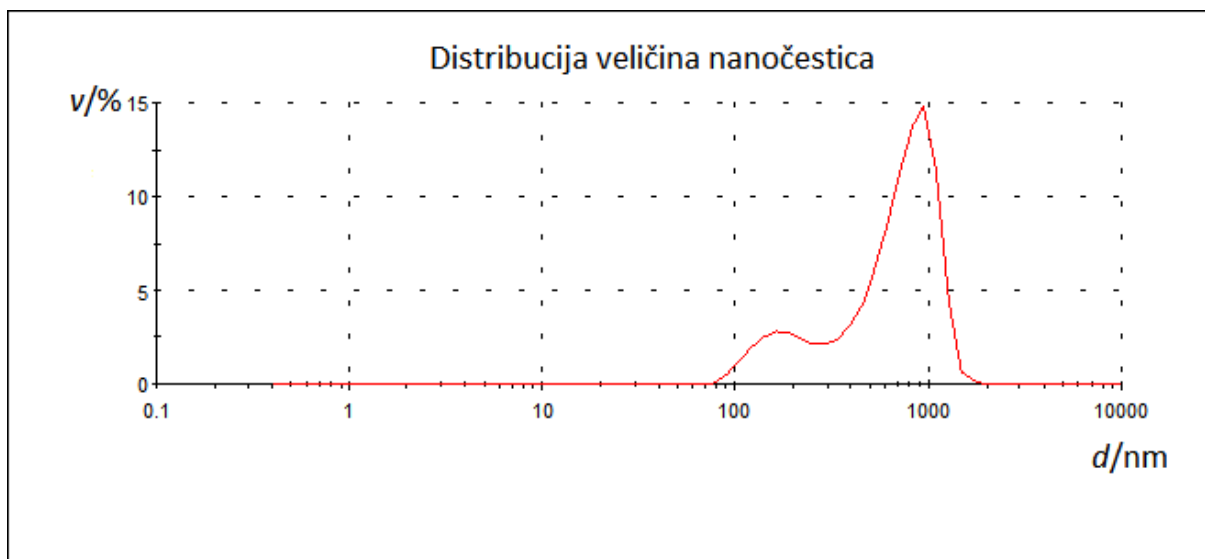


Slika 20. Distribucija veličina nanočestica željeza dobivenih simultanom redukcijom i dodatkom PDCA kod omjera željeza i PDCA 1:1 za inicijalnu koncentraciju kadmija od $5 \mu\text{g mL}^{-1}$

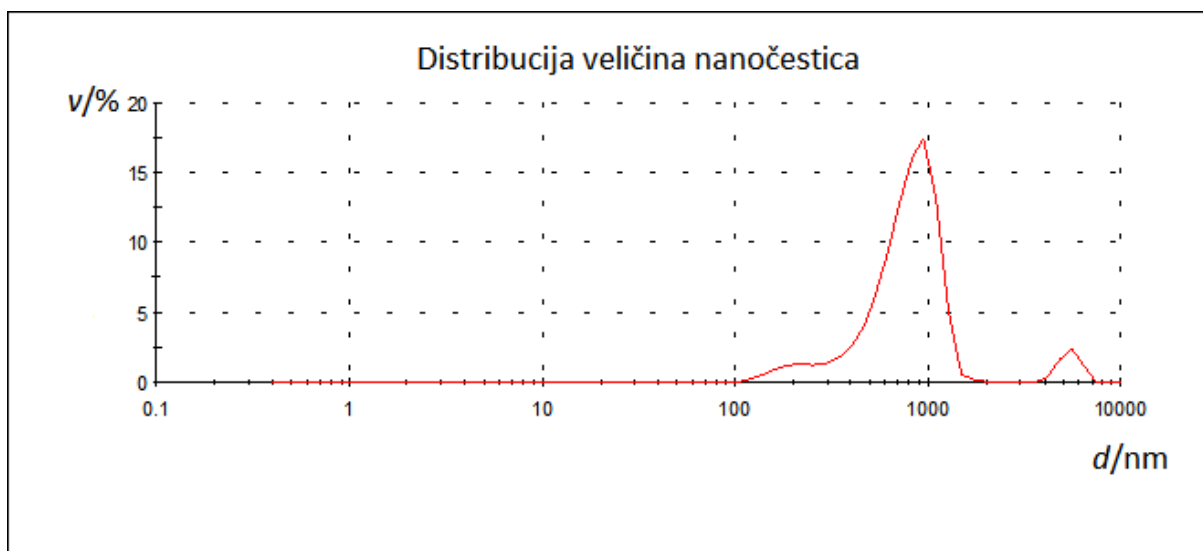


Slika 21. Distribucija veličina nanočestica željeza dobivenih simultanom redukcijom i dodatkom PDCA kod omjera željeza i PDCA 1:1 za inicijalnu koncentraciju kadmija od $0,5 \mu\text{g mL}^{-1}$

Na slici 22 i 23 je prikazana distribucija veličina čestica dobivenih inkubacijom u otopini PDCA nakon redukcije željeza u množinskom omjeru željeza i PDCA 2:1 za dvije različite koncentracije kadmija. Obje koncentracije posjeduju tri različite dimenzije čestica koje imaju približno jednake veličine, ali različitu volumnu zastupljenost. Tako je zastupljenost vrsta za koncentraciju od $5 \mu\text{g mL}^{-1}$ od najmanjih dimenzija prema većim redom 10,1, 84,6 i 5,4 %, dok je za koncentraciju od $0,5 \mu\text{g mL}^{-1}$ redom zastupljenost 3,1, 95,4 i 1,5 %.

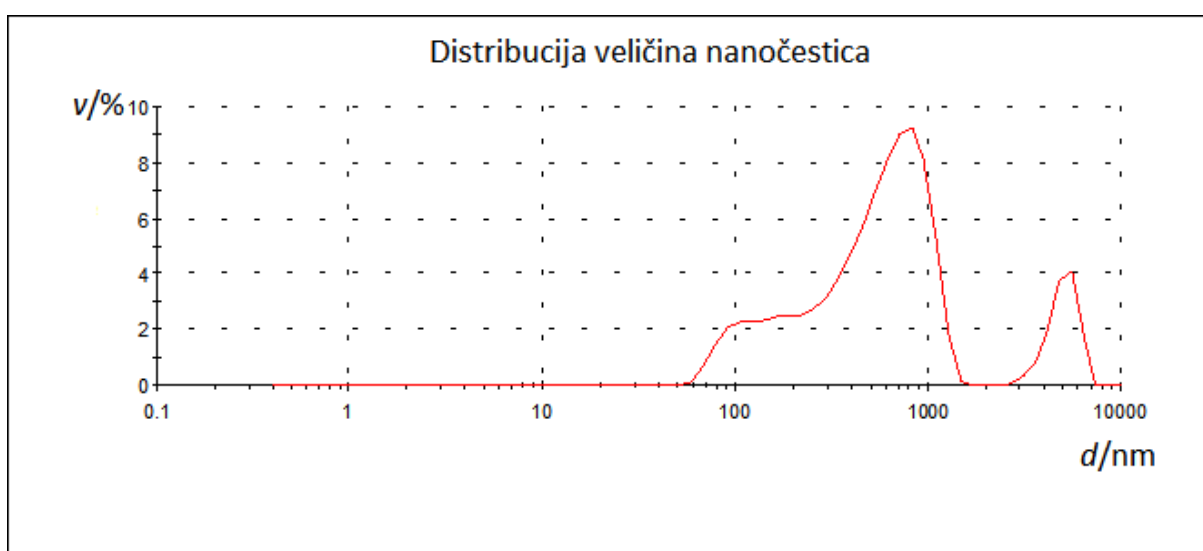


Slika 22. Distribucija veličina nanočestica željeza dobivenih inkubacijom u otopini PDCA nakon redukcije kod omjera željeza i PDCA 2:1 za inicijalnu koncentraciju kadmija od $5 \mu\text{g mL}^{-1}$

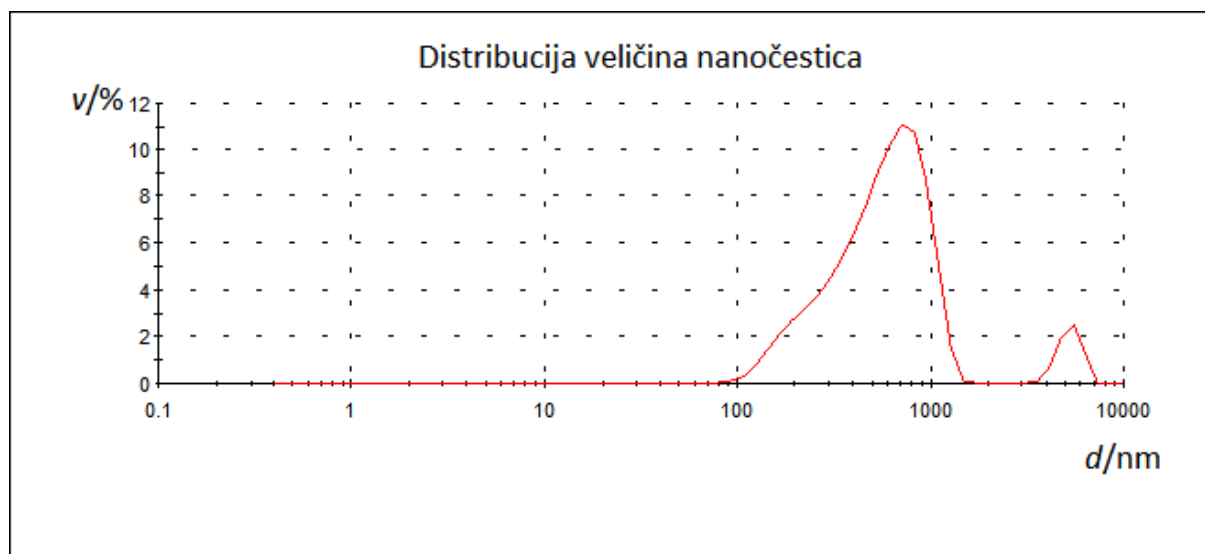


Slika 23. Distribucija veličina nanočestica željeza dobivenih inkubacijom u otopini PDCA nakon redukcije kod omjera željeza i PDCA 2:1 za inicijalnu koncentraciju kadmija od $0,5 \mu\text{g mL}^{-1}$

Slike 24 i 25 prikazuju distribuciju veličina posljednje vrste nanočestica. Koncentracija kadmija od $5 \mu\text{g mL}^{-1}$ daje tri vrste nanočestica različitih veličina. Njihove srednje veličine iznose 114,1, 582,4 i 4965,4 nm s udjelom u volumenu od 12,7, 70,4 i 11,3 %. Koncentracija od $0,5 \mu\text{g mL}^{-1}$ daje dvije različite veličine čestica srednje vrijednosti 577,0 i 5190,2 nm s udjelima 93 i 7 %.



Slika 24. Distribucija veličina nanočestica željeza dobivenih simultanom redukcijom i dodatkom PDCA kod omjera željeza i PDCA 2:1 za inicijalnu koncentraciju kadmija od $5 \mu\text{g mL}^{-1}$



Slika 25. Distribucija veličina nanočestica željeza dobivenih simultanom redukcijom i dodatkom PDCA kod omjera željeza i PDCA 2:1 za inicijalnu koncentraciju kadmija od $0,5 \mu\text{g mL}^{-1}$

Tablica 17. Distribucija veličina pojedinih vrsta nanočestica po volumenu

UZORAK	$\gamma / \mu\text{g mL}^{-1}$	d_h / nm	SD	$v / \%$	d_h / nm	SD	$v / \%$	d_h / nm	SD	$v / \%$
Fe0 inkubacija	5	169,9	64,2	10,7	947,6	150,5	71,8	4439,8	289,5	14,9
1:1 simultano	5	1766,3	210,9	100,0						
1:1 inkubacija	5	197,2	18,7	5,8	921,4	86,0	83,8	4545,0	550,8	10,4
2:1 simultano	5	188,0	8,2	10,1	648,4	129,7	84,6	5221,6	123,6	5,4
2:1	5	114,1	47,8	12,7	582,4	200,9	70,4	4965,4	201,5	11,3
Fe0 inkubacija	0,5	719,7	214,2	100,0						
1:1 simultano	0,5	1053,4	185,5	100,0						
1:1 inkubacija	0,5	315,3	62,8	3,0	1042,1	110,0	80,3	5105,5	304,9	16,2
2:1 simultano	0,5	184,3	23,3	3,1	667,4	206,8	95,4	5476,5	19,1	1,5333
2:1	0,5	577,0	51,2	93,0	5190,2	104,1	7,0			

U tablici 17 prikazane su veličine čestica, standardna devijacija veličina i njihova zastupljenost u volumenu po vrstama za inicijalne koncentracije kadmija od 5 i $0,5 \mu\text{g mL}^{-1}$.

Tablica 18. Zeta potencijal pojedinih vrsta nanočestica u ovisnosti o inicijalnoj koncentraciji kadmija u vodenoj otopini

UZORAK, 5 $\mu\text{g mL}^{-1}$	ζ / mV	SD	UZORAK, 0,5 $\mu\text{g mL}^{-1}$	ζ / mV	SD
Fe0	16,4	0,3	Fe0	-19,9	0,1
inkubacija 1:1	-7,1	0,7	inkubacija 1:1	-14,8	0,6
simultano 1:1	19,5	0,3	simultano 1:1	-15,2	0,4
inkubacija 2:1	-33,6	0,4	inkubacija 2:1	-11,8	0,4
simultano 2:1	20,6	0,3	simultano 2:1	-10,3	0,8

U tablici 18 prikazani su zeta potencijali pojedinih vrsta nanočestica pri inicijalnim koncentracijama kadmija u otopini u iznosu od 5 i 0,5 $\mu\text{g mL}^{-1}$. Kod svih uzoraka, osim uzorka inkubacije 2:1, pri većoj koncentraciji kadmija pozitivniji je zeta potencijal u odnosu na uzorke kada je koncentracija kadmija manja. Manja koncentracija kadmija kod svih uzoraka rezultira negativnim zeta potencijalom, dok veća koncentracija kadmija rezultira pozitivnim zeta potencijalom, osim kod nanočestica dobivenih naknadnom inkubacijom u otopini PDCA.

§ 5. ZAKLJUČAK

Sintetizirane su nanočestice željeza postupkom prema Zhangu i Wangu. Čestice su funkcionalizirane dipikolinskom kiselinom u omjerima Fe:PDCA = 1:1 i Fe:PDCA = 2:1 uz dva načina izvođenja postupka funkcionalizacije. Pripravljenim sustavima određivana je efikasnost uklanjanja kadmija iz vodenih otopina.

Utvrđeno je da nanočestice željeza sintetizirane s dipikolinskom kiselinom (PDCA) vrlo dobro uklanjaju kadmij iz vodenih otopina, ako je prisutan u koncentracijama do $5 \mu\text{g mL}^{-1}$. Kod većih inicijalnih koncentracija kadmija efikasnost uklanjanja opada ovisno o vrsti ispitivanih sustava.

Pri nižim koncentracijama kadmija (manje od $2 \mu\text{g/mL}$) optimalno je korištenje čestica dobivenih iz množinskog omjera željeza i PDCA u iznosu 2:1 pripravljenih simultanom redukcijom željeza i dodatkom PDCA. Isti rezultat dobiven je i kod omjera 1:1 pripravljenog simultanom redukcijom te korištenjem čestica dobivenih naknadnom inkubacijom u PDCA. Kod viših koncentracija kadmija dolazi do djelomičnog otapanja čestica zbog prisutnosti kiseline.

Veličina čestica i njihova distribucija mjerena metodom DLS pokazuje da postoje razlike obzirom na način funkcionalizacije čestica. Kod sustava istih omjera Fe i PDCA dobivenih istim načinom pripreme utvrđena je različita veličina i distribucija veličina nanočestica, a uz promjenu inicijalnih koncentracije kadmija u vodenim otopinama. Ta činjenica dokazuje da adsorbirani kadmij na površinu nanočestice utječe na njihovu strukturu, prostornu formu i agregaciju.

Zeta potencijal nanočestica pri nižoj koncentraciji kadmija je negativniji nego pri višim koncentracijama, osim u slučaju uzorka sintetiziranog u omjeru željeza i PDCA u iznosu 2:1 uz naknadnu inkubaciju u PDCA. Takvi rezultati idu u prilog činjenici da se sve više kadmija adsorbira na površini nanočestica zbog čega dolazi do promjene zeta potencijala.

§ 6. LITERATURNI IZVORI

1. S. Zhou, Y. Li, J. Chen, Z. Liu, Z. Whang, P. Na, *RSC Advances*, **4** (2014) 50699-50707.
2. R. Yuvakkumar, V. Elango, V. Rajedran, N. Kannan, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, **6** (2011) 1771-1776.
3. Y.-P. Sun, X. Li, J. Cao, W. Zhang, H.P. Wang, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **120** (2006) 47-56.
4. S. H. Rashmi, G. H. Madhu, A. A. Kittur, R. Suresh, *International Journal of Current Engineering and Technology, Special Issue 1* (2013) 37 – 42.
5. J. Vidmar, P. Oprčkal, R. Milačić, A. Mladenović, J. Ščančar, *Sci. Total Environ.*, **634** (2018) 1259-1268.
6. I. Khan, K. Saeed, I. Khan, *Arabian J. Chem.*, **10** (2017) 1-24.
7. T. Jingyu, X. Jianqiao, Z. Fang, L. Tongbu, S. Chengyong, O. Gangfeng, *J. Chromatogr. A.*, **1300** (2013) 2-16.
8. P. Railey, Y. Song, T. Liu, Y. Li, *Mater. Res. Bull.*, **96** (2017) 385-394.
9. A. Marzoog, M. I. D. Helal, H. A. Khater, *Int. J. Adv. Res.*, **2** (2014) 1087-1102.
10. B. I. Kharisov, H. V. Rasika Dias, O. V. Kharissova, V. M. Jimenez-Perez, B. Olvera Perez, B. Munoz Flores, *RSC Adv.*, **2** (2012) 9325-9358.
11. J. E. Snyder, *Remediation of mine tailings by nano-scale zero-valent iron*, Queen's University, Kingston, 2011, str. 13-24.
12. H. K. Boparai, M. Joseph, D. M. O'Carroll, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **9** (2013) 6210-6221.
13. L. Ma, Q. Wei, Y. Cheng, Q. Song, C. Sun, Z. Wang, G. Wu, *R. Soc. open Sci.*, **5** (2017) 1-9.
14. G. Cheng, M. He, H. Peng, B. Hu, *Talanta*, **88** (2012) 507-515.
15. S. Motellier, A. Guiot, S. Legros, B. Fiorentino, *J. Anal. At. Spectrom.*, **29** (2014) 2294-2301.
16. K. T. Soto Hidalgo et al., *RSC Adv.*, **5** (2015) 2777-2785.
17. A. Rodriguez-Martinez, M. A. de la Casa-Lillo, L. Svilainis, T. E. Gomez Alvarez-Arenas, *Ultrasonics*, **83** (2018) 68-79.

18. D. Arndt, V. Zielasek, W. Dreher, M. Baumer, *J. Colloid Interface Sci.*, **417** (2014) 188-198.
19. B. I. Kharisov, H. V. Rasika Dias, O. V. Kharissova, A. Vazquez, Y. Pena, I. Gomez, *RSC Adv.*, **4** (2014) 45354-45382.
20. Y. Zou, X. Wang, A. Khan, P. Wang, Y. Liu, A. Alsaedi, T. Hayat, X. Wang, *Environ. Sci. Technol.*, **50** (2016) 7290-7304.
21. B. Chen, X. Zhao, Y. Liu, B. Xu, X. Pan, *RSC Adv.*, **5** (2015) 1398-1406.
22. Z. Fang, X. Qiu, R. Huang, X. Qiu, M. Li, *Desalination*, **280** (2011) 224-231.
23. C. Wang, W. Zhang, *Environ. Sci. Technol.*, **31** (1997) 2154-2157.
24. J.J. Giner-Caseres, M. Henriksen-Lacey, M. Coronado-Puchau, L. M. Liz-Marzan, *Mater. Today*, **19** (2016) 19-29.
25. V. V. Mody, A. Cox, S. Shah, A. Singh, W. Bevins, H. Parihar, *Appl. Nanosci.*, **4** (2014) 385-392.
26. H. B. Na, I. C. Song, T. Hyeon, *Adv. Mater.*, **21** (2009) 2133-2148
27. A. Akbarzadeh, M. Samiei, S. Davaran, *Nanoscale Res. Lett.*, **7** (2012) 144-157
28. D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, *Osnove analitičke kemije*, Vol. 6, Školska knjiga, Zagreb, 1999, str. 615-619.
29. L. Ebdon, E. H. Evans, A. Fisher, S. J. Hill, *An Introduction to Analytical Atomic Spectrometry*, John Wiley & Sons, New York, 1988, str. 73-112.
30. I. Živičnjak, *Sinteza i spektroskopska karakterizacija neutralnih nanočestica željeza*, Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2015, str. 1-48.

§ 7. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Viktor Zagorec

Datum rođenja: 15. 03. 1994.

Mjesto rođenja: Zagreb

Obrazovanje

2001.–2009. Osnovna škola Ivo Andrić

2009–2013 Srednja škola XV gimnazija, Zagreb

2013–2016 Preddiplomski istraživački studij kemije, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb

Sudjelovanja u popularizaciji znanosti

2013.-2015. Otvoreni dani kemijskog odsjeka