

Spektrometrijska analiza i karakterizacija materijala s temeljnom matricom željeza

Nemet, Ivan

Doctoral thesis / Disertacija

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:217:065714>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-14**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Ivan Nemet

**SPEKTROMETRIJSKA ANALIZA I
KARAKTERIZACIJA MATERIJALA S
TEMELJNOM MATRICOM ŽELJEZA**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2018.



University of Zagreb
FACULTY OF SCIENCE

Ivan Nemet

**SPECTROMETRIC ANALYSIS AND
CHARACTERIZATION OF IRON-BASED
MATERIALS**

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2018.



Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Ivan Nemet

**SPEKTROMETRIJSKA ANALIZA I
KARAKTERIZACIJA MATERIJALA S
TEMELJNOM MATRICOM ŽELJEZA**

DOKTORSKI RAD

Mentor: izv. prof. dr. sc. Sanda Rončević

Zagreb, 2018.



University of Zagreb
FACULTY OF SCIENCE

Ivan Nemet

SPECTROMETRIC ANALYSIS AND CHARACTERIZATION OF IRON-BASED MATERIALS

DOCTORAL THESIS

Supervisor: Dr. Sanda Rončević, Professor

Zagreb, 2018.

...

Zahvaljujem mentorici izv. prof. dr. sc. **Sandi Rončević** na prijateljskom odnosu tijekom naše dugogodišnje suradnje: na uloženom trudu, korisnim savjetima, diskretnim i indiskretnim kritikama, te usmjeravanju tijekom izrade disertacije. Hvala na pomoći, uvijek kada je bilo najpotrebnije.

Veliko hvala dr.sc. **Vlasti Allegretti Živčić** na mudrostima kojima me je doticala i konstantno na svašta poticala.

Zahvaljujem višoj kustosici Muzeja grada Zagreba, **Aleksandri Bugar**, na odabiru uzoraka, svim ustupljenim materijalima, na pozivu na prekrasnu izložbu: „U službi arheologije“.

Zahvaljujem **Tei Zubin Ferri**, na nesebičnoj pomoći, snimanju uzoraka metodom SEM/SEM-EDS, savjetima i prijateljskom odnosu.

Zahvaljujem prof. dr. sc. **Dubravki Matković-Čalogović** na snimanju rentgenograma nanočestica obuhvaćenih ovim radom.

Zahvaljujem izv. prof. dr. sc. **Dominiku Cinciću** na pomoći i snimanju uzoraka, a najviše na sugestijama te uloženom trudu i vremenu.

Zahvaljujem prof. dr. sc. **Lidiji Ćurković** na pomoći tijekom izrade ovoga rada i konstruktivnoj recenziji.

Zahvaljujem se dragoj **Aniti Kužić**, na pomoći i mjerenju uzoraka u Plivi.

Hvala svakoj mojoj studentici i svakom studentu na stotinama posebnih ideja i pitanja, inspiracija, zbog vas je život ljepši i teži uvijek novoj radosti učenja.

Od bivših diplomandica i diplomanada, posebno hvala **Ani, Kristini, Leontini i Bernardu**.

Posebna i nezamjenjiva, cimerica, stručna savjetnica dr.sc. **Katarina Pičuljan** zaslužuje HVALA jer je uvijek bila tu kad je zatrebalo pomoći!

Hvala članovima Zavoda za analitičku kemiju na ugodnoj suradnji tijekom ovih godina, a posebno gospođi **Barici Škrinjarić** na podršci i pomoći!

Hvala mojim najbližim kemičarima koji su mi u vrućim danima i hladnim noćima pomagali u tekućinskoj kromatografiji KNNDG 10'90! Uz vas je sve bilo lakše! A sa Đukom najlakše!

Mojim najmilijima... **HVALA!**

... mojoj Petri ...

Ivan

Sadržaj

| | |
|--|-----------|
| SAŽETAK..... | IX |
| ABSTRACT | X |
| § 1. UVOD..... | 1 |
| § 2. LITERATURNI PREGLED | 5 |
| 2.1. UVOD U KEMIJU MATERIJALA | 6 |
| 2.1.1. <i>Opća klasifikacija materijala.....</i> | 6 |
| 2.1.2. <i>Spektrokemijske metode karakterizacije</i> | 7 |
| 2.2. ŽELJEZO | 18 |
| 2.2.1. <i>Željezo kroz povijest.....</i> | 18 |
| 2.2.2. <i>Željezo u prirodi - meteoriti</i> | 19 |
| 2.2.3. <i>Tehnologija obrade željeza</i> | 20 |
| 2.3. KARAKTERIZACIJA ARHEOLOŠKIH MATERIJALA | 22 |
| 2.3.1. <i>Kemija i arheometrija</i> | 22 |
| 2.3.2. <i>Metode karakterizacije arheometalurških ostataka</i> | 23 |
| 2.4. KARAKTERIZACIJA NANOČESTICA ŽELJEZA..... | 25 |
| 2.4.1. <i>Opća svojstva nanočestica željeza</i> | 25 |
| 2.4.2. <i>Metode pripreme neutralnih nanočestica željeza</i> | 26 |
| 2.4.3. <i>Primjena neutralnih nanočestica željeza</i> | 27 |
| 2.4.4. <i>Mehanizam djelovanja neutralnih nanočestica željeza.....</i> | 28 |
| 2.5. PREGLED ZNANSTVENIH POSTIGNUĆA U PODRUČJU KARAKTERIZACIJE MATERIJALA S TEMELJNOM MATRICOM ŽELJEZA..... | 30 |
| 2.6. KEMOMETRIJSKE METODE U KARAKTERIZACIJI MATERIJALA | 33 |
| 2.6.1. <i>Multivarijatne metode analize.....</i> | 33 |
| 2.6.2. <i>Analiza glavnih komponenti.....</i> | 34 |
| 2.6.3. <i>Rojna ili analiza klastera</i> | 36 |
| § 3. EKSPERIMENTALNI DIO | 38 |
| 3.1. ODREĐIVANJE SADRŽAJA ELEMENATA U ARHEOMETALURŠKIM OSTACIMA..... | 39 |
| 3.1.1. <i>Kemikalije</i> | 39 |
| 3.1.1. <i>Instrumenti</i> | 39 |
| 3.1.2. <i>Uzorci arheometalurških ostataka</i> | 40 |
| 3.1.3. <i>Postupak pripreme uzoraka za mjerenje.....</i> | 42 |

| | |
|--|-----------|
| 3.1.4. Mjerni postupci | 43 |
| 3.1.5. Detekcijske granice | 44 |
| 3.1.6. Postupak priprave uzoraka za mjerenje..... | 45 |
| 3.2. PRIPRAVA I KARAKTERIZACIJA NANOČESTICA ŽELJEZA | 46 |
| 3.2.1. Kemikalije | 46 |
| 3.2.1. Instrumenti i uređaji..... | 46 |
| 3.2.2. Sinteza nanočestica željeza iz vodene otopine | 48 |
| 3.2.3. Sinteza nanočestica željeza uz funkcionalizaciju odabranim ligandima..... | 49 |
| 3.3. PRIMJENA NANOČESTICA U SORPCIJI KROMA U VODENIM OTOPINAMA | 50 |
| 3.3.1. Postupak dodatka i određivanja metala..... | 50 |
| 3.3.2. Postupak priprave otopina za kontrolu uklanjanja Cr(VI) pomoću nanočestica | 50 |
| 3.3.3. Uklanjanje Cr(VI) bez iz modelnih uzoraka neutralnim nanočesticama željeza | 51 |
| 3.3.4. Uklanjanje Cr(VI) s 1,5-difenilkarbazidom iz modelnih uzoraka neutralnim nanočesticama željeza..... | 52 |
| 3.4. OBRADA PODATAKA | 53 |
| § 4. REZULTATI I RASPRAVA | 54 |
| 4.1. PRELIMINARNA ISPITIVANJA U OPTIČKOM DIJELU SPEKTRA | 55 |
| 4.1.1. Odabir pogodnih linija za mjerenje | 55 |
| 4.1.2. Praćenje čistoće sustava | 58 |
| 4.1.3. Analiza uzoraka s visokim sadržajem željeza..... | 59 |
| 4.1.4. Analitička kontrola postupka i mjerenja | 61 |
| 4.2. ARHEOMETALURŠKI OSTACI | 63 |
| 4.2.1. Mapiranje..... | 63 |
| 4.2.2. Elementna analiza arheometalurških ostataka | 64 |
| 4.2.3. Klasifikacija arheometalurških ostataka..... | 67 |
| 4.3. KARAKTERIZACIJA NANOČESTICA ŽELJEZA..... | 72 |
| 4.3.1. SEM i SEM-EDS karakterizacija nanočestica željeza | 72 |
| 4.3.2. Karakterizacija uzoraka rentgenskom difrakcijskom analizom..... | 79 |
| 4.3.3. FT-IR karakterizacija nanočestica željeza..... | 83 |
| 4.4. METODA ICP-AES U PRAĆENJU SORPCIJE METALA NA NANOČESTICAMA ŽELJEZA | 87 |
| 4.4.1. Uklanjanje metalnih iona iz vodenih otopina | 87 |
| 4.4.1. Uklanjanje kroma iz vodenih otopina | 89 |
| § 5. ZAKLJUČAK | 93 |

| | |
|------------------------------|------|
| § 6. LITERATURNI IZVORI..... | 96 |
| § 7. PRILOZI..... | X |
| § 8. ŽIVOTOPIS | XVII |



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Doktorska disertacija

SAŽETAK

SPETROMETRIJSKA ANALIZA I KARAKTERIZACIJA MATERIJALA S TEMELJNOM MATRICOM ŽELJEZA

Ivan Nemet
Horvatovac 102A, Zagreb

Analitičke spektrometrijske metode temeljene na plazma izvorima (ICP-AES i ICP-MS) omogućuju multielementnu kvantitativnu karakterizaciju različitih materijala. Pouzdanost mjerenih koncentracija elemenata uvelike ovisi o mogućim interferencijama matrice koje mogu biti spektralne i/ili nespektralne. Materijali kojima je glavni konstituent željezo, a sadržavaju brojne analite u niskom koncentracijskom području, ubrajaju se u analitički zahtjevne uzorke. Pri elementnom profiliranju ovih materijala nužno je utvrditi osjetljivost određivanja i opseg interferencija koje potječu od željeza.

U ovom radu određivani su elementni profili arheoloških uzoraka iz proizvodnje spužvastog željeza i uzoraka neutralnih nanočestica željeza metodom ICP-AES. Izbor emisijskih linija slobodnih od interferencija utvrđen je nakon studije utjecaja matrice na modelnoj otopini i realnoj matrici željezovih meteorita. Korekcijom pozadinskog zračenja razlučeni su osjetljivi signali linija prijelaznih metala, lantanoida i odabranih polumetala koji su poslužili u elementnom profiliranju uzoraka.

Uzorci iz arheometalurgijske proizvodnje željeza dodatno su karakterizirani metodama XRF i SEM-EDS. Prošireni skup mjerenih podataka o koncentracijama elemenata podvrgnut je kemometrijskoj obradi. Multivarijatnim statističkim metodama (PCA, HAC) dobivene su jasne razlike u skupini nehomogenih materijala što je omogućilo klasifikaciju uzoraka u skupine materijala šljake, proizvedenog željeza i ishodne rude.

Uzorcima sintetiziranih nanočestica željeza određena je čistoća metodom ICP-AES pri prethodno definiranim mjernim uvjetima. Pripravljene neutralne nanočestice željeza (nZVI) karakterizirane su i metodama SEM-EDS, XRD, TGA i IR. Ispitane su mogućnosti metode ICP-AES za praćenje sorpcije metala na sintetiziranim nanočesticama. Pri tome je detaljnije ispitano uklanjanje kroma (VI) u niskom koncentracijskom području iz vodenih otopina. Rezultati pokazuju da se uzorci s visokim udjelima željeza, uz odgovarajući izbor linija analita i korekcije spektralne pozadine, mogu uspješno analizirati metodom ICP-AES. Elementni profili materijala dodatno su upotpunjeni informacijama izvedenim pri kombiniranju više spektroskopskih metoda i kemometrijskih alata.

(126 stranica, 38 slika, 24 tablice, 127 literaturna navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici, Horvatovac 102A, Zagreb i Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb.

Ključne riječi: arheološki uzorci / ICP-AES / multivarijatna statistika / željezo / nanočestice

Mentor: Izv. prof. dr. sc. Sanda Rončević

Ocjenitelji: Izv. prof. dr. sc. Dominik Cinčić, PMF, Zagreb
Izv. prof. dr. sc. Sanda Rončević, PMF, Zagreb
Prof. dr. sc. Lidija Ćurković, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb

Rad prihvaćen: 17. siječnja 2017.



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Doctoral Thesis

ABSTRACT

SPECTROMETRIC ANALYSIS AND CHARACTERIZATION OF IRON BASED MATERIALS

Ivan Nemet
Horvatovac 102A, Zagreb

Analytical spectrometry methods based on plasma source (ICP-AES, ICP-MS) enable multi-elemental quantitative characterization of various materials. Reliability of measured elemental concentrations strongly depends on spectral and/or non-spectral matrix interferences. Iron-based materials that contain numerous analytes at trace concentration level are representatives of extremely demanding analytical samples. The estimation of magnitude of interferences and sensitivity of determination are prerequisites in elemental profiling of such kind of material. In this work, the elemental profiles of archaeological samples from an early-iron production along with samples of iron nanoparticles were analysed by ICP-AES method. The selection of emission lines that are free from interferences was performed after testing of matrix effects. For this purpose the model solutions and real sample matrix, which consists of solution of iron meteorites, were used. By background emission correction, the sensitive emission lines of transition metals, lanthanides and selected semi-metals were selected for the purpose of elemental profiling of samples. Archaeometallurgical samples from bloom iron production were characterized by XRF and SEM-EDS methods, additionally. The extended range of obtained elemental concentrations was subdued to chemometric processing. Multivariate statistical analysis (PCA, HCA) has showed clear discernment between samples of inhomogeneous material. It provided classification of examined samples on groups, such as bloom iron, ceramic rich slag and ore material. The purity of synthesized iron nanoparticles was determined by ICP-AES method using the adjusted operational parameters. The prepared zero-valent iron nanoparticles (nZVI) were also characterised using SEM-EDS, XRD, TGA and IR methods. The capability of ICP-AES method in tracking of metal sorption on prepared nanoparticles was examined. In particular, the removal of chromium (VI) at low levels from aqueous solutions was emphasized. The results show that high content iron samples were successfully analysed by ICP-AES method after proper line selection and applied background corrections. In addition, the elemental profiles of samples were complemented by information that were gained through combination of spectroscopy and chemometric methods.

(126 pages, 38 figures, 24 tables, 127 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Horvatovac 102A, Zagreb, Croatia and National and University Library, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb, Croatia.

Keywords: Archaeological samples / ICP-AES / Multivariate statistics / Iron / Nanoparticles
Supervisor: Dr. Sanda Rončević, Associate Professor

Reviewers:

Dr. Dominik Cinčić, Associate Professor, PMF, Zagreb
Dr. Sanda Rončević, Associate Professor, PMF, Zagreb
Dr. Lidija Čurković, Full Professor, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, Zagreb

Thesis accepted: 17th January 2017

§ 1. UVOD

Kvantitativna kemijska karakterizacija materijala u cijelom koncentracijskom rasponu prisutnih elemenata koje dijelimo na glavne, srednje zastupljene i elemente u tragovima i ultra-tragovima, neophodna je za različita područja poput geologije, biomedicine, agronomije, nanotehnologije i studije okoliša. Elementnim profiliranjem i uočavanjem elementnog “otiska prsta”, tzv. “*elemental fingerprinting*”, određuje se najveći mogući broj elemenata prisutnih u realnim analitičkim uzorcima.¹ Poteškoće u određivanju elementnog “otiska prsta” i elementnog profiliranja, s analitičkog gledišta, slične su i međusobno povezane u svim navedenim područjima.

U kvantitativnoj elementnoj karakterizaciji različitih vrsta materijala isključivu prednost imaju atomske spektrometrijske metode temeljene na plazma izvorima s optičkom detekcijom ili detekcijom masa (ICP-AES, ICP-MS). Brzina mjerenja, osjetljivost kod simultanog multielementnog određivanja uz visoku preciznost, širok dinamični raspon i niske granice detekcije plazma spektrometrije još su dodatno poboljšane upotrebom detektora u čvrstom stanju i uz korištenje modernih softverskih rješenja.² Istraživanja vezana uz problematiku elementnog profiliranja materijala metodama plazma spektrometrije zahtijevaju fundamentalnu studiju efekata zahtjevnih matrica na analitički signal. Sistemske pogreške u mjerenju signala, tj. interferencije najčešće nastaju zbog spektralnih preklapanja i različitosti kemijskog sastava ispitivanog i referentnog uzorka. Jedan od osnovnih koraka pri izbjegavanju pogrešaka jest korištenje certificiranih referentnih materijala koji prema svojim kemijskim i fizičkim svojstvima najviše sličje analiziranom uzorku.

Glavnina znanstvenih studija bavi se interferencijama pojedinačnih elemenata na primjerima modelnih otopina. S obzirom na složenost sastava realnih uzoraka, manji broj publikacija je usmjeren prema studijama interferencija uzrokovanih zahtjevnom matricom.^{3,4} Primjer analitički zahtjevne matrice su materijali s visokim sadržajem željeza. Metode plazma spektrometrije, uz metode neutronske aktivacijske analize (NAA)⁵, rentgenske fluorescencije (XRF)³ i tehnika laserskog otparavanja čvrstih uzoraka (LA)⁶, nužne su u određivanju kemijskog sastava materijala temeljenih na željezu.⁷⁻¹⁰

Podatci o udjelima pratećih metala i nemetala nužni su u kontroli proizvodnje i obrade željeza, u ispitivanjima korozije te posebnih svojstava novih materijala temeljenih na željezu. Metode plazma spektrometrije u studijama sinteze i uporabe nanočestica željeza, a pri razmatranju reaktivnosti i posljedica njihove primjene u okolišu, uvode se tek u novije vrijeme.^{11,12} Težišta znanstvenih istraživanja usmjerena su većinom na kontrolu i efikasnost uklanjanja teških metala ili organskih zagađivala iz prirodnih voda nanočesticama željeza.^{13–17} Obzirom na veliku površinu, kemijsku stabilnost, postojanost, otpornost prema koroziji, te niskim troškovima pripreme u odnosu na druge materijale, dodatno funkcionalizirane nanočestice željeza sve više se ispituju kao moguće čvrste faze pri kemijskoj ekstrakciji.^{18–23}

Uobičajena posljedica elementnog profiliranja jest ta da su dobiveni rezultati vrlo kompleksni skupovi podataka. Dobiveni podatci se uz kemometrijski pristup, koji podrazumijeva matematičke, statističke i metode bazirane na logici, učinkovito obrađuju što omogućuje bolju interpretaciju rezultata.²⁴ Analiza glavnih komponenata, faktorska analiza i hijerarhijska analiza klastera često su korištene multivarijatne statističke metode, koje služe za utvrđivanje bitnih komponenata ili faktora pri opisu promatranog sustava. Multivarijatni statistički pristup omogućuje klasifikaciju grupa uzoraka, definiranje različitosti među uzorcima i grupiranje uzoraka s obzirom na njihova međusobna svojstva.^{25,26} Primjerice, u arheometrijskim istraživanjima, ovi kemometrijski alati su od iznimne važnosti. Odgovarajuća statistička obrada nakon generiranja elementnih profila artefakata presudna je pri utvrđivanju porijekla pronalazaka i razumijevanju načina njihove proizvodnje.^{9,10}

Svrha ovog rada je primjena postojećih i razvoj novih analitičkih pristupa temeljenih na plazma spektrometriji kojima je moguće dobivati informacije o multielementnim kvantitativnim profilima uzoraka kojima glavninu matrice sačinjava željezo. Istraživanje je usmjereno na elementnu analizu realnih uzoraka iz arheometalurške proizvodnje spužvastog željeza te nanomaterijale izvedene iz željeza, točnije neutralne nanočestice željeza.

Cilj istraživanja bio je poboljšanje osjetljivosti određivanja elemenata u analitički zahtjevnoj matrici, stoga su u ovom radu ispitani i predloženi postupci smanjivanja utjecaja interferencija koje su posljedica visokih koncentracija željeza u analiziranim uzorcima. Postignute osjetljivosti određivanja elemenata također su ispitane u eksperimentima uklanjanja teških i prijelaznih elemenata iz modelnih vodenih otopina pomoću nanočestica željeza.

Uz kvantitativne rezultate sadržaja elemenata dobivenih plazma spektrometrijom kombinirani su podaci dobiveni karakterizacijom uzoraka metodama pretražne elektronske mikroskopije (SEM), rentgenske fluorescencije i difrakcije (XRF, XRD). Kombinacijom spektrometrijskih i kemometrijskih metoda određen je elementni profil analiziranih materijala kojima glavninu matrice sačinjava željezo.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

2.1. UVOD U KEMIJU MATERIJALA

2.1.1. Opća klasifikacija materijala

Povijesno gledajući, razvoj i napredak civilizacija bio je usko povezan s mogućnostima njihovih članova da proizvedu i usavrše materijale u svrhu dobivanja željenih svojstava. Štoviše, napredak ranih civilizacija zapravo je bio određen stupnjem do kojeg su došli u razvoju materijala, stoga danas razlikujemo Kameno doba, Brončano doba, Željezno doba i dr. Ranom čovječanstvu bio je dostupan ograničen broj upotrebljivih materijala, misleći pritom na one dostupne u prirodi: kamen, drvo, glina, koža i tako dalje. Tijekom vremena, otkrivane su razne tehnike za proizvodnju materijala superiornijih svojstava nego polazne sirovine, a među ove materijale dakako spadaju keramika i razni metali. Nadalje, bilo je otkriveno da se svojstva ovih materijala mogu mijenjati primjenom različite temperature i dodataka koji se miješaju s osnovnim sirovinama. Čvrsti materijali tradicionalno se klasificiraju u tri grupe: metale, keramike i polimerne materijale. Također, za spomenuti su i kompozitni materijali, koji su zapravo kombinacija potonjih. Među ostalim klasifikacijama je ona prema kojima se materijali svrstavaju u takozvane napredne, a tu spadaju poluvodiči, biomaterijali, pametni i nanomaterijali. Većina dosadašnjih tehnika za proučavanje kemije i fizike materijala temeljila se na proučavanju velikog broja složenih struktura i njihovih podjedinica. Ovaj se pristup katkada naziva odozgo prema dolje.ⁱ Dolaskom modernijih i moćnijih mikroskopskih tehnika, poput pretražne elektronske mikroskopije, kojom je omogućeno promatranje individualnih atoma i molekula, postalo je moguće manipulirati strukturama i olakšan je dizajn novih materijala iz sasvim drugog smjera. Ovim je otvorena mogućnost postizanja struktura s mehaničkim, električnim, magnetskim i drugim svojstvima koja je nemoguće postići na drugi način. Ovo nazivamo odozdo prema gore pristupom.ⁱⁱ Proučavanje svojstava ovako dobivenih materijala naziva se nanotehnologija.²⁷

ⁱ engl. *top-down*

ⁱⁱ engl. *bottom-up*

2.1.2. Spektrokemijske metode karakterizacije

Dvadesetih godina prošlog stoljeća započeo je razvoj elektronske mikroskopije. Pretražni elektronski mikroskop (SEM)ⁱⁱⁱ služi za proučavanje površine tankih uzoraka ili dijelova blizu površine masivnih uzoraka. Iako metodom SEM možemo dobiti različite podatke o uzorku poput sastava, kristalne strukture, unutrašnjeg električnog i magnetskog polja, prije svega, potrebno je proučiti osobine površine uzorka, tj. topografiju.²⁸ Prvi rad vezan uz SEM objavio je Max Knoll 1935. godine, a 1942. Zworykin, Hiller i Snyder konstruiraju prvi SEM. Razlučivanje je iznosilo 50 nm uz povećanje od svega $8 \cdot 10^3$ puta. Početkom šezdesetih godina konstruirani su prvi komercijalni instrumenti. Načelo rada pretražnog elektronskog mikroskopa (SEM) temelji se na skeniranju površine ispitivanog uzorka vrlo precizno fokusiranim snopom primarnih elektrona. Uzorak se postavi na nosač u komori mikroskopa, a izvor elektrona je katoda smještena u emisijskoj komori. Elektroni bivaju ubrzani razlikom napona između katode i anode, te se dalje fokusiraju i usmjeruju pomoću magnetskih leća na površinu uzorka. Primarni elektroni predaju dio energije elektronima u materijalu pri čemu dolazi do njihove emisije u obliku sekundarnih elektrona koji obično imaju energiju manju od 50 eV. Dio neelastično predane energije primarnih elektrona dovodi do pobuđivanja elektrona iz elektronskih ljusaka atoma, a tako pobuđeni atomi vraćaju se u osnovno stanje. Može doći i do emisije fotona rentgenskog zračenja. Nastajanje slike javlja se kao rezultat interakcije primarnog elektronskog snopa s materijalom. Energije emitiranih elektrona iz uzorka prikupljaju se i mjere posebnim detektorima te se uz pomoć mikroprocesora stvara pseudotrodimenzijska slika. Najveća prednost metode SEM u odnosu na druge mikroskope je rezolucija, dubina polja te mogućnost mikroanalize.

Usporedno s optičkom mikroskopijom, elektroni u SEM uređaju ne formiraju stvarnu sliku uzorka. SEM konstruira virtualnu sliku iz signala koji su emitirani iz uzorka. Uređaj elektronskim snopom skenira liniju po liniju preko kvadratnog predloška na površini uzorka. Rezultirajuća slika definirana je oblikom predloška, a u svakom trenutku procesa snop elektrona osvjetljava samo jednu točku na predlošku. Dok se snop elektrona pomiče od točke do točke, nastali signali razlikuju se u snazi, reflektirajući tako različitosti u uzorku. Izlazni signal je stoga

ⁱⁱⁱ engl. *Scanning Electron Microscope*

periodički tok podataka. Današnji uređaji imaju mogućnost digitalne obrade, odnosno pretvaranje analognih signala iz detektora u skup numeričkih vrijednosti, s kojima se naknadno manipulira na željeni način. Uobičajeno svi SEM uređaji koriste jednostavan prikaz slike temeljen na katodnoj cijevi (CRT)^{iv}. Katodna cijev se sastoji od vakuumske cijevi koja na jednom kraju posjeduje premaz „fosfora“ koji pobuđen elektronima emitira svjetlost, a na drugom kraju izvor elektrona i skup deflektirajućih elektromagneta. Slično kao u SEM uređaju, formira se snop elektrona i ubrzava se prema premazu „fosfora“. Skup elektromagneta skenira snop prema predlošku, a sloj „fosfora“, pobuđen elektronima pretvara energiju elektrona u vidljivu svjetlost. Intenzitet svjetlosti ovisi o intenzitetu snopa elektrona u katodnoj cijevi. Usklađivanjem skeniranja CRT i skeniranja SEM te moduliranjem elektronskog snopa CRT, rezultirajući signal odnosi se na skeniranu točku površine uzorka.²⁸

Razlikujemo nekoliko osnovnih tipova detektora među kojima se ističu energijsko disperzivni detektor (EDS)^v, detektor povratnog raspršenja (BSE)^{vi} te detektor sekundarnih elektrona (SE).^{vii}

Rentgenska difrakcijska analiza je vrlo učinkovita metoda za određivanje kristalne strukture. Mogu se identificirati različiti spojevi (ili faze) koje imaju isti kemijski sastav.²⁹ Difrakcija rentgenskog zračenja na jediničnom kristalu je metoda kojom se može dobiti detaljna slika molekulske i kristalne strukture (duljine veza, kutevi između veza, međumolekulske interakcije). Wilhelm Conrad Röntgen je 1895. godine pomoću Crooksove cijevi otkrio nevidljive zrake koje izazivaju fluorescenciju i prolaze kroz materiju te se za razliku od katodnih zraka ne otklanjaju u magnetskom polju, te ih je nazvao X-zrakama. Max von Laue je 17 godina kasnije, točnije 1912. godine otkrio difrakciju rentgenskih zraka u kristalu, za što je dobio Nobelovu nagradu za fiziku 1914. godine. W. L. Bragg je izveo jednadžbu pomoću koje se difrakcija može interpretirati kao refleksija sa mrežnih ravnina kristala. Pomoću jednadžbe 2.1 koja je po njemu nazvana Braggova jednadžba (ili Braggov zakon), mogu se jednostavno izračunati udaljenosti između mrežnih ravnina, a na temelju toga parametri jedinične ćelije. Za to su 1915. g. W. H. Bragg i W. L. Bragg dobili Nobelovu nagradu.

^{iv} engl. *Cathode Ray Tube*

^v engl. *Energy Dispersive Detector*

^{vi} engl. *Back Scatter Electron*

^{vii} engl. *Secondary Electron*

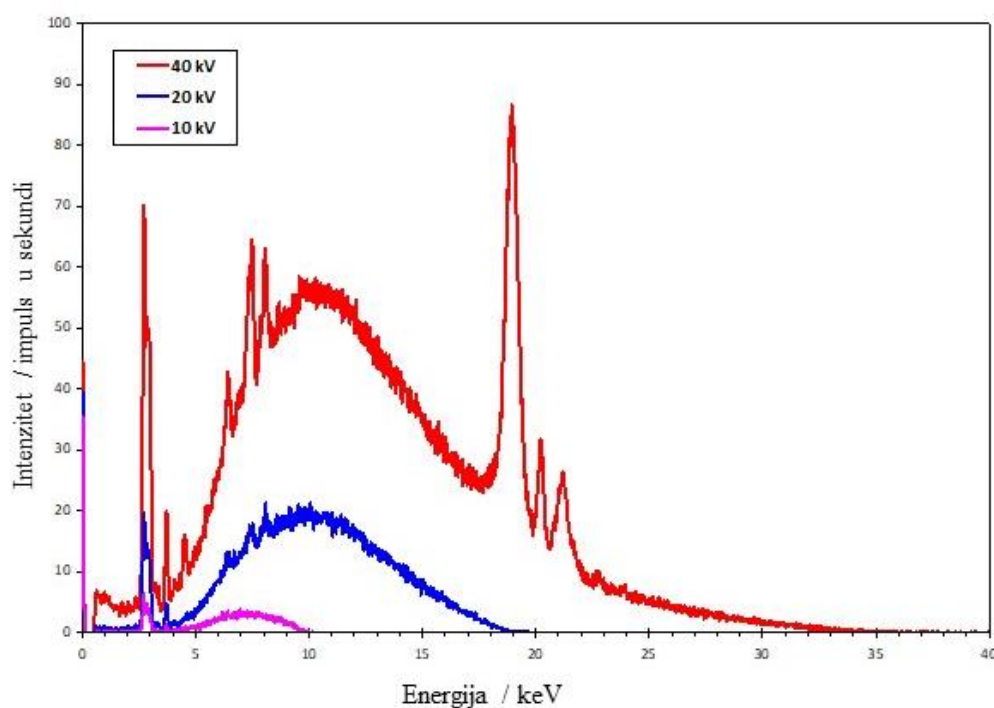
Navedena jednadžba glasi:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.1)$$

gdje je n red refleksije, λ valna duljina zračenja, d udaljenost između mrežnih ravnina, a θ kut upada rentgenskih zraka. Rentgensko zračenje je elektromagnetsko zračenje kratkih valnih duljina od 0,1 Å do 100 Å i velike energije. Izvori rentgenskog zračenja mogu biti klasična rentgenska cijev, cijev s rotirajućom anodom (dobiva se 5 do 6 puta intenzivnije zračenje nego s klasičnom rentgenskom cijevi) i sinkrotroni. Klasična rentgenska cijev sastoji se uobičajeno od cijevi sniženog tlaka u kojoj su pozicionirane katoda kao emiter elektrona i anoda na koju je postavljena meta (sloj metala). Katoda je uobičajeno napravljena od volframa, zbog njegove otpornosti i visokog tališta, dobre termičke vodljivosti, dok se anoda obično izrađuje od Cu, Ni, Co, Fe, Mo i Ag. Prilikom prolaska električne struje kroz žarnu nit katode izbačeni elektroni bivaju ubrzani gradijentom potencijala električnog polja (obično 20-60 kV). Oko 1 % energije pretvara se u izlazno zračenje dok ostatak otpada na toplinu. Zato se anoda obično hladi vodom. Korisne valne duljine za rentgensku strukturnu analizu su od 0,5 Å do 2,0 Å, jer su bliske međuatomskim udaljenostima.³⁰ Difrakcija rentgenskog zračenja u analitici našla je veliku primjenu kod karakterizacije materijala. Prema intenzitetu reflektiranih rentgenskih zraka i kutu refleksije, moguće je odrediti količinu, odnosno mineraloški sastav. To je korisno kod karakterizacije materijala, te je dobra potvrda određenom kemijskom sastavu uzorka. Sadržaji analita određeni spektrometrijskim metodama mogu se korelirati s podacima dobivenim strukturnim metodama analize, što pomaže pri interpretaciji rezultata.

Rentgenska fluorescencijska spektrometrija je nedestruktivna metoda za određivanje elementnog sastava plinovitih, tekućih i krutih uzoraka uz minimalnu pripravu. Mogu se analizirati sirovine i produkti mnogih industrija poput kemijske, prehrambene, metalurške i tako dalje. Metoda je precizna, daje ponovljive rezultate i točna uz korištenje odgovarajućih standardnih referentnih materijala. Vrijeme analize varira od nekoliko sekundi do nekoliko desetaka minuta, ovisno o broju analita koje treba odrediti te s obzirom na zahtjeve za točnošću. Generalno mogu se analizirati elementi od berilija do urana u koncentracijskom rasponu analita od ppm do 100 %.

Iako je do komercijalizacije došlo pedesetih godina dvadesetoga stoljeća, rentgenska spektroskopija datira nekoliko desetljeća ranije, kada je Charles G. Barkla dao vezu između rentgenskog zračenja i relativne atomske mase elementa koji emitira, 1909. godine. Henrik Moseley je 1913. godine objavio rezultate mjerenja valnih duljina rentgenskih zraka dobivenih s anodama raznih elemenata. Primijetio da se valne duljine rentgenskih zraka pravilno mijenjaju s rastućim atomskim masama. Njegovom zaslugom zamijenjeni su položaji kobalta i nikla, koji su do tada bili poredani po atomskim težinama. Potencijal ovih otkrića ubrzo je primjećen te je polovina Nobelovih nagrada između 1914. i 1924. dodijeljena upravo iz područja rentgenske spektroskopije. Nakon otkrića rentgenskih zraka razriješene su mnoge zagonetke poput strukture DNA, RNA, hemoglobina i tako dalje.^{31–33} Spektar rentgenskog zračenja sastoji se od dvije komponente, karakterističnog i zakočnog zračenja^{viii}, slika 1.

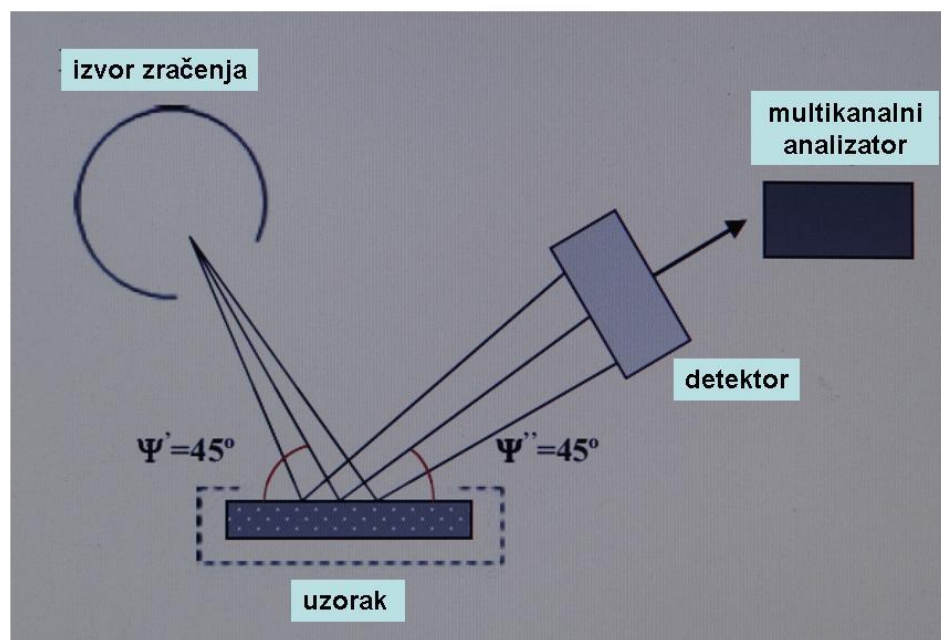


Slika 1 . Karakteristični spektar rentgenskog zračenja

Zakočno zračenje nastaje naglim zaustavljanjem elektrona prilikom ulaska u elektronski oblak atoma mete.³⁴ Također, elektroni ubrzani razlikom potencijala između katode i anode nemaju

^{viii} njem. *Bremsstrahlung*

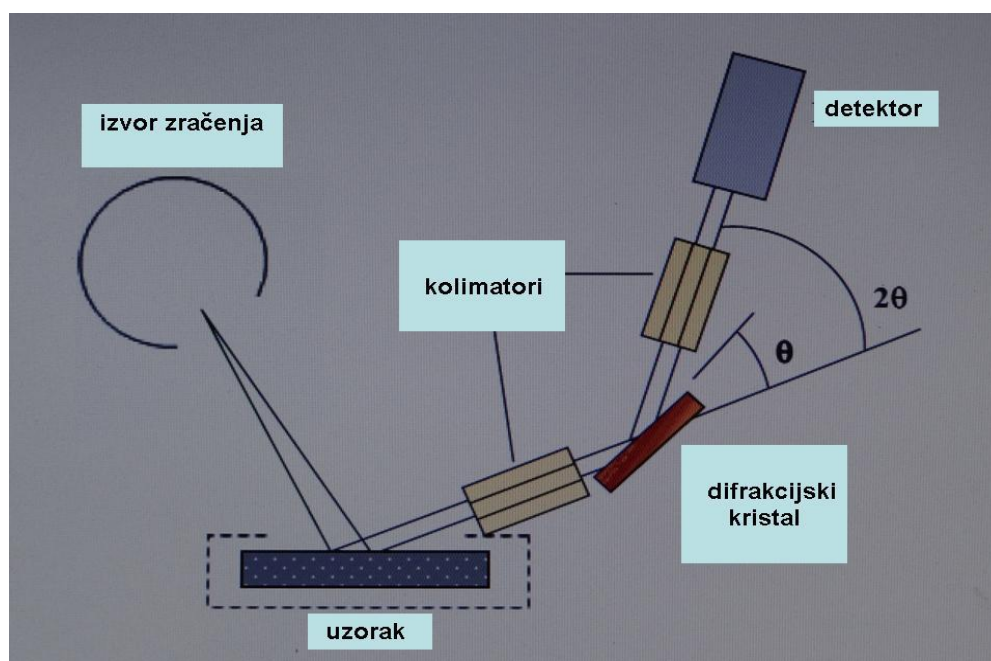
svi jednaku energiju. Posljedica je kontinuirani spektar. Elektron s dovoljno energije može izbiti jedan od elektrona neke od unutarnjih ljusaka atoma mete. Nastala praznina popuni se elektronom višeg energijskog nivoa, pri čemu nastaje karakteristično zračenje. Svaki atom emitira karakteristične rentgenske zrake. Na ovom principu zasniva se rentgenska fluorescencijska spektrometrija.^{31,32} Najjednostavnija izvedba rentgenskog fluorescencijskog spektrometra sastoji se od izvora i detektora. Zračenje izvora direktno pada na uzorak, a nastalo sekundarno zračenje mjeri se energijski razlučujućim detektorom. Otuda naziv rentgenska fluorescencija uz disperziju energije (EDXRF).^{ix} Osim toga, raspršeno zračenje izvora također pada na detektor. Na ovaj način pojačan je šum, a time otežana detekcija zračenja nižih energija. S obzirom na međusobni položaj izvora i detektora (put zračenja je u jednoj ravnini) ova postavka optičkih elemenata naziva se 2D (dvodimenzijska). Između uzorka i izvora može se postaviti sekundarna meta. Prednost je u tome što je zračenje nastalo na ovaj način približno monokromatsko, no smanjenog intenziteta. Raspršeno zračenje izvora ne dolazi do detektora. Ovim je značajno smanjen šum izvora i povećana osjetljivost na manje energije. Ovakav položaj optike (slika 2) je 3D (trodimenzijski) jer put zračenja nije u jednoj, nego u dvije međusobno okomite ravnine.³⁵



Slika 2. Shematski prikaz EDXRF spektrometra

^{ix} engl. *energy dispersive X-ray fluorescence*

Rentgenska fluorescencija uz valnu disperziju (WDXRF)^x, razlikuje se od EDXRF u načinu detekcije. Detekcijski sustav WDXRF-a sastoji se uglavnom od tri osnovne komponente: kolimatora, difrakcijskog kristala i detektora. Zračenje koje dolazi s uzorka, razdvaja se pomoću kristala na različite energije (valne duljine) u različitim smjerovima. Na ovaj način minimalizirane su spektralne interferencije. Detektor može biti fiksiran ili postavljen na goniometar. Spektrometri s goniometrom su sekvencijalni, jer mjere zračenje različitih valnih duljina jedno nakon drugog. Simultani spektrometri istovremeno mjere pri više valnih duljina. Sastavljeni su od više detekcijskih sustava (kristal-detektor). Slika 3 shematski prikazuje spomenuti raspored elemenata.³⁵



Slika 3. Konvencionalne postavke WDXRF spektrometra

^x engl. *wavelength dispersive X-ray fluorescence*

Odabir konfiguracije temeljen je s obzirom na zahtjeve analize, količinu uzoraka i druge čimbenike. Tablica 1. prikazuje općenite karakteristike instrumenata.³⁶

Tablica 1. Usporedba značajki instrumenata EDXRF i WDXRF

| analitičke mogućnosti | EDXRF | WDXRF |
|----------------------------------|--|---------------------------|
| metode | | |
| raspon elemenata | od Na do U | od Be do U |
| detekcijske granice | slabije za elemente nižeg atomskog broja | dobre za sve elemente |
| osjetljivost | slabija | dobra |
| način mjerenja | simultano | simultano i sekvencijalno |
| kritični pomični dijelovi | nema | goniometar, kristal |

Za rutinska određivanja najčešće se koristi WDXRF, s velikim ulazom uzoraka, pri čemu je potrebna brza i točna analiza, ali bez potrebe za fleksibilnošću. Našla je široku primjenu u rutinskim analizama geokemijskih sirovina i gotovih proizvoda, u kontroli kvalitete (za određivanje Na, Mg, P, Cl, K, Ca, Fe i Zn), pri određivanju sumpora u najrazličitijim uzorcima i tako dalje.

Prednost konfiguracije EDXRF je mogućnost istovremenog sakupljanja emisije više elemenata. Iako slabije razlučivosti u usporedbi sa spektrometrima uz valnu disperziju, dokazivanje prisutnosti elemenata u uzorcima u kratkom vremenu, ima svoje mnogobrojne prednosti, poput brzinske kontrole sirovina i gotovih proizvoda (prilikom preliminarnih određivanja sastava ruda, kontrole količina olova u igračkama i slično). Primjena prijenosnih EDXRF spektrometara takozvanih prijenosnih (engl. *portable*) posebno se pokazala korisnom u umjetnosti i arheometriji, kada nije jednostavno uzorak donijeti u laboratorij.

Postoje tri osnovna tipa detektora koji se koriste u rentgenskog fluorescencijskoj analizi. U većini izvedbi za EDXRF koriste se detektori u čvrstom stanju, dok su za WDXRF uobičajeno u upotrebi plinski i scintilacijski detektori. Navedenim detektorima zajedničko je da energiju primljenu od upadnih fotona rentgenskog zračenja pretvaraju u analitički signal (električni puls), pri čemu je jačina pulsa razmjerna energiji upadnog fotona. Pulsevi se zatim pojačavaju i broje pomoću višekanalnog analizatora. Razlučivanje plinskih detektora je slabije, stoga se oni uglavnom koriste u WDXRF instrumentima, budući da je u tim instrumentima razlučivanje povećano pomoću kristala. Osjetljivost ovisi o tipu detektora i o energijama fotona rendgenskog zračenja. Plinski detektori su visoko osjetljivi za niske energije, a slabo osjetljivi za upadno zračenje visokih energija. Suprotno vrijedi za scintilacijske detektore. Detektori u čvrstom stanju općenito su slabo osjetljivi na zračenje nižih energija i imaju veće razlučivanje pri većim energijama fotona.

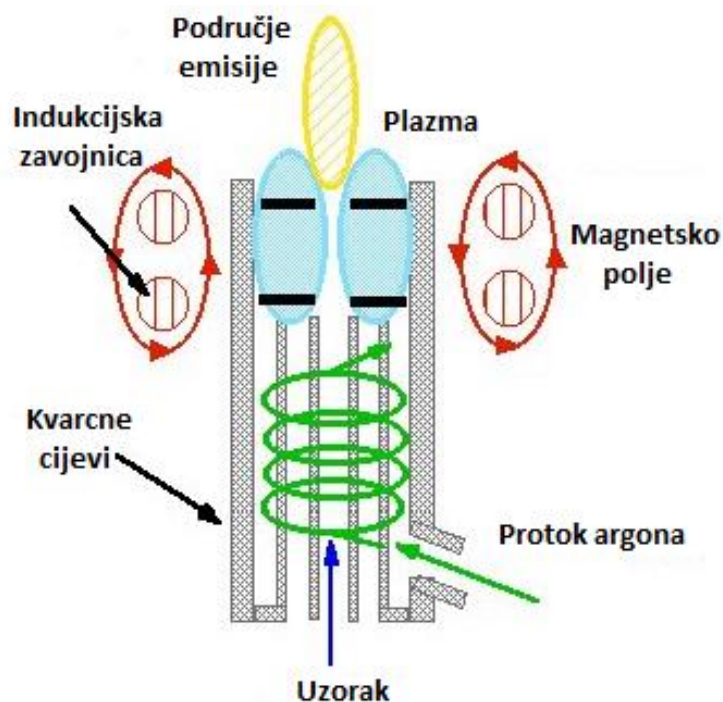
Infracrvena spektroskopija spada među važnije metode za identifikaciju anorganskih i organskih spojeva, ponajviše radi mogućnosti dokazivanja funkcionalnih skupina.³⁷ Metoda je iznimno pogodna za dokazivanje prisutnosti funkcionalnih skupina. Asignacijom karakterističnih apsorpcijskih vrpce dokazuje se prisutnost hidroksilnih, karbonilnih, amino skupina, dvostrukih veza, aromata te mnogi drugi strukturni elementi. Infracrvenom spektroskopijom proučavaju se interakcije molekula i elektromagnetskog zračenja u rasponu valnih duljina 770 nm – 1000 μm . Područje IR spektra se dijeli na bliski IR (NIR) od 770 nm do 2,5 μm , srednji IR (MIR) od 2,5 μm do 50 μm i daleki IR (FIR) od 50 μm do 1000 μm . Područje srednjeg spektralnog područja u praksi je najprimjenjivnije za organske molekule budući da se u ovom dijelu spektra nalaze karakteristične vrpce za pojedine skupine. Uobičajeno se ovo spektralno područje dijeli na područje otiska prsta od 1400 do 400 cm^{-1} i na područje funkcionalnih skupina od 4000 do 1400 cm^{-1} .³⁸

U infracrvenoj spektroskopiji koriste se tri osnovna tipa: disperzijski spektrometar ili spektrofotometar i spektrofotometar s Fourierovom transformacijom (FT-IR spektrometar), koji se koriste za kvalitativnu analizu, te fotometar s filtrima, koji se koristi za kvantitativnu analizu.³⁹ Disperzijski spektrometar bilježi spektar u frekvencijskoj domeni. FT-IR spektrometar ne sadrži disperzni element te bilježi spektar u vremenskoj domeni, a zatim ga postupkom Fourierove transformacije pretvara u frekvencijsku domenu.^{36,37,40}

Zbog veće osjetljivosti, točnosti i brzine snimanja češće se primjenjuje FT-IR spektrometar.³⁸ U disperzijskom spektrometru uzorak se stavlja između izvora i monokromatora koji uklanja raspršeno zračenje. Kao izvori zračenja upotrebljavaju se zagrijane krutine, a rešetke su grublje izvedbe od onih za UV/VIS zračenje. Upotrebljavaju se termički detektori, a optičke komponente su izrađene od natrijevog klorida ili kalijevog bromida. Kao izvori IR zračenja koriste se Nerstov štapić, Globarov izvor, užarena nit, živin luk, volframova žarulja, laser. Najčešći detektor je termočlanak, a još se koriste i pneumatski, bolometar, termistor te piroelektrični detektor.³⁹ IR spektroskopija se koristi za kvalitativnu i kvantitativnu analizu. Za kvantitativnu analizu koristi se puno rijeđe zbog odstupanja od Beerovog zakona zbog vrlo malog intenziteta zračenja i osjetljivosti detektora pri čemu je odnos apsorbancije i koncentracije nelinearan.³⁹

Atomska emisijska spektrometrija uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-AES)^{xi} je analitička metoda za određivanje velikog broja elemenata. U spektrometrijskim mjerenjima danas je najprimjenjivanija argonova plazma. Argon je inertni, plemeniti, jednoatomni plin s visokom energijom ionizacije ($E_i = 15,76$ eV) koji daje jednostavan emisijski spektar, može pobuditi i ionizirati većinu kemijskih elemenata i tijekom mjerenja ne formira stabilne čestice s uzorkom. Ioni argona nastali u plazmi imaju sposobnost apsorpcije velike količine energije iz vanjskog izvora koja održava temperaturu dovoljnu za ionizaciju i beskonačno održavanje plazme. Temperature mogu iznositi do 10000 K. U spektrometriji argonovom plazmom primjenjuju se tri vrste izvora plazme: istosmjerni električni izvor, generator mikrovalne frekvencije i radiofrekvencije. Od sva tri navedena izvora, najjeftiniji i najjednostavniji je istosmjerni izvor plazme, dok radiofrekvencijski izvor induktivno spregnute plazme ima najveće prednosti poput osjetljivosti i manjeg broja interferencija.³⁹ Princip nastajanja induktivno spregnute plazme je sljedeći: argon se usmjerava kroz plamenik koji se sastoji od tri koncentrične kvarcne cijevi (slika 4).⁴¹

^{xi} engl. *Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*



Slika 4. Shematski prikaz plamenika induktivno spregnute plazme

Oko vrha plamenika omotana je bakrena zavojnica koja je spojena na radiofrekvencijski generator. Djelovanjem radiofrekvencijskog generatora na zavojnicu dolazi do osciliranja izmjenične struje unutar zavojnice frekvencijom jednakom frekvenciji generatora, koja je u većini instrumenata 27 MHz ili 40 MHz. Oscilacije izmjenične struje unutar zavojnice uzrokuju električno i magnetsko polje u okolini zavojnice, blizu vrha plamenika. Prilikom protoka argona kroz plamenik, električna iskra uzrokuje izboj elektrona iz atoma argona. Nastali ioni ulaze u magnetsko polje koje ih ubrzava, pri čemu dolazi do povećanja kinetičke energije elektrona, što se naziva induktivno sprezanje. Elektroni s visokom energijom sudaraju se s atomima argona u zavojnici te iz njih izbacuju nove elektrone. Ovo dovodi do lančane reakcije te nastaje plazma koja sadrži atome argona, elektrone, ione i metastabilne ione argona.⁴² Uzorak se unosi u vruću plazmu na vrhu cijevi plamenika pomoću protoka argona od približno 1 L min^{-1} kroz unutrašnju kvarcnu cijev. Većina uzoraka se u tekućem stanju uvodi u sustav ICP u kojem se pomoću pumpe uvode u raspršivač i prevode u aerosol. Argon nosi aerosol uzorka kroz komoru za raspršivanje u središte plazme gdje molekule otapala isparavaju te u plazmi preostaju mikroskopske čestice soli.

Slijedi sublimacija čestica soli u plinovito stanje pod djelovanjem visoke temperature plazme pa njihova atomizacija. Nakon toga dolazi do procesa pobuđivanja i ionizacije. Pobuđeni atomi i ioni emitiraju karakteristično zračenje koje se zatim pretvara u električki signal te zatim pomoću softverskog alata u koncentraciju analita.

Spektrometrija masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS) je vrsta atomske spektrometrije u kojoj se induktivno spregnuta plazma (ICP) koristi kao ionizacijski izvor, a detekcija se provodi spektrometrom masa. Ima široku primjenu zbog niskih detekcijskih granica i visoke rezolucije, te omogućava kvalitativno i kvantitativno određivanje elemenata. Tekući uzorak uvodi se u instrument, prevodi u aerosol, te zagrijava u plazmi argona. Nakon toga slijedi uparavanje i proces kidanja molekulskih veza, pri čemu nastaju ionizirani atomi (ioni) koji prolaze iz plazme u spektrometar masa i razdvajaju se temeljem odnosa mase i naboja (m/z), što je osnova njihove detekcije i identifikacije. Glavi problem u povezivanju ICP i MS instrumenata predstavlja prijenos iona iz plazme u analizator masa zbog velike razlike u tlakovima između instrumenata. ICP instrument funkcionira pri atmosferskom tlaku, a MS zahtijeva visoki vakuum (10^{-5} – 10^{-6} torr). Kako bi se prevladao navedeni problem, plinoviti uzorak pod atmosferskim tlakom se prevodi u evakuiranu komoru. Ovaj proces omogućava spojnicu (engl. *interface*) koja se sastoji od dva cilindra, jedan koji skuplja, a drugi obire uzorak. Interferencije kod ICP-MS tehnike dijele se na spektralne i one uzrokovane efektima matrice. Spektralne smetnje mogu stvarati ionske specije koje imaju isti omjer m/z kao i ion analita, a to su najčešće oksidni ioni, višeatomski ioni i dvostruko nabijeni ioni. Upotrebom analizatora mase visoke rezolucije mogu se ukloniti spektralne smetnje. Visoke koncentracije matrice mogu narušiti signal analita. Smetnje uzrokovane matricom mogu se smanjiti razrijeđivanjem uzorka, promjenom postupka uvođenja ili odvajanjem matrice od analita.

2.2. ŽELJEZO

2.2.1. Željezo kroz povijest

Od davnine je željezo pobudilo zanimanje čovjeka, a rasprostranjenost željeza u prirodi doprinjela je njegovoj značajnoj zastupljenosti u svim sferama sadašnje civilizacije. Željezo je od iznimne gospodarske važnosti za današnji svijet, što je posljedica jednostavnosti njegova dobivanja, mogućnost lagane i višestruke preradbe, te dobra mehaničko-konstruktivna i ostala svojstva. Željezo je tehnički najvažniji metal.⁴³ Prisutno je u svim živim stanicama, sudjeluje kod disanja i u fotosintezi te u mnogim drugim biološkim procesima, što ga svrstava u izvanredno važne biogene elemente. Poznato je da su Azteci cijenili željezo više od zlata, a samo željezo je korišteno već pred 6000 godina za izradu oružja i oruđa. Razdoblje najmlađeg prapovijesnog razdoblja koje je trajalo od 800. g. prije Krista do početka I. stoljeća naziva se željezno doba. Razdoblje starijeg željeznog doba naziva se i halštatskom kulturom (prema nalazištu u gradu Hallstattu, Austrija), dok se mlađe željezno doba naziva latenskom kulturom (prema gradu La Tèneu) u Švicarskoj.⁴⁴ Pretpostavlja se da povijest čovjeka i željeza traje unazad 7000 godina. Manji željezni predmeti poput oštrica i dekorativnih umetaka te željezni fragmenti pronađeni su na različitim arheološkim nalazištima datiranim oko 5000 godina pr.Kr. na prostorima današnjeg Iraka, Irana i Egipta. Postoje i razna otkrića s područja istoka i jugoistoka Mediterana, Mezopotamije, Turske, Egipta i Cipra, primjerice ona iz vremena ranog (3000–2000 pr.Kr.) i srednjeg brončanog doba (2000–1600 pr.Kr.) Iako su neke od ranijih civilizacija zapravo bile u kontaktu s željezom, zapravo nisu uvidjele različitosti željeza i bakra, pa su željezo imenovale *crnim bakrom*. Postoji i naziv *crni metal* te *metal s neba*, koji se mogu odnositi na željezo, hematitne rude, no i na neke druge metale. Među najranijim dokazima o dobivanju željeza taljenjem pronađeni su na području Male Azije iz vremena oko 1700–1400 pr.Kr.⁴⁵ Izdvajanje željeza i njegovih ruda vrlo je povezano sa svojstvima sustava željezo-ugljik, iako ta činjenica ranije nije bila poznata. Tehnički proces današnjice uvelike je posljedica maštovitosti i empirijskih opažanja koja su se gomilala od početka korištenja do danas. Najbolji primjer toga je činjenica da su stari kovači postepeno razvijali znanja i vještine, i na taj način uspjeli načiniti najrazličitije proizvode.

2.2.2. Željezo u prirodi - meteoriti

Najraniji izvor željeza kojim se čovjek počeo služiti bio je meteoritskog porijekla. To se može zaključiti iz sadržaja nikla u većini objekata iz prapovijesnog doba te onih iz doba ranog i srednjeg brončanog doba. U doba prapovijesti, meteoriti su obrađivani poput kamena u svrhu dobivanja alata. Najveći pronađeni meteoriti su s područja Grenlanda, a upotrebljavali su ih Eskimi, dok nisu prenešeni u Američki povijesni muzej. U svrhu dobivanja nakita i religijskih objekata meteoriti su korišteni u Srednjoj i Južnoj Americi (Inke, Asteci i Maje), no oni nisu poznavali metalurgiju. Meteoriti su materijali koji potječu iz vremena nastanka Sunčevog sustava, a zbog izrazito efektnoga načina na koji dopijevaju na površinu Zemlje, često su nazivani nebeskim kamenjem. Većina meteorita nastaje od manjih nebeskih tijela meteoroida, a rjeđe od kometa ili planetoida. Jedna od ranijih teorija potječe iz 1794. godine koju je postavio E. Chladni, koji je povezo nalazišta meteorita s pojavom bolida (izrazito sjajnih meteora koji prilikom ulaska u atmosferu mogu proizvesti jak zvuk).⁴⁶

Na meteoritu koji je pao kod Hrašćine u Hrvatskom zagorju, Widmanstatten je otkrio da njegova površina pokazuje karakteristične strukture kojih nema u željezu Zemljine kore. Njemu u čast, te su strukture nazvane Widmanstattenove strukture, a i dandanas su u upotrebi pri identifikaciji meteorita. Prema kemijskom sastavu meteoriti se dijele na tri skupine: kamene meteorite ili aerolite, kameno-željezne meteorite ili siderolite te željezovite meteorite ili siderite. Kamene meteoriti kojih ima najviše, sastoje se od silikatnih minerala a dijele se u dvije skupine, hondrite i ahondrite. Hondriti sadrže sferične dijelove koji mogu sadržavati piroksen, olivin, staklo ili plagioklas. Hondriti mogu biti i ugljeviti, koji u svom sastavu imaju primjerice serpentin. Kameno-željezoviti meteoriti sadrže silikate i željezo u jednakom udjelu, uz primjese FeS i $(\text{Fe},\text{Ni})_3\text{P}$. Željezoviti meteoriti sadrže željezo i nikal kao glavne konstituente, a većina željezovitih meteorita pripada oktaedritima, koji su dobili ime po građi kristala te su za ovu skupinu meteorita karakteristične Widmanstattenove strukture.⁴⁷ U Tutakamnonovoj grobnici iz vremena oko 1350 pr. Kr. pronađena je i željezna oštrica koja se koristila u ceremonijalne svrhe, a na njoj je pronađeno i zlato.⁴⁸

2.2.3. Tehnologija obrade željeza

Najstariji predmeti izrađeni od željeza koje nije meteoritskog porijekla su razni umetci u nakitu od zlata i različitim sitnim predmetima. Pretpostavlja se da je ovo porijeklo željeza slučajno budući da je na području Nubije magnetit prisutan u zlatnim iskopinama, te je kao takav mogao biti reduciran u postupku dobivanja zlata. Postoji i mogućnost poveznice željeznih oksida s oksidima upotrebljavanim tijekom proizvodnje bronce. Primjerice, kako bi se potpomogla redukcija malahita, dodavala bi se i željezna ruda, pa je čovjek vjerojatno usputno upoznao i željezo. Na kraju procesa, zaostajala bi zgura odnosno šljaka, koja se nakon hlađenja lako mehanički odvojila. Nastajalo bi porozno željezo, koje danas nazivamo spužvasto, jer podsjeća na spužvu. Mehaničkim udaranjem spužvastog željeza, ono bi postajalo kompaktnije, što bi odgovaralo kovanom željezu. Tijekom druge polovice dvadesetoga stoljeća postignut je izrazit znanstveni napredak što je dovelo do primjene strožih i metodičkih postupaka iskapanja novih nalazišta, te tehnika za karakterizaciju pronađenih artefakata. Prema tvrdnjama većine izvora, proizvodnja željeza datira oko 1500. godine pr.Kr. na području Anadolije, gdje se dobivalo spužvasto željezo. Glavni razlog nastanka spužvastog željeza je nedovoljna temperatura ognjišta. Također, o ranom postupku dobivanja željeza iz ruda govore i nalazišta na području Iraka i Egipta, u vremenu kada se željezo smatralo važnim strateškim metalom. Pretpostavlja se da su Hititi, pleme iz Male Azije svoju moć postigli upravo zbog proizvodnje željeza koje su koristili u proizvodnji oružja. Željezno doba se u Staroj Grčkoj datira u vrijeme oko 1300. godine pr.Kr., a oko 1200 g. pr.Kr poznato je u cijeloj Europi. Među pisanim dokazima o očvršćavanju željeza postupkom kaljenja, te popuštanje ponovnim grijanjem ističu se oni iz Italije (Rim), Halstatta (Njemačka) te iz Francuske (La Tene). Važno je i napomenuti činjenicu da je taljenje željeza uvelike bilo razvijenije u području sa zalihama ugljena i materijala koji su se koristili za izgradnju peći. Samo povećanje upotrebe željeza javlja se kada je čovjek ovladao tehnikama poboljšanja mehaničkih svojstava dobivenog željeza. Primjerice, bilo je važno postići očvršćivanje površine ili oštice mača, što se postizalo zagrijavanje željeza ugljenom, pri čemu je zapravo dolazilo do difuzije ugljika u površinski sloj mača. Došlo bi do nastajanja očeličenog željeza.⁴⁹

Za dobivanje željeza koristile su se takozvane plitke peći, u kojima je nastajalo spužvasto željezo. Konstrukcija plitke peći bila je krajnje jednostavna, a činile su je gnjezdo koje je bilo oslonjeno na jednu stranu zida, kroz koji je upuhivan zrak pomoću mjeha. Na ovaj se način dodatno raspirivala vatra što je povećavalo temperaturu. Gnjezdo, kao glavni dio peći, punilo bi se naizmjenice slojevima rude i drvenoga ugljena. Zbog nedovoljne količine zraka u peći, gorenjem ugljena nastajao bi većinom ugljikov monoksid, koji je djelomično reducirao rudu do elementarnog željeza. Nastalo spužvasto željezo bi se nakupljalo na dnu ognjišta. Omjer količine drvenog ugljena i rude u ovim pećima je bio otprilike 4 : 1, a u jednom postupku dobivalo se i do 70 kg spužvastog željeza.⁵⁰

Uobičajeno, željezo se pojavljuje se u obliku oksidnih, karbonatnih, silikatnih i sulfidnih ruda. Glavne oksidne rude željeza su magnetit (Fe_3O_4), hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) i limonit ($\alpha\text{-}$ i $\gamma\text{-FeOOH}$), dok je karbonatna ruda siderit (FeCO_3). Pripada skupini prijelaznih metala, a pronalazimo ga u spojevima oksidacijskog broja +2, +3 i rjeđe +6, kao i u velikom broju kompleksnih spojeva. Spojevi stupnja oksidacije +2 imaju obično ionski, dok oni stabilniji, stupnja oksidacije +3, imaju kovalentni karakter veze. Većina kompleksnih spojeva željeza(III) je oktaedarske strukture.⁴³

Danas se željezo u najvećoj mjeri dobiva u takozvanim visokim pećima (engl. *blast furnace*; njem. *hochofen*). Današnja svjetska proizvodnja sirovog željeza prema podacima Svjetskog udruženja za čelik iz 2017. godine iznosi više od 1 milijarde tona na godišnjoj razini. Za postizanje dovoljno visoke temperature, kroz puhalice ili mlaznice se upuhuje dovoljna količina predgijanog zraka. Koks služi kao gorivo i kao redukcijsko sredstvo, a vapnenac kao taljivo. Od željeznih ruda najčešće se upotrebljavaju oksidne i karbonatne rude. U oksidne rude spadaju magnetitne, hematitne i limonitne. Od karbonatnih upotrebljava se siderit a od silikatnih šamozit.⁵¹

2.3. KARAKTERIZACIJA ARHEOLOŠKIH MATERIJALA

2.3.1. Kemija i arheometrija

Potkraj pedesetih godina 20. stoljeća utvrđena je nova znanstvena disciplina arheometrija. Christopher Hawkes (1905–1992), voditelj Istraživačkog laboratorija za arheologiju i povijet umjetnosti na Oxfordu predložio je ime disciplini, a godine 1958. osnovan je časopis *Archaeometry*. Arheometrija predstavlja upotrebu znanstvenih pristupa u arheološkim istraživanjima. Znanstveni alati prirodnih i tehničkih disciplina otvaraju bolji uvid u spoznaje o pronađenim predmetima. Stvara se potpunija slika o vremenu nastanka artefakata te se dobivaju potpunije spoznaje u smislu identifikacije. Važna je i primjena u očuvanju kulturnih dobara i njihovoj zaštiti. Također, olakšava praćenje geoloških i klimatskih promjena i u mnogim drugim disciplinama.

Mnogi su znanstvenici tijekom povijesti odigrali važne uloge u razvoju znanosti općenito, budući da su mnogi od njih upotrebljavali arheološke materijale za vlastita istraživanja. Među njima valja istaknuti Martina Heinricha Klaprotha (1743–1817), „oca mineralogije“. Radom „*Memoire de numismatique docimastique*“ godine 1795. kojega je objavio u Kraljevskoj akademiji znanosti u Berlinu, započinje zapravo znanstvena suradnja prirodoslovlja i arheologije. Također, kemijski velikan Sir Humphry Davy (1778–1829) dao je svoj doprinos tijekom istraživanja antičkih pigmenata i raznih ostataka iz antičkoga Rima. Michael Faraday (1791–1867), njegov asistent u Britanskom kraljevskom društvu i kasnije nasljednik, objavio je nekoliko radova u časopisu *Archaeologia*, u kojima je također istraživao razne arheološke predmete.⁵² Konzervator Zemaljskog povjereništva za očuvanje historijskih i umjetničkih starina u Hrvatskoj i Slavoniji, kemičar Gustav Fleischer (Bjelovar 1856–1913), također je svoj interes našao u arheologiji. On je objavio prvi tekst iz povijesti kemije na hrvatskom jeziku. Mladen Deželić (Zagreb 1900–1989), hrvatski kemičar 1935. godine istaknuo se kao konzervator Bašćanske ploče sačuvavši je od raspadanja izazvanog vlagom i solju.⁵³

2.3.2. Metode karakterizacije arheometalurških ostataka

Analiza sastava arheometalurških predmeta i ostataka mineraloškim, petrografskim i kemijskim metodama analize omogućuju dobivanje vrijednih informacija o porijeklu, načinu i tehnologiji proizvodnje i originalnosti. Napredne analitičke instrumentne metode su prilagođene kao moćan alat u kemijskoj karakterizaciji arheoloških artefakata.^{54,55} Spektroskopske metode poput neutronske aktivacijske analize (INAA), protonom inducirane rentgenske i spektroskopije gama zračenja (PIXE, PIGE), pretražne elektronske mikroskopije (SEM), difrakcije rentgenskog zračenja i rentgenske fluorescencije (XRD, XRF) te spektrometrije masa uz induktivno spregnutu plazmu s laserskim otparavanjem uzorka upotrebljavane su u mnogim područjima arheoloških istraživanja.⁵⁶⁻⁶³

Značajne prednosti atomskih spektrometrijskih metoda temeljenih na plazma izvoru s optičkom ili detekcijom masa (ICP-AES), ICP-MS) posljedica su mogućnosti višedimenzijske kvantitativne elementne karakterizacije različitih materijala. Prednosti ovih metoda kao što je mogućnost određivanja elemenata u tragovima i ultratragovima, važna je u arheometalurškim studijama usmjerenim ka ispitivanju drevne proizvodnje željeza⁶⁴⁻⁶⁷ te također u istraživanjima vezanim za modernu proizvodnju čelika.^{68,69} Razumijevanje artefakata nastalih tijekom proizvodnje željeza s aspekta analitičke kemije najčešće je temeljeno na analizi glavnih elemenata i elemenata u tragovima u sirovinama i ostacima nakon proizvodnje. Elementni potpis artefakata uobičajeno se odnosi na pomno odabrane uzorke konačnih produkata pri proizvodnji željeza, a također i nasumično odabranih uzoraka troske i materijalnih ostataka iz jama s istraživanih lokaliteta.⁷⁰⁻⁷⁷

Arheometrijske studije otkrivaju suodnos sastava rude, troske i ostataka spužvastog željeza pri proizvodnji željeza, što predstavlja iznimne informacije o porijeklu.^{67,78,79} Rekonstruiranje starih procesa za dobivanje željeza potvrdilo je nastajanje različitih tipova materijala tijekom procesa taljenja i kovanja. Identifikacija glavnih elemenata i elemenata u srednjem koncentracijskom rasponu u analiziranim materijalima od velike je pomoći za razlikovanje površinskih troski od ostataka spužvastog željeza i keramikom bogatih troski nastalih tijekom procesa proizvodnje.^{9,74,75}

Značajna kemijska odstupanja kao posljedica uvjeta u peći, vrste goriva i taljiva tijekom proizvodnje željeza mogu znatno otežati sigurno određivanje porijekla, zapravo ono postaje dvosmisleno. Drugi problem proizlazi zbog reprezentativnosti i ispravnog prepoznavanja uzoraka s lokaliteta za proizvodnju željeza kada su uzorci prikupljeni s velikih nakupina ili raspršenih hrpa troske. Nadalje, nekoliko grama početnog nehomogenog materijala često služi kao baza za određivanje kemijskog sastava te opis porijekla i tehnologije. Stoga je pitanje odabira reprezentativnog analitičkog uzorka iznijelo na vidjelo jedno od najzahtjevnijih izazovnih pitanja arheometalurških istraživanja. Nekolicina autora navodi kritične korake i predlaže različite strategije za umanjene problema reprezentativnosti uzoraka.^{80,81} Stoga, preporučuje se odabir što većih skupova podataka i formiranje većih podatkovnih baza koje bi osim udjela glavnih konstituenata, omogućavale informacije o sadržaju elemenata u srednjem koncentracijskom području i posebice onih u tragovima. Analitički pristup s više uzoraka i/ili više metoda pokazao se pogodnim za prikupljanje dovoljno podataka koji se mogu na odgovarajući način upotrijebiti za karakterizaciju lokaliteta za proizvodnju željeza.^{65,67,79}

Kemometrijske metode uz univarijatni i multivarijatni pristup velikog seta spektrometrijskih podataka često se koriste u planiranju pokusa i optimizaciji analitičkih metoda.^{69,82} U arheometrijskim studijama, multivarijatne statističke metode najčešće podrazumjevaju analizu glavnih komponenata i hijerarhijsku klustersku analizu, kao glavne metode. Time je omogućeno razlikovanje i onih objekata koji na makrosposkoj razini imaju vrlo slične karakteristike. Razlikovanje i klasifikacija velikog seta arheometalurških podataka uspješno je postignuta korištenjem kemijskog potpisa kao osnovnog seta podataka u analizi glavnih komponenti i klusterskoj analizi.^{10,26,83}

2.4. KARAKTERIZACIJA NANOČESTICA ŽELJEZA

2.4.1. Opća svojstva nanočestica željeza

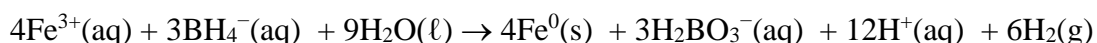
Istraživanja bazirana na mogućnostima upotrebe tehnologije nanočestica željeza (nZVI)^{xii} najviše se očituje u području pročišćavanja otpadnih voda. Učinkovitost neutralnih nanočestica željeza pokazala se posebnom kod uklanjanja kloriranih organskih otapala, pesticida, bojila, halogeniranih ugljikovodika, ugljikova tetraklorida, polikloriranih bifenila, anorganskih spojeva i posebice metalnih iona kao što su As(III), Pb(II), Cu(II), Ni(II), Cr(VI).^{84,85} Posebno zanimanje istraživača vidljivo je u istraživanjima modifikacije površina nanočestica, čime se mijenjaju njihova fizikalno-kemijska svojstva, s naglaskom na povećanu učinkovitost uklanjanja zagađivala. Postupci pripreme neutralnih nanočestica željeza često je metoda izbora u istraživanjima uklanjanja zagađivača iz okoliša. Razlog tome je u činjenici da je željezo lako dostupno i jeftino, netoksično i ekološki prihvatljivo. Upravo zbog jedinstvenih fizikalno-kemijskih svojstava i velike površine te površinske reaktivnosti nanočestica, ne čudi veliki interes znanstvene zajednice u ovom području. Svojstva materijala se, općenito, mijenjaju kako njihova veličina dostiže nano vrijednosti na ljestvici, tako i postotak atoma na površini materijala postaje iznimno značajan. Velika površinska reaktivnost ima za posljedicu veliku moć za uklanjanje i raspad zagađivala. Učinkovitost neutralnih nanočestica željeza u ovom smislu uvelike ovisi o uvjetima u sustavu, poput vrijednosti pH, koncentraciji otopljenog kisika, oksidacijsko-redukcijskom potencijalu i koncentraciji kompetitirajućih oksidansa.⁸⁶ Nanočestice željeza aglomeriraju, brzo se talože, stoga je ograničena njihova pokretljivost u otopini. Stabilnost se može povećati elektrostatskom i prostornom stabilizacijom.⁸⁵ Uporabom ionskih polimernih molekula moguća je i elektrostatska i prostorna stabilizacija. Nanočestice željeza su lako zapaljive i nestabilne su na zraku pri čemu dolazi do oksidacije željeza. Stabilnost čestice može se postići kompleksiranjem s *trans*-1,2-diaminocikloheksan-*N,N,N,N'*-tetraoctenom kiselinom (CDTA), dietilentriamin pentaoctenom kiselinom (DTPA), etilendiamintetraoctenom kiselinom (EDTA), hidroksietilenediamintetraoctenom kiselinom (HEDTA), nitriloctenom kiselinom (NTA), trietilen tetraminom (TRTA).

^{xii} engl. *zero valent iron nanoparticle*

Sinteza nanočestica željeza iz vodenih otopina je najpovoljnija za okoliš zbog minimalne upotrebe ekološki štetnih otapala i kemikalija.⁸⁷

2.4.2. Metode priprave neutralnih nanočestica željeza

Sinteza neutralnih nanočestica željeza najčešće podrazumijeva redukciju iz željeza iz soli u vodenoj otopini jakim redukcijskim sredstvom, natrijevim borhidridom, u volumnom omjeru 1:1. Redukcija Fe(III) iona odvija se prema reakciji.⁸⁸



Za potpunu redukciju željezovih iona dodaje se minimalni suvišak borhidrida za ubrzanje sinteze i ujednačen rast kristala željeza. Nužno je održavati uvjete sustava u kojem se odvija sinteza, budući da eksperimentalni uvjeti poput vrijednosti pH, koncentracije reaktanata, brzina miješanja, vrijeme reakcije i temperatura utječu na sastav i svojstva površine.⁸⁴

Redukcijom Fe(III) u vodenoj otopini željezovog(III) klorida natrijevim borhidridom Wang i Zhang su 1997. godine sintetizirali su neutralne nanočestice željeza, koje su nakon vakuumske filtracije čuvali u otopini etanola zasićenoj paladijem. Karakterizacija transmisijskom elektronskom mikroskopijom (TEM)^{xiii} pokazala je da je 90 % sintetiziranih čestica veličine između 1 nm i 100 nm. Sintetiziranim neutralnim nanočesticama željeza uspješno su uklonili nekoliko kloriranih alifatskih spojeva i smjesu polikloriranih bifenila, što su dokazali analizom vodenih otopina vezanim sustavom plinske kromatografije uz spektrometriju masa.⁸⁹

Sun, Li i suradnici su 2006. godine redukcijom Fe(III) u vodenoj otopini željezovog(III) klorida natrijevim borhidridom sintetizirali nanočestice željeza, te su ih radi sprječavanja oksidacije koristili etanol za njihovo čuvanje. Karakterizacije čestica metodom pretražne elektronske mikroskopije (SEM)^{xiv}, difrakcijom rentgenskih zraka (XRD)^{xv} i ostalim tehnikama potvrđeno je da su čestice željeza veličine 1-100 nm neutralne, ali sadrže slojeve oksida i hidroksida.

^{xiii} engl. *Transmission electron microscopy*

^{xiv} engl. *Scanning electron microscopy*

^{xv} engl. *X-ray diffraction*

Među brojnim objavljenim metodama pripreme ovih nanočestica, najveći problem jest njihova stabilnost na zraku. Prilikom kontakta ovakvog materijala sa zrakom, dolazi do nastajanja oksida, a sam materijal postaje opasan za rukovanje. Postoje mnogi načini za sprječavanje njihove oksidacije u koje spadaju sušenje u vakuumu i mnoge druge složenije metode. Među najčešće stabilizatore nanočestica željeza spadaju različiti kelatni reagensi, površinski aktivne tvari i maskirajući reagensi. Stabilizirajućih kelatni reagensi poput EDTA vežu oksidirano željezo na površini pomoću hidroksilne skupine i dušikovog elektronskog para pri čemu nastaje zaštitni sloj oko nanočestice željeza. Ovakvim vezivanjem dodatno se poboljša stabilnost nanočestica.⁸⁷ Također, uspješno je provedena sinteza neutralnih nanočestica željeza stabilnih na zraku. Redukcijom Fe(II) u vodenoj otopini željezovog(II) sulfata natrijevim borhidridom provedena je priprava, a dobivene čestice isprane su etanolom, te su sušene i usitnjene a zatim je provedena karakterizacija. Pokazano je da su čestice uniformne, veličine manje od 200 nm, a difrakcijom rentgenskih zraka dokazano je da su čestice bez sloja oksida ili hidroksida.⁸⁷

L. Huang i suradnici su razvili “zelenu” metodu pripreme neutralnih nanočestica, zbog natrijevog borhidrida. Njihova metoda pripreme temeljila se na sintezi pomoću ekstrakta, zelenog crnog i oolong čaja. Pri razgradnji bojila *Malachite green* (MG) najučinkovitije čestice su pripravljene pomoću ekstrakta zelenog čaja odnosno sadržaja kofeina/polifenola koji posjeduju redukcijska svojstva.

Ekstrakti su se pripremili zagrijavanjem pri 80 °C, a talog je odvajan vakuumskom filtracijom. vodena otopina soli FeSO₄ dodavana je matičnici u volumnom omjeru 2:1.

Karakterizaciju dobivenih čestica proveli su metodama SEM, EDS, XRD, UV/VIS i BET, te su došli do zaključka da su nanočestice u rasponu veličina 40-50 nm te da u sastavu imaju α -željezo, maghemit, magnetit i hidrokside željeza.⁹⁰

2.4.3. Primjena neutralnih nanočestica željeza

Shi i suradnici su 2013. g. u zamjenu za kelirajuće reagense upotrijebili polimernu smolu. Redukcijom željeza(III) u vodenoj otopini željezova(III) klorida natrijevim borhidridom dobili su čestice veličine 10–30 nm, koje su zatim koristili za uklanjanje NO₃⁻ i Pb²⁺ iona.⁹¹

Tako su Huang i suradnici su 2013. g. sintetizirali neutralne nanočestice željeza iz vodene otopine željezovog(III) nitrata redukcijom natrijevim borhidridom. Metodom ICP–AES

pokazali su mogućnosti neutralnih nanočestica željeza u uklanjanju teških metala poput Cd(II), Pb(II), i Cr(IV) iz vodenih otopina.⁹²

Redukcijom željezovog(II) sulfata u vodenoj otopini pomoću natrijevog borhidrida Woo i suradnici su 2014. g. pripravili neutralne nanočestice kojima su uspješno uklanjali NO_3^- ione iz vodenog sustava. Veličina čestica kretala se u rasponu 30–100 nm, a radilo se o česticama sfernog oblika agregiranih u lančaste nakupine sačinjene od neutralnog željeza i željezovih oksida.⁹³

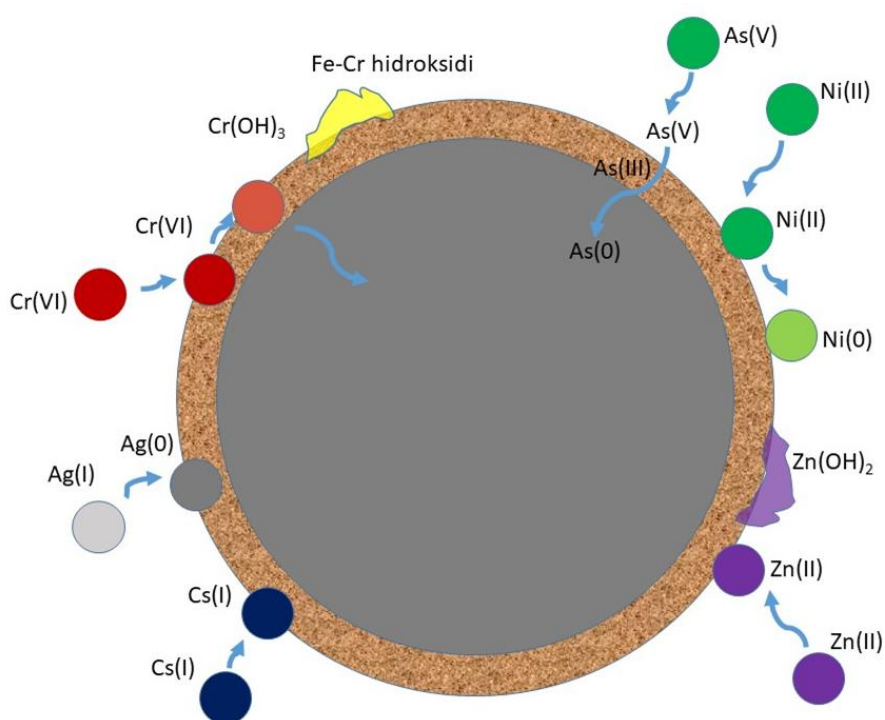
Chang i suradnici su 2014. g. sintetizirali neutralne nanočestice sintetičkog i prirodnog getita ($\alpha\text{-FeOOH}$) pomoću vodika pri 550 °C. Pomoću njih su zatim proveli redukciju toksičnog kroma Cr(VI) u Cr(III).⁹⁴

2.4.4. Mehanizam djelovanja neutralnih nanočestica željeza

Specifična struktura i velika relativna površina nanočestice željeza čini ih iznimno reaktivnima. Posjeduju i reduktivno djelovanje, a također imaju mogućnost sorpcije. Sva su ova površinska svojstva ovisna o vrijednosti pH sustava, temperaturi i prisusvu ostalih tvari u sustavu.

Jezgra nanočestice sastoji se od neutralnog anorganskog željeza koje s kisikom ili vodom taloži željezo u obliku hidroksida i oksida, pri čemu nastaje omotač oko jezgre. Upravo je jezgra bitna u oksidacijsko-redukcijskim reakcijama jer je izvor elektrona, a omotač u sorpciji iona na vanjskoj površini nanočestice.⁹⁵ S tim u skladu nanočestice željeza zadržavaju svojstvo kompleksiranja, ali i redukcijsko svojstvo neutralnog željeza. Zbog niskog redukcijskog potencijala neutralno željezo može reducirati ione s pozitivnijim redukcijskim potencijalom. Nastajanjem sloja FeOOH na površini jezgre nanočestice nastaje sloj s adsorpcijskim svojstvima ovisnim o vrijednosti pH otopine. Pri vrijednosti pH manjoj od 8 pozitivno nabijena površina nanočestice omogućuje sorpciju liganada s negativnim nabojem poput PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} i dr. Kod većih vrijednosti pH od 8 dolazi do adsorpcije metalnih iona.⁹⁶ Mehanizmi uklanjanja teških metala su redukcija, sorpcija ili kombinacija oba mehanizma što ovisi o standardnom potencijalu metala. Metali s manjim standardnim redukcijskim potencijalom od željeza se uklanjanju sorpcijom na površini, oni s većim standardnim potencijalom od $-0,41$ V, a manjim od 0, i sorpcijom i redukcijom. Metali standardnog redukcijskog potencijala većeg od 0 reduciraju se i talože. Prilikom kontakta s neutralnim nanočesticama željeza i Cr(VI) dolazi do njegove redukcije [$E^0(\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}) = 1,36\text{V}$].^{97,98,99,100} Neki od mehanizama pri uklanjanja iona metala pomoću

nanočestica željeza prikazani su slikom 5. Tijekom kontakta Cr(VI) i aktivnog mjesta na čestici nZVI Cr(VI) se reducira u Cr(III), Na površini čestica dolazi do taloženja nastalih trovalentnih iona Cr(III) i Fe(III). Nastali Cr(III) i Fe(III) u prisutnosti OH⁻ iona se talože u obliku Cr-Fe oksihidroksida ili hidroksida te dolazi do njihove imobilizacije na površini nanočestice. Za oksianione poput arsenata koji imaju standardni redukcijski potencijal malo iznad željeza, mehanizam uklanjanja je adsorpcija na površini i difuzija u česticu blizu površine. Za metalne katione poput Zn(II) i Cs(I) sa standardnim redukcijskim potencijalom manjim ili jednakim željezu, mehanizam uklanjanja je sorpcija ili kompleksiranje na površini. Kod kationa poput Ag(I), s potencijalom pozitivnijim od željeza mehanizam uklanjanja je elektrokemijska redukcija. Za metale poput nikla, primjerice Ni(II), mehanizam je sorpcija i redukcija ili difuzija u jezgru.^{101,102}



Slika 5. Pretpostavljeni mehanizmi reakcija iona metala s nZVI

2.5. PREGLED ZNANSTVENIH POSTIGNUĆA U PODRUČJU KARAKTERIZACIJE MATERIJALA S TEMELJNOM MATRICOM ŽELJEZA

Analiza željezom bogatih materijala s arhološkog lokaliteta Covasna koju su proveli Ion i suradnici provedena je metodama optičke plazma spektrometrije, te rentgenske difrakcije, termičke analize te energijski razlučujuće rentgenske fluorescencije. Otpadni metalurški materijali pokazali su povišeni sadržaj TiO_2 , V_2O_5 , CaO , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , MnO , Fe_2O_3 , ZnO , K_2O , PbO , Sr i Zn . S mineraloškog gledišta, prisutne su kao dominantne forme fajalit, često prisutan u troskama i granat almandin iz skupine mezosilikata. Analizirana šljaka je obogaćena magnetitom, tridimitom i kvarcom, uz visok sadržaj željeza. Omjeri $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{K}_2\text{O}/\text{MgO}$ bili su prilično niski (1,2-2), što upućuje na to da se radilo o troski. Također, činjenica da su sadržaji CaO , MgO i K_2O prisutni u nižim koncentracijama, upućuje na mogućnost da se osim drveta i ugljena za taljenje materijala najvjerojatnije koristio drveni ugljen. Prisutnost vanadija u analiziranim uzorcima dokaz je uporebe hematitne ili magnetitne rude za dobivanje željeza, dok je termička analiza pružila vrijedne informacije o sastavu analiziranih materijala, te se pokazalo da je magnetit glavna komponenta materijala.¹⁰³

Analiza pretražnom elektronskom mikroskopijom može koristiti kod razlikovanja materijala s željeznom matricom u smislu njihove mikrostrukture i sastava. Portillo i suradnici pokazali su mogućnosti mikroskopije u identificiranju različitih tipova materijala iz proizvodnje željeza. Također, došli su do zaključka da se iz šljake mogu procijeniti podaci o temperaturama peći i hlađenja. Teksture površine koje se dobiju pretražnom mikroskopijom ukazuju na brzinu hlađenja, pri čemu prisutnost površina indikativnih na olivin ukazuju na sporo hlađenje, dok prisutnost površina koje odgovaraju olivinu skeletne strukture i wüstit s dendritičnom strukturom upućuju na veće brzine hlađenja. Što su prisutne strukture izduženije brzina hlađenja bila je veća. Stoga skeletne strukture upućuju na raspon temperatura (60-100 °C) a denritske strukture na hlađenje pri temperaturama višim od 100 °C. Rentgenska strukturna analiza pružila je vrijedne informacija o mineralnom sastavu uzoraka pri čemu su određene mineralne faze poslužile za utvrđivanje temperature peći. Prisutnost wüstita upućuje na temperature unutar peći u raponu 500-1200 °C dok prisutnost olivina ukazuje na temperature peći od 1000 °C do 1100 °C.

Također, mineralne nakupine upućuju na radne uvjete u peći. Prisutnost magnetita ukazuje lošu kontrolu ventilacijskog sustava, odnosno povećani dotok kisika prilikom procesa taljenja, pri čemu dolazi do oksidacije wüstita. Čestice željeza ukazuju na lošu učinkovitost tijekom procesa. Nadalje pretražnom mikroskopijom utvrđeno je korištenje vapna i silicijeva dioksida kao taljiva u svrhu snižavanja tališta pri proizvodnji željeza. Pretpostavljeno je da je u kovačkim pećima kvarc bio glavno taljivo, a da je vapno korišteno kao dodatak koji je smanjivao viskoznost šljake i čime je olakšano odvajanje šljake od nastalog spužvastog željeza. Također, zaključeno je da se ne može isključiti istovremeno miješanje oba taljiva. Pristupom s više analitičkih metoda postignuto je bolje razumijevanje lokalnog procesa dobivanja željeza tijekom rimskog perioda.¹⁰⁴

Kvantitativna analiza glavnih konstituenata uzoraka šljake ima značajan doprinos u kontroli kvalitete i svojstvima materijala na bazi željeza. Šljaka je složeni uzorak s mnoštvom kemijskih elemenata, stoga su spektri dobiveni metodom spektrometrije laserom potaknutoga raspada (LIBS)^{xvi} iznimno bogati atomskim linijama.

Metoda LIBS u radu Zhanga i suradnika uz korištenje statističkih alata metode nadziranog učenja (SVM)^{xvii}, te metode djelomičnih najmanjih kvadrata (PLS)^{xviii} uspješno je korištena za kvantitativnu i klasifikacijsku analizu 20 uzoraka šljake. Karakteristične linije spektra LIBS Ca, Si, Al, Mg i Ti, identificirane su uz pomoć NIST-ove baze podataka. Kvantitativna analiza glavnih komponenti (Fe_2O_3 , CaO, SiO_2 , Al_2O_3 , MgO i TiO_2) je dovršena uz pomoć alata metode nadziranog učenja SVM uz cijeli spektar kao početnu varijablu. Računate su osjetljivost, specifičnost i točnost u svrhu određivanja mogućnosti klasifikacije tehnike PLS-DA u analizi uzoraka šljake. Šljaka iz SM (Simens-Martin) peći uspješno je klasificirana pomoću tehnika PLS-DA te je točnost u određivanju šljake s visokim sadržajem titanija iznosila 96,67 %. Ovo je potvrda da metoda LIBS u kombinaciji sa SVM i PLS metodama ima obećavajuće karakteristike u kontroli šljake i u metalurškoj industriji.⁸²

^{xvi} engl. *laser induced breakdown spectrometry*

^{xvii} engl. *support vector machine*

^{xviii} engl. *partial least square*

Sirovi materijali i željezo (rude, šljaka) s različitih arheoloških lokaliteta za proizvodnju željeza u starim proizvodnim pogonima Francuske, analizirani su radu Desaulty i suradnici sa svrhom razumijevanja kemijskog ponašanja elemenata u tragovima. Također, jedan od ciljeva bio je razumijeti koji od elemenata bi mogli biti ključni za povezivanje analiziranih materijala s lokacijom. Metoda ICP-MS korištena u ovom radu, pokazala se izvrsnim alatom u ovoj vrsti studije. Za dodatnu potvrdu u smislu procjene pogodnosti metode ICP-MS u određivanju elemenata Sc, Co, (Ni), Rb, Cs, Ba, La, Ce, Sm, Eu, Yb, Hf, Th, i U, korištena je metoda instrumentne neutronske aktivacijske analize koja je temeljna metoda u analizi različitih uzoraka poput keramike, bronce, stakla i mnogih drugih tipova uzoraka. Analiza provedena metodom spektrometrije masa uz induktivno spregnutu plazmu uz tehniku dodatka standarda u usporedbi s rezultatima metode INAA, pokazala je da se metoda ICP-MS može uspješno koristiti za određivanje potonjih elemenata uz prethodnu pripravu uzoraka mokrim razaranjem. Potvrda tome su postignute niske detekcijske granice, dobra osjetljivost i preciznost.

Nadalje, Desaulty i suradnici su u radu koristili omjere sadržaja parova elemenata u tragovima određenih u analizi u svrhu razlikovanja različitih regija u kojima se provodila proizvodnja željeza. Kombinacijom pet parova elemenata u tragovima: Yb/Ce, Ce/Th, La/Sc, U/Th, Nb/Y odabranih prema njihovom geokemijskom ponašanju i termodinamičkim uvjetima tijekom procesa proizvodnje, uspješno su pokazali da je moguće razlikovanje kemijskog potpisa artefakata iz različitih regija. Ovim su radom otvorili daljnje smjernice u studijama određivanja porijekla arheometalurških ostataka iz rane proizvodnje željeza. Nadalje, ovim radom otvara se pitanje studije kompletnog proizvodnog procesa, od sirovine do ostataka nakon proizvodnje, te istraživanja u smislu praćenja tragova trgovine proizvoda željeza među regijama.

Uspoređivanjem rezultata mjerenja dobivenih metodama ICP-MS i INAA, ustanovljena je supresija signala određenih analita kao posljedica opterećenja matrice. Stoga su nužne daljnje studije u smislu boljeg razumijevanja efekata kod određivanja elemenata u zahtjevnim matricama bogatim željezom.⁶⁷ Među glavne parametre u istraživanjima karakterizacije nanočestica su određivanje veličine, oblika, distribucije veličine, stupnja agregacije, naboja površine, relativne površine te djelomično površinske kemije. Veličina i distribucija veličine

čestica, te prisutnost različitih liganada korištenih u funkcionalizaciji čestica, mogu utjecati na svojstva čestica i moguću primjenu.

Za sada ne postoje standardizirane metode u ovoj problematici. Odgovarajuće i robusne mjerne metode za karakterizaciju nanočestica uvelike će utjecati njihovu daljnju komercijalizaciju, odnosno primjenu, te omogućiti ulazak u zakonsku regulativu koja direktno utječe na industriju. Ove studije su iznimno interdisciplinarne, a problemi koji se javljaju su nepostojanje odgovarajućih referentnih materijala kao potvrda točnosti analitičkih instrumentnih alata te poteškoće povezane s pripravom uzoraka za analizu i nepostojanje baza podataka koje bi olakšale interpretaciju rezultata. Dodatno, postoje mnogi prostori za napredak u analizama uzoraka *in-situ*, *on-line*, posebice u *scale-up* proizvodnji, te njihove analize u kompleksnim matricama. Također, povećat će se potreba za kemijskom analizom otpadnih voda i otpada vezanih uz masovnu proizvodnju nanočestica, te će se dodatno povećati potreba za pouzdanim metodama kvantifikacije. Stoga je od iznimne važnosti raditi na razvoju metoda kvantifikacije nanočestica i njihovih funkcionaliziranih oblika.¹⁰⁵

2.6. KEMOMETRIJSKE METODE U KARAKTERIZACIJI MATERIJALA

2.6.1. Multivarijatne metode analize

Multivarijatne metode analize koriste se u svrhu dobivanja informacija iz eksperimentalnih podataka uz korištenje statističkih alata. Ovim se metodama istovremeno analiziraju podaci koji pripadaju različitim varijablama, za razliku od univarijatnih metoda koje u analizi koriste samo jednu varijablu. Multivarijatne metode analize mogu se svrstati u kvantitativne i kvalitativne. Multivarijatna analiza spada u granu statističkih metoda koja proučava analizu višestrukih izmjera većeg broja varijabli na više ili jednom uzorku jedinki.¹⁰⁶ Krajnji cilj kvalitativnih metoda je odgovor na pitanje o identitetu objekta od interesa, utvrđivanje razlika među uzorcima te njihovo grupiranje. Postupak utvrđivanja identiteta uključuje klasifikaciju sastojaka s obzirom na vrijednost mjerenih varijabli.

Kod klasifikacije se uobičajeno koriste nadgledane i nenadgledane metode. Nenadgledane metode grupiraju uzorke te klasificiraju bez ranijeg znanja o sustavu ili procesu.

Kod nadgledanih metoda koristi se model dobiven na temelju analize poznatih uzoraka. Za statističku interpretaciju rezultata u ovome radu korištene su analiza klastera(CA)^{xix} i analiza glavnih komponenti(PCA).^{xx,107}

2.6.2. Analiza glavnih komponenti

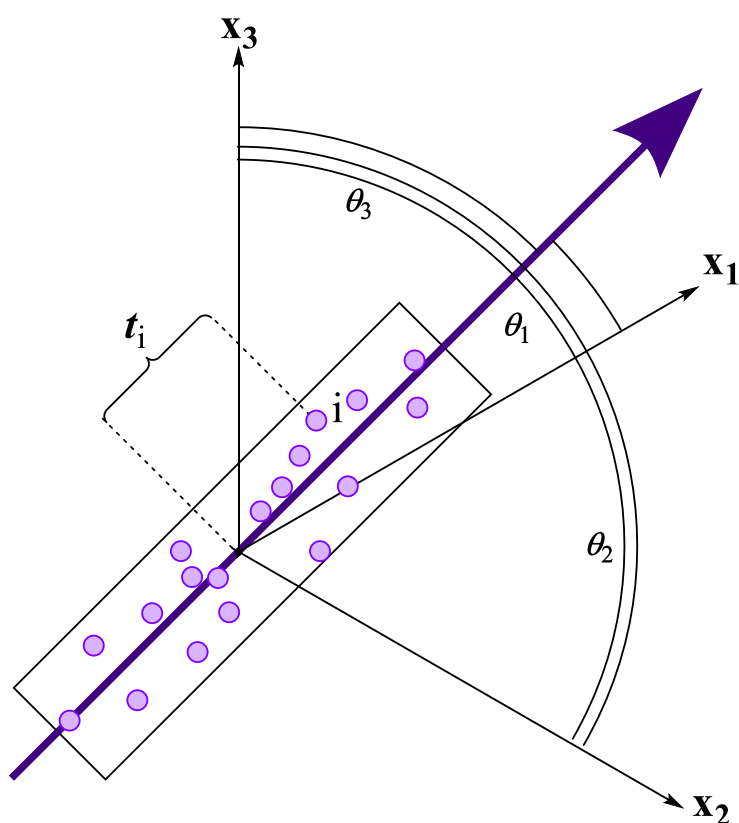
Ova metoda omogućava kvalitativnu analizu podataka i njihovo grupiranje bez postavljenog fizičkog modela. Dobiveni podaci prikazuju se točkama u n -dimenzijskom prostoru s odgovarajućim vektorima \mathbf{x}_i predstavlja određenu varijablu i . Uvođenjem glavnih komponenti (PC) smanjuje se dimenzionalnost prostora. Na ovaj je način olakšana interpretacija podataka. Varijaciju u skupu podataka opisuju glavne komponente (PC1, PC2, PC3...), koje su međusobno okomite. Pri opisu varijacija u podacima najveći doprinos ima prva glavna komponenta, PC1, pa PC2, itd. U koordinatnom sustavu (slika 6) udaljenost t_i projekcije točke i na glavnu komponentu od ishodišta odgovara vrijednosti faktorskog pogotka ili skora^{xxi} za podatak i . Međusobna korelacija glavnih komponenti i originalnih varijabli opisuje se kao opterećenje^{xxii}. Opterećenje odgovara kosinusu kuta θ_i između vektora glavne komponente i vektora \mathbf{x}_i pridruženog varijabli i . Glavni aspekt PCA analize jest sažimanje i i analiza linearne povezanosti većeg broja koreliranih kvantitativnih varijabli koje su multivarijatno distribuirane. Postiže se njihova kondenzacija u manji broj komponenti, odnosno novih varijabli koje su međusobno nekorelirane, a uz minimalni gubitak informacija.¹⁰⁸

^{xix} engl. *cluster analysis*

^{xx} engl. *Principal components analysis*

^{xxi} engl. *factor score*

^{xxii} eng. *loading*



Slika 6. Prva glavna komponenta (PC1), faktorski bod t_i za točku i i pripadajući kutevi između PC1 i vektora x_1 , x_2 , x_3 .

Pretpostavke koje dovode do odabira analize glavnih komponenta zapravo su više konceptualne, a manje statističke. Analiza glavnih komponenti je neosjetljiva na probleme normalnosti, linearnosti i homogenosti varijanci. Osnovu za njezinu interpretaciju čine svojstveni vektori, čije su vrijednosti u prvoj glavnoj komponenti većinom relativno podjednako raspoređene s obzirom na izvorne varijable. Do disproporcije zapravo dolazi u drugoj glavnoj komponenti, čime je omogućeno izdvajanje izvorne ili nekoliko varijabli koje imaju jače učešće. Ovim se postiže objašnjavanje i sažimanje ukupne varijabilnosti. Skorovi glavnih komponenta se mogu koristiti za grafičku interpretaciju, čime se postiže njihova bolja vizualizacija. Nadalje, mogu se upotijebiti kao ulazne varijable ostalih multivarijatnih metoda, primjerice klusterske, regresijske i diskriminantne analize. Smanjena je mogućnost smislene interpretacije glavnih komponenta budući da nove varijable nisu korelirane¹⁰⁶. Analiza glavnih komponenti može poslužiti i kako dodatni alat za poboljšanje slike kod mapiranja uzoraka metodom XRF, posebice kod slabih intenziteta fluorescencije, a krajnji rezultat je jasniji prikaz.¹⁰⁹

2.6.3. Rojna ili analiza klastera

Klasteriranje ili analiza klastera, koja se naziva još i rojna analiza, multivarijatna je tehnika statističke analize pomoću koje se nastoji utvrditi (identificirati i analizirati) relativno homogene grupe objekata (ili varijabli). Spada u istraživačke analize čiji je osnovni cilj sortirati različite podatke u grupe pri čemu se maksimizira stupanj sličnosti unutar grupe uz uvjet da je sličnost s drugim grupama minimalna. Zbog toga se često koristi i kao alternativa analizi glavnih komponenta za opisivanje strukture podataka. Koristi pri određivanju relativno homogenih grupa objekata koji se nazivaju klasteri ili rojevi. Otuda još naziv rojna analiza. U analizi klastera grupna pripadnost objekata nije poznata, niti je unaprijed poznat konačni broj grupa. Ovisno o korištenoj tehnici grupiranja, rezultat analize je grupiranje objekata prema varijablama. Cilj analize jest utvrđivanje homogenih grupa, ispitivanje istinitosti prethodno ustanovljene hipoteze ili postavljanje nove, uzimajući u obzir dostupne podatke. Klaster je grupa međusobno sličnih (povezanih) uzoraka dok su uzorci u različitim klasterima međusobno različiti (ili nepovezani). Postoji veći broj metoda za kombiniranje uzoraka u klastere, a najčešći načini prikazivanja podataka su hijerarhijski i nehijerarhijski. Podaci su prikazani tzv. stablom koje se naziva dendrogram. Naziva se hijerarhijskim jer se velike grupe mogu podijeliti na manje. Najčešće se koriste kada se želi napraviti vizualna prezentacija rojne analize.

Postoje dva osnovna tipa hijerarhijske klasterne analize: rastuća ili aglomerativna te divizivna ili opadajuća. U rastućoj analizi svaki objekt započinje kao posebni klaster, čiji se broj u sljedećim koracima smanjuje dok se svi na kraju ne grupiraju u jedan veliki klaster. U divizivnoj, koja počinje jednim velikim klasterom, u kojem su sadržani svi opažaji, u sljedećim koracima dolazi do dijeljenja. Obje metode daju isti rezultat, sa suprotne točke opažanja.¹⁰⁶

Za razvoj klastera koristi se nekoliko metoda:

1. metoda centroida – svaka grupa predstavljena je prosječnim centroidom, pri čemu je udaljenost među klasterima euklidska udaljenost ili kvadrat euklidske udaljenosti između njihovih centroida.
2. pojedinačna povezanost ili metoda najbližeg susjeda – minimalna udaljenost među mogućim parovima opažanja u dva klastera
3. potpuna vezanost ili metoda najdaljeg susjeda-maksimalna udaljenost među svim mogućim parovima opažanja u dva klastera
4. prosječna vezanost – prosječna udaljenost među svim mogućim parovima opažanja u dva klastera
5. Wardova metoda – ne računa međusobnu udaljenost klastera, već maksimizira homogenost unutar klastera. Kao mjera homogenosti koristi se suma kvadrata unutar klastera.

U nehijerarhijskoj klasterškoj analizi broj klastera i odgovarajućih centroida moraju unaprijed biti poznati. Koristi se nekoliko algoritama za pridavanje opažanja klasterima, primjerice postupni prag. Ovako se odredi početni klaster s unaprijed specificiranim udaljenostima. Kod takozvanog paralelog praga odredi se nekoliko početnih klastera i optimizacija kojom je moguće preuređivanje sadržaja klastera nastalih tijekom analize. Rješenja ovog tipa analize dakako je ovisna o spretnosti analitičara kod početnog odabira centroida. Klasterška analiza zapravo nije tehnika statističkog zaključivanja u smislu pretpostavki odnosa populacija-uzorak, već spada u objektivnu metodologiju kojom je moguće klasificirati, uz jaku matematičku podlogu. Nadalje, nije „opterećena“ pretpostavkama o normalnosti, homogenosti varijanci i linearnosti. Međutim, osjetljiva je na izbor varijabli koje su relevantne za objekt istraživanja te na opažaje različite od ostalih. Multikolinearnost i reprezentativnost su od velike važnosti. Za razliku od ostalih multivarijatnih tehnika, klaster analiza je uvelike ovisna o analitičaru, upravo zbog većeg broja podmetoda. Interpretirati dobivene klasterne znači objasniti im sadržaj, odnosno opisati klaster riječima ili ga imenovati.¹⁰⁶

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. ODREĐIVANJE SADRŽAJA ELEMENATA U ARHEOMETALURŠKIM OSTACIMA

3.1.1. Kemikalije

- klorovodična kiselina, HCl konc. ($w = 36,5 \%$) p.a. (Kemika)
- dušična kiselina, HNO₃ konc. ($w = 65 \%$) p.a. (Kemika)
- standardne jednoelementne otopine spektralne čistoće Al, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mo, Mn, Ni, Pb, V, Zn, Ti, Zr, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu;
 $\gamma = 1000 \mu\text{g mL}^{-1}$ za ICP-AES i ICP-MS, (Merck)
- destilirana deionizirana voda ($\rho = 18 \text{ M}\Omega\text{cm}$)

3.1.1. Instrumenti

Analiza otopina uzoraka optičkom plazma spektrometrijom rađene su uz pomoć instrumenta *Prodigy High Dispersion ICP*, Teledyne Leeman Labs, (Hudson, NH, SAD). Instrument je opremljen tzv. “free running” radiofrekvencijskim generatorom radne frekvencije 40 MHz i ešletnim spektrometrom s programabilnim detektorom velikog formata, (L-PAD).^{xxiii} Sustav za uvođenje uzoraka sastoji se od: peristaltičke pumpe, staklene ciklonske komore za raspršivanje i staklenog koncentričnog raspršivača. U radu je korišten takozvani „dual-view“ plamenik kojim je omogućeno prikupljanje analitičkog signala u aksijalnom i radijalnom načinu. Snaga generatora bila je ugođena na konstantnu vrijednost od 1,2 kW, a protoci argona za hlađenje na 18 L min^{-1} ; argona za unošenje uzorka na $0,9 \text{ L min}^{-1}$ te stalan protok uzorka od 1 mL min^{-1} . Vrijeme prikupljanja analitičkog signala bilo je ugođeno na 20 s za manje osjetljive emisijske linije te 10 s za linije s boljom osjetljivošću, uz tri ponavljanja za svako mjerenje. Preciznost instrumenta pri mjerenju na odabranim analitičkim linijama iznosila je 0,1-1,0 % relativne standardne devijacije. Najbolje emisijske linije slobodne od interferencija elemenata Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mo, Mn, Ni, Pb, V, i Zn odabrane su iz ešelograma s L-PAD detektora uz oduzimanje pozadinskog zračenja.

^{xxiii} engl. *Large Format Programmable Array Detector*

Za određivanje elemenata u tragovima i lantanoida korištena je metoda spektrometrije masa uz induktivno spregnutu plazmu. Mjerena su izvedena na instrumentu Agilent 7700x ICP-MS, s mogućnošću unošenja koncentrirane matrice (HMI)^{xxiv}, opremljenim oktopolnim sustavom (ORS³) za mjerenje s helijevim modom, te integriranim uređajem za automatsko uvođenje uzorka (Agilent I-AS). Sustav za uvođenje uzoraka sastojao se od komore za raspršivanje tip *Scott double-pass* i staklenog koncentričnog raspršivača *MicroMist*. Radni parametri postavljeni su na robustne uvjete ($\text{CeO}^+/\text{Ce}^+ \sim 0.2 \%$) upotrebom softvera *MassHunter*. Za razrijeđivanje matrice korišten je umjereni mod, snaga generatora ugođena je na 1550 W, protok plina nosioca $0,6 \text{ L min}^{-1}$, plin za razrijeđivanje $0,3 \text{ L min}^{-1}$, a helija kao kolizijskog plina $4,5 \text{ L min}^{-1}$. Kinetička energija diskriminacije (KED) iznosila je 3 V. Prikupljanje spektara Ti, Zr, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, i Lu izvođeno je u tri replike od po 0,2 sekunde.

Pretražni elektronski mikroskop s emisijom polja Thermo Fischer Scientific FEI Quanta 250 FEG korišten je za ispitivanje površine uzoraka. SEM slike su dobivene u vakuumskom modu $1\text{e}^{-4} \text{ Pa} - 3\text{e}^{-3} \text{ Pa}$, na nepresvučenim uzorcima korištenjem detektora povratno raspršenih elektrona BSED i ubrzanjem pri naponu od 10 do 20 kV.

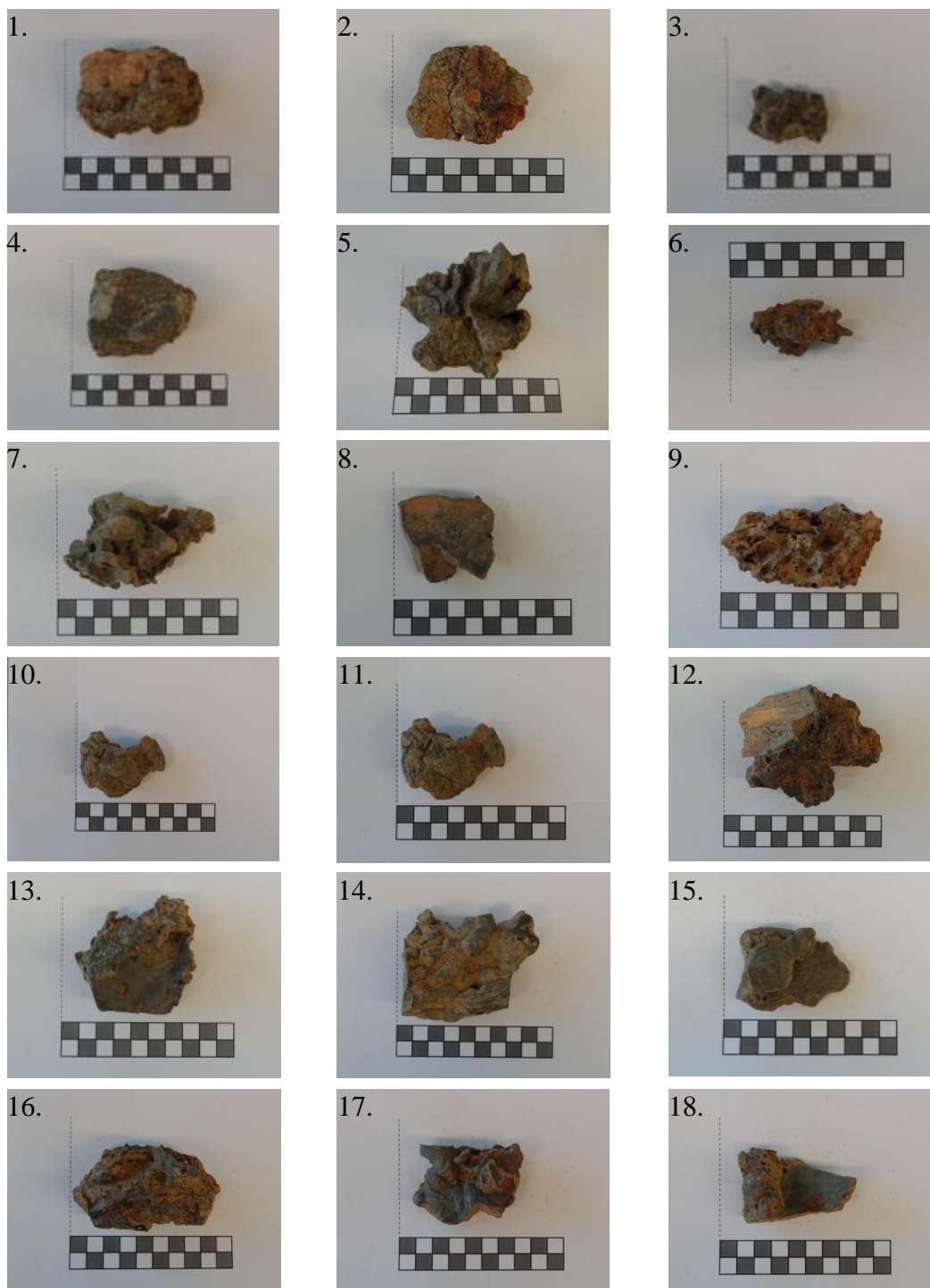
Priprava otopina iz arheometalurških uzoraka provedena je razgradnjom u uređaju za mikrovalno potpomognuto razaranje Microwave Pressure Digestion System Speedwave MWS-2 tvrtke Berghof. Uređaj je opremljen nosačem za 10 uzoraka (slika 13). Reakcijske posude načinjene su od fluoriranog polimera (politetrafluoretilena, PTFE).

3.1.2. Uzorci arheometalurških ostataka

Svi uzorci su iskopani tijekom arheoloških istraživanja pod vodstvom Muzeja grada Zagreba. Uzorci su prikupljeni s lokaliteta blizu naselja Okuje u Turopolju kod Velike Gorice (geografska širina $45^\circ 40'$ sjeverno, geografska dužina $16^\circ 4'$ istočno). S obzirom na istovremene radove na izgradnji buduće autoceste između Siska i Zagreba, velika većina iskopanih uzoraka uzoraka stavljena je u odgovarajuće vreće za spremanje i dopremljena u muzejsko spremište. Shodno

^{xxiv} engl. *High Matrix Introduction*

tome, svi uzorci su prethodno sortirani i odabrani prema određenim vizualnim karakteristikama. Slika 7 prikazuje analizirane uzorke.



Slika 7. Fotografске snimke arheometalurških uzoraka (1 kvadrat mjeri 1 cm × 1 cm)

Uzorci su nasumično odabrani iz osam skupina uskladištenih ostataka, a uključivali su šljaku, naslage, razne fragmente i ostatke spužvastog željeza, čiji je opis uz arheološku signaturu prikazan u tablici 2.

Tablica 2. Odabrani uzorci arheometalurških ostataka

| uzorak broj | analitička oznaka | arheološka oznaka | opis vanjskog izgleda |
|-------------|-------------------|-------------------|--|
| 1 | 1A | 4221 | Keramikom bogata šljaka/ fragment s naslagom |
| 2 | 1C | 4224y | Keramikom bogata šljaka |
| 3 | 2A | 5200 | „ostaci spužvastog željeza“ željezna šljaka |
| 4 | 3A | 2917 | „ostaci spužvastog željeza“ željezna šljaka |
| 5 | 4A | 5198 | „ostaci spužvastog željeza“ željezna šljaka |
| 6 | 4B | 5198x | „ostaci spužvastog željeza“ željezna šljaka |
| 7 | 4D | 5198z | „ostaci spužvastog željeza“ željezna šljaka |
| 8 | 4E | 5198 m | Keramikom bogata šljaka |
| 9 | 5A | 3170 | Keramikom bogata šljaka/ fragment s naslagom |
| 10 | 5C | 3170y | Keramikom bogata šljaka/ fragment s naslagom |
| 11 | 5D | 3170z | Keramikom bogata šljaka/ fragment s naslagom |
| 12 | 6A | 5186 | Ostaci peći – keramička cijev |
| 13 | 6C | 5186y | Keramikom bogata šljaka/ fragment s naslagom |
| 14 | 7A | 2309 | „ostaci spužvastog željeza“ željezna šljaka |
| 15 | 7C | 2309y | „ostaci spužvastog željeza“ željezna šljaka |
| 16 | 8A | 5194 | fragment s naslagom |
| 17 | 8C | 5194y | Keramikom bogata šljaka/ fragment s naslagom |
| 18 | 8D | 5194z | Keramikom bogata šljaka/ fragment s naslagom |

3.1.3. Postupak priprave uzoraka za mjerenje

Uzorci su bili namočeni u deioniziranu vodu te potom pažljivo očišćeni plastičnom četkicom. Osušeni uzorci su zatim prije mljevenja bili obrađivani i usitnjeni dijamentnim alatom. Manji dijelovi korišteni su za SEM-EDS analizu. Ostatak materijala je ustinjavan u mlinu (Retsch, BB51, Haan, Germany) i prosijan na veličinu čestica ispod 100 μm . Usitnjeni uzorci su prethodno vaganju osušeni pri 105 °C. Usitnjeni i homogenizirani praškasti uzorci razdjeljeni su na tri dijela uslijed čega su analizirani kao tri replike. Od početnog praškastog uzorka odvojeno je oko tri grama za pripremu pastila za mjerenje rentgenskom fluorescencijskom analizom.

Metodom SEM mapiran je sastav uzoraka arheometalurških ostataka. Priprema uzorka se sastojala od lijepljenja uzorka na ljepljivu električno vodljivu grafitnu traku, te neparivanja slojem zlata na uređaju neparivalica. Tako pripremljeni uzorak postavio se u pretražni elektronski mikroskop *FEG QUANTA 250 SEM FEI*. Uzorci su snimani pri različitim povećanjima u području od 250 \times , do 200 000 \times .

Za pripravu uzoraka mokrom digestijom prethodno mjerenju metodama ICP-AES i ICP-MS točno je vagano 0,5 grama praha uz analitičku točnost ($m = 0,01$ mg) te kvantitativno prebačeno u teflonske posude. Otopine uzoraka korištenih u mjerenju metodom ICP-AES pripremljene su mikrovalno potpomognutom razgradnjom u mikrovalnoj pećnici MWS-2 Microwave System Speedwave, Berghof, Eningen, Njemačka, uz korištenje 8,0 mL smjese koncentrirane dušične kiseline (65 % m/v) i klorovodične kiseline (30 % m/v), Suprapure, Merck, Njemačka. Otopine su nakon razgradnje kvantitativno prebačene u odmjerne tikvice od 25,0 mL i razrijeđene destiliranom deioniziranom vodom (18 M Ω cm, Milli-Q Element system, Millipore, Sjedinjene Američke Države) do oznake.

Dio praškastih uzoraka također je bio korišten za određivanje elemenata u ultratragovima i lantanoida metodom ICP-MS. U tu svrhu, točne odvage od 0,5 g uzoraka prebačene su u 10 mililitarske staklene kivete i podvrgnute mikrovalno potpomognutoj razgradnji u sustavu UltraClave, Milestone s.r.l., Sorisole, Italija. Uzorci su otapani u 2,0 mL dušične kiseline (50 % v/v) te je tijekom dva sata provođena razgradnja pri tlaku od 200 bara i temperaturi od 280 °C. Nakon 40 minuta hlađenja, otopine su prebačene u odmjerne tikvice od 25,0 mL te je za nadopunjavanje također korištena destilirana deionizirana voda.

3.1.4. Mjerni postupci

Odabir emisijskih linija i njihovo pozicioniranje prethodi mjerenju atomskom emisijskom spektrometrijom uz induktivno spregnutu plazmu. U bazi instrumentnog softvera, nalaze se emisijske linije elemenata, koje se mogu pretraživati preko omjera signal/šum te prema vrsti linije (atomska ili ionska). Također, uvedene su i linije potencijalnih interferencija koje su moguće pri određenim linijama. Odabir linija za mjerenje učinjen je sukladno procjeni prema dostupnoj znanstvenoj literaturi te podacima iz baze podataka. Mjereni su intenziteti emisije elemenata pri odabranim valnim duljinama uvođenjem monoelementnih standardnih otopina određivanih elemenata. Rezultat ovoga dijela mjerenja jest slika, zapravo uvećani dio ešelograma, pomoću koje se izabire krajnje pozicioniranje emisijske linije na detektoru. Ispravnim pozicioniranjem zapravo se smanjuje mogućnost interferencija koje se mogu pojaviti uslijed prisutnih bliskih linija drugih elemenata ili bliskih linija istoga elementa.

Ovaj postupak prethodio je utvrđivanju odnosa između intenziteta i koncentracije mjerenih elemenata koji je utvrđen mjerenjem intenziteta emisije mjerenih elemenata pomoću niza pripremljenih otopina određenih elemenata poznatih koncentracija. Pri određivanju kalibracijskih krivulja korištene su standardne otopine dobivene razrjeđivanjem multielementnog standarda koncentracije $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$. Određene su kalibracijske krivulje mjerenjem otopina multielementnog standarda koncentracijskog raspona $0,01\text{--}10,00 \mu\text{g mL}^{-1}$. Postupak mjerenja sastojao se od tri uzastopna jednakotrajna mjerenja intenziteta u vremenu od 10 sekundi, iz čijih iznosa softver izračunava srednju vrijednost. Te se vrijednosti grafički prikazuju kao kalibracijska krivulja. Pri odabranim valnim duljinama, mjeren je intenzitet emisije zračenja te je prema kalibracijskoj krivulji izračunata srednja vrijednost koncentracije za svaki analit. Standardno odstupanje mjerenja izračunato je istim načinom. Da bi se provela kontrola analitičkog postupka pripreve uzorka svaki je uzorak pripremljen i mjeren dva puta. Sadržaj svakog analita je nakon preračuna s obzirom na odvagu i razrjeđenje prikazan kao maseni udio izražen u jedinicama $\mu\text{g g}^{-1}$ ili kao ppm, te je uz rezultat prikazano i standardno odstupanje.

3.1.5. Detekcijske granice

Mjeren je odziv instrumenta za standardnu otopinu koncentracije $10 \mu\text{g L}^{-1}$, uobičajeno tri puta, te jedanaest puta odziv instrumenta za slijepu probu. Za izračun detekcijskih granica korišteno je načelo koju je uveo When Kaiser, jednadžba 3.1.

$$c_L = \frac{c_{st}}{\bar{I}_{st} - \bar{I}_{sp}} \cdot 3\sigma \quad (3.1)$$

pri čemu je c_L detekcijska granica određenog elementa, c_{st} množinska koncentracija standardne otopine za određivani element, \bar{I}_{st} prosjek vrijednosti izmjerenog intenziteta standardne otopine, \bar{I}_{sp} prosjek vrijednosti izmjerenog intenziteta slijepe probe, σ standardno odstupanje mjerenja.

3.1.6. *Postupak priprave uzoraka za mjerenje*

U svrhu potvrde točnosti postupka priprave uzoraka istim načinom priprave podvrgnuti su uzorci certificiranih referentnih materijala čelika NIST-SRM 1155a i rude koja sadrži lantanoide TRM-2 (Central Geological Laboratory, Ulaanbaatar, Mongolija). Točnost primjenjenih metoda i mjerenja je izražena kao relativna pogreška i kretala se u raponu od 0,1–8 % za sve određivane metale. Svi su uzorci pripremani i određivani u dvije replike. U mjerenju su također korištene slijepa probe.

3.2. PRIPRAVA I KARAKTERIZACIJA NANOČESTICA ŽELJEZA

3.2.1. Kemikalije

U sintezi uzoraka nanočestica korištene su sljedeće kemikalije:

- željezov(III) klorid heksahidrat, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ p.a. (T.T.T.)
- natrijev borhidrid, NaBH_4 (Scharlau)
- piridin–2,6–dikarboksilna kiselina (dipikolinska kis.), $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4$ p.a. (Fluka Chemika)
- etilendiamintetraoctena kiselina dinatrijeva sol–dihidrat, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ p.a. (Kemika)
- apsolutni etanol, > 99,8 % v/v (Sigma Aldrich, Njemačka)

Za analizu uzoraka korištene su:

- dušična kiselina, HNO_3 konc. ($w = 65\%$) p.a. (Kemika)
- klorovodična kiselina, HCl konc. ($w = 36\%$) p.a. (Kemika)
- kalijev bikromat, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Fluka, Švicarska)
- 1,5-difenilkarbazid (Merck, Njemačka)
- standardne monoelementne otopine spektralne čistoće V, Cr, Mn, Co, Cu, Ni, In, Cd, Zn; $\gamma = 1000 \mu\text{g mL}^{-1}$ za ICP-AES, (Merck)
- destilirana deionizirana voda ($\rho = 18 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$)

3.2.1. Instrumenti i uređaji

U karakterizaciji nanočestica i analizi otopina nakon separacija korišteni su instrumenti prethodno opisani u poglavlju 3.1.2. Karakterizacija strukture i veličine sintetiziranih čestica provedena je pretražnim elektronskim mikroskopom. Priprema uzorka se sastojala od lijepljenja uzorka na ljepljivu električno vodljivu grafitnu traku, te napanjanja slojem zlata na uređaju napanjalica. Tako pripremljeni uzorci su snimani pri povećanjima u području od $250 \times$, do $200\,000 \times$. Za SEM-EDS analizu nije bila potrebna daljnja priprema uzoraka, korišten je isti pretražni mikroskop, ali uz detektor EDS.

Dodatno su za karakterizaciju pripremljenih neutralnih i funkcionaliziranih nanočestica željeza korišteni rentgenski difraktometar te instrumenti za termogravimetrijsku analizu i infracrvenu spektroskopiju. Uzorci su snimani metodom difrakcije rentgenskog zračenja na polikristalnom uzorku pomoću difraktometra *Philips X'Change*. Programski paket *Philips X'Pert*.^x je korišten za prikupljanje i obradu podataka. Uzorak je stavljen na silicijev nosač koji se uobičajeno upotrebljava kod smanjene dostupnosti istraživanog materijala, tj. kada uzorak nema u dovoljnoj količini za snimanje na aluminijskom nosaču u standardnom načinu. Maksimumi su bilježeni u rasponu 2θ vrijednosti od 5° – 110° . Tip pretraživanja bio je *step scan*, uz korak pretraživanja od $0,03^\circ$ u sekundi, brojač je pri pojedinoj točki bilježio signal 1,5 sekundu.

Termička analiza provedena je termovagom Metler Toledo TGA/SDTA 851 u dinamičkoj struji dušika. Za prikupljanje i obradu podataka analize korišten je program STARE Software 9.01.

Infracrveni spektri snimljeni su metodom KBr pastile na spektrometru Bruker Vector 22, u području valnih brojeva od 4000 cm^{-1} do 400 cm^{-1} uz razlučivanje od 4 cm^{-1} i rezultati su uprosječivanja 50 snimaka.

Priprava uzoraka meteorita provedena je razgradnjom u uređaju za mikrovalno potpomognuto razaranje Microwave Pressure Digestion System Speedwave MWS-2 tvrtke Berghof s nosačem za 10 uzoraka (slika 8). Reakcijske posude korištene u pripravi načinjene su od fluoriranog polimera (politetrafluoretilena, PTFE). Metoda omogućuje brzu i učinkovitu razgradnju uzoraka, uz djelomično ili potpuno uklanjanje organskog dijela uzorka, ovisno o uvjetima razgradnje. Potrebna je mala količina uzorka i reagensa za razgradnju. Za razliku od otvorenih sustava za razgradnju, kod mikrovalno potpomognute razgradnje mogućnost gubitaka analita i onečišćenja izvana svedena je na minimum.



Slika 8. Sustav za mikrovalno razaranje

3.2.2. *Sinteza nanočestica željeza iz vodene otopine*

Nanočestice željeza pripravljene su u vodenoj otopini redukcijom željeza(III) u vodenoj otopini željezovog(III) klorida natrijevim borhidridom. Otopljena je točna odvaga od 0,5 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ u 50,0 ml destilirane deionizirane vode. Otopina NaBH_4 pripravljena je otapanjem 0,4 g natrijevog borhidrida u 50,0 ml destilirane deionizirane vode. Otopina Fe(III) kvantitativno je prebačena u laboratorijsku čašu od 250 ml te im je uz miješanje pomoću magnetske miješalice dokapavanjem dodavana otopina NaBH_4 . Pripravljenim otopinama izmjerena je vrijednost pH. Nastali talog je filtracijom uz vakuum odvojen od matičnice te ispran dva puta s 20 ml etanola te je prenesen u epruvetu. Čuvan je u zatvorenoj epruveti na sobnoj temperaturi.

3.2.3. Sinteza nanočestica željeza uz funkcionalizaciju odabranim ligandima

Funkcionalizacija nanočestica željeza s etilendiamintetraoctenom kiselinom (EDTA): U 100,0 ml destilirane deionizirane vode otopljena je točna odvaga od 1 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Na isti su način pripravljene četiri vodene otopine različitih koncentracija EDTA, za postizanje različitih molarnih omjera Fe i EDTA. Pripravljene su otopine molarnih omjera 1:1, 2:1, 3:1 i 4:1. Priređene su otopine EDTA za modifikaciju nanočestica u različitim molarnim omjerima: za kompleks */Fe:EDTA, 1:1/* otopljeno je 1,4 g EDTA u 100,0 mL destilirane deionizirane vode, za */Fe:EDTA, 1:2/* otopljeno je 0,7 g EDTA u 80,0 mL destilirane deionizirane vode, za */Fe:EDTA, 1:3/* otopljeno 0,5 g EDTA u 70,0 mL destilirane deionizirane vode i za */Fe:EDTA, 1:4/* otopljeno 0,4 g EDTA u 60,0 mL destilirane deionizirane vode. Otopina natrijevog borhidrida priređena je otapanjem 0,7 g NaBH_4 u 90,0 ml destilirane deionizirane vode i 10,0 mL 10 % NaOH. U nastalu otopinu Fe(III) iona, dodana je otopina EDTA uz mješanje na magnetskoj mješalici te je izmjeren vrijednost pH otopine. Nastaloj otopini dokapavana je otopina NaBH_4 , kojoj se također prethodno izmjerena vrijednost pH. Talog je do analize čuvan pod etanolom u plastičnoj epruveti na sobnoj temperaturi.

Funkcionalizacija nanočestica željeza s dipikolinskom kiselinom (PDCA): Otopljeno je 1 g soli $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ u 100,0 mL destilirane deionizirane vode. Za nastajanje kompleksa */Fe:PDCA, 1:1/* Zbog slabije topljivosti dipikolinske kiseline u vodi, njezina otopina pripravljena je na ultrazvučnoj kupelji otapanjem 0,7 g dipikolinske kiseline u 150,0 ml destilirane deionizirane vode. Za pripravu kompleksa */Fe:PDCA, 2:1/* otopljeno je 0,4 g PDCA u 70,0 mL vode. Za pripravu otopine natrijevog borhidrida otopljeno je 0,70 g NaBH_4 u 90,0 ml destilirane deionizirane vode te pomiješano s 10,0 mL 10 % otopine NaOH. U otopinu je uz miješanje magnetskom miješalicom dodana otopina PDCA te je izmjerena vrijednost pH otopine. Nastaloj otopini dodavana je kap po kap otopina NaBH_4 kojoj je također određena vrijednost pH. Talog prelive etanolom je čuvan u zatvorenoj epruveti na sobnoj temperaturi.

3.3. PRIMJENA NANOČESTICA U SORPCIJI KROMA U VODENIM OTOPINAMA

3.3.1. Postupak dodatka i određivanja metala

U svrhu ispitivanja učinaka dodanih metala, priprava nanočestica opisana u poglavlju 3.2.3. ponavljana je još deset puta uz modifikaciju postupka. U jednu od otopina, osim $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, dodana je standardna multielementna otopina metala (V, Cr, Mn, Co, Cu, Ni, In, Cd, Zn) masene koncentracije $10 \mu\text{g g}^{-1}$, dok se u ostalih devet otopina pojedinačno dodavala otopina monoelementnih standarda iste koncentracije.

U svrhu određivanja sadržaja metala metodom ICP-AES korištena je odvaga od po 10 mg čestica nZVI iz svih ispitivanih sustava nakon filtriranja matičnice. Sadržaj metala u filtratu analiziran je izravno iz otopine. Čestice su otapane u 1-2 mL dušične kiseline u odmjernim tikvicama od 25,0 mL, a potom su odmjerne tikvice nadopunjene destiliranom deioniziranom vodom. Spektrometar ICP-AES je, uz prethodno ugođene radne uvjete (poglavlje 3.1.), korišten za analizu svih pripremljenih otopina koje su rezultirale iz eksperimenata s nanočesticama.

3.3.2. Postupak pripreve otopina za kontrolu uklanjanja Cr(VI) pomoću nanočestica

Za pripravu ishodne otopina Cr(VI) (1000 mg L^{-1}) otopljeno je 0,3 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ u 100,0 mL destilirane deionizirane vode. U svrhu određivanja utjecaja kompleksirajućeg reagensa pripravljena je vodena otopina 1,5-difenilkarbazida otapanjem 400,0 mg 1,5-difenilkarbazida u 1,0 L destilirane deionizirane vode.

Iz ishodne standardne otopine kroma pripravljena je radna otopina kroma [$\gamma(\text{Cr(VI)}) = 10 \text{ mg L}^{-1}$] razrijeđivanjem 100 μL ishodne otopine u odmjernoj tikvici volumena 10,0 mL. Tikvica je nadopunjena destiliranom deioniziranom vodom. Pomoću radne otopine pripravljeno je pet kalibracijskih otopina Cr(VI): 0,1, 0,2, 0,5, i 1,0 mg L^{-1} . Iz ishodne standardne otopine kroma [$\gamma(\text{Cr(VI)}) = 1000 \text{ mg L}^{-1}$] pripravljene su ostale četiri kalibracijske otopina Cr(VI): 10,0, 20,0, 50,0 i 100,0 mg L^{-1} . Odmjerne tikvice nadopunjene su s HNO_3 , 2 % v/v do oznake.

3.3.3. Uklanjanje Cr(VI) bez iz modelnih uzoraka neutralnim nanočesticama željeza

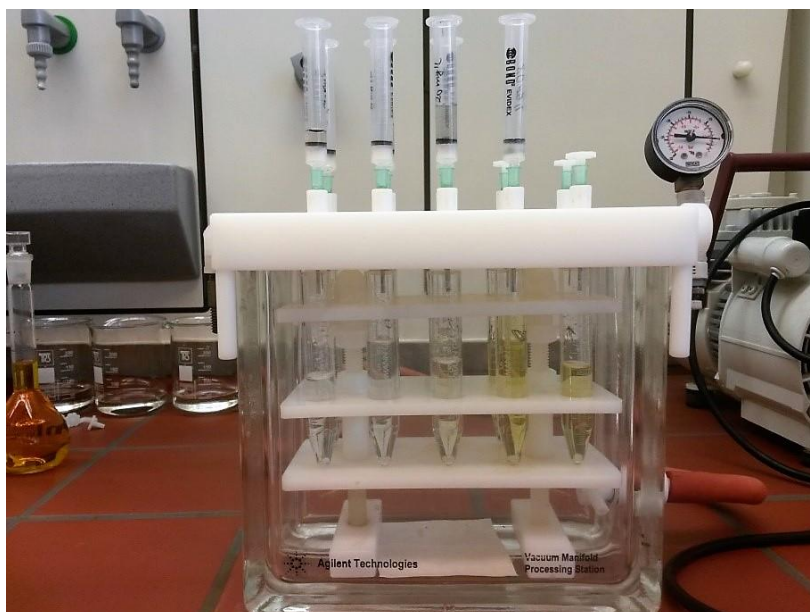
U eksperimentu su kao modelni uzorci korištene vodene otopine $K_2Cr_2O_7$ [γ (Cr(VI)) = 1, 2, 5, 10, 20, 40, 80, 100 $mg L^{-1}$] ukupnog volumena 100,0 mL. U čašama od 250,0 mL odvagano je po 10 mg neutralnih nanočestica željeza, te su dodani modelni uzorci Cr(VI) ($\gamma = 1, 2, 5, 10, 20, 40, 80, 100 mg L^{-1}$). Set čaša s modelnim otopinama i nanočesticama prikazan je slikom 9.



Slika 9. Modelni uzorci i nanočestice željeza

Ekstrakcijom na čvrstoj fazi (SPE)^{xxv} iz modelnih otopina Cr(VI) su uklonjene čestice nZVI (slika 10). Tako nastala profiltrirana otopina korištena je u mjerenju.

^{xxv} engl. *solid phase extraction*

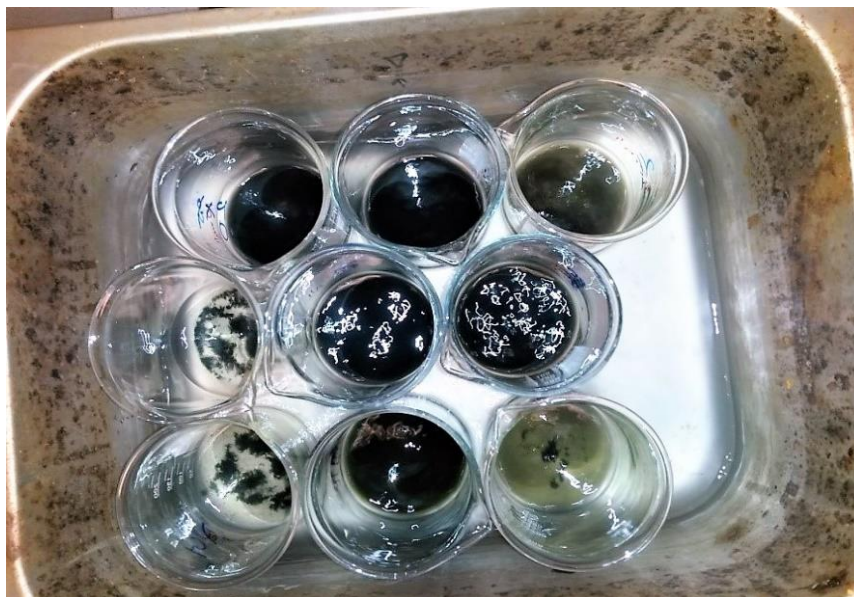


Slika 10. Uređaj za ekstrakciju na čvrstoj fazi

U odmjerne tikvice od 25,0 mL odvagano je (na 0,01 mg točno) od 3-5 mg čestica s nosača, osušenih pod sniženim tlakom, te su otopljene uz dodatak 1,0 mL dušične kiseline i nadopunjene destiliranom deioniziranom vodom do oznake, kako bi se provelo određivanje sadržaja preostalog kroma u nanočesticama željeza.

3.3.4. *Uklanjanje Cr(VI) s 1,5-difenilkarbazidom iz modelnih uzoraka neutralnim nanočesticama željeza*

Na čestice nZVI (odvaga 10 mg) u odmjernim tikvicama od 100 mL dodano je 60,0 mL vodene otopine 1,5-difenilkarbazida. Pripravljena je serija vodenih otopina $K_2Cr_2O_7$ [γ (Cr(VI)) = 1, 2, 5, 10, 20, 40, 80, 100 mg L⁻¹], te su odmjerne tikvice nadopunjene vodenom otopinom 1,5-difenilkarbazida. Uzorci su podvrgnuti ultrazvučnim valovima u kupelji (slika 11) u trajanju od pola sata. Filtriranjem uz pomoć ekstrakcije na čvrstoj odvojene su čestice nZVI. Nastala otopina sačuvana je za mjerenje. Prethodno mjerenju, čestice nZVI su otopljene prema gore opisanom postupku.



Slika 11. Uzorci u ultrazvučnoj kupelji

3.4. OBRADA PODATAKA

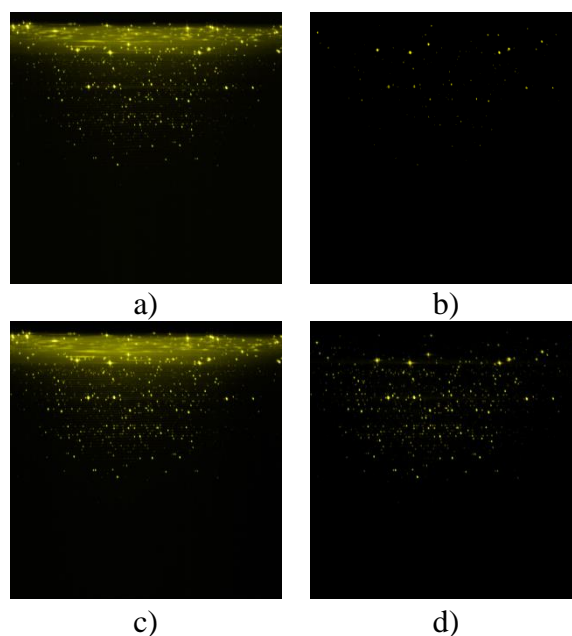
Tijekom izrade ovog rada korišteno je stolno računalo s operativnim sustavom *Windows 10*, a za izradu teksta, tablica, grafova i slika korišten je programski paket *Microsoft Office 2010*. Za statističku obradu svih podataka upotrebljavan je program *Statistica* verzija 13.1. Pri interpretaciji i obradi podataka dobivenih plazma spektrometrijom korišten je program *Salsa* verzija 3.5.

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. PRELIMINARNA ISPITIVANJA U OPTIČKOM DIJELU SPEKTRA

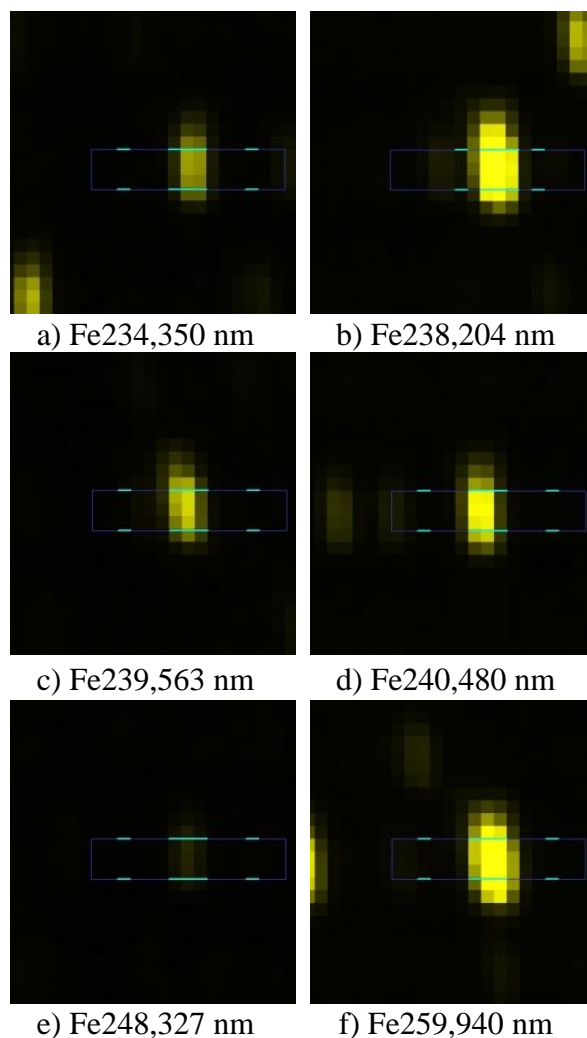
4.1.1. Odabir pogodnih linija za mjerenje

Neposredno prije određivanja željeza i ostalih elemenata u uzorcima prvi korak bio je odabir emisijskih linija i njihovo pozicioniranje. Budući da su za ovaj tip uzoraka očekivane spektralne interferencije u optičkom dijelu spektra korak prethodnog utvrđivanja linija bio je metoda od izbora. Mjerenjem intenziteta monoelementnih otopina koncentracije 10 mg L^{-1} te oduzimanjem slike slijepe probe može se ustanoviti pripadnost linije određenom elementu. U uzorcima meteorita, arheometalurškim ostacima te nanočesticama željeza raspon koncentracija određivanih elemenata proteže se kroz nekoliko redova veličine, stoga je korak određivanja linija slobodnih od interferencija od iznimne važnosti. Za ovaj tip nerutinskih mjerenja gdje ne postoji jednostavna procedura koja bi uključivala predložene linije koje bi se mogle koristiti u mjerenju, važno je pronaći optimalnu poziciju na detektoru za svaku pojedinu liniju. Slikom 12 pod a) i b) prikazan je ešelogram sustava multielementne otopine koncentracije 10 mg L^{-1} u dušičnoj kiselini te ešelogram nakon spektralne subtrakcije spektra slijepe probe. Slikom 12 pod c) i d) prikazan je ešelogram multielementne otopine u smjesi dušične kiseline i fluorovodične kiseline, nakon oduzimanja spektra slijepe probe.



Slika 12. Odziv detektora multielementne otopine u dušičnoj kiselini i u smjesi dušične i fluorovodične kiseline

Slikom 13 prikazan je odziv detektora L-PAD pri linijama željeza koje su mjerene u aksijalnom načinu prikupljana signala. Prikazani ešelogrami pokazuju dobro pozicionirane emisijske linije željeza koje se međusobno razlikuju po intenzitetu i po prisutnosti potencijalnih smetnji.



Slika 13. Odziv detektora L-PAD za odabrane emisijske linije željeza.

Slikom 14 prikazane su neke od mogućih popratnih interferencija uvezenih u bazu podataka softvera plazma spektrometra. Na lijevoj strani sučelja prikazane su odabrane linije željeza, s vrijednostima relativnog intenziteta, te trenutni status pozicioniranosti linije u odnosu prema detektoru. Na desnoj strani sučelja nalaze se najčešće moguće popratne interferencije i vrijednosti njihovog relativnog intenziteta. Pri izboru linija koje će se koristiti u analitičke svrhe u dobru laboratorijsku praksu ubraja se i upotreba spektralnih atlasa, te sugestije i iskustva iz prethodnih studija.

| | | | | | | | |
|---------------|--|------|---------|------------|-------|---|------|
| * Fe 238.204 | | 6500 | Aligned | Ir 234.318 | -0.03 | I | 160 |
| * Fe 239.563 | | 5900 | | Hf 234.332 | -0.02 | | 23 |
| ** Fe 259.940 | | 4800 | Aligned | Sc 234.348 | -0.00 | I | 0 |
| * Fe 234.350 | | 2900 | | Fe 234.350 | 0.00 | | 2900 |
| * Fe 240.489 | | 2700 | | Ir 234.361 | 0.01 | I | 74 |
| * Fe 259.837 | | 2400 | Aligned | Ta 234.364 | 0.01 | | 13 |
| * Fe 234.830 | | 2300 | | Os 234.374 | 0.02 | I | 43 |
| | | | | Fe 234.396 | 0.05 | | 8 |

a) Fe234,350 nm

| | | | | | | | |
|---------------|--|------|---------|------------|-------|---|-------|
| * Fe 238.204 | | 6500 | Aligned | Fe 234.812 | -0.02 | | 20 |
| * Fe 239.563 | | 5900 | | Fe 234.830 | 0.00 | | 2300 |
| ** Fe 259.940 | | 4800 | Aligned | Li 234.840 | 0.01 | I | 0 |
| * Fe 234.350 | | 2900 | | Li 234.840 | 0.01 | I | 0 |
| * Fe 240.489 | | 2700 | | Be 234.861 | 0.03 | I | 96000 |
| * Fe 259.837 | | 2400 | Aligned | Ni 234.874 | 0.04 | I | 0 |
| * Fe 234.830 | | 2300 | | | | | |

a) Fe234,830 nm

| | | | | | | | |
|---------------|--|------|---------|------------|-------|---|------|
| * Fe 238.204 | | 6500 | Aligned | Ir 238.162 | -0.04 | I | 54 |
| * Fe 239.563 | | 5900 | | Co 238.176 | -0.03 | | 20 |
| ** Fe 259.940 | | 4800 | Aligned | Fe 238.184 | -0.02 | I | 15 |
| * Fe 234.350 | | 2900 | | Fe 238.204 | 0.00 | | 6500 |
| * Fe 240.489 | | 2700 | | Fe 238.236 | 0.03 | | 0 |
| * Fe 259.837 | | 2400 | Aligned | | | | |
| * Fe 234.830 | | 2300 | | | | | |

a) Fe238,204 nm

| | | | | | | | |
|---------------|--|------|---------|------------|-------|---|------|
| * Fe 238.204 | | 6500 | Aligned | Sb 239.522 | -0.04 | I | 10 |
| * Fe 239.563 | | 5900 | | Os 239.539 | -0.02 | I | 29 |
| ** Fe 259.940 | | 4800 | Aligned | Fe 239.542 | -0.02 | | 4 |
| * Fe 234.350 | | 2900 | | Fe 239.563 | 0.00 | | 5900 |
| * Fe 240.489 | | 2700 | | Os 239.588 | 0.03 | I | 110 |
| * Fe 259.837 | | 2400 | Aligned | | | | |
| * Fe 234.830 | | 2300 | | | | | |

c) Fe239,563 nm

| | | | | | | | |
|---------------|--|------|---------|------------|-------|---|------|
| * Fe 238.204 | | 6500 | Aligned | Fe 240.443 | -0.05 | | 5 |
| * Fe 239.563 | | 5900 | | Th 240.450 | -0.04 | | 9 |
| ** Fe 259.940 | | 4800 | Aligned | Hf 240.456 | -0.03 | | 7 |
| * Fe 234.350 | | 2900 | | Mo 240.466 | -0.02 | | 8 |
| * Fe 240.489 | | 2700 | | Fe 240.489 | 0.00 | | 2700 |
| * Fe 259.837 | | 2400 | Aligned | Re 240.506 | 0.02 | I | 150 |
| * Fe 234.830 | | 2300 | | Os 240.508 | 0.02 | | 9 |
| | | | | Nb 240.534 | 0.04 | | 5 |

a) Fe240,489 nm

| | | | | | | | |
|--------------|---|------|--|------------|-------|---|------|
| * Fe 263.132 | | 1900 | | Fe 248.287 | -0.04 | | 1 |
| Fe 385.991 | I | 1000 | | Tc 248.322 | -0.00 | I | 5 |
| Fe 248.327 | I | 1000 | | Fe 248.327 | 0.00 | I | 1000 |
| Fe 371.994 | I | 800 | | Rh 248.333 | 0.01 | I | 5 |
| Fe 373.713 | I | 600 | | Sn 248.339 | 0.01 | I | 30 |
| Fe 344.061 | I | 600 | | Sn 248.348 | 0.02 | | 1 |
| Fe 374.556 | I | 600 | | Fe 248.353 | 0.03 | I | 30 |
| | | | | Fe 248.372 | 0.05 | | 1 |

e) Fe248,327 nm

| | | | | | | | | |
|-----------------|------------|--|------|---------|------------|-------|--|------|
| * | Fe 238.204 | | 6500 | Aligned | Pr 259.804 | -0.03 | | 4 |
| * | Fe 239.563 | | 5900 | | Sb 259.805 | -0.03 | | 150 |
| ** | Fe 259.940 | | 4800 | Aligned | Sb 259.809 | -0.03 | | 50 |
| * | Fe 234.350 | | 2900 | | S 259.824 | -0.01 | | 0 |
| * | Fe 240.489 | | 2700 | | Fe 259.837 | 0.00 | | 2400 |
| * | Fe 259.837 | | 2400 | Aligned | W 259.874 | 0.04 | | 11 |
| * | Fe 234.830 | | 2300 | | In 259.875 | 0.04 | | 7 |
| | | | | | Mn 259.890 | 0.05 | | 9 |
| a) Fe259,837 nm | | | | | | | | |
| * | Fe 238.204 | | 6500 | Aligned | Mn 259.890 | -0.05 | | 9 |
| * | Fe 239.563 | | 5900 | | Ir 259.904 | -0.04 | | 74 |
| ** | Fe 259.940 | | 4800 | Aligned | Pa 259.916 | -0.02 | | 300 |
| * | Fe 234.350 | | 2900 | | Fe 259.940 | 0.00 | | 4800 |
| * | Fe 240.489 | | 2700 | | Fe 259.957 | 0.02 | | 30 |
| * | Fe 259.837 | | 2400 | Aligned | Re 259.986 | 0.05 | | 29 |
| * | Fe 234.830 | | 2300 | | Ti 259.992 | 0.05 | | 27 |
| e) Fe259,940 nm | | | | | | | | |

Slika 14. Odabrane linije željeza u području od 234,350 nm – 259,940 nm s popratnim interferencijama

4.1.2. Praćenje čistoće sustava

Pri određivanju elemenata u niskom koncentracijskom području bilo je potrebno odrediti detekcijske granice metode za mjerene elemente. Sve detekcijske granice određivane su računski iz rezultata mjerenja prema jednadžbi 3.1. Tablica 3 prikazuje usporedbu detekcijskih granica za mjerene elemente metodom ICP-AES i ICP-MS. Nakon određivanja detekcijskih granica sljedeći korak bio je odabir emisijskih linija. Glavni kriterij za odabir linije bio je pozicionirana slika na detektoru - dio ešelograma, a drugi odlučujući faktor bile su detekcijske granice. Važno svojstvo odabrane linije je bilo to da je dovoljnog intenziteta i slobodna od interferencija.^{110,111}

Tablica 3. Detekcijske granice mjerenih elemenata

| Detekcijske granice određene metodama ICP-AES i ICP-MS | | | | | | | | | | |
|--|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| element | Fe | Si | Al | Ca | K | Mg | P | Mn | Ti | Ba |
| λ / nm | 259,940 | 251,611 | 396,152 | 393,366 | 766,491 | 279,553 | 178,283 | 257,610 | 334,941 | 455,403 |
| $\mu\text{L} / \text{ng g}^{-1}$ | 0,8 | 7,1 | 3,7 | 20 | 17,9 | 4,0 | 27 | 0,3 | 1,5 | 2,0 |
| m_{izotopa} | 56 | - | 27 | 44 | 39 | 24 | - | 55 | - | 137 |
| $\mu\text{L} / \text{ng g}^{-1}$ | 0,3 | - | 0,4 | 4,1 | 2,4 | 0,7 | - | 0,019 | - | 0,02 |
| element | Cu | Cr | Ni | Mo | Pb | V | Zn | La | Ce | Pr |
| λ / nm | 324,754 | 205,552 | 231,604 | 202,030 | 220,353 | 309,311 | 213,856 | 333,749 | 395,224 | 417,939 |
| $\mu\text{L} / \text{ng g}^{-1}$ | 1,4 | 2,5 | 2,6 | 4,0 | 7,5 | 2,4 | 1,3 | 5,5 | 11,2 | 10,1 |
| m_{izotopa} | 63 | - | 60 | 95 | 208 | 51 | 66 | 139 | 140 | 141 |
| $\mu\text{L} / \text{ng g}^{-1}$ | 0,04 | - | 0,1 | 0,5 | 0,3 | 0,5 | 0,01 | 0,05 | 0,05 | 0,02 |
| element | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Yb | Lu |
| λ / nm | 401,225 | 442,434 | 420,505 | 342,247 | 370,286 | 353,170 | 345,600 | 349,910 | 289,138 | 261,542 |
| $\mu\text{L} / \text{ng g}^{-1}$ | 19 | 18,3 | 0,9 | 1,1 | 2,4 | 1,8 | 19 | 25 | 0,7 | 0,3 |
| m_{izotopa} | 145 | 147 | 151 | 157 | 159 | 163 | 165 | 167 | 171 | 175 |
| $\mu\text{L} / \text{ng g}^{-1}$ | 0,05 | 0,2 | 0,01 | 0,03 | 0,01 | 0,02 | 0,02 | 0,04 | 0,02 | 0,01 |

4.1.3. Analiza uzoraka s visokim sadržajem željeza

Za izradu kalibracijske krivulje korištene su multielementne standardne otopine koncentracija 0,1–10 $\mu\text{g mL}^{-1}$ pripravljene razrjeđivanjem jednoelementnih standardnih otopina metala koncentracija 1000 $\mu\text{g mL}^{-1}$ destiliranom deioniziranom vodom.

Priprava uzoraka meteorita provedena je otopinom fluorovodične kiseline, razgradnjom u uređaju za mikrovalno potpomognuto razaranje Berghof MWS-2. Uzorci meteorita odvagani

su uz analitičku točnost ($m = 0,01$ mg) te kvantitativno prebačeni u teflonske posude. Uzorcima je dodano 5,0 mL koncentrirane fluorovodične kiseline te 2,0 mL ultračiste vode. Posude su nakon pola sata zatvorene poklopcem, te postavljene u nosač uređaja. Razgradnja je provedena uz uvjete prikazane u tablici 4.

Tablica 4. Prikaz uvjeta metode mikrovalno potpomognutog razaranja

| korak | 1. | 2. | 3. |
|----------------------|-----|-----|-----|
| $t / ^\circ\text{C}$ | 145 | 190 | 120 |
| $p / \%$ | 65 | 90 | 50 |
| t / min | 30 | 30 | 30 |

Ciklus je ponovljen uz dodatak 2,0 mL koncentrirane fluorovodične kiseline. Nakon završetka posljednjeg ciklusa, teflonske posude su se hladile na sobnoj temperaturi. Hlađenje je trajalo tijekom noći, a posude su nakon toga pažljivo otvorene. Nastale zelenoplave bistre otopine prebačene su u teflonske odmjerne tikvice od 50,0 mL. Tikvice su nadopunjene do oznake deioniziranom destiliranom vodom. Prije mjerenja uzorci su razrijeđivani pipetiranjem odgovarajućih volumena i nadopunjavanjem destiliranom deioniziranom vodom. Rezultati sadržaja lantanoida u uzorcima meteorita prikazani su u tablici 5. Pripravljene otopine uzoraka meteorita poslužile su za određivanje radnih parametara instrumenta za analizu sustava s visokim udjelom željeza.

Tablica 5. Sadržaj lantanoida u uzorcima meteorita

| REE | $w \pm \sigma / \mu\text{g g}^{-1}$ | | | | | | | |
|-----------|-------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | 1 | 3 | 4 | 5 | 6 | 8 | 9 | 10 |
| Ce | $0,72 \pm 0,04$ | $0,75 \pm 0,04$ | $0,75 \pm 0,05$ | $0,78 \pm 0,03$ | $0,68 \pm 0,02$ | $0,70 \pm 0,01$ | $0,77 \pm 0,05$ | $< \gamma_{DL}$ |
| Dy | $0,45 \pm 0,01$ | $0,62 \pm 0,01$ | $0,63 \pm 0,01$ | $0,60 \pm 0,01$ | $0,62 \pm 0,01$ | $0,63 \pm 0,01$ | $0,45 \pm 0,01$ | $0,65 \pm 0,01$ |
| Er | $1,33 \pm 0,06$ | $0,88 \pm 0,06$ | $1,30 \pm 0,11$ | $1,30 \pm 0,15$ | $1,24 \pm 0,04$ | $1,31 \pm 0,15$ | $1,22 \pm 0,22$ | $1,11 \pm 0,26$ |
| Gd | $1,63 \pm 0,01$ | $0,65 \pm 0,01$ | $0,68 \pm 0,01$ | $0,64 \pm 0,01$ | $0,67 \pm 0,01$ | $0,68 \pm 0,01$ | $1,63 \pm 0,01$ | $0,67 \pm 0,01$ |
| La | $0,38 \pm 0,36$ | $1,50 \pm 0,35$ | $0,84 \pm 1,00$ | $0,68 \pm 0,72$ | $0,74 \pm 0,15$ | $0,87 \pm 0,85$ | $1,16 \pm 0,38$ | $< \gamma_{DL}$ |
| Lu | $0,45 \pm 0,01$ | $0,45 \pm 0,01$ | $0,45 \pm 0,01$ | $0,43 \pm 0,01$ | $0,45 \pm 0,01$ | $0,45 \pm 0,01$ | $0,45 \pm 0,01$ | $0,45 \pm 0,01$ |
| Nd | $0,84 \pm 0,01$ | $0,88 \pm 0,01$ | $0,85 \pm 0,01$ | $0,81 \pm 0,01$ | $0,87 \pm 0,01$ | $0,84 \pm 0,01$ | $0,85 \pm 0,01$ | $0,83 \pm 0,02$ |
| Tb | $0,80 \pm 0,02$ | $0,79 \pm 0,01$ | $0,81 \pm 0,01$ | $0,77 \pm 0,01$ | $0,80 \pm 0,02$ | $0,82 \pm 0,01$ | $0,81 \pm 0,01$ | $0,81 \pm 0,01$ |
| Yb | $1,08 \pm 0,46$ | $1,56 \pm 0,02$ | $1,44 \pm 0,60$ | $1,25 \pm 0,27$ | $1,58 \pm 1,18$ | $1,20 \pm 0,69$ | $1,16 \pm 0,32$ | $1,86 \pm 0,19$ |
| Y | $0,17 \pm 0,02$ | $0,20 \pm 0,07$ | $0,31 \pm 0,01$ | $0,28 \pm 0,04$ | $0,33 \pm 0,01$ | $0,23 \pm 0,02$ | $0,21 \pm 0,04$ | $1,04 \pm 0,02$ |

Odabir instrumentnih parametara u razvoju metode ključan je korak za dobivanje jasnog signala za analitičko mjerenje. Zbog matrice bogate željezom bilo je za očekivati da će analitički signali biti prožeti s dosta pozadinskih signala, kao posljedica sveukupnog zračenja iz plazme. Također, signali analita često su onečišćeni slučajnim fluktuacijama koju nazivamo šumom. Interferencije poput fizikalnih i spektralnih česte su u ovakvim sustavima, za razliku od kemijskih koje su većinom eliminirane visokom temperaturom plazme kao ekscitacijskog izvora. Fizikalne interferencije direktna su posljedica efekata tijekom prijenosa tvari u plazma sustav zbog razlike u viskoznosti, površinskoj napetosti, gustoći, promjene u protoku količine uzorka u sustavu za uvođenje, promjene temperature plazme i dr. U ovom radu su u svrhu smanjenja fizikalnih interferencija ugađani parametri izborom odgovarajućeg raspršivača, upotrebom optimalnog protoka analita i snage radiofrekvencijskog generatora. Memorijski efekti kao posljedica zaostajanja prethodno mjerene otopine, lako su riješeni ispiranjem otopinom slijepe probe prethodno mjerenju sljedećeg uzorka.

4.1.4. Analitička kontrola postupka i mjerenja

Za kontrolu analitičkog postupka pripreve uzoraka mikrovalnom pobudom u otopini korišteni su certificirani referentni materijali. Rezultati analize referentnih uzoraka čelika prikazani su u tablicama 6 i 7.

Tablica 6. Referentni uzorak čelika Steel SRM 1155a

| | <i>w</i> / % referentno | <i>w</i> / % mjereno | analitički povrat (%) |
|----|----------------------------|-------------------------|--------------------------|
| Fe | 64.71±0.12 | 65.10±0.22 | 100,6 |
| Mn | 1.593±0.060 | 1.421±0,055 | 89,2 |
| Cr | 17.803±0.099 | 17.540±0.102 | 98,5 |
| Ni | 12.471±0.056 | 13.270±0.049 | 106,4 |
| Mo | 2.188±0.015 | 2.262±0.030 | 103,4 |
| Ti | 0.0039±0.0012 | 0.0043±0.0003 | 110,3 |
| Cu | 0.2431±0.0050 | 0.2477±0.0060 | 101,9 |
| P | 0.0271±0.0012 | 0.0286±0.0015 | 105,5 |
| V | 0.0725±0.0046 | 0.0760±0.0038 | 104,8 |

Tablica 7. Interni laboratorijski uzorci čelika poznatog sastava.

| element | referentni uzorak 1/23 | | referentni uzorak 3/47 | |
|---------|------------------------|------------------|------------------------|------------------|
| | (čelik) w / % | mjereno w / % | (čelik) w / % | mjereno w / % |
| Fe | 85.24 | 85.21 | 96.60 | 95.69 |
| Mn | 0.46 | 0.47 | 1.85 | 1.93 |
| Cr | 10.04 | 10.01 | 0.29 | 0.29 |
| Ni | 0.21 | 0.22 | 0.12 | 0.13 |
| Mo | 0.03 | 0.027 | 0.07 | 0.07 |
| Ti | n.d. | 0.01 | n.d. | n.d. |

Referentni uzorci čelika izabrani su kao kontrolni materijal zbog njihova visokog udjela željeza, te zbog sličnosti s uzorcima čiji je elementni sastav određivan. Tablice prikazuju dobro slaganje između rezultata mjerenja i očekivanih vrijednosti udjela pojedinih elemenata. Iz rezultata se može zaključiti da je postupak pripreme uzorka u otopini uz mikrovalnu pobudu bio pogodan, te da je korištena smjesa kiselina za digestiju bila zadovoljavajuća. Ranije je pokazano da je ovaj korak među važnijima pri pripravi uzoraka sličnih matrica. Nadalje, često puta je pokazano kako su kod prevođenja uzoraka u otopinu upotrebljavane smjese vrlo jakih kiselina. Među čestim kiselinama spominju se u smjesama različite kombinacije fluorovodične, klorovodične, dušične i perklorne i sumporne kiseline. Ovi postupci u sebi nose i određeni rizik od dodatne kontaminacije uzorka. Nadalje, njihova učinkovitost ovisi o oksidacijskom djelovanju kiseline prema nizu $\text{HCl} < \text{HNO}_3 < \text{HClO}_4 < \text{HCl} < \text{HNO}_3$.¹¹² Cilj je dobiti otopinu bez taloga, stoga su pri izboru prednost imale kiseline koje ne tvore teško topive soli. Čistoća kiseline je bitna u ovakvim sustavima, stoga su korištene kiseline visoke, odnosno spektralne čistoće.¹¹³

4.2. ARHEOMETALURŠKI OSTACI

4.2.1. Mapiranje

U ovom radu određen je kemijski sastav arheoloških uzoraka iz vremena proizvodnje željeza u takozvanim plitkim pećima. Arheološki lokalitet smješten je u Turopolju kod Velike Gorice. Velik je broj iskopanih važnih pronalazaka s lokaliteta, do kojih se došlo prilikom radova vezanih uz gradnju autoceste Zagreb-Sisak, a koje je istraživao Muzej grada Zagreba u trogodišnjem razdoblju od 2006. do 2009. godine. Točnije, radi se o lokalitetima na površini od 5 ha, lokalitetima Okuje I, II, Ia, IIa i IIIb površine 4,9 ha te lokalitetu Mraclinska Dubrava površine 0,28 ha. Arheološka istraživanja su pokazala da se radi o području naseljenom od brončanog doba, tijekom latenske kulture, Rimskog perioda te visokog srednjeg vijeka.^{114,115} Materijalni dokazi rane metalurgije su mnogobrojni, a uključuju otpadne jame i ostatke peći, komade keramike i bronce, željezni alat, razne nakupine troske. U ovom radu su za analizu odabrani uzorci troske, ostaci plitkih peći te razni fragmenti iz rane proizvodnje željeza, s područja Hrvatske koji nisu ranije bili obuhvaćeni kemijskom analizom. Ova studija uključila je određivanje elementnog sastava analizom koja je uključivala više od jedne metode. Za određivanje sadržaja elemenata korištene su metode XRF, ICP-AES i ICP-MS, te metoda SEM-EDS, u svrhu elementnog mapiranja. Mikrostruktura uzoraka proučavana je pretražnom elektronskom mikroskopijom promatranjem povratno raspršenih elektrona (SEM-BSE). Ovim mjerenjem otkrivaju se morfološke različitosti između uzoraka šljake i razlike u sastavu svakog uzorka (Prilog, Slika P1-P4). Uzorci 2A, 3A, 4A, 4B, 4D, 7A, i 7C opisani kao ostaci spužvastog željeza pokazuju jednaku teksturu i mustru na mikroskopskoj razini. Heterogena struktura promatranih površina uzoraka sastoji se o dendritičnih i skeletalnih formi u staklastoj matrici. Elementnim mapiranjem uspjelo se razlikovati nekoliko formi, dendritične forme se podudaraju s oksidom željeza (FeO) odnosno mineralom wustitom, pri čemu je matrica sačinjena od alumosilikata. Razlika u strukturi između dendritične i skeletalne teksture opisana je ranije što se pripisuje varijacijama u sadržaju željeza.³⁵ U istom radu je opisana poveznica između izraženih dendritičnih formi i nižeg sadržaja željeza, a pritom su prisutni i efekti sastava matrice s obzirom na sadržaj Al_2O_3 i SiO_2 . U ovom radu primjećene su slična rasipanja u

sadržaju željeza u seriji proučavanih željezovitih šljaka. Druga grupa uzoraka 1A, 1C, 4E, 5A, 5C, 5D, 6A, 6C, 8A, 8C, i 8D proučavana metodom SEM sastojala se od nehomogenog materijala, ulomaka i krhotina keramičkih cijevi. SEM/EDS analiza pokazala je da se porozna površina sastoji od silikatne matrice s dosta šupljina. Glavni spektralni signali na uzorcima 8C i 8D upućuju na znatan udio Si, Al, K, Mg i Na. Mapiranjem površine uočene su wüstitne strukture i prisutnost željeza. Iz ove se činjenice može pretpostaviti da su ovi fragmenti povezani upravo s procesom taljenja, iako vanjskim oblikom ne pokazuju sličan oblik i morfologiju kao što je to slučaj kod prvog skupa uzoraka.⁹

4.2.2. Elementna analiza arheometalurških ostataka

Analiza uzoraka tretiranih kao tzv. „bulk-sample“ prikazana je u tablici 8. Mjereni sadržaj željeza iskazan kao Fe se kretao u raponu 10-60 % za sve proučavane uzorke. Uzorci 4A, 5C, 5D i 6A sadrže do 26 % željeza, dok ostatak uzoraka ima sadržaj željeza iznad 40 %. Promatranjem sadržaja SiO₂ uočene su varijacije u sadržaju od 23 do 62 % razmatrajući cijeli set uzoraka. Blago viši sadržaj silicija (57–62 %) uočen je u uzorcima 4E, 5C, 5D, 6A i 8A u usporedbi s ostalim uzorcima u kojima je sadržaj SiO₂ varirao u raponu od 23 do 40 %. Raspon sadržaja Al₂O₃ i CaO kretao se 8–12,5 % donosno 0,3–1,3 %. Rasponi sadržaja oksida konstituirajućih elemenata u uzorcima usporediv je s podacima iz literature za slične tipove artefakata pronađenih na području Euroazije i Afrike.^{9,65,67,71–73,81} Razmatrajući usporedno istraživanje Blackelocka i Charltona^{9,79}, omjeri oksida glavnih elemenata mogu objasniti razlike u sastavu seta proučavanih uzoraka šljake. Njihova klasifikacija s obzirom na oksidni sastav, odnosi se na pridnenu trosku, ostatke spužvastog željeza, keramikom bogatu trosku i kovačku trosku. Pridnena troska i ostaci spužvastog željeza sličnog su sastava, ali su isti autori pronašli da ostaci spužvastog željeza sadržavali nešto niži udjel željeza. Keramikom bogata troska okarakterizirana je većim sadržajem SiO₂ dok kovačka troska uključuje veći sadržaj Ca, Mg, P i K. Također, iskazali su određena ograničenja u klasifikaciji, usprkos tome što su reproducirali proces proizvodnje u kontroliranim uvjetima. Općenito promatrajući, problem proizlazi zbog velike različitosti u sastavu pojedinih artefakata i nepravilnog uzorkovanja na mjestu primarne proizvodnje željeza.

Dodatni problem predstavlja u većem stupnju ograničen broj podataka o kemijskom sastavu^{80,81}. Stoga je u ovom radu jedan od ciljeva bio povećati skup podataka dobivenih ispitivanjem uzoraka troske s obzirom na cijeli skup elemenata, od glavnih, do onih u tragovima.

Tablica 8. Sadržaj glavnih elemenata uzoraka šljake

| (w / %); RSD < 0,2 % | | | | | | | | | |
|----------------------|------|------------------|--------------------------------|---------|------------------|-----|-------------------------------|---------|------------------|
| Metoda | XRF | XRF | ICP-AES | ICP-AES | ICP-AES | XRF | XRF | ICP-AES | ICP-MS |
| Uzorci | FeO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | CaO | K ₂ O | MgO | P ₂ O ₅ | MnO | TiO ₂ |
| 1A | 60.3 | 23.1 | 12.5 | 1.3 | 1.5 | 0.2 | 0.5 | 0.13 | 1.1 |
| 1C | 53.4 | 40.6 | 5.30 | 0.6 | 1.6 | 0.9 | 0.4 | 0.13 | 0.3 |
| 2A | 57.7 | 23.5 | 9.71 | 0.6 | 0.9 | 0.2 | 0.7 | 1.4 | 0.5 |
| 3A | 54.5 | 26.5 | 8.21 | 0.8 | 0.9 | 0.2 | 0.7 | 1.7 | 0.5 |
| 4A | 25.6 | 30.6 | 12.4 | 0.7 | 1.1 | 0.5 | 0.4 | 0.7 | 0.9 |
| 4B | 47.8 | 31.0 | 10.5 | 0.8 | 1.2 | 0.2 | 0.4 | 1.2 | 0.7 |
| 4D | 44.2 | 35.1 | 9.90 | 1.8 | 1.4 | 0.9 | 0.7 | 0.8 | 0.7 |
| 4E | 50.7 | 59.0 | 9.71 | 0.6 | 1.9 | 1.5 | 0.4 | 1.2 | 0.7 |
| 5A | 46.2 | 32.5 | 8.42 | 0.6 | 1.3 | 0.5 | 0.7 | 0.7 | 0.5 |
| 5C | 12.1 | 57.5 | 12.4 | 0.4 | 2.2 | 1.2 | 0.2 | 0.3 | 1.0 |
| 5D | 17.2 | 57.1 | 11.2 | 0.4 | 2.1 | 1.2 | 0.4 | 0.4 | 0.9 |
| 6A | 10.9 | 61.8 | 12.0 | 0.4 | 2.0 | 1.0 | 0.2 | 0.3 | 1.0 |
| 6C | 47.4 | 29.3 | 9.30 | 0.8 | 1.1 | 0.3 | 0.5 | 1.3 | 0.7 |
| 7A | 48.7 | 29.7 | 9.70 | 1.3 | 1.1 | 0.3 | 0.5 | 1.2 | 0.7 |
| 7C | 56.7 | 27.6 | 8.71 | 1.3 | 1.2 | 0.3 | 0.4 | 1.4 | 0.5 |
| 8A | 40.1 | 58.8 | 9.70 | 0.3 | 2.1 | 0.7 | 0.5 | 1.0 | 0.7 |
| 8C | 48.5 | 31.9 | 9.50 | 0.6 | 1.1 | 0.5 | 0.9 | 0.8 | 0.5 |
| 8D | 46.2 | 35.9 | 10.1 | 0.7 | 1.2 | 0.3 | 0.5 | 0.8 | 0.7 |

Rezultati dobiveni određivanjem elemenata u tragovima metodama ICP-AES i ICP-MS prikazani su u tablici 8.

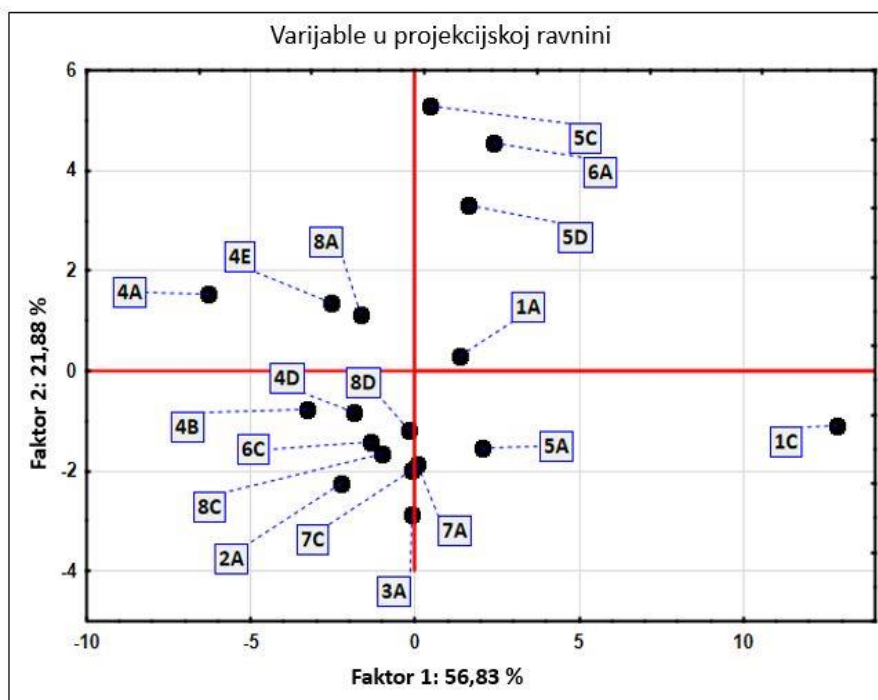
Tablica 9. Sadržaj elemenata u tragovima uzoraka šljake

| Metoda Uzorak | Sadržaj elemenata u tragovima u uzorcima šljake u $\mu\text{g g}^{-1}$; RSD < 1 % | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------------|--|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|-----|-----|-----|-----|
| | ICP- AES | ICP- AES | ICP- AES | ICP- AES | ICP- AES | ICP- AES | ICP- AES | ICP- AES | ICP- AES | ICP- MS | ICP- MS | ICP- MS | ICP- MS | ICP- MS | ICP- MS | ICP- MS | | | | |
| 1A | 0.05 | 98.0 | 17.7 | 157 | 131 | 104 | <0.01 | 31.3 | 75.9 | 9.3 | 30.4 | 5.8 | 1.6 | 5.9 | 1.1 | 5.2 | 1.3 | 3.1 | 2.9 | 0.7 |
| 1C | 0.02 | 29.0 | 81.6 | 85.0 | 24.2 | 34.9 | <0.01 | 13.9 | 26.9 | 3.5 | 12.7 | 2.5 | 0.7 | 2.5 | 0.4 | 1.9 | 0.6 | 1.2 | 1.3 | 0.3 |
| 2A | 0.05 | 135 | <0.1 | 183 | <0.5 | 378 | 61.3 | 36.6 | 117 | 9.8 | 36.9 | 7.8 | 2.1 | 9.7 | 1.5 | 8.9 | 2.1 | 5.6 | 5.1 | 0.7 |
| 3A | 0.05 | 106 | <0.1 | 168 | <0.5 | 316 | 27.5 | 30.8 | 72.9 | 7.4 | 27.9 | 6.6 | 1.7 | 7.4 | 1.2 | 7.2 | 1.8 | 4.9 | 4.7 | 0.7 |
| 4A | 0.05 | 124 | <0.1 | 237 | <0.5 | 225 | 115 | 77.1 | 148 | 19.3 | 71.3 | 14.2 | 3.8 | 15.9 | 2.5 | 12.5 | 2.9 | 6.9 | 6.3 | 1.3 |
| 4B | 0.05 | 131 | <0.1 | 209 | <0.5 | 362 | 33 | 41.1 | 105 | 10.3 | 39.6 | 9.1 | 2.5 | 9.9 | 1.8 | 9.7 | 2.4 | 6.2 | 6.1 | 0.9 |
| 4D | 0.04 | 119 | <0.1 | 211 | 262 | 323 | <0.01 | 34.2 | 77.9 | 9.3 | 33.6 | 7.7 | 2.4 | 8.6 | 1.7 | 7.8 | 2.3 | 5.2 | 4.9 | 1.2 |
| 4E | 0.04 | 140 | <0.1 | 201 | <0.5 | 354 | 92.4 | 38.2 | 96.6 | 10.9 | 42.0 | 10.4 | 2.4 | 11.2 | 1.8 | 10.4 | 2.4 | 5.8 | 5.4 | 0.9 |
| 5A | 0.03 | 99.5 | <0.1 | 184 | <0.5 | 207 | 29.5 | 24.4 | 57.3 | 6.7 | 26.0 | 6.1 | 1.4 | 6.3 | 1.1 | 5.9 | 1.4 | 3.6 | 3.8 | 0.6 |
| 5C | 0.05 | 100 | 9.4 | 127 | 5.9 | 121 | <0.01 | 52.7 | 117 | 13.3 | 48.4 | 9.2 | 1.8 | 8.6 | 1.1 | 5.5 | 1.2 | 3.0 | 3.0 | 0.5 |
| 5D | 0.04 | 111 | 6.8 | 151 | <0.5 | 154 | <0.01 | 34.6 | 78.6 | 8.5 | 31.4 | 6.5 | 1.5 | 6.5 | 1.1 | 5.7 | 1.4 | 3.1 | 2.9 | 0.6 |
| 6A | 0.06 | 89.0 | 39.7 | 247 | <0.5 | 106 | <0.01 | 25.8 | 71.7 | 7.4 | 26.9 | 5.5 | 1.3 | 5.5 | 0.9 | 5.3 | 1.3 | 3.4 | 3.2 | 0.5 |
| 6C | 0.03 | 155 | <0.1 | 191 | <0.5 | 358 | 80.1 | 33.9 | 94.5 | 8.9 | 35.3 | 7.2 | 2 | 8.4 | 1.4 | 8.7 | 1.8 | 5.6 | 4.6 | 0.7 |
| 7A | 0.04 | 123 | <0.1 | 197 | <0.5 | 377 | 119.3 | 23.7 | 78.4 | 6.6 | 24.3 | 5.9 | 1.8 | 6.5 | 1.3 | 6.9 | 1.2 | 5.0 | 4.7 | 0.9 |
| 7C | 0.04 | 142 | <0.1 | 171 | 27.7 | 348 | <0.01 | 29.9 | 90.8 | 7.9 | 28.6 | 6.4 | 1.7 | 7.5 | 1.3 | 6.7 | 1.8 | 4.7 | 4 | 0.7 |
| 8A | 0.04 | 163 | <0.1 | 246 | <0.5 | 375 | 55 | 32 | 75.1 | 9.6 | 35.6 | 8.7 | 2.1 | 9.6 | 1.5 | 9.4 | 2.2 | 5.5 | 5.1 | 0.8 |
| 8C | 0.04 | 131 | <0.1 | 203 | <0.5 | 278 | 63.5 | 30.7 | 66.3 | 8.8 | 33.9 | 7.9 | 2.1 | 8.4 | 1.5 | 7.9 | 2.0 | 4.8 | 4.9 | 0.9 |
| 8D | 0.04 | 150 | <0.1 | 230 | <0.5 | 309 | 61.1 | 25.4 | 56.3 | 7.4 | 28.0 | 6.7 | 1.8 | 7.7 | 1.4 | 7.2 | 1.7 | 4.5 | 4.3 | 0.8 |

U odabranim uzorcima mjereni sadržaj Cu i Pb bili su ispod detekcijske granice, stoga su u tablici izostavljeni. Primjećene su veće varijacije u sadržaju Zn, Ni i Mo. Potonji elementi imaju lošiju osjetljivost kod određivanja metodom optičke plazma spektrometrije. Koncentracijski raspon elemenata iz serije lantanoida pokazuje podudarnost s geokemijskim frakcijama opisivanim prema Oddo-Harkinsonovim pravilom tj. veća je zastupljenost elemenata iz serije lantanoida parnog atomskog broja. Sadržaj mjenjenih lantanoida u skladu je s nekolicinom publiciranih radova koji proučavaju elementni sastav ostataka spužvastog željeza.^{65,67,10,81} Ovim pristupom, broj proučavanih elemenata, osim glavnih i elemenata u srednjem koncentracijskom području, proširen je na elemente u tragovima.

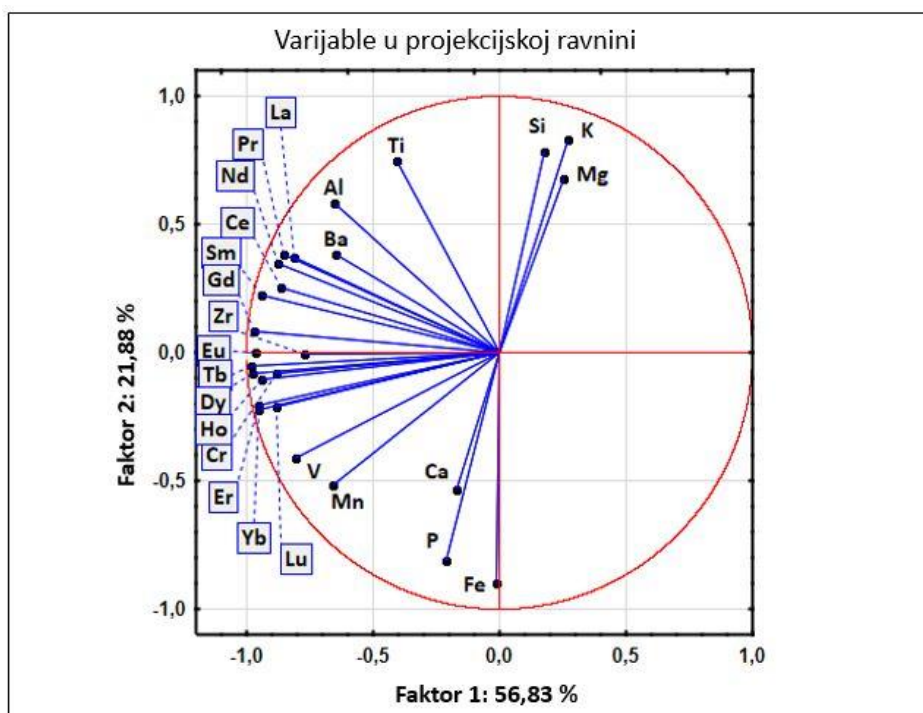
4.2.3. Klasifikacija arheometalurških ostataka

Svrha istraživanja bila je uspostaviti korelaciju s obzirom na sastav među istraživanim objektima prema vidljivim makroskopskim sličnostima, odnosno vanjskom izgledu. U tu je svrhu provedena multivarijatna statistička analiza, koja je uključivala prethodno određene sadržaje mjenjenih elemenata, uključujući kako one najzastupljenije tako i one s najmanjom zastupljenošću. Prošireni elementni potpis omogućava detaljniji prikaz značajki pridruženih različitim tipovima arheometalurških ostataka. Nadalje, opisana je identifikacija nedovoljno razlučenih materijala kao posljedica njihove međusobne sličnosti na makroskopskoj skali. Stoga je glavni cilj ovoga rada bio potvrditi primjenjivost i učinkovitost višeanaličkih i statističkih alata u svrhu odgovarajućeg prepoznavanja troske i međusobno sličnih artefakata. Ustanovljeno je da je ovaj pristup utvrđen kao dobar upravo kao platforma za predstojeće multidisciplinarnе studije arheometalurških ostataka. Iako postoje mnogi pristupi za grupiranje podataka o elementnom sastavu⁶⁷⁻⁷⁰⁻⁸¹ multivarijatni analitički pristup je najučinkovitiji i vremenski najmanje zahtjevan način za zorno grupiranje različitih tipova troske.⁶⁸⁻¹¹⁶ Analiza glavnih komponenti i hijerarhijska klasteraska analiza obrađuje velike setove podataka. Stoga su u svrhu ove statističke analize svi prikupljeni podaci stavljeni u jednu matricu podataka. Mjerene vrijednosti koncentracija za pojedine elemente su podvrgnute autoskaliranju i logaritamskoj transformaciji. Ovaj postupak doveo je korelacijske matrice od 18 promatranih objekata i 28 varijabli. Analizom glavnih komponenti pokazano je da prva četiri svojstvena vektora opisuju ukupno 89,3 % ukupne varijance skupa podataka. Prve dvije glavne komponente koje opisuju 79 % ukupne varijance prikazane su slikom. 15.



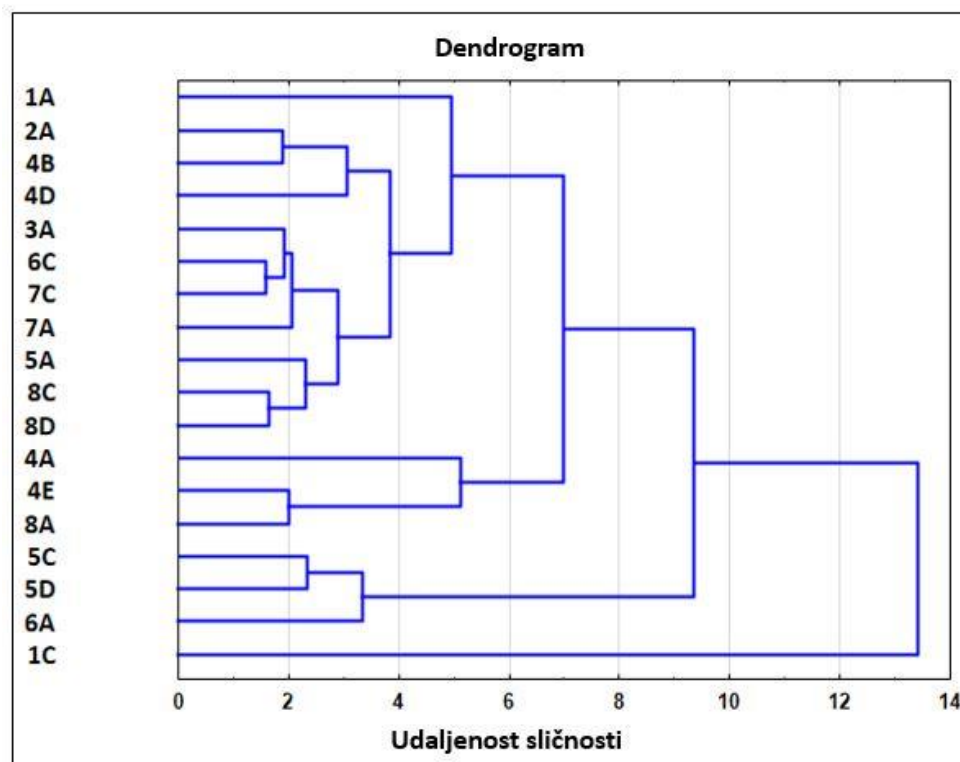
Slika 15 . Klasifikacija uzoraka analizom glavnih komponenti (PCA), dijagram pogodaka u sustavu prve dvije glavne komponente PC1 i PC2

Slika 16 prikazuje faktorska opterećenja svakog elementa.



Slika 16. Faktorska opterećenja varijabli u sustavu PC1 / PC2

Dijagram pogodaka pokazuje grupu uzoraka 2A, 3A, 4B, 4D, 5A, 6C, 7A, 7C, 8D i 1C duž negativne osi PC2 (slika 3a). Ova grupa je okarakterizirana značajnim doprinosom s obzirom na sadržaj Fe, Mn, P, Ca, V i skupine težih lantanoida. Također je uočljivo odstupanje uzorka 1C od navedene grupe. Drugi set uzoraka koji su činili uzorci 1A, 4A, 4E, 5C, 5D, 6A, 8A je grupiran duž pozitivne osi PC2. Ova skupina okarakterizirana je s znatnim opterećenjima Si, K, Mg, Al, Ti, Ba i skupinom lakših lantanoida. Unutar ove grupacije objekata mogu se uočiti dvije podgrupe. Prva pokazuje grupiranje duž pozitivne osi PC1 i pozitivne osi PC2 a u nju pripadaju uzorci 1A, 5C, 5D i 6A. Druga skupina uzoraka pokazuje grupiranje duž negativne osi PC1 i pozitivne osi PC2, u kojoj se nalaze uzorci 4A, 4E i 8A. Klasifikacija analizom glavnih elemenata generalno je pokazala da su skorovi uzoraka razdvojeni među grupama kao ostaci spužvastog željeza i keramikom bogate troske. Ista poveznica može se uočiti iz studija provedenih SEM-EDS analizom. Ipak, nekoliko pogodaka ne odgovaraju viuzalnom promatranju morfologije uzoraka. Kao primjeri mogu se navesti uzorci 4A, 6C i 8C. Njihov sveukupni kemijski sastav svrstava ih u suprotnu skupinu. U svrhu razjašnjavanja uočenih dvosmislenosti provedena je hijerarhijska klasterska analiza na istom setu podataka. Upotrebene su metode uz korištenje euklidske udaljenosti i pravilom jednostavnog povezivanja (metoda najbližeg susjeda). Dobiveni rezultati prikazani su slikom 17.



Slika 17. Podjela uzoraka s obzirom na sličnost

Prikazana je sličnost među uzorcima, te je uočljivo razdvajanje uzoraka u dva glavna klastera. Gornja skupina uzoraka u gornjem dijelu dendrograma 1A, 2A, 3A, 5A, 8C, 4A, 4B, 7A, 6C, 8D, 7C, 4D u skladu je uzorcima troske tzv. spužvastog željeza, dok donja skupina uzoraka 4E, 8A, 5C, 6A, 5D pripada keramikom bogatoj troski. Vidljiva je podjela glavnih klastera u podklastere. Podklaster koji se sastoji od uzoraka 1A, 2A, 3A, 5A i 8C predstavlja uzorke sa sadržajem željeza većim od 45 % iskazanim kao FeO. Drugi podklaster okarakteriziran je s udjelom željeza manjim od 45 % izraženim kao FeO, a s većim doprinosom SiO₂ i Al₂O₃. Dvije grupe unutar uzoraka bogatijih željezom pokazuju razliku među uzorcima pridnene troske i ostataka spužvastog željeza, što odgovara klasifikaciji prema Blacklocku i suradnicima.⁹ Među keramikom bogatim uzorcima koji su se grupirali u drugom klasteru nalaze se i ostaci cijevi, uzorci 6A i 8A te obloge peći, uzorci 4E, 5C i 5D. Uzorak 1C koji se grupirao zasebno nakon provedene analize glavnih komponenata, pokazuje nepripadnost subklasterima u dendrogramu nakon provedene hijerarhijske klusterske analize. U spektru SEM-EDS analize nije vidljiva prisutnost Wüstitne strukture. U mikrostrukturi ovoga uzorka prevladava prisutnost kvarcnih struktura i getitnih minerala koji su karakteristični za getitne rude.¹¹⁷ Ovaj uzorak je okarakteriziran povećanim sadržajem željeza, silicija i nikla. Elementni sastav glavnih elemenata usporediv je s koncentracijskim rasponom u nedavnom istraživanju močvarnih željeznih ruda.¹¹⁸ Stoga s određenom sigurnošću možemo tvrditi da se radi o uzorku koji je služio kao polazna sirovina za proizvodnju željeza, tj. močvarna ruda ili engl. *bog-iron*. Nadalje, sadržaj lantanoida u uzorku 1C je niži nego u ostalim uzorcima proučavanih materijala. Coustures i ostali već su ranije sugerirali da sadržaj elemenata u tragovima može varirati između kristalne faze i taline tijekom procesa taljenja.⁶⁵ Ovi autori došli su do zaključka kako je veći udio lantanoida u obrađenom materijalu prisutan nakon taljenja nego u rudi koja je služila kao polazna sirovina. Stoga je ovaj argument također prilog identifikaciji uzorka rude s obzirom na sličan rezultat mjerenom sadržaju lantanoida u razmatranom uzorku 1C.

Statistička analiza dobivenih podataka izvedena je pomoću softverskog paketa Statistica 13.1. Matrica podataka za analizu glavnih komponenata PCA i klustersku analizu načinjena je autoskaliranjem i logaritmiranjem mjerenih vrijednosti koncentracija. Sastojala se od 18 promatranih objekata i 28 varijabli tj. uzoraka i koncentracija određivanih elemenata. Grave i suradnici su u svom istraživanju promatrali kako višedimenzijski set podataka omogućava bolju

diskriminaciju.⁵⁵ Iako su nedavno Baxter i Jackson predložili da visokodimenzionalni setovi podataka o elementnom sastavu mogu biti nepotrebno kompleksni i teški za interpretaciju, predlažu alternativu: da se utvrdi minimalni broj dimenzija potrebnih da bi se zadržao multivarijantni suodnos među promatranim objektima. Grave i suradnici smatraju da potreba za povećanim analitičkim kapacitetom nije samo opravdana u smislu dimenzijskih gubitaka kod identifikacije grupa, nego je i pomoć pri geokemijskim interpretacijama u takozvanim postulatima o porijeklu. Osim grupa koje se prikazuju obradom početnog niskodimenzijskog skupa podataka, čini se da postoji eksponencijalna sveza među dodatnim brojem elemenata potrebnih kod daljnjeg grupiranja. Primjetno je da mnogi elementi ne opstaju zasebno, već dolaze u tandemu ili međusobno koreliraju, bilo kao posljedica istog naboja, pa može doći do zamjena, primjerice Ca i Sr, ili stoga što zbog koreliranog kemizma dolazi do odnosa u sastavu unutar populacije uzoraka, primjerice Zn, Co, Li, S. Svakako, ovo složeno ponašanje elemenata odražava se najviše na tehnološki proces. Nadalje, navedeni autori predlažu da je u statističkom postupku dozvoljeno uklanjanje pojedinih elemenata, samo u određenim slučajevima kada u korelacijama postoje vrlo objašnjivi razlozi. U smislu interpretacije, smanjenje dimezionalnosti se lako postiže pomoću PCA, bez da se pribjegne uklanjanju elemenata iz izvorne baze podataka.⁵⁷

Kemometrijsko procesiranje podataka značajno se uvriježilo, posebice u analitičkoj kemiji. Tipične primjene ovakvoga pristupa prisutne su i u kvalitativnoj i kvantitativnoj obradi složenih analitičkih signala, u elektrokemijskim, optičkim, kromatografskim i raznim drugim metodama. Glavna prednost uključivanja kemometrije jest mogućnost dobivanja suvislih analitičkih rezultata iz podataka dobivenih instrumentnim metodama, koji su manje kvalitetni: s povećanim šumom, slabo razlučivi, s jaki preklapanjima signala i dr. Štoviše, ispravnom primjenom kemometrijskih alata moguće je povećanje osjetljivosti, poboljšanje selektivnosti i snižavanje detekcijskih granica. Različiti istraživački alati kemometrijskih metoda omogućuju bolju vizualizaciju podataka, otkrivanje skrivenih korelacija među analitičkim signalima i parametrima uzorka. Metode klasifikacije mogu pridonijeti diskriminaciji uzoraka, primjerice u određivanju provenancije i autentičnosti.¹¹⁹

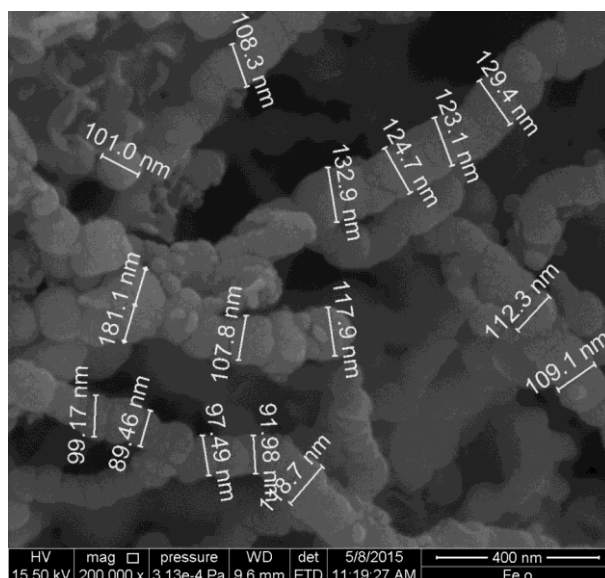
Multivarijantna statistička tehnika poput analize glavnih komponenti jedan je od načina za nadilaženje slabosti svojstvenih u proučavanju oksida i omjera oksida kod određivanja strukture grupa. Analiza glavnih komponenti je redukcijska tehnika kojom se primjerice komprimiraju

najznačajnije različitosti u velikim multivarijantnim matricama podataka u mali broj nekoreliranih varijabli. Na ovaj se način primjerice može u proučavanju šljake dvanaest oksida cjelovito prikazati u jednom ili dva grafička prikaza, a ne kao 66 mogućih ako bi se koristio bivarijantni prikaz. Na ovaj način zapravo ili nema gubitka informacija ili je on minimalan. Šljaka dobivena taljenjem nastala iz različitih uvijeta stvarat će klastere u multivarijantnom prostoru, čiji će relativni položaji odražavati razlike u sastavu kemije izvorne sirovine, gline, i pepela, a također i varijacije u dizajnu peći i način rada. Varijacije u relativnim proporcijama izvornih sirovina također se odražava kod formiranja klastera. Uzimajući u obzir osnovni model o doprinosima izvornih sirovina u kemiji troske, Charlton je 2007. izveo kontingencijsku tablicu svih pozitivnih korelacija među oksidima. Arheološka relevantnost ovih korelacija razlikuje se od slučaja do slučaja. S jedne strane, grupe troski koje karakterizira veći doprinoso pepela, mogu proizlaziti zbog različitih omjera goriva i rude prilikom procesa proizvodnje. S druge strane, to može biti posljedica korištenja ugljena s većim udjelima pepela. Grupe troski koje su bogatije oksidima povezanih s glinom, a koje su također negativno korelirane s FeO i P₂O₅ mogu ukazivati na varijacije u sastavu rude, varijacije u svojstvima zida peći, obloga, ili razlike u redukcijskim svojstvima peći.²⁶

4.3. KARAKTERIZACIJA NANOČESTICA ŽELJEZA

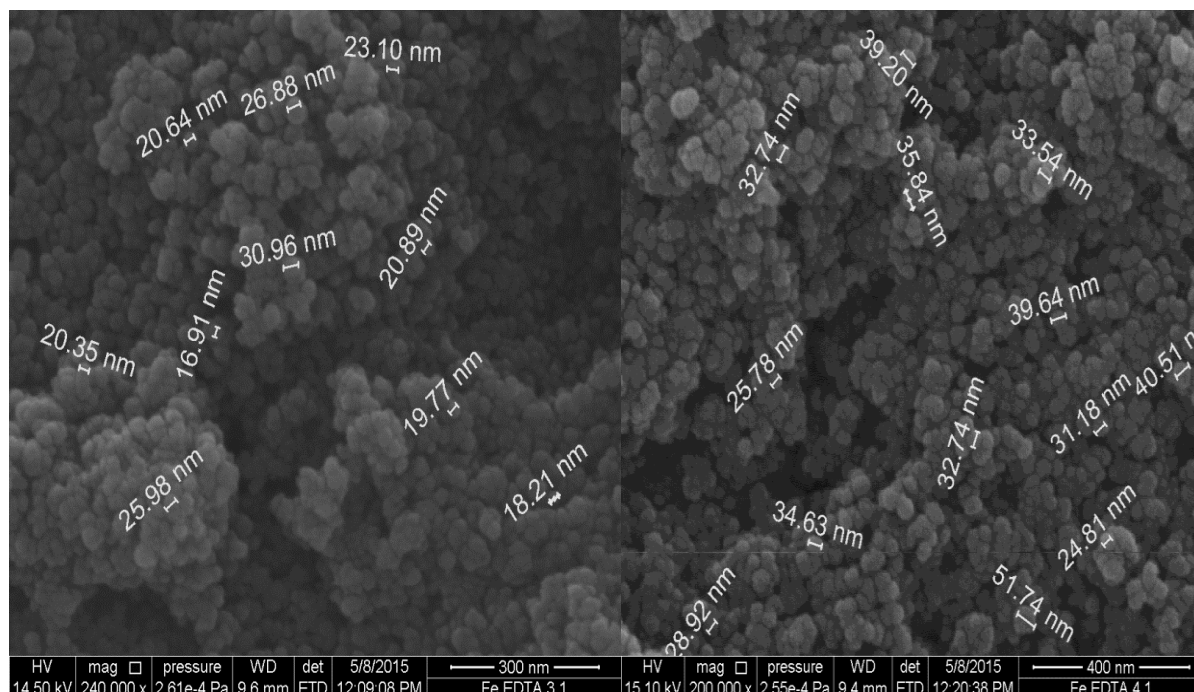
4.3.1. SEM i SEM-EDS karakterizacija nanočestica željeza

Metodom pretražne elektronske mikroskopije analizirani su sljedeći uzorci: čestice željeza sintetizirane redukcijom Fe(III) iona iz vodene otopine natrijevim borhidridom, čestice željeza sintetizirane redukcijom Fe(III) iona iz vodene otopine natrijevim borhidridom uz dodatak EDTA kao stabilizirajućeg reagensa, te čestice željeza sintetizirane redukcijom Fe(III) iona iz vodene otopine natrijevim borhidridom uz dodatak dipikolinske kiseline kao stabilizirajućih reagensa. Sintetizirane modificirane čestice željeza pripravljene su u različitim množinskim omjerima metal-ligand. Rezultati SEM analize morfologije nanočestica željeza prikazani su na slikama 18-21.



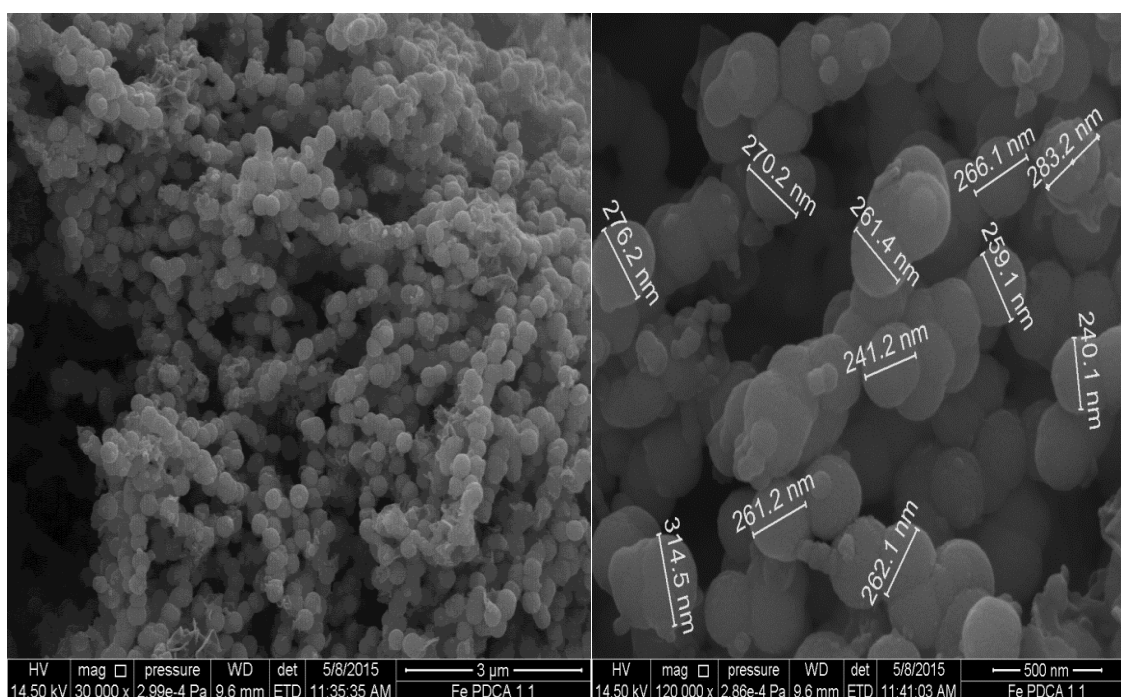
Slika 18. Neutralne nanočestice željeza snimljene metodom SEM uz povećanje 200000 ×.

Struktura i veličina neutralnih nanočestica željeza prikazana je na slici 18. Neutralne nanočestice željeza su sfernog oblika i međusobno grade dendritične strukture, koje su u tom slučaju najjasnije definirane. Čestice imaju širok raspon veličina od 89,46 nm do 181,1 nm. Srednja vrijednost veličina čestica na slikama je 115,3 nm.



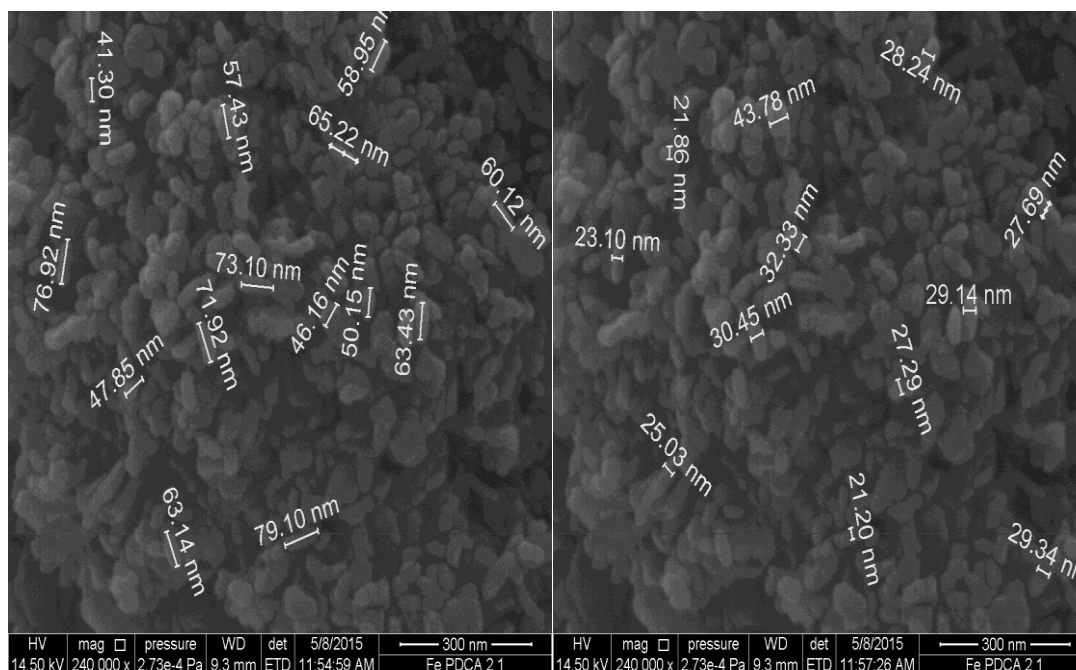
Slika 19. Nanočestice željeza modificirane s EDTA u množinskom omjeru 3:1 i 4:1 snimljene metodom SEM uz povećanje 240000 ×.

Slika 19 prikazuje strukturu i veličinu nanočestica željeza modificiranih s EDTA u množinskim omjerima 3:1 i 4:1. Nastale amorfne nakupine sfernog su oblika i veličine u nanometarskom području skale veličina. Čestice $/Fe:EDTA, 3:1/$ manje su od čestica $/Fe:EDTA, 4:1/$. Veličina čestica $/Fe:EDTA, 3:1/$ u rasponu je od 16,91 nm - 30,96 nm. Čestice $/Fe:EDTA, 4:1/$ su većeg promjera. Raspon veličina je od 24,81 nm do 51,74 nm. Srednja vrijednost veličine čestica $/Fe:EDTA, 3:1/$ iznosi 22,4 nm, a za čestice $/Fe:EDTA, 4:1/$ iznosi 34,7 nm.



Slika 20. Nanočestice željeza sintetizirane uz dodatak PDCA u množinskom omjeru 1:1 snimljene metodom SEM uz povećanje 30000 ×.

Slika 20 prikazuje strukturu i veličinu nanočestica željeza modificiranih s PDCA u množinskom omjeru 1:1. Nastale međusobno povezane čestice su dendritičnog oblika, kraćih lanaca u usporedbi s nanočesticama željeza. Čestice $/Fe:PDCA, 1:1/$ najveće su među sintetiziranim česticama, veličine od 240,1 nm do 314,5 nm. Srednja vrijednost veličine čestica iznosi 266,8 nm.



Slika 21. Nanočestice željeza kompleksirane sa PDCA u množinskom omjeru 2:1 snimljene metodom SEM

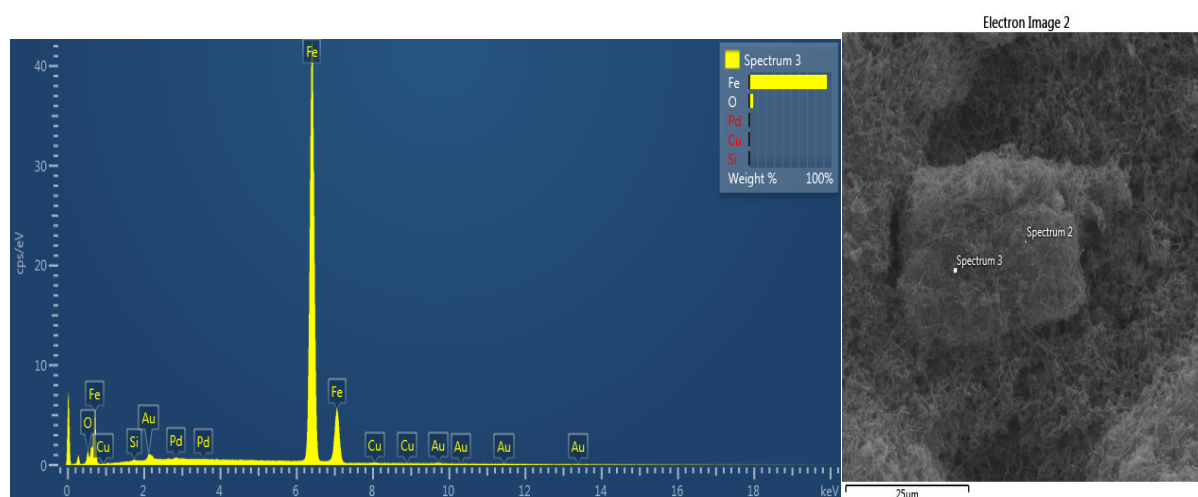
Veličina i struktura nanočestica željeza modificiranih s PDCA omjeru množina 2:1 prikazana je slikom 21. Nastale čestice su štapičastog oblika te povezane u amorfne nakupine. Čestice su u rasponu veličina od 41,30 nm do 79,10 nm, srednje vrijednosti dužine 61 nm. Veličina čestica po širini varira od 21,20 nm do 43,78 nm, srednje vrijednosti 28,3 nm.

Dobiveni podaci o veličinama sintetiziranih čestica prikazani su tablicom 10. iz koje je vidljivo sa su najmanje čestice $/Fe : EDTA, 3:1/$, a najveće $/Fe:PDCA, 1:1/$.

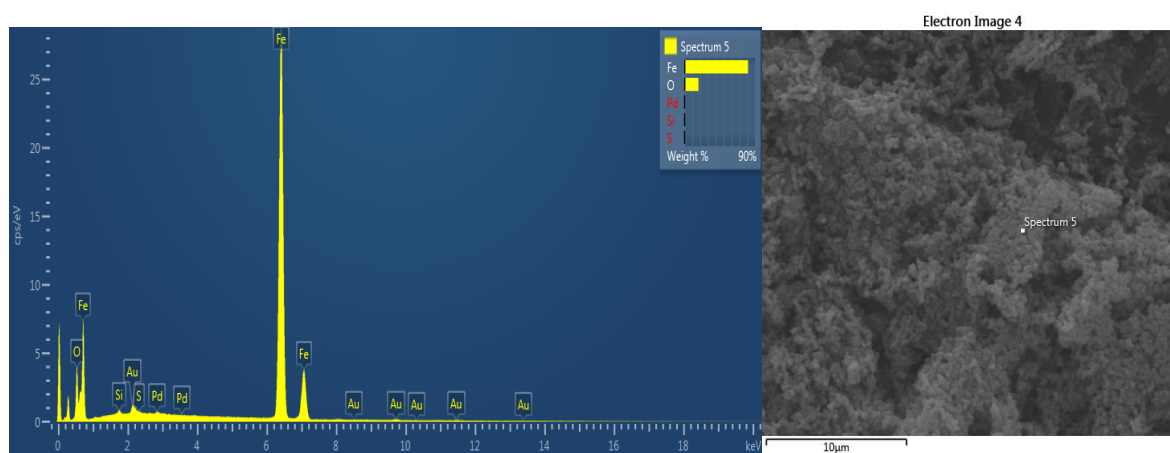
Tablica 10. Srednja veličina sintetiziranih nanočestica snimljenih metodom SEM

| uzorak | veličina najmanje izmjerene čestice D / nm | veličina najveće izmjerene čestice D / nm | srednja vrijednost veličina čestica D_s / nm |
|------------------|--|---|--|
| Fe^0 | 89,46 | 181,1 | 115,3 |
| $/Fe:EDTA, 3:1/$ | 16,91 | 30,96 | 22,4 |
| $/Fe:EDTA, 4:1/$ | 24,81 | 51,74 | 34,7 |
| $/Fe:PDCA, 1:1/$ | 240,1 | 314,5 | 266,8 |
| $/Fe:PDCA, 2:1/$ | 41,30 (po dužini) 21,20 (po širini) | 79,19 (po dužini) 43,78 (po širini) | 61 (po dužini) 28,3 (po širini) |

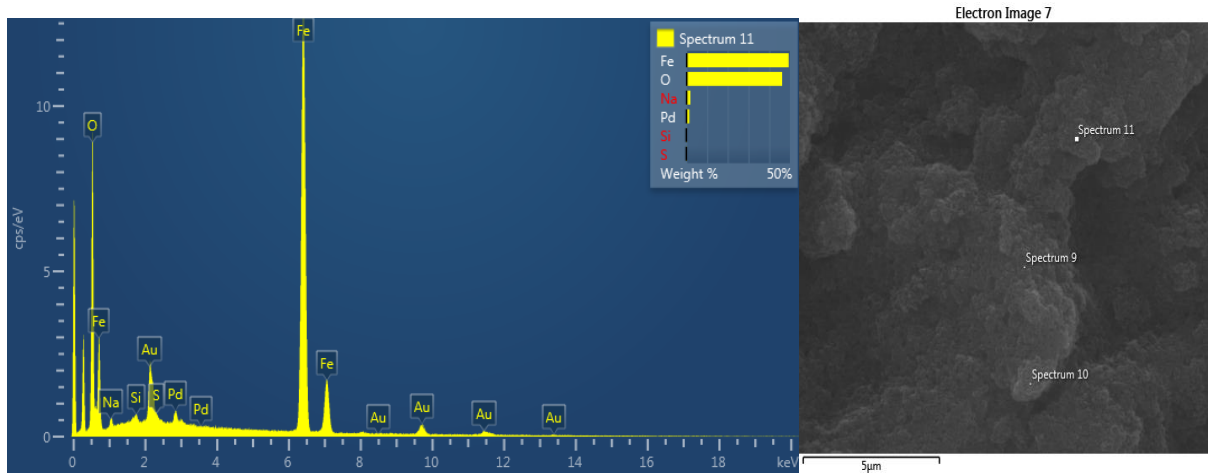
Uz pretražnu elektronsku mikroskopiju, uzorci su podvrgnuti SEM-EDS analizi. Dobiveni spektri sintetiziranih nanočestica željeza SEM-EDS analizom prikazani na slikama 22–26, dok su srednje vrijednosti sadržaja željeza i kisika prikazani u tablici 11. Mjerenja su izvođena u minimalno 3 ponavljanja na temelju kojih su dobivene informacije o sadržaju elemenata.



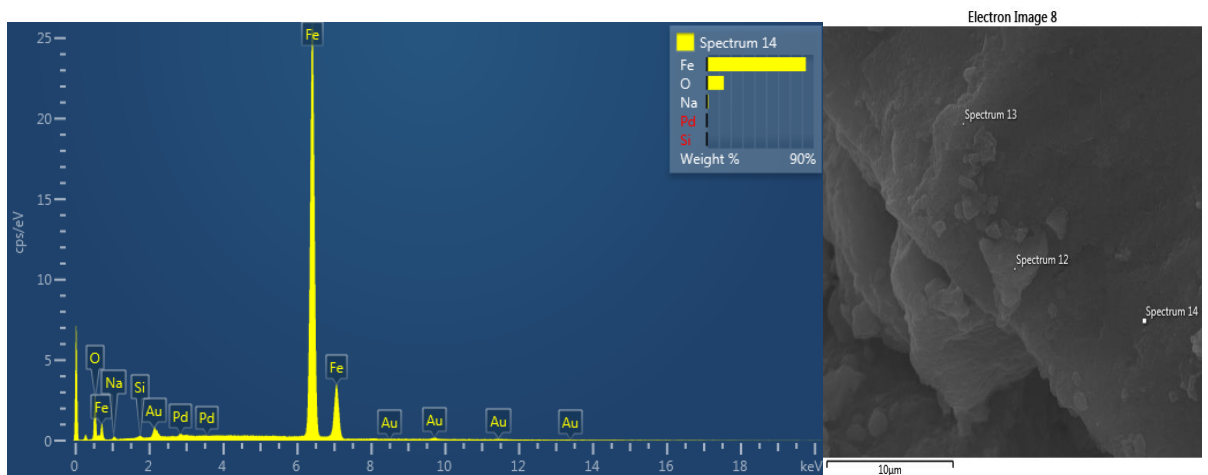
Slika 22. SEM-EDS kvantitativni i kvalitativni prikaz neutralnih nanočestica željeza



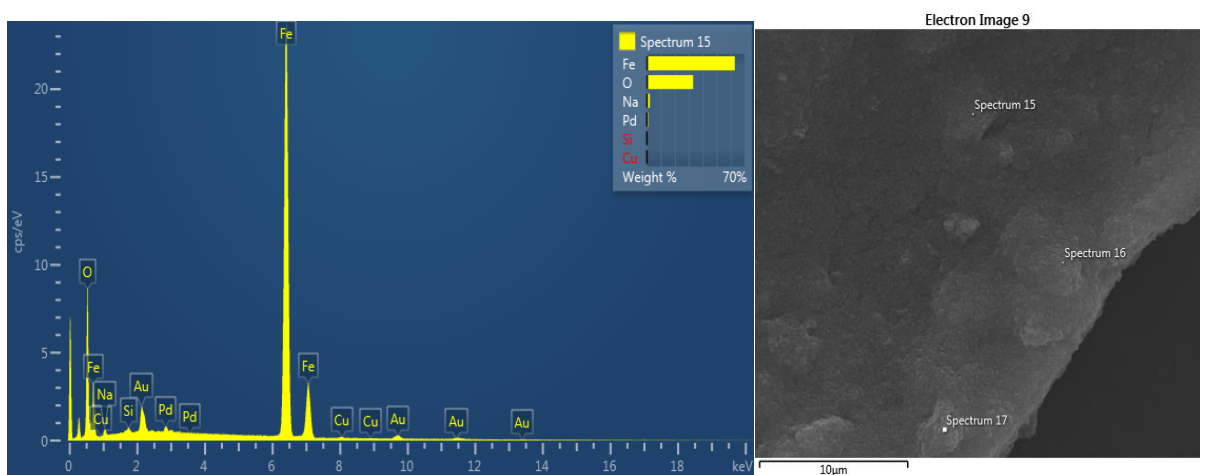
Slika 23. SEM-EDS kvantitativni i kvalitativni prikaz uzorka /Fe:PDCA, 1:1/



Slika 24. SEM-EDS kvantitativna i kvalitativni prikaz uzroka /Fe:PDCA, 2:1/



Slika 25. SEM-EDS kvantitativna i kvalitativni prikaz uzroka /Fe:EDTA, 3:1/



Slika 26. SEM-EDS kvantitativna i kvalitativni prikaz uzroka /Fe:EDTA, 4:1/

Tablica 11. Srednja vrijednost masenog udjela željeza i kisika u sintetiziranim uzorcima nanočestica željeza

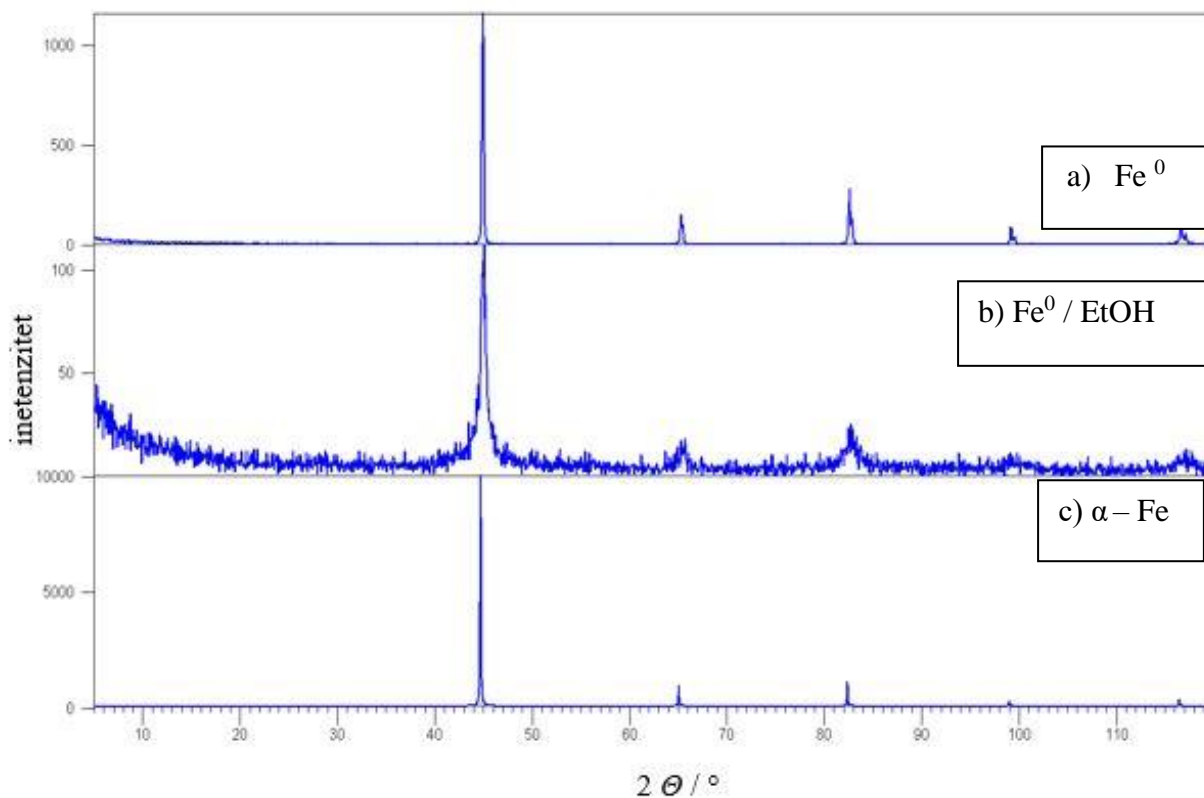
| uzorak | srednja vrijednost masenog udjela željeza (%) | srednja vrijednost masenog udjela kisika (%) |
|-----------------------|---|---|
| Fe^0 | 90,45 | 7,96 |
| <i>/Fe:PDCA, 1:1/</i> | 77,55 | 20,70 |
| <i>/Fe:PDCA, 2:1/</i> | 43,85 | 49,60 |
| <i>/Fe:EDTA, 3:1/</i> | 71,67 | 25,43 |
| <i>/Fe:EDTA, 4:1/</i> | 57,95 | 37,86 |

Iz podataka o udjela željeza i kisika u uzorcima neutralnih nanočestica željeza može se pretpostaviti postojanje sloja oksidiranog željeza na česticama, no da oksidacija nije značajna. Kod čestica modificiranih s EDTA i PDCA veći je udio kisika, što proizlazi iz činjenice da je kisik prisutan i u liganadima, a dio je i iz nastalih oksida. Najveći maseni udio kisika opažen je u česticama */Fe:PDCA, 2:1/* što je očekivano jer se čestice međusobno razlikuju oblikom. Također, u ovom je uzorku udio kisika veći od udjela željeza.

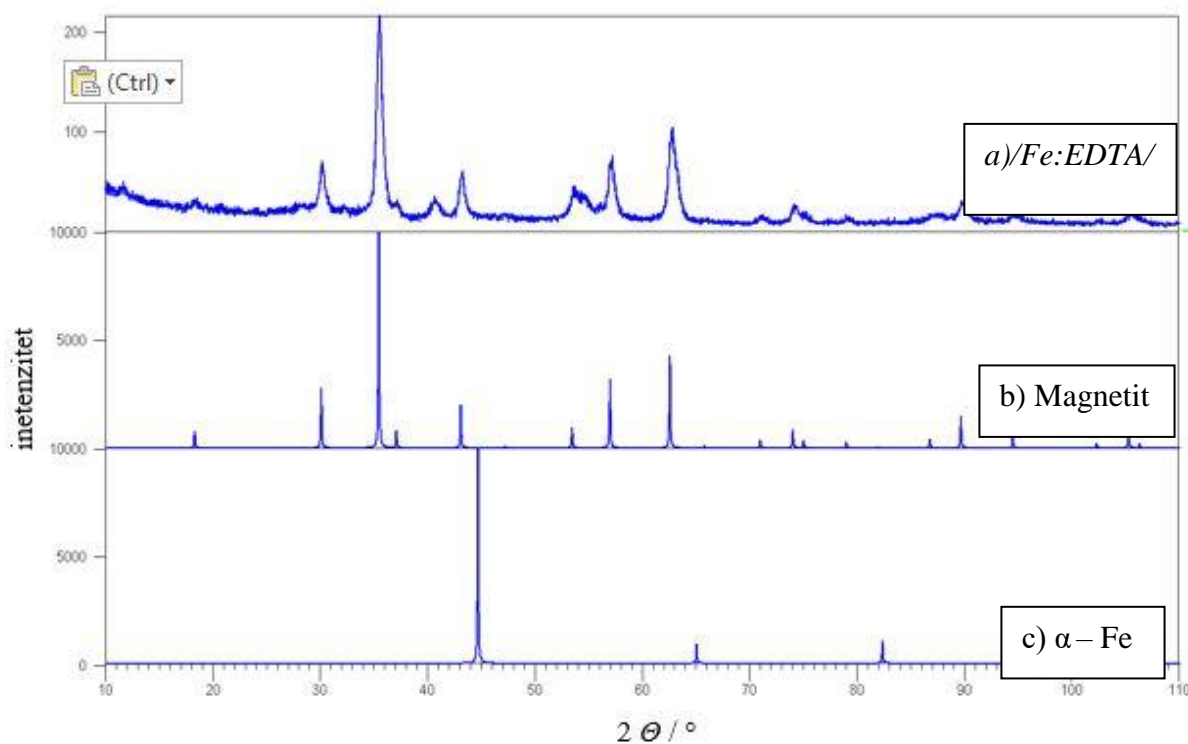
Metodom SEM-EDS analizirane su nečistoće u uzorcima nanočestica. Neutralne nanočestice željeza sadrže u tragovima silicij, bakar, molibden, paladij i klor. U uzorku */Fe:PDCA, 1:1/* u tragovima su silicij, sumpor, paladij i klor. Uočeno je veći omjer kisika i željeza s obzirom da je kisik osim iz oksida u sustavu sadržan i iz PDCA. Uzorak */Fe:PDCA, 2:1/* sadrži 2,6 % natrija, 1,2 % paladija, te i bakar, silicij i sumpor u tragovima. U uzorku */Fe:EDTA, 3:1/* ima 1,88 % natrija, dok su molibden, paladij i silicij u tragovima. U uzorku */Fe:EDTA, 4:1/* ima 2,6 % natrija (potječe iz EDTA), 1,1 % paladija, dok su bakar i silicij u tragovima.

4.3.2. Karakterizacija uzoraka rentgenskom difrakcijskom analizom

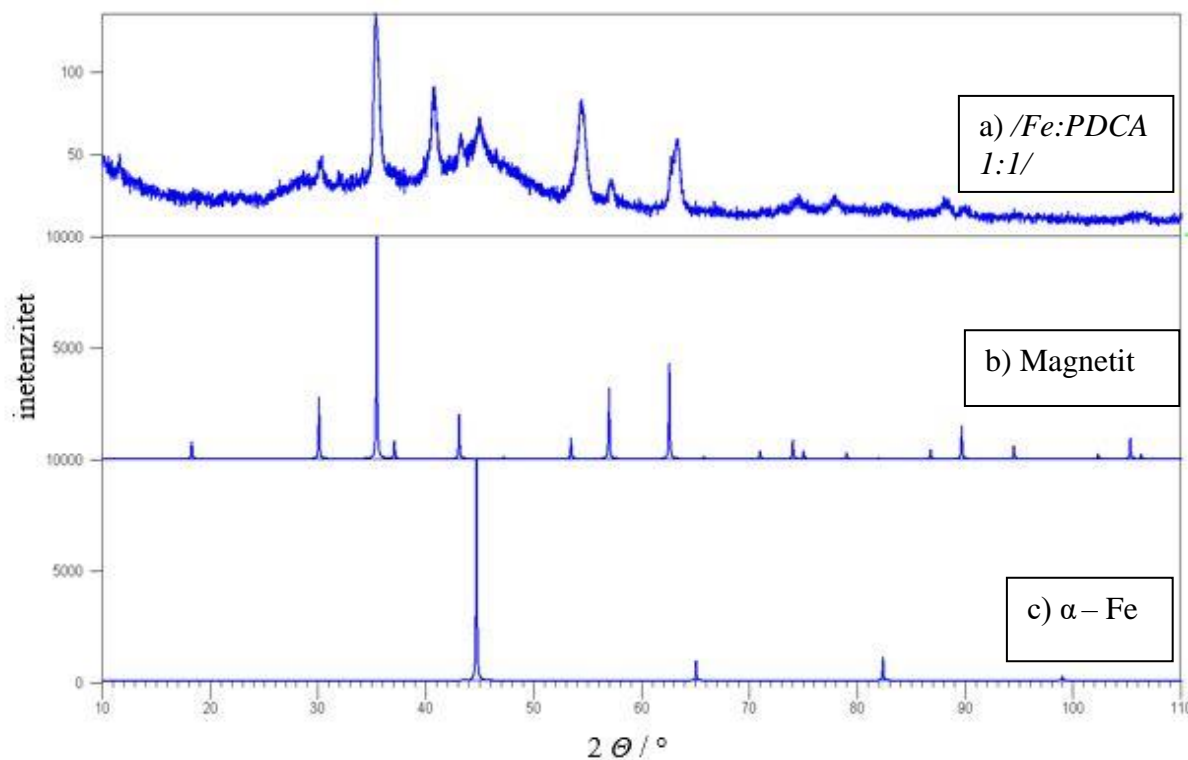
Difraktogrami praha sintetiziranih nanočestica željeza prikazani su slikama 27–29.



Slika 27. Difraktogrami: a) sintetiziranih neutralnih nanočestica željeza, b) sintetiziranih neutralnih nanočestica željeza u etanolu i c) α -Fe



Slika 28. Difraktogrami: a) sintetiziranih nanočestica željeza uz dodatak EDTA kao stabilizirajućeg reagensa, b) magnetita i c) α -Fe



Slika 29. Difraktogrami: a) sintetiziranih nanočestica željeza uz dodatak PDCA kao stabilizirajućeg reagensa, b) magnetita i c) α -Fe

Za interpretaciju difraktograma korišteni su literaturni izvori s referentnim spektrima magnetita¹²⁰ i α -željeza¹²¹.

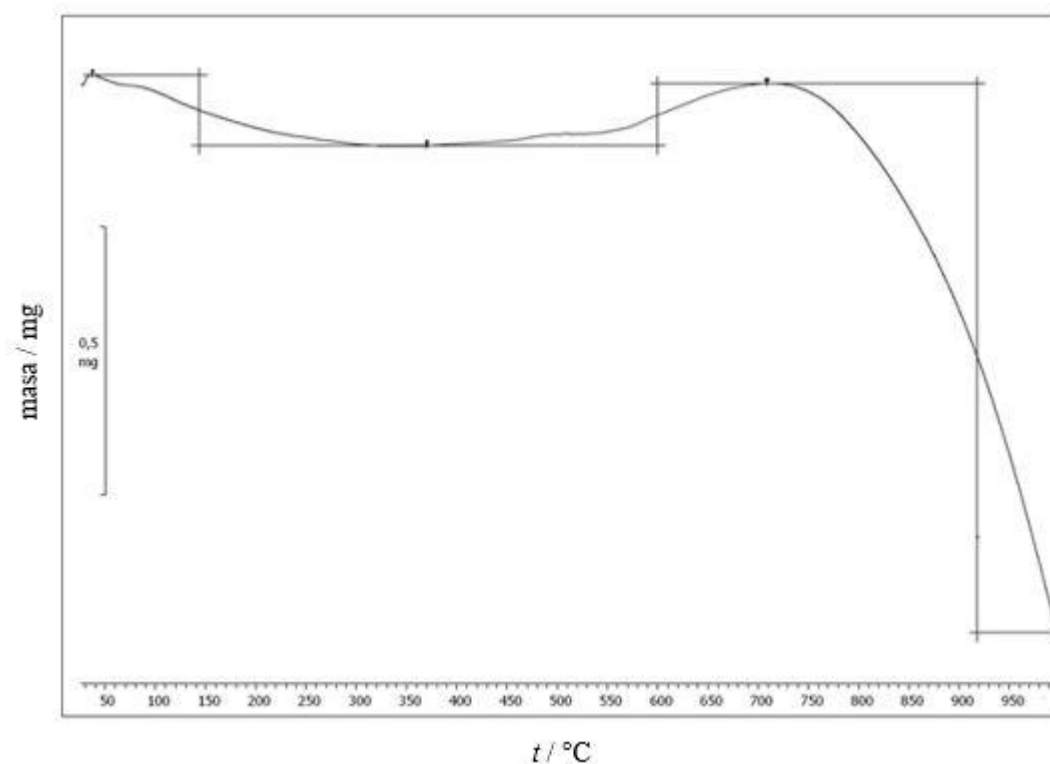
Iz difraktograma neutralnih nanočestica željeza je potvrđeno da se radi o česticama α -željeza. Maksimum na 45° dokazuje neutralne nanočestice željeza kao prevladavajuće specije. U difraktogramu nanočestica željeza pripremljenih uz dodatak EDTA kao modificirajućeg reagensa, nedostaju difrakcijski maksimumi α -željeza, već su prisutni maksimumi magnetita. Iz toga se može zaključiti da je magnetit (Fe_3O_4) sastavna komponenta sintetiziranih čestica. Neidentificirani manji maksimumi pojavljuju se na 41° i 54° . Oni se u literaturi pripisuju maghemitu ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) i željezovom hidroksidu (FeOOH).^{88,122,123}

Spektri XRD nanočestica željeza sintetiziranih uz dodatak PDCA kao stabilizirajućeg reagensa, imaju maksimume koji se podudaraju s difraktogramima magnetita i α -željeza. Prisutna je i amorfna faza. Može se zaključiti da se funkcionalizirane čestice sastoje od neutralnih nanočestica željeza i magnetita (Fe_3O_4). Također, iz razlika u difraktogramima nefunkcionaliziranih i funkcionaliziranih čestica, može se pretpostaviti da je površinski sloj FeOOH funkcionaliziranih nanočestica željeza nastao tijekom sinteze uz dodatak reagensa PDCA i EDTA.

Termičkoj analizi podvrgnuti su slijedeći uzorci: čestice željeza sintetizirane redukcijom Fe(III) iona iz vodene otopine natrijevim borhidridom, čestice željeza sintetizirane redukcijom Fe(III) iona iz vodene otopine natrijevim borhidridom uz dodatak EDTA i dipikolinske kiseline kao stabilizirajućih reagensa u različitim množinskim omjerima te željezni prah.

Rezultati termogravimetrijske analize nanočestica željeza prikazani su termogravimetrijskom krivuljom (slika 20). Analiza se provodila u temperaturnom intervalu od 40°C do 1000°C . Povećavanjem temperature, odnosno zagrijavanjem uzorka, dolazi do sve većeg gubitka mase. Mogu se uočiti dva temperaturna intervala u kojem je došlo do gubitka mase i jedan u kojem je došlo do povećanja mase. Prvi gubitak mase zabilježen je u temperaturnom intervalu od 40°C do 372°C i iznosi 2,97 % (0,12 mg). Smatra se da je ovaj gubitak mase posljedica isparavanja vode, etanola i acetona. Zatim se uočava povećanje mase od 372°C do 707°C koje iznosi 2,62 % (1,12 mg). Treći korak, gubitak mase uočava se u

temperaturnom intervalu od 707 °C do 993 °C, uzorak brzo gubi na masi i gubitak iznosi 23 % (1,02 mg). Gubitak mase je posljedica gubitka feromagnetizma željeza kojeg gubi pri 786 °C.³⁵ Time su potvrđeni rezultati dobiveni XRD analizom da su neutralne nanočestice željeza α -željezo. Ukupni gubitak mase, zbroj oba gubitka masa, iznosi 1,16 mg.



Slika 30. Termogravimetrijska krivulja neutralnih nanočestica željeza

Provedena je termogravimetrijska analiza uzorka praha Fe, Kemika kao standarda (Prilog, Slika P9). Na termogravimetrijskoj krivulji je vidljiv porast mase za 0,5 % (0,35 mg) što je zanemarivo, te ukazuje na činjenicu da nema vlage u uzorku. Veliki skok termogravimetrijske krivulje je zbog velike mase uzorka, 60 mg, ali postotak porasta je zanemariv. Iz termogravimetrijske krivulje uzorka *Fe:EDTA, 3:1* (Prilog, Slika P10) vidljiv je jedan korak u kojem uzorak gubi masu i jedan u kojem dolazi do povećanja mase. Prvi gubitak mase zabilježen je u temperaturnom intervalu od 35 °C do 390 °C i iznosi 7,23 % (1,02 mg). Smatra se da je ovaj gubitak mase posljedica isparavanja vode, etanola i acetona pri nižim temperaturama do 100 °C i raspada EDTA pri 250 °C. Povećanje mase iznosi 0,58 % u temperaturnom intervalu od 387 °C do 794 °C, što je zanemarivo. Iz termogravimetrijske

krivulje uzorka *Fe:EDTA, 4:1/* (Prilog, Slika P11) vidljiva su 2 koraka u kojem uzorak gubi masu. Prvi gubitak mase zabilježen je u temperaturnom intervalu od 30 °C do 150 °C i iznosi 13,53 % (1,27 mg). Smatra se da je ovaj gubitak mase posljedica isparavanja vode, etanola i acetona. Drugi gubitak mase iznosi 3,58 % (0,34 mg) u temperaturnom intervalu od 150 °C do 790 °C, što se može pripisati raspadu EDTA pri 250 °C, a nakon 370 °C uzorak ne gubi više na masi.

Iz termogravimetrijske krivulje uzorka *Fe:PDCA, 2:1/* (Prilog, Slika P12) vidljiva su tri koraka u kojem uzorak gubi masu i jedan u kojem dolazi do povećanja mase. Prvi gubitak mase zabilježen je u temperaturnom intervalu od 31 °C do 77 °C i iznosi 2,77 % (0,38 mg). Smatra se da je ovaj gubitak mase posljedica isparavanja etanola i acetona. Drugi gubitak mase iznosi 4,60 % (0,63 mg) u temperaturnom intervalu od 77 °C do 430 °C, što se može pripisati isparavanju vode te raspadu PDCA pri 250 °C. Povećanje mase iznosi 0,59 % u temperaturnom intervalu od 432 °C do 614 °C, što je zanemarivo. Treći gubitak mase iznosi 1,06 % (0,15 mg) u temperaturnom intervalu od 617 °C do 794 °C.

4.3.3. FT-IR karakterizacija nanočestica željeza

Provedena je FT-IR analiza uzoraka čestica nZVI sintetiziranih redukcijom Fe(III) iona iz vodene otopine natrijevim borhidridom, čestica željeza sintetiziranih redukcijom Fe(III) iona iz vodene otopine pomoću natrijeviog borhidrida uz dodatak EDTA kao stabilizirajućeg reagensa, te čestica željeza sintetiziranih redukcijom Fe(III) iona iz vodene otopine natrijevim borhidridom uz stabilizaciju pomoću dipikolinske kiseline kao stabilizirajućeg reagensa. Priprava sintetiziranih nanočestica provedena je modifikacijom u različitim množinskim omjerima metal-ligand. Provedena je asignacija spektara a rezultati su prikazani tablicama 12-16.

Tablica 12. Asignacija spektra neutralnih nanočestica željeza

| $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$ | Asignacija |
|--------------------------------|--------------------------------------|
| 3437 | $\nu(\text{O-H})$ (FeOOH) |
| 1636 | $\nu(\text{C=O})$ (CO ₂) |
| 674 | $\nu(\text{Fe-O})$ |

*Kratice: ν - istezanje

Tablica 13. Asignacija spektara uzoraka /Fe:PDCA, 1:1/ i /Fe:PDCA, 2:1/

| Uzorak /Fe:PDCA/ | $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$ | Asignacija | |
|---------------------|--------------------------------|----------------------------------|---|
| 1:1 | 3443 | $\nu(\text{O-H})$ (FeOOH) | |
| 2:1 | 3444 | | |
| 1:1 | 2969 2825 | $\nu(\text{C-H})$ (aromatski) | |
| 2:1 | 2971 2930 1118 1052 | | |
| 1:1 | 2061 | | $\nu(\text{C-C})$ (arom. gornji ton) |
| 2:1 | 2198 | | |
| 1:1 2:1 | 1636 | $\nu(\text{C=O})$ | |
| 1:1 2:1 | 1551 | $\nu(\text{C-C})$ (aromatski) | |
| 1:1 | 1058 | | |
| 2:1 | 1118 1052 | $\nu(\text{C-C})$ (aromatski) | |
| 1:1 | 676 | | |
| 2:1 | 674 457 | $\nu(\text{Fe-O})$ | |

*Kratice: ν - istezanje; δ - deformacija

Tablica 14. Asignacija spektara uzoraka /Fe:EDTA, 1:1/ i /Fe:EDTA, 2:1/

| Uzorak /Fe:EDTA/ | $\tilde{\nu}$ / cm ⁻¹ | Asignacija |
|---------------------|----------------------------------|-----------------------------|
| 1:1 | 3434 | ν (O–H) (FeOOH) |
| 2:1 | 3425 | |
| 1:1 | 2924 2857 | ν (C–H) |
| 2:1 | 2929 | |
| 1:1 | 1630 | ν (C=O) |
| 2:1 | 1634 | |
| 1:1 | 1464 | δ (CH ₂) |
| 2:1 | 1508 | |
| 1:1 | 1109 | ν (C–N) |
| 2:1 | 1064 | |
| 1:1 | 669 483 | ν (Fe–O) |
| 2:1 | 668 | |

*Kratice: ν - istezanje; δ - deformacija

Tablica 15. Asignacija spektara uzoraka /Fe:EDTA, 3:1/ i /Fe:EDTA, 4:1/

| Uzorak /Fe:EDTA/ | $\tilde{\nu}$ / cm ⁻¹ | Asignacija |
|---------------------|----------------------------------|-----------------------------|
| 3:1 | 3433 | ν (O–H) (FeOOH) |
| 4:1 | 3432 | |
| 3:1 | 2968 2926 | ν (C–H) |
| 4:1 | 2970 2925 | |
| 3:1 | 1624 | ν (C=O) |
| 4:1 | 1626 | |
| 3:1 | 1389 | δ (CH ₂) |
| 4:1 | 1432 | |
| 3:1 | 1061 | ν (C–N) |
| 4:1 | 1050 | |
| 3:1 | 583 | ν (Fe–O) |
| 4:1 | 589 | |

*Kratice: ν - istezanje; δ - deformacija

Tablica 16. Asignacija spektra dipikolinske kiseline

| $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$ | Asignacija |
|--------------------------------|----------------------|
| 1702 | $\nu(\text{C=O})$ |
| 1574 | $\nu(\text{C=N})$ |
| 1499 | $\nu(\text{C-C})$ |
| 1266 | $\delta(\text{C-H})$ |
| 1177 | $\nu(\text{C-O})$ |
| 585 | $\delta(\text{O-H})$ |

*Kratice: ν - istezanje; δ - deformacija

Analizom spektara dobivenih metodom FT-IR utvrđena je prisutnost široke vrpce na 3430 cm^{-1} , što se može pripisati istezanju O–H skupine, što se pripisuje mogućoj djelomičnoj oksidaciji površinskog sloja u $\gamma\text{-FeO(OH)}$ (lepidokrocit).^{87,124} Prisutnost vrpce na 680 cm^{-1} i 470 cm^{-1} mogu se pripisati istezanju Fe–O u oksidima Fe_2O_3 i Fe_3O_4 .¹²⁵

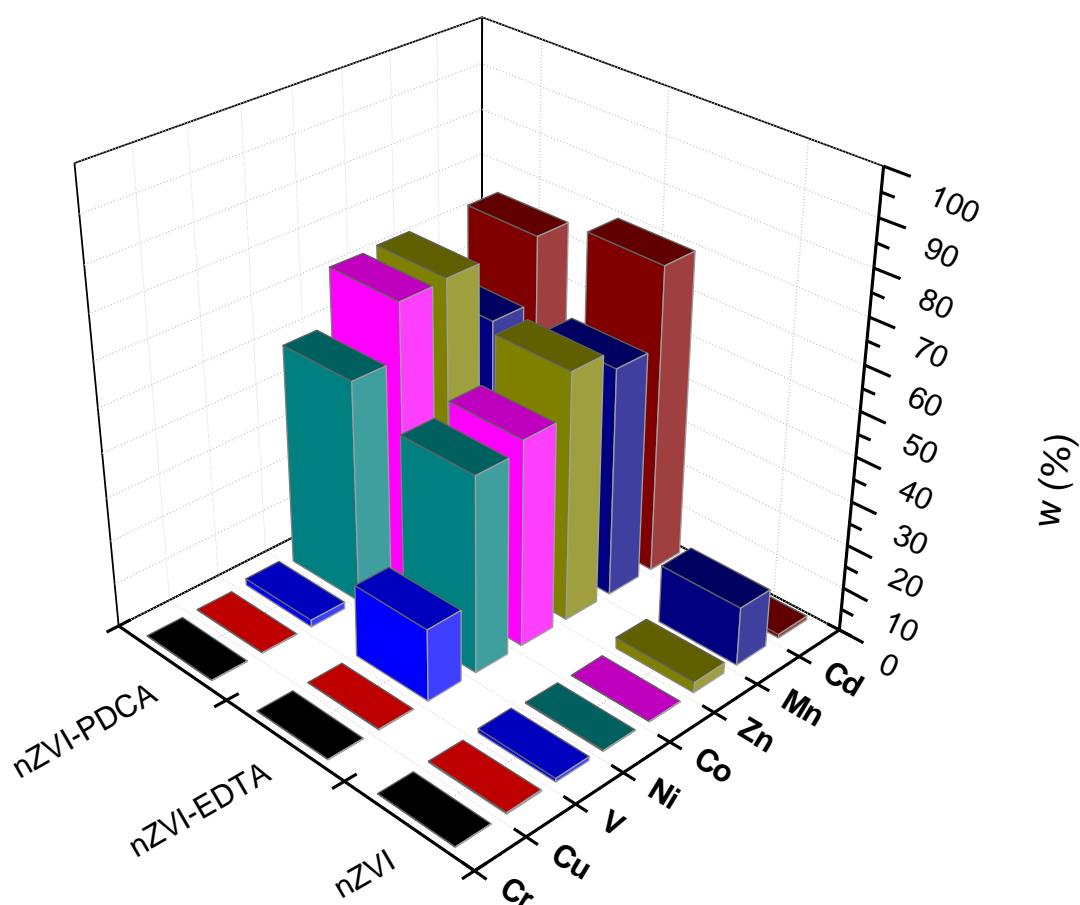
Usporedbom spektara EDTA, PDCA i željeza nZVI i spektara uzoraka *Fe:PDCA, 1:1*; *Fe:PDCA, 2:1*; *Fe:EDTA, 3:1* i *Fe:EDTA, 4:1* može se zaključiti da je tijekom sinteze došlo do kompleksiranja željeza i PDCA, što se objašnjava karakterističnim vrpcama istezanja C–C veza. Također, vrpcama istezanja CN skupine i deformacije CH_2 skupine objašnjava se nastajanje kompleksa željeza i EDTA.

4.4. METODA ICP-AES U PRAĆENJU SORPCIJE METALA NA NANOČESTICAMA ŽELJEZA

4.4.1. Uklanjanje metalnih iona iz vodenih otopina

Efikasnost sintetiziranih nanočestica željeza u uklanjanju teških metala dodanih iz vodenih otopina ispitana je primjenom atomske emisijske spektrometrije uz induktivno spregnutu plazmu. Također je ispitan utjecaj funkcionalizacije čestica ligandima EDTA i dipikolinske kiseline na mogućnost uklanjanja iona metala Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, i V. Ovi metali, osim što se mogu nalaziti kao nečistoće u ishodnim reagensima za sintezu nanočestica, odabrani su i kao predstavnici teških metala značajnih u ekologiji prirodnih voda.

Analizom vodenih otopina nakon filtriranja nanočestica bez dodatnog uvođenja liganda, utvrđena je bitno niža koncentracija zaostalih metala što je prikazano na slici 31. Udio preostalih metala Cd, Co, Cr, Cu, Ni i V, mjerena je u rasponu od 0,01–0,23 % od početne koncentracije, dok su Mn i Zn djelomično zaostali u otopini (1–8 %). Uklanjanje metala iz otopina kojima su dodane ligandima funkcionalizirane nanočestice bilo je gotovo jednako uspješno za Cr i Cu (0,12 – 1,50 %). Mjerene koncentracije ostalih elemenata u oba načina funkcionalizacije prelaze 25 % udjela dodanih koncentracija.

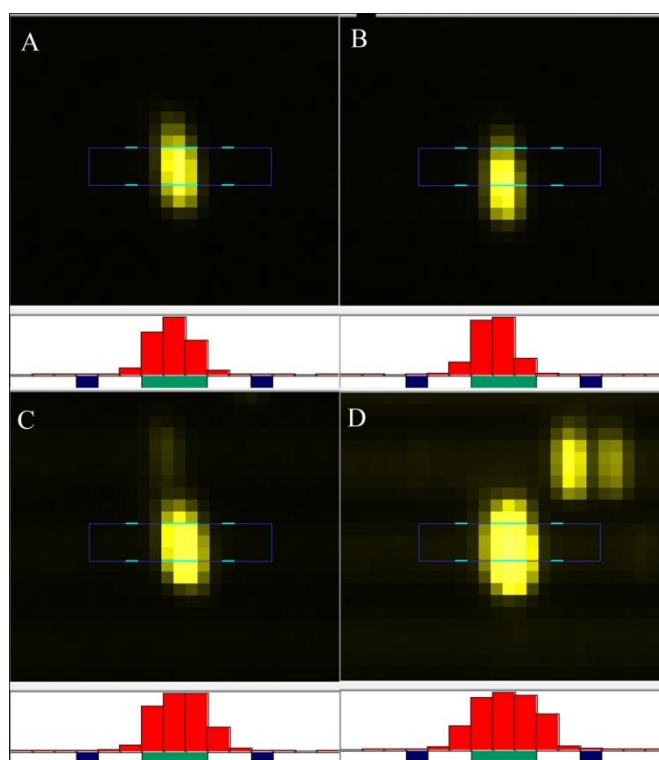


Slika 31. Uklanjanje metala pomoću čestica nZVI i funkcionaliziranih čestica.

Dobiveni rezultati mogu poslužiti za razmatranje mehanizma djelovanja nanočestica koji su različiti od uobičajenih kemijskih mehanizama u otopinama. Primjerice, konstanta stabilnosti kompleksa EDTA s jednim od najučinkovitije uklonjenih metala, Cu, izražena u obliku $\log \beta$, iznosi 18,80. Stabilnost kompleksa Mn s EDTA iznosi $\log \beta = 13,87$, no mangan je u otopini zaostao do udjela od 60 % početne koncentracije. Nadalje, isto se uočava i u slučaju dodatka nikla, kojemu je konstanta stabilnosti kompleksa s EDTA, $\log \beta = 18,62$. Uspoređujući efikasno uklanjanje Cr i Cu pri istim uvjetima, može se zaključiti da je mehanizam sorpcije funkcionaliziranih čestica daleko složeniji od kompleksiranja u vodenim otopinama. Može se pretpostaviti da aktivni centar jezgre nanočestica ima prioritarnu ulogu u reakcijskim mehanizmima u odnosu na plašt koji je funkcionaliziran kompleksirajućim ligandima.

4.4.1. Uklanjanje kroma iz vodenih otopina

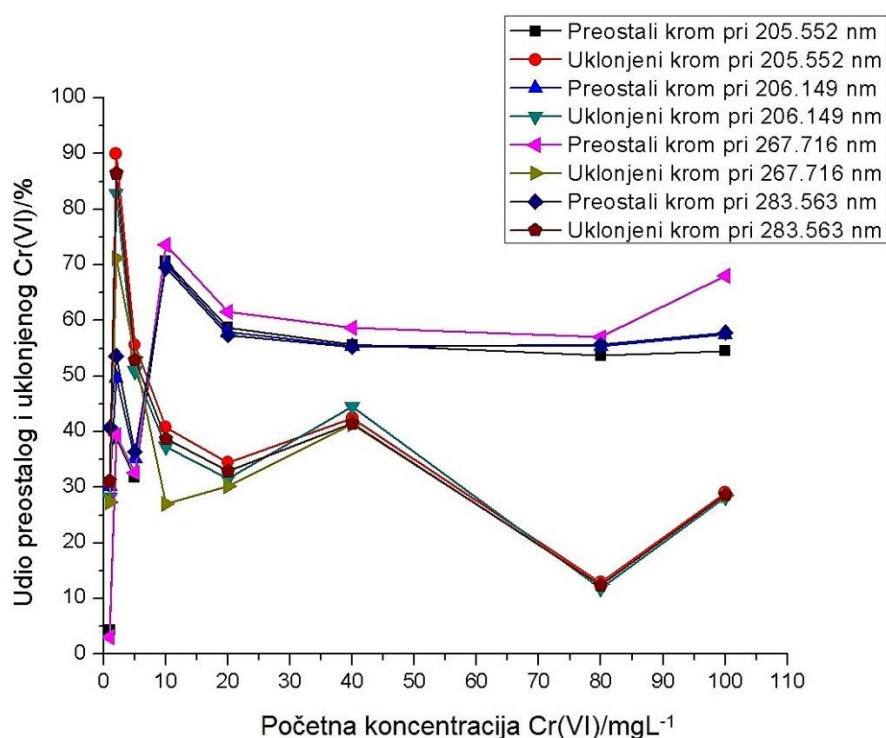
U prethodnim eksperimentima utvrđena je iznimna efikasnost uklanjanja kroma iz vodenih otopina. Specijacija kroma uvrštena je u brojne regulative od pitkim i prirodnim vodama. Obzirom da je određivanje prisutnosti specije Cr(VI) u prirodnim vodama od iznimne važnosti, proveden je niz eksperimenata uklanjanja Cr(VI) iz vodenih otopina pomoću sintetiziranih nanočestica. Metodom ICP-AES određuje se isključivo totalna koncentracija elementa u otopini, a prisutnost specija potvrđuje se samo nakon prethode separacije specija u uzorku. Stoga je za potrebe specijacije poslužila otopina $K_2Cr_2O_7$ u kojoj je krom prisutan kao Cr(VI). Eksperimentima uklanjanja kroma prethodilo je određivanje mjernih uvjeta plazma spektrometra. Emisije signala prikupljane su pri osjetljivim valnim duljinama kroma 205,552 nm, 206,149 nm, 267,716 nm i 283,563 nm prikazanim na slici 32.



Slika 32. Pozicije emisijskih linija kroma detektiranih pomoću L-PAD detektora pri a) 205,552 nm, b) 206,149 nm, c) 267,716 nm i d) 283,563 nm

Pozadinsko zračenje i zračenje emisijskih linija željeza je korigirano softverski pomoću slike na L-PAD detektoru ešeletnog optičkog spektrometra, čime je postignuta zadovoljavajuća linearnost svih emisijskih linija. Postignut je raspon vrijednosti koeficijenta korelacije R^2 od 0,9995–0,9999. Mjerena je koncentracija kroma u otopinama koje su prethodno propuštene kroz nanočestičnu čvrstu fazu pomoću nosača SPE te u otopinama dobivenim otapanjem točne odvage nanočestica korištenih u separaciji. Rezultati uklanjanja kroma (VI) pomoću modelnih uzoraka i nanočestica nZVI tablično su prikazani za svaku od mjerenih linija (Prilog, Tablica P5A–P6B).

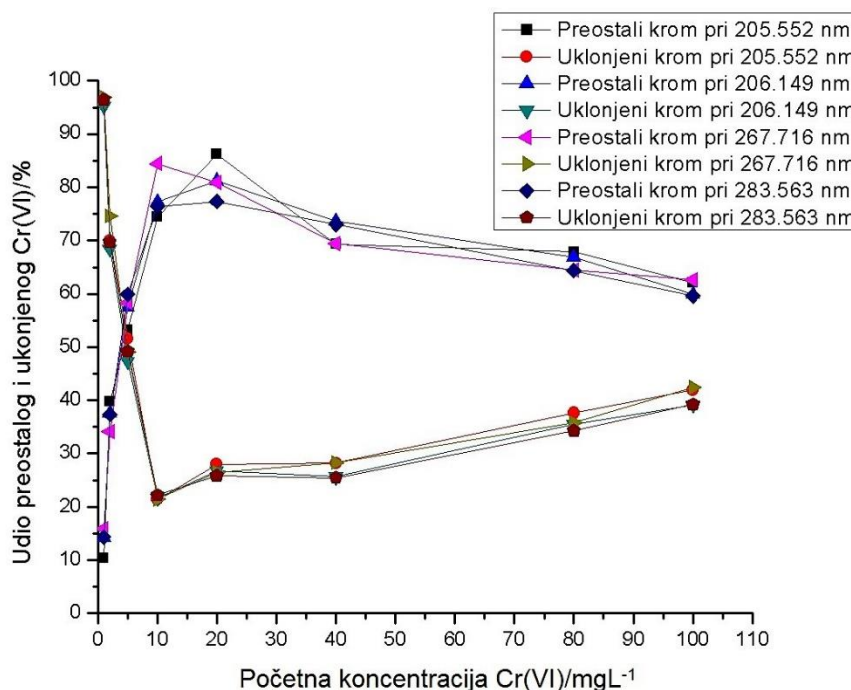
Ovisnosti udjela preostalog i uklonjenog kroma (VI) o početnoj koncentraciji kroma (VI) prikazane su grafički na slici 33. Zbroj udjela u odnosu na dodanu koncentraciju pokazuje odstupanja od 100 % u dva područja. U otopinama niskog koncentracijskog područja, primjerice $\gamma = 1 \text{ mg L}^{-1}$ udio uklonjenog kroma je u rasponu 27–31 %, a zatim raste na visokih 71–90 %. Do anomalije u mjerenim rezultatima dolazi i pri vrijednosti početne koncentracije od 80 mg L^{-1} .



Slika 33. Prikaz ovisnosti početne koncentracije Cr (VI) o udjelu preostalog i uklonjenog Cr(VI)

Rezultati su usporedivi s onima Cranea i Scotta iz 2014. Godine.¹²⁴ Oni su ispitivali učinkovitost uklanjanja uranija pomoću 100 mg nanočestica željeza. Rezultati su pokazali da je najbolja učinkovitost uklanjanja uranija nanočestica pri malim koncentracijama, ali se zatim smanjuje. Sam mehanizam koji bi objašnio različitost uklanjanja uranija pri različitim koncentracijama do kraja nije razjašnjen. Može se pretpostaviti da se to događa zato što dolazi do zasićenja nanočestice pri sorpciji. Nadalje, Crane i suradnici su 2011. godine također uočili da efikasnost uklanjanja uranija ovisi i o udjelu otopljenog kisika.^{126,127}

U studijama specijacije kroma često se upotrebljava karakteristični reagens 1,5-difenilkarbazid koji gradi kompleksni spoj s prisutnim Cr(VI) te omogućuje praćenje promjene apsorpcije u koncentracijama već od 100 ppb. U ponovljenim eksperimentima sorpcije Cr(VI) na nZVI česticama otopinam je dodan ovaj reagens te su mjerene koncentracije kroma u filtratu i u otopljenim česticama. Rezultati su tablično prikazani (Prilog, Tablica P7A-P8B), dok je ovisnost udjela uklonjenog i preostalog kroma o početnoj koncentraciji prikazana na slici 34.



Slika 34. Grafički prikaz ovisnosti početne koncentracije Cr(VI) kompleksiranog s 1,5-difenilkarbazidom o udjelu preostalog i uklonjenog Cr(VI)

U otopinama s nižim početnim koncentracijama Cr(VI) 1 mg L^{-1} uklonjeno je 95–96 %, a u modelnim otopinama s 2 mg L^{-1} početne koncentracije Cr(VI) uklonjeno je 60–74 %. Najmanja efikasnost uklanjanja kroma (23 %) zamijećena je pri početnoj koncentraciji od 10 mg L^{-1} . U koncentracijskom području od 20–100 mg L^{-1} uklanjanje raste od 25–50 % s porastom početne koncentracije. Uspoređujući sa sorpcijom u sustavima bez dodanog reagensa, uočljivo je da je učinkovitost čestica nZVI u uklanjanju Cr(VI) iz modelnih vodenih otopina s 1,5-difenilkarbazidom veća nego kod čestica nZVI koje nisu bile modificirane s 1,5-difenilkarbazidom.

Ispitivanja primjene sintetiziranih nanočestica željeza kao mogućih čvrstih sorbensa za uklanjanja metala iz vodenih otopina potvrdila su prikladnost metode ICP-AES za kontrolu sadržaja metala tijekom ili nakon postupka. Iznimna osjetljivost metode postignuta je prethodnim ugađanjem radnih parametara obzirom na matricu otopine koju glavniom sačinjava željezo. Odabrani signali, bez interferencija sa strane ovako zahtjevne matrice, omogućuju uvid u promjene sadržaja metala u niskom koncentracijskom području, kao što je navedeno na primjeru kroma.

Iz prikazanih rezultata studija uklanjanja metala, moguće je posredno zaključivati o mogućim mehanizmima djelovanja nanočestica. Daljnja ispitivanja sorpcije pomoću sintetiziranih nanočestica svakako bi trebala razmotriti i druge pojedinačne, a tako i kombinacije više metala. Razvidno je da funkcionalizacija površine sintetiziranih čestica različitim ligandima pokazuje različito djelovanje u sustavima metala u vodenim otopinama. Uvođenje mogućih specifičnih liganada na aktivnu površinu čestica, svakako bi moglo doprinosti boljem razumijevanju kemijskih mehanizama na nanoskali. S analitičkog gledišta, ovakvi bi sustavi koristili jednostavnijem prethodnom ukoncentriranju i dodatnom povećanju osjetljivosti kvantitativnog određivanja sadržaja metala.

§ 5. ZAKLJUČAK

- U ovom radu istraženi su postojeći i razvijeni novi analitički pristupi pri dobivanju informacija o kvantitativnim elementnim profilima uzoraka materijala čiju glavninu matrice sačinjava željezo. Pri tome su ispitivanja usmjerena na analizu realnih uzoraka meteorita, arheometalurških ostataka iz rane proizvodnje željeza te novosintetiziranih materijala kao što su nanočestice željeza.
- U određivanjima elementnih profila kombinirane su analitičke metode optičke plazma spektrometrije i spektrometrije masa (ICP-AES), rentgenske fluorescencije (XRF), rentgenske difrakcije (XRD) i pretražne elektronske mikroskopije (SEM-EDS). Multivarijatne statističke metode, kao što su analiza glavnih komponenata (PCA) i hijerarhijska rojna analiza (HCA), primijenjene su u utvrđivanju sličnosti i razlika elementnih profila uzoraka na kojima se temelji klasifikacija ispitanih materijala.
- Kvantitativnim određivanjima sadržaja elemenata prethodila su opsežna preliminarna ispitivanja koja su uključivala izbor analitičkih linija elementa slobodnih od mogućih interferencija željeza. U tu svrhu koristile su se modelne otopine i otopine uzoraka meteorita koje su korištene kao realna matrica pri oduzimanju spektralnih interferencija. Uspješno su određene detekcijske granice uz najbolji omjer signala i šuma te je optimiran način prikupljanja emisijskih signala.
- Predloženi su analitički postupci pripreme mjernih otopina uzoraka iz složenih uzoraka za pojedinu skupinu ispitivanih materijala. Za prevođenje uzoraka u otopine predložena su tri načina kiselinskog otapanja: mikrovalna razgradnja uz smjesu $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{HF}$ za uzorke meteorita, mikrovalna razgradnja pod visokim tlakom uz smjesu HNO_3/HCl za arheometalurške ostatke, otapanje u otvorenom sustavu uz HNO_3 za nanočestice željeza. Kontrole točnosti postupaka pripreme i mjerenja određene su korištenjem certificiranih referentnih materijala čelika i ruda (NIST-SRM 2709a i TRM-2) i određena su odstupanja manja od 10 % u odnosu na certificirane vrijednosti sadržaja elemenata.

- U uzorcima arheoloških ostataka, mjerene koncentracije glavnih elemenata (Fe, Si, Al, Ca, K, Mg, P, Mn, Ti) i elementa prisutnih u tragovima (Ba, Cu, Cr, Ni, Mo, Pb, V, Zn, Zr, i lantanoida) razlikuju se u uzorcima šljake, spužvastog željeza i keramičkih dijelova peći. Primjenom kemometrijskih alata dobiveno je jasno razlikovanje skupina heterogenih materijala. Utvrđeno je da je, uz Fe, Si i Al koji su glavni indikatori pri klasifikaciji uzoraka, elementni potpis iz frakcije lakih i teških lantanoida ključan za razvrstavanje unutar skupina analiziranih materijala.
- Rezultati dobiveni metodama strukturne analize (XRD, SEM) pojasnili su odstupanja uočena u klasifikaciji i omogućili identifikaciju ishodne rude u arheometalurškom procesu.
- Sintetizirane su neutralne nanočestice željeza redukcijom FeCl_3 pomoću NaBH_4 koje su korištene u eksperimentima uklanjanja metala iz vodenih otopina. Metodama strukturne analize (XRD, FT-IR, SEM-EDS) okarakterizirane su nastale čestice i čestice koje su dodatno funkcionalizirane dipikolinskom kiselinom i EDTA. Utvrđena je dendritična struktura sustava građenog od sfernih čestica nZVI koje poprimaju raspon veličina od 90-190 nm. Srednja veličina čestica u sustavima s EDTA je u rasponu od 17–31 nm. Funkcionalizacijom s PDCA utvrđene je srednji promjer sfernih čestica od oko 270 nm. Promjena omjera liganda PDCA utječe na promjenu oblika čestica koje se povećanjem sadržaja ishodnog željeza mijenjaju u elipsoide ($a = 61$ nm; $b = 28$ nm).
- Metodom ICP-AES analizirane su vodene otopine nakon sorpcije metala iz modelnih uzoraka na pripremljenim nanočesticama. Utvrđene su razlike u sorpciji razmatrane skupine metala obzirom na način funkcionalizacije čestica. Efikasno uklanjanje potvrđeno je za metale Cr i Cu kroz cijeli niz provedenih eksperimenata.
- Mogućnosti metode ICP-AES pri određivanju sadržaja kroma iz matrica s visokim sadržajem željeza ispitana je nakon eksperimenata uklanjanja Cr(VI) iz vodenih otopina. Utvrđeno je efikasnije uklanjanje u niskom koncentracijskom području nakon dodatka 1,5-difenilkarbazida. Primijenjeni analitički pristup otvara mogućnost boljeg razumijevanja složenih mehanizama djelovanja nanočestica željeza u otopinama.

§ 6. LITERATURNI IZVORI

- ¹ A. P. Gupta, S. Gupta, *Elemental Profiling: Its Role and Regulations*, Atomic Absorption Spectroscopy, M. A. Farrukh (Ed.), InTech, 2012.
- ² S. J. Hill, *Inductively coupled plasma spectrometry and its applications*, 2nd ed., Blackwell Publishing Ltd., Oxford, 2007, ISBN-13:978-1-4051-3594-8.
- ³ E. Sahlin, B. Magnusson, *Talanta* **97** (2012) 63–72.
- ⁴ J. L. Todoli, L. Gras, V. Hernandez, J. Mora, *J. Anal. At. Spectrosc.* **17** (2002) 142–169.
- ⁵ N. Shirai, Y. Hidaka, A. Yamaguchi, S. Sekimoto, M. Ebihara, and H. Kojima, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **303** (2015) 1375–1380.
- ⁶ V. Možna, J. Pisonero, M. Hola, V. Kanicki and D. Guenther, *J. Anal. At. Spectrom.* **21** (2006) 1194–1201.
- ⁷ S. F. Wolf, D. L. Unger and J. M. Friedrich, *Anal. Chim. Acta* **528** (2005) 121–128.
- ⁸ D. van Acken, M. Humayun, A.D. Brandon, and A.H. Peslier, *Geochim. Cosmochim. Acta.* **83** (2012) 272–291.
- ⁹ E. Blakelock, M. Martinon-Thores, H.A. Veldhuijzen, and T. Young, *J. Archaeol. Sci.* **36** (2009) 1745–1757.
- ¹⁰ A. Eliyahu-Behar, S. Shilstein, N. Raban-Gerstel, Y. Goren, A. Gilboa, I. Sharon, and S. Weiner, *J. Archaeol. Sci.* **35** (2008) 2895–2908.
- ¹¹ B. I. Kharisob, H.V. Rasika Dias, O.V. Kharissova, V.M. Jimenez-Perez, B.O. Perez, and B. Munoz Flores, *RSC Advances* **2** (2012) 9325–9358.
- ¹² P. Krystek, A. Ulrich, C.C. Garcia, S. Manohar, and R. Ritsema, *J. Anal. At. Spectrom.* **26** (2011) 1701–1721.
- ¹³ Z. Fang, X. Qiu, R. Huang, and M. Li, *Desalination* **280** (2011) 224–231.
- ¹⁴ P. Huang, Z. Ye, W. Xie, Q. Chen, J. Li, Z. Xu, and M. Yao, *Wat. Res.* **47** (2013) 4050–4058.
- ¹⁵ B. Chen, X. Zhao, Y. Liu, B. Xu, and X. Pan, *RSC Advances* **5** (2015) 1398–1405.
- ¹⁶ A. E. Kartapanis, D. E. Petrakis, and S. D. Stalikas, *Anal. Chim. Acta* **726** (2012) 22–27.
- ¹⁷ K. T. Soto Hidalgo, R. Guzman-Blas, E. O. Ortiz-Quiles, E. R. Fachini, J. Corchado-Garcia, E. Larios, B. Zayas, M. Jose-Yacaman, C. R. Cabrera, *RSC Advances* **5** (2015) 2777–2784.
- ¹⁸ J. Tian, J. Xu, F. Zhu, T. Lu, C. Su, and G. Ouyang, *J. Chrom. A*, **1300** (2013) 2–16.
- ¹⁹ G. Cheng, M. He, H. peng, and B. Hu, *Talanta* **88** (2012) 507–515.
- ²⁰ H. Lee, H. Lee, H. Kim, J. Kweon, B. Lee, and C. Lee, *J. Haz. Mat.* **265** (2014) 201–207.
- ²¹ D. Arndt, V. Zielasek, W. Dreher, and M. Baumer, *J. Coll. Int. Sci.* **417** (2014) 188–198.

- ²² S. Motellier, A. Guiot, S. Legros, and B. Fiorentino, *J. Anal. At. Spectrom.* **29** (2014) 2294–2301.
- ²³ B. I. Kharisov, H.V. Rasika Dias, O.V. Kharisova, A. Vasquez, Y. Pena, and I. Gomez, *RSC Advances* **4** (2014) 45354–45381.
- ²⁴ I. Burstyn, *Am. Occup. Hyg.* **48** (2004) 655–661.
- ²⁵ S. Carter, A. S. Fisher, M. W. Hinds, S. Lancaster, J. Marshall, *J. Anal. At. Spectrom.* **28** (2013) 1814–1869.
- ²⁶ M. F. Charlton, E. Blakelock, M. Martinon-Torres, T. Young, *J. Archaeol. Sci.* **39** (2012) 2280–2293.
- ²⁷ W. D. Callister, D. G. Rethwisch, *Materials science and engineering*, Wiley, (2014)
- ²⁸ D. Pavić, *Rasterski elektronski mikroskop*, Diplomski rad, Prirodoslovno–matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, (2001).
- ²⁹ Y. Leng, *Materials Characterization, Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods*, JohnWiley & Sons (Asia) Pte Ltd, Singapore 2008.
- ³⁰ Kaitner Branko, *Difrakcija rendgenskih zraka na monokristalu*, interna skripta, Zagreb 1983.
- ³¹ Beckhoff, B., Kanngießner, B., Langhoff, N., Wedell, R., Wolff, H., *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*, Springer, 2006.
- ³² Willard H. H., Merritt L. L., Dean J. A. and Settle F. A. *Instrumental Methods of Analysis*, van Nostrand, 1988.
- ³³ W. H. Bragg and W. L. Bragg, The Reflection of X-Rays by Crystals, *Proc. Roy. Soc.* **88A:428** (1913).
- ³⁴ <https://chem.libretexts.org/> (5. 9. 2016.).
- ³⁵ E. Marguá, I. Queralt, M. Hidalgo, Application of X-ray fluorescence spectrometry to determination and quantitation of metals in vegetal material, *Trends Anal. Chem.* **28** (2009) 362–372.
- ³⁶ <https://docplayer.net/20307544-Theory-of-xrf-getting-acquainted-with-the-principles-peter-brouwer.html> (21.08.2018.)
- ³⁷ H. Günzler i H. U. Gremlich, *Uvod u Infracrvenu spektroskopiju*, Školska knjiga, Zagreb 2006.
- ³⁸ P. Novak, T. Jednačak, *Strukturna analiza spojeva spektroskopskim metodama*, TIVA Tiskara Varaždin, Varaždin 2013.

- ³⁹ D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, Osnove analitičke kemije, Školska knjiga, Zagreb 1999.
- ⁴⁰ D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch, Principles of Instrumental Analysis, Brooks/Cole USA, sixth edition, 2007.
- ⁴¹ <http://soils.stanford.edu/ICP/AboutICP.htm> (20. 10. 2018.)
- ⁴² C. B. Boss, K. J. Freeden, Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, 3rd Edition, Perkin Elmer Corporation, 2004.
- ⁴³ I. Filipović, S. Lipanović, Opća i anorganska kemija, Školska knjiga, Zagreb, 1995
- ⁴⁴ <http://enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=67684> (5. 9. 2016.)
- ⁴⁵ https://hr.wikipedia.org/wiki/Tehnologija_drevnih_civilizacija#Kovano_%C5%BEeljezo (20. 10. 2018.)
- ⁴⁶ https://hr.wikipedia.org/wiki/Ernst_Florens_Friedrich_Chladni (20.08.2018)
- ⁴⁷ E. Prohić, Geokemija, Targa, Zagreb, 1998.
- ⁴⁸ D. Comelli, M. D’Orazio, L. Folco, M. El-Halwagy, T. Frizzi, R. Alberti, V. Capogrosso, A. Elnaggar, H. Hassan, A. Nevin, F. Porcelli, M. G. Rashed and G. Valentini, *Meteorit. Planet. Sci.* **51** (7) (2016) 1301–1309.
- ⁴⁹ M. Durand-Charre, *Microstructure of Steels and Cast Irons*, ED. SIRPE, Paris 2003, Translated by James H. Davidson, Springer-Verlag 2004.
- ⁵⁰ https://hr.wikipedia.org/wiki/Plitko_ognji%C5%A1te (14. 08. 2017.)
- ⁵¹ I. Živčić, Diplomski rad, Zagreb, Sveučilište u zagrebu
- ⁵² E. Marengo, M. Aceto, E Robotti, M.C. Liparota, M. Bobba, G. Pantò, *Anal. Chim. Acta* **537** (2005) 359–375.
- ⁵³ Mladen Deželić: Bašćanska ploča i njeno konzerviranje, Ljetopis Hrvatske akademije znanosti i umjetnosti, **54** (1943), 152–158.
- ⁵⁴ M. Trojanowicz, *Anal. Bioanal. Chem.* **391** (2008), 915–918.
- ⁵⁵ A.E. Pillay, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **247** (2001), 593–595.
- ⁵⁶ J. B. Tandoh, Y. Bredwa-Mensah, S. B. Dampare, E. H. K. Akaho, B. J. B. Nyarko, *Nuclear. Instrum. Methods. Phys. Res. B* **267** (2009), 1924–1930.
- ⁵⁷ P. Grave, L. Lisle, M. Maccheroni, *J. Arch. Sci.* **32** (2005), 885–896.
- ⁵⁸ B. Giussani, D. Monticelli, L. Rampazzi, *Anal. Chim. Acta*, **635** (2009), 6–21.
- ⁵⁹ X. Fan, G. Harbottle, Q. Gao, W. Zhou, Q. Gong, H. Wang, X. Yu, and C. Wang, *J. Anal. At. Spectrom.* **27** (2012), 821–826.

- ⁶⁰ L. Font, G. Van der Peijl, I. Van Wetten, P. Vroon, B. Van der Wagt, and G. Davies, *J. Anal. At. Spectrom.* **27** (2012), 719–732.
- ⁶¹ A. Elmaleh, A. Galy, T. Allard, R. Dairon, J. A. Day, F. Michel, N. Marriner, C. Morhange, and F. Couffignal, *Geochim. Cosmochim. Acta* **82** (2012), 23–38.
- ⁶² M. Ganio, S. Boyen, T. Fenn, R. Scott, S. Vanhoutte, D. Gimeno, and P. Degryse, *J. Anal. At. Spectrom.* **27** (2012), 743–753.
- ⁶³ N. Misarti, B. P. Finney, and H. Maschner, *J. Archaeol. Sci.* **38** (2011), 1441–1455.
- ⁶⁴ J. Navasaitis, A. Selskiene, and G. Žaldarys, *Mater. Sci.-Medzg.* **16** (2010), 113–118.
- ⁶⁵ M. P. Coustures, D. Beziat, F. Tollon, C. Domergue, L. Long, and A. Rebiscoul, *Archaeometry* **45** (2003), 599–613.
- ⁶⁶ M. Benvenuti, A. Dini, M. D'Orazio, L. Chiarantini, A. Corretti, and P. Costagliola, *Archaeometry* **55** (2012), 479–506.
- ⁶⁷ A. Desaulty, C. Mariet, P. Dillmann, J. L. Joron, and P. Fluzin, *Spectrochim. Acta B* **63** (2008), 1253–1262.
- ⁶⁸ V. Možna, J. Psonero, M. Hola, V. Kanicky, and D. Günter, *J. Anal. At. Spectrom.* **21** (2006), 1194–1201.
- ⁶⁹ S. M. Zaytsev, A. M. Popov, E. V. Chernykh, R. D. Voronina, N. B. Zorov, and T. A. Labutin, *J. Anal. At. Spectrom.* **29** (2014), 1417–1424.
- ⁷⁰ M. Bani-Hari, R. Abd-Allah, and L. El-Khoury, *J. Cult. Herit.* **13** (2012), 314–325.
- ⁷¹ A. Eliyahu-Behar, N. Yahalom-Mack, Y. Gadot, and I. Finkelstein, *J. Archaeol. Sci.* **40** (2013), 4319–4330.
- ⁷² M. Berranger and P. Fluzin, *Archaeometry* **54** (2012), 664–684.
- ⁷³ L. Iles and M. Martionon-Torres, *J. Archaeol. Sci.* **36** (2009), 2314–2326.
- ⁷⁴ M. Senn, U. Gfeller, B. Guenette-Beck, P. Lienemann, and A. Ulrich, *Archaeometry* **52** (2010), 131–145.
- ⁷⁵ S. Paytner, *Archaeometry* **48** (2006), 271–292.
- ⁷⁶ A. Eliyahu-Behar, S. Shilete, N. Raban-Gerstel, Y. Goren, A. Gilboa, I. Sharon, and S. Weiner, *J. Archaeol. Sci.* **35** (2008), 2895–2908.
- ⁷⁷ F. Grizzi, P. Pallechi, P. Petiti, A. Scherillo, and M. Zoppi, *J. Anal. At. Spectrom.* **27** (2012), 293–298.
- ⁷⁸ Th. Rehren and E. Pernicka, *Archaeometry* **50** (2008), 232–248.
- ⁷⁹ R. Schwab, D. Heger, B. Höppner, and E. Pernicka, *Archaeometry* **48** (2006), 433–452.

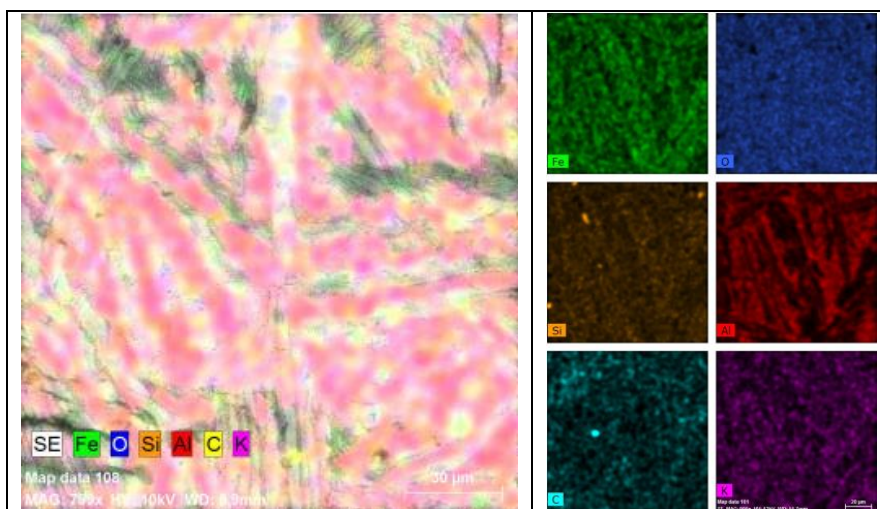
- ⁸⁰ M. Charlton, E. Blakelock, M. Martinon-Torres, and T. Young, *J. Archaeol. Sci.* **39** (2012), 2280–2293.
- ⁸¹ J. Humphris, M. Martinon-Torres, T. Rehren, and A. Reid, *J. Archaeol. Sci.* **36** (2009), 359–369.
- ⁸² T. Zhang, S. Wu, J. Dong, J. Wei, K. Wang, H. Tang, X. Yang, and H. Li, *J. Anal. At. Spectrom.* **30** (2015), 368–374.
- ⁸³ E. Garrison, *Techniques in Archaeological Geology*, Springer Int. Publ. (2016), 77–113.
- ⁸⁴ Y.-P. Sun, X. Li, J. Cao, W. Zhang, H.P. Wang, *Adv. Colloid Interface Sci.* **120** (2006) 47–56.
- ⁸⁵ R. Yuvakkumar, V. Elango, V. Rajedran, N. Kannan, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures* **6** (2011) 1771–1776.
- ⁸⁶ S. H. Rashmi, G. H. Madhu, A. A. Kittur, R. Suresh, *International Journal of Current Engineering and Technology*, Special Issue **1** (2013) 37–42.
- ⁸⁷ M.B. Allabaksh, B.K. Mandal, M.K. Kesarla, K.S. Kumar, P. S. Reddy, *J. Chem. Pharm. Res.* **2** (2010) 67–74.
- ⁸⁸ W. Zhang, *J. Nanoparticle Res.* **5** (2003) 323–332.
- ⁸⁹ C. Wang, W. Zhang, *Environ. Sci. Technol.* **31** (1997) 2154–2156.
- ⁹⁰ L. Huang, X. Weng, Z. Chen, M. Megharaj, R. Naidu, *Spectrochim. Acta A*, **130** (2014) 295–301.
- ⁹¹ J. Shi, S. Yi, H. He, C. Long, A. Li, *Chemical Engineering Journal* **230** (2013) 166–171.
- ⁹² P. Huang, Z. Ye, W. Xie, Q. Chen, J. Li, Z. Xu, M. Yao, *Water Research*, **47** (2013) 4050 – 4058.
- ⁹³ H. Woo, J. Park, S. Lee, S. Lee, *Chemosphere* **97** (2014) 146 – 152.
- ⁹⁴ D. Chang, T. Chen, H. Liu, Y. Xi, C. Qing, Q. Xie, *Chemical Engineering Journal* **244** (2014) 264 – 272.
- ⁹⁵ L. Lang, W. X. Zhang, *Anal. Methods*, **6** (2014) 3211–3214
- ⁹⁶ X. Li, D. G. Brown, W. Zhang, *J. Nanopart. Res.* **9** (2007) 23–243
- ⁹⁷ P. Huang, Z. Ye, W. Xie, Q. Chen, J. Li, Z. Xu, M. Yao, *Water Res.* **47** (2013) 4050–4058
- ⁹⁸ A.V.B. Reddy, Z. Yusop, J. Jaafar, Y.V.M. Reddy, A. Aris, Z. Abdul Maid, J. Talib, G. Madhavi, *J. Environ. Chem. Eng.* **4** (2016) 3537–3553.
- ⁹⁹ S. Li, W. Wang, F. Liang, W.-X. Zhang. *J. Hazard Mater.* **322** (2017) 163–171.
- ¹⁰⁰ P. Huang, Z. Ye, W. Xie, Q. Chen, J. Li, Z. Xu, M. Yao, *Water Res.* **47** (2013) 4050–4058.
- ¹⁰¹ Z. Fang, X. Qiu, R. Huang, X. Qiu, M. Li, *Desalination.* **280** (2011) 224–231.

- ¹⁰² L. Ling, X. Huang, M. Li, W. X. Zhang, *Environ. Sci. Technol.* **51** (2017) 14293–14300
- ¹⁰³ R. M. Ion, C. Radovici, R. C. Fiarescu, I. Fiarescu, *J Therm. Anal. Calorim.* **121** (2015) 1247–1253
- ¹⁰⁴ H. Portillo, M.C. Zuluaga, L.A. Ortega, A. Alonso-Olazabal, X. Murelaga, and A. Martinez-Salcedo, *Microchem. J.* **138** (2018), 246–254
- ¹⁰⁵ S. Mourdikoudis, R.M. Pallares, N.T.K. Thanh, *Nanoscale*, **10** (2018) 12871–12934
- ¹⁰⁶ M. Pecina. *Metode multivarijantne analize-osnove*, Interna skripta. Agronomski fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2006.
- ¹⁰⁷ J.N. Miller, J.C. Miller, *Statistics and chemometrics for analytical chemistry*, 6th Edition, Pearson Education, Canada, 2010.
- ¹⁰⁸ N. Kumar, A. Bansal, G. S. Sarma, R. K. Rawal, **123** (2014) 186–199
- ¹⁰⁹ S. Aida, T. Matsuno, T. Hasegawa, K. Tsuji, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.*, **402** (2017) 267–273.
- ¹¹⁰ S. Velichkov, E. Kostadinova, N. Daskalova, *Spectrochim. Acta B* **53** (1998) 1863–1888.
- ¹¹¹ N. Velitchkova, S. Velichkov, N. Daskalova, *Spectrochim. Acta B* **62** (2007) 386–402
- ¹¹² J. A. C. Broekaert, *Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas*, 2nd Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KgaA, Weinheim, Germany, 2005.
- ¹¹³ R. S. Pappas, *Spectroscopy* **27** (5) (2012), 20–31.
- ¹¹⁴ A. Pavlović, *Opusc. Archaeol.*, **35** (2011), 263–296.
- ¹¹⁵ Z. Hincak, D. Mihelić, and A. Bugar, *Coll. Antropol.* **4** (2007), 1127–1134.
- ¹¹⁶ G. Visco, S. H. Plattner, G. Guida, S. Ridoli, and G. E. Gigante, *Chem. Cent. J.* **9** (15) (2015), 2–17.
- ¹¹⁷ Z. Hincak, D. Mihelić, A. Bugar, *Coll. Antropol.* **4** (2007), 1127–1134
- ¹¹⁸ M. Telemann, W. Bebermeier, P. Hoelzmann, and E. Lehnardt, *Catena*, **149** (2016), 474–490.
- ¹¹⁹ V. Panchuk, I. Yaroshenko, A. Legin, A. Semenov, D. Kirsanov, *Anal. Chim. Acta.* (2018), 1–14.
- ¹²⁰ M. E. Fleet, *Acta Cryst.* **B 37** (1981) 917–920.
- ¹²¹ E. A. Owen, *J. Sci. Instr.* **31** (1954) 49–54.
- ¹²² C. He, J. Yang, L. Zhu, Q. Zhang, W. Liao, S. Liu, Y. Liao, M. A. Asi, D. Shu, *Sep. Purif. Tehnol.* **117** (2013) 59–68.

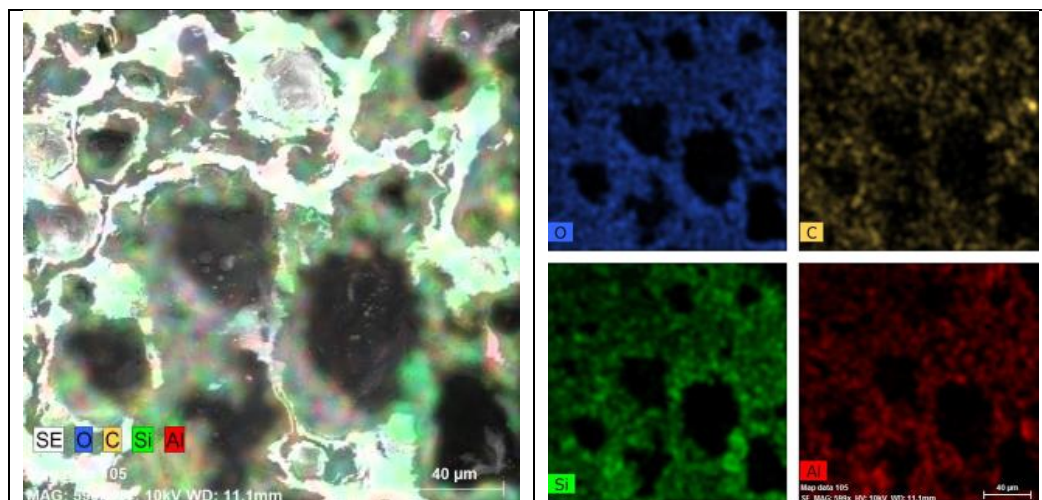
-
- ¹²³ L. Huang, F. Luo, Z. Chen, M. Megharaj, R. Naidu, *Spectrochim. Acta, Part A*, **137** (2015) 154–159.
- ¹²⁴ X. Zhang, S. Lin, Z. Chen, M. Megharaj, R. Naidu, *Water Research* **45** (2011) 3841–3488
- ¹²⁵ A. W. Coats, J. P. Redfern, *Analyst*, **88** (1963) 906–924.
- ¹²⁶ R. A. Crane, T. Scott, *J. Nanopart. Res.* **16** (2014) 2813–2827.
- ¹²⁷ R. A. Crane, M. Dickinson, J. C. Popescu, T. B. Scott, *Water Res.* **45** (2011) 2931–2942.

§ 7. PRILOZI

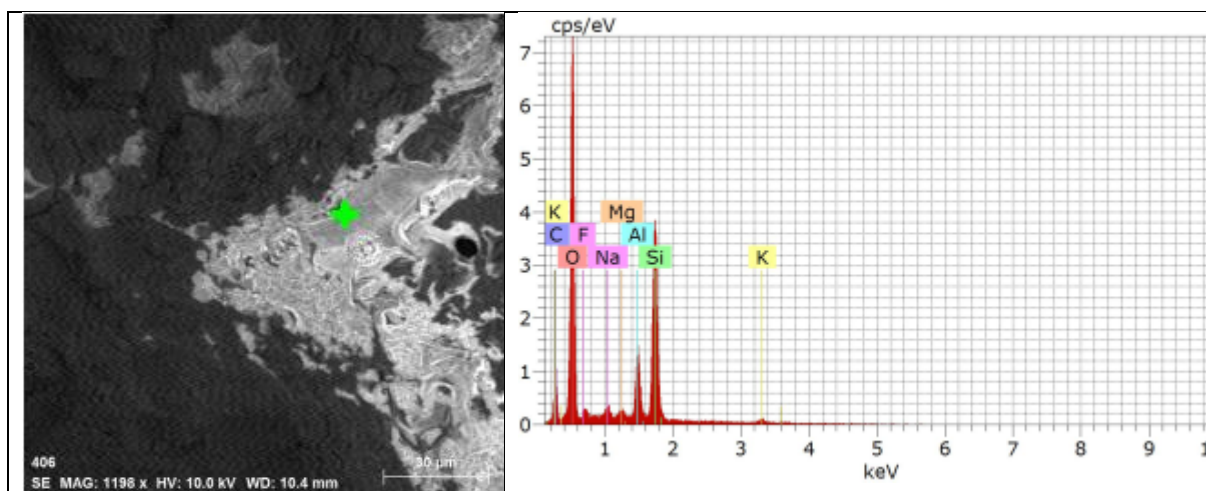
Tablica P1. Prikaz rezultata SEM-EDS takozvanog bloom željeza



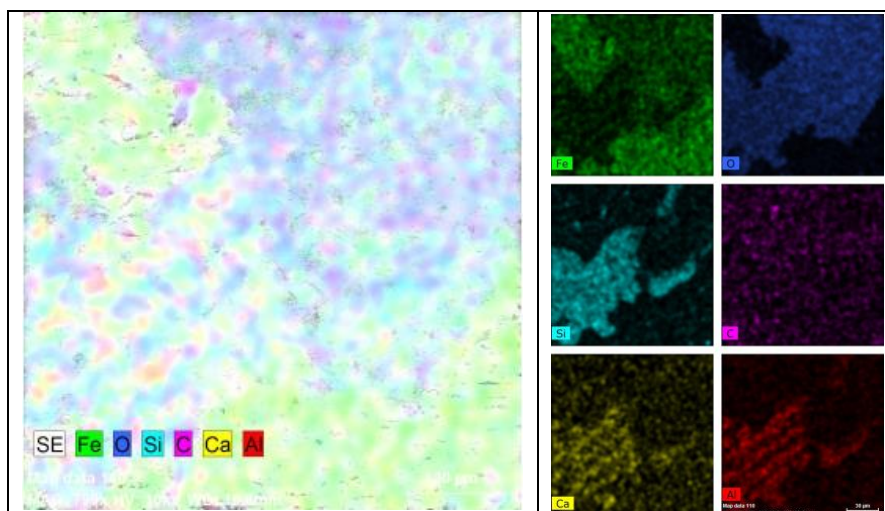
Tablica P2. Prikaz rezultata SEM-EDS takozvanog pridnenog željeza



Tablica P3. Prikaz SEM-EDS i kvalitativni prikaz ostatka keramike



Tablica P4. Prikaz SEM-EDS uzorka rude.



Tablica P5A. Prikaz početne i konačne koncentracije Cr(VI) bez kompleksiranja s 1,5-difenilkarbazidom u otopinama i česticama nZVI nakon uklanjanja pomoću 10 mg čestica nZVI pri 205,552 nm

| početna koncentracija Cr(VI) / mg L ⁻¹ | konačna koncentracija Cr(VI) / mg L ⁻¹ | udio preostalog Cr(VI) / % | početna koncentracija Cr(VI) / mg L ⁻¹ | konačna koncentracija Cr(VI) / mg L ⁻¹ | udio uklonjenog Cr(VI) / % |
|---|---|----------------------------|---|---|----------------------------|
| 1 | 0,0493 | 4,39 | 1 | 0,3022 | 30,21 |
| 2 | 0,7748 | 38,70 | 2 | 1,7998 | 89,98 |
| 5 | 1,5872 | 31,71 | 5 | 2,7827 | 55,70 |
| 10 | 7,0650 | 70,70 | 10 | 4,0802 | 40,80 |
| 20 | 11,749 | 58,70 | 20 | 6,8989 | 34,50 |
| 40 | 22,266 | 55,60 | 40 | 16,988 | 42,50 |
| 80 | 42,969 | 53,70 | 80 | 10,315 | 12,90 |
| 100 | 54,550 | 54,50 | 100 | 29,033 | 29,03 |

Tablica P5B. Prikaz početne i konačne koncentracije Cr(VI) bez kompleksiranja s 1,5-difenilkarbazidom u otopinama i česticama nZVI nakon uklanjanja pomoću 10 mg čestica nZVI pri 206,149 nm

| početna koncentracija Cr(VI) / mg L ⁻¹ | konačna koncentracija Cr(VI) / mg L ⁻¹ | udio preostalog Cr(VI) / % | početna koncentracija Cr(VI) / mg L ⁻¹ | konačna koncentracija Cr(VI) / mg L ⁻¹ | udio uklonjenog Cr(VI) / % |
|---|---|----------------------------|---|---|----------------------------|
| 1 | 0,3021 | 30,21 | 1 | 0,2824 | 28,24 |
| 2 | 0,9945 | 49,73 | 2 | 1,6576 | 82,88 |
| 5 | 1,7616 | 35,23 | 5 | 2,5467 | 50,93 |
| 10 | 7,0106 | 70,11 | 10 | 3,7366 | 37,37 |
| 20 | 11,573 | 57,87 | 20 | 6,3203 | 31,60 |
| 40 | 22,137 | 55,34 | 40 | 17,808 | 44,52 |
| 80 | 44,292 | 55,36 | 80 | 9,4406 | 11,80 |
| 100 | 57,472 | 57,47 | 100 | 28,254 | 28,25 |

Tablica P6A. Prikaz početne i konačne koncentracije Cr(VI) bez kompleksiranja s 1,5-difenilkarbazidom u otopinama i česticama nZVI nakon uklanjanja pomoću 10 mg čestica nZVI pri 267,716 nm

| početna koncentracija Cr(VI) / mg L ⁻¹ | konačna koncentracija Cr(VI) / mg L ⁻¹ | udio preostalog Cr(VI) / % | početna koncentracija Cr(VI) / mg L ⁻¹ | konačna koncentracija Cr(VI) / mg L ⁻¹ | udio uklonjenog Cr(VI) / % |
|---|---|----------------------------|---|---|----------------------------|
| 1 | 0,0302 | 3,02 | 1 | 0,2737 | 27,37 |
| 2 | 0,7879 | 39,39 | 2 | 0,1422 | 71,10 |
| 5 | 1,6351 | 32,70 | 5 | 2,6740 | 53,49 |
| 10 | 7,3652 | 73,65 | 10 | 2,7021 | 27,02 |
| 20 | 12,312 | 61,58 | 20 | 6,0331 | 30,17 |
| 40 | 23,474 | 58,68 | 40 | 16,515 | 41,29 |
| 80 | 45,991 | 56,99 | 80 | 10,092 | 12,62 |
| 100 | 68,098 | 68,01 | 100 | 28,569 | 28,57 |

Tablica P6B. Početne i konačne koncentracije Cr(VI) bez kompleksiranja s 1,5-difenilkarbazidom u otopinama i česticama nZVI nakon uklanjanja s 10 mg čestica nZVI pri 283,563 nm

| početna koncentracija Cr(VI) / mg L ⁻¹ | konačna koncentracija Cr(VI) / mg L ⁻¹ | udio preostalog Cr(VI) / % | početna koncentracija Cr(VI) / mg L ⁻¹ | konačna koncentracija Cr(VI) / mg L ⁻¹ | udio uklonjenog Cr(VI) / % |
|---|---|----------------------------|---|---|----------------------------|
| 1 | 0,4072 | 40,7 | 1 | 0,3116 | 31,2 |
| 2 | 1,0731 | 53,7 | 2 | 1,7294 | 86,5 |
| 5 | 1,8184 | 36,4 | 5 | 2,6450 | 52,9 |
| 10 | 6,9527 | 69,5 | 10 | 3,8730 | 38,7 |
| 20 | 11,471 | 57,4 | 20 | 6,5870 | 32,9 |
| 40 | 22,075 | 55,1 | 40 | 16,624 | 41,4 |
| 80 | 44,511 | 55,6 | 80 | 9,9363 | 12,4 |
| 100 | 57,815 | 57,9 | 100 | 28,661 | 28,7 |

Tablica P7A. Prikaz početne i konačne koncentracije kompleksa Cr(VI) s 1,5-difenilkarbazidom u modelnim otopinama i česticama nZVI nakon uklanjanja pomoću 10 mg čestica nZVI pri 205,552 nm

| početna koncentracija Cr(VI) / mg L ⁻¹ | konačna koncentracija Cr(VI) / mg L ⁻¹ | udio preostalog Cr(VI) / % | početna koncentracija Cr(VI) / mg L ⁻¹ | konačna koncentracija Cr(VI) / mg L ⁻¹ | udio uklonjenog Cr(VI) / % |
|---|---|----------------------------|---|---|----------------------------|
| 1 | 0,1036 | 10,4 | 1 | 0,9640 | 96,4 |
| 2 | 0,7950 | 39,8 | 2 | 1,3998 | 69,9 |
| 5 | 2,6625 | 53,3 | 5 | 2,5766 | 51,5 |
| 10 | 7,5500 | 74,5 | 10 | 2,1389 | 21,4 |
| 20 | 17,248 | 86,2 | 20 | 5,6030 | 28,0 |
| 40 | 27,709 | 69,3 | 40 | 11,277 | 28,2 |
| 80 | 54,289 | 67,9 | 80 | 30,068 | 37,6 |
| 100 | 62,059 | 62,1 | 100 | 41,911 | 41,0 |

Tablica P7B. Prikaz početne i konačne koncentracije kompleksa Cr(VI) s 1,5-difenilkarbazidom u modelnim otopinama i česticama nZVI nakon uklanjanja pomoću 10 mg čestica nZVI pri 206,149 nm

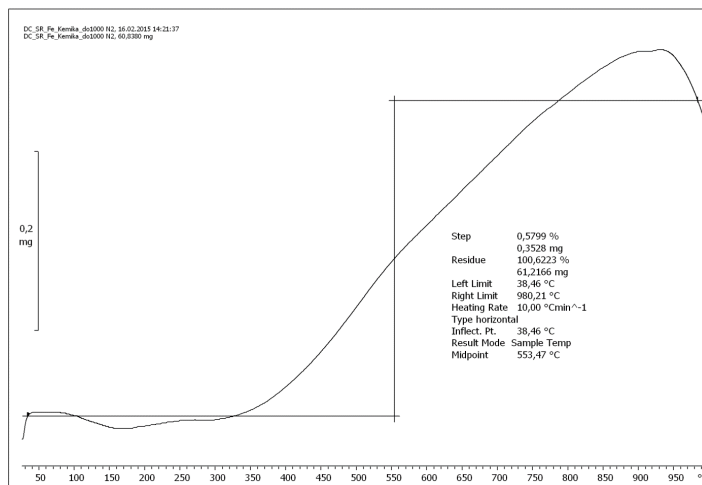
| početna koncentracija Cr(VI) / mg L ⁻¹ | konačna koncentracija Cr(VI) / mg L ⁻¹ | udio preostalog Cr(VI) / % | početna koncentracija Cr(VI) / mg L ⁻¹ | konačna koncentracija Cr(VI) / mg L ⁻¹ | udio uklonjenog Cr(VI) / % |
|---|---|----------------------------|---|---|----------------------------|
| 1 | 0,1424 | 14,2 | 1 | 0,9517 | 95,2 |
| 2 | 0,7528 | 37,6 | 2 | 1,3674 | 68,4 |
| 5 | 2,8760 | 57,5 | 5 | 2,3610 | 47,2 |
| 10 | 7,7310 | 77,3 | 10 | 2,1573 | 21,6 |
| 20 | 16,252 | 81,3 | 20 | 5,3591 | 26,8 |
| 40 | 29,432 | 73,6 | 40 | 10,260 | 25,7 |
| 80 | 53,458 | 66,8 | 80 | 28,434 | 35,5 |
| 100 | 59,895 | 59,9 | 100 | 39,190 | 39,2 |

Tablica P8A. Prikaz početne i konačne koncentracije kompleksa Cr(VI) s 1,5-difenilkarbazidom u modelnim otopinama i česticama nZVI nakon uklanjanja pomoću 10 mg čestica nZVI pri 267,716 nm

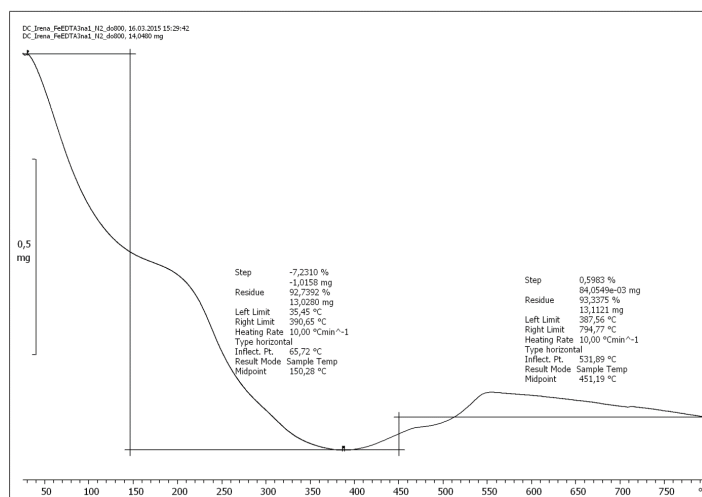
| Početna koncentracija Cr(VI)/mgL ⁻¹ | Konačna koncentracija Cr(VI)/mgL ⁻¹ | Udio preostalog Cr(VI)/% | Početna koncentracija Cr(VI)/mgL ⁻¹ | Konačna koncentracija Cr(VI)/mgL ⁻¹ | Udio uklonjenog Cr(VI)/% |
|--|--|--------------------------|--|--|--------------------------|
| 1 | 0,1593 | 15,9 | 1 | 0,9691 | 96,9 |
| 2 | 0,6834 | 34,2 | 2 | 1,5098 | 74,6 |
| 5 | 2,9155 | 58,3 | 5 | 2,4570 | 49,1 |
| 10 | 8,4439 | 84,4 | 10 | 2,1395 | 21,4 |
| 20 | 16,169 | 80,9 | 20 | 5,2876 | 26,4 |
| 40 | 27,778 | 69,5 | 40 | 11,313 | 28,3 |
| 80 | 51,589 | 64,5 | 80 | 28,604 | 35,8 |
| 100 | 62,635 | 62,6 | 100 | 42,248 | 42,5 |

Tablica P8B. Prikaz početne i konačne koncentracije kompleksa Cr(VI) s 1,5-difenilkarbazidom u modelnim otopinama i česticama nZVI nakon uklanjanja pomoću 10 mg čestica nZVI pri 283,563 nm

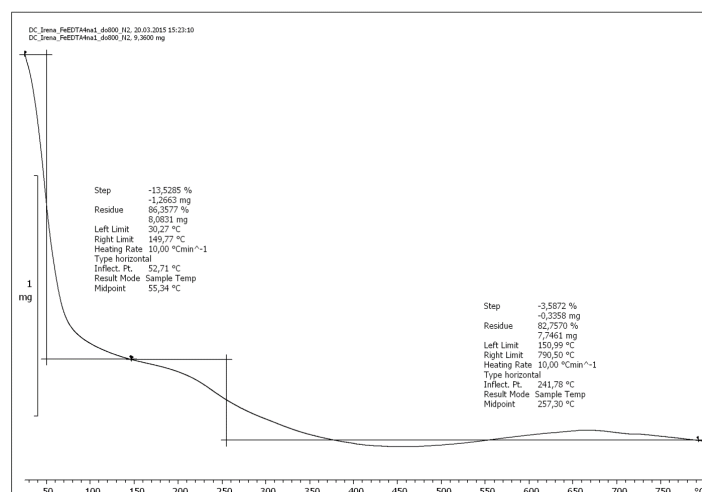
| početna koncentracija Cr(VI) / mg L ⁻¹ | konačna koncentracija Cr(VI) / mg L ⁻¹ | udio preostalog Cr(VI) / % | početna koncentracija Cr(VI) / mg L ⁻¹ | konačna koncentracija Cr(VI) / mg L ⁻¹ | udio uklonjenog Cr(VI) / % |
|---|---|----------------------------|---|---|----------------------------|
| 1 | 0,1436 | 14,4 | 1 | 0,9643 | 96,4 |
| 2 | 0,7474 | 37,4 | 2 | 1,3938 | 69,7 |
| 5 | 2,9945 | 59,9 | 5 | 2,4594 | 49,2 |
| 10 | 7,6410 | 76,4 | 10 | 2,2161 | 22,2 |
| 20 | 15,461 | 77,3 | 20 | 5,1775 | 5,9 |
| 40 | 29,196 | 72,9 | 40 | 10,180 | 25,5 |
| 80 | 51,451 | 64,3 | 80 | 27,458 | 34,3 |
| 100 | 59,854 | 59,6 | 100 | 39,025 | 39,2 |



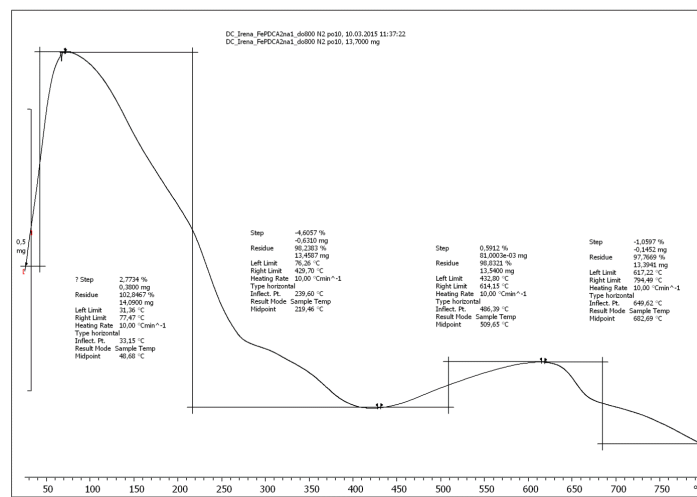
Slika P9. Termogravimetrijska krivulja željeznog praha (Kemika)



Slika P10. Termogravimetrijska krivulja uzorka /Fe:EDTA, 3:1/



Slika P11. Termogravimetrijska krivulja uzorka /Fe:EDTA, 4:1/



Slika P12. Termogravimetrijska krivulja uzorka /Fe:PDCA, 2:1/

§ 8. ŽIVOTOPIS

Osobni podatci

Ime i prezime: Ivan Nemet
Datum rođenja: 14. kolovoza 1982.
Mjesto rođenja: Srijemska Mitrovica

Radno iskustvo

- Zaposlen je u Zavodu za analitičku kemiju od 1. lipnja 2009. godine kao stručni suradnik. U nastavnom radu sudjeluje u izvođenju nastave kolegija: Osnove analitičke kemije (seminar) Osnove analitičke kemije (vježbe), Praktikum analitičke kemije 1 (laboratorijske vježbe), Viši praktikum iz kemije (laboratorijske vježbe), Viši praktikum iz analitičke kemije 1 (vježbe u praktikumu), Viši praktikum iz analitičke kemije 2 (vježbe u praktikumu), Instrumentna analitika 1 (seminar). Osnove analitičke kemije (laboratorijske vježbe), Viši praktikum kemije (laboratorijske vježbe)
- Koautor je u 7 znanstvenih radova koje indeksira Current Contents, jednog stručnog rada, 20 kongresnih priopćenja u vidu predavanja i postera (12 međunarodnih i 8 domaćih)
- Dobitnik je dvaju CEEPUS stipendija za 11. i 12. International Symposium and CEEPUS Summer School, (TU, Graz, Austrija 18.-28. 09. 2011, te Cluj, Rumunjska, 1.-31. 07. 2012.).
- Dobitnik je potpore Sveučilišta u Zagrebu za izradu doktorata za 2013. godinu.
- Znanstveni i stručni rad u Zavodu za analitičku kemiju vezan mu je za razvoj i primjenu atomskih spektrometrijskih metoda uz plazma izvore.
- Obučeni je operater za rad na instrumentu High Dispersion Prodigy ICP, Teledyne Leeman Labs, koji je kapitalna oprema PMF-a.
- Zadužen je za održavanje jedinice za atomsku spektometriju Zavoda te se u tom smislu stalno usavršava kroz posjete stručnim seminarima i skupovima (Analytika Munchen, Varian, Agilent, itd.).
- U stručnom radu aktivno sudjeluje u projektu PMF-a 705042 „Analize“ kroz vođenje i izradu analitičkih ekspertiza za potrebe vanjskih korisnika
- Sudjelovao je kao suradnik u znanstvenom projektu MZOŠ „Interakcije i dizajn bioaktivnih molekula“(voditelj P. Novak) do 2012.
- Aktivan je u izvannastavnim aktivnostima Kemijskog odsjeka kao predavač i voditelj radionica tijekom održavanja manifestacije Otvorenog dana KO, te je dva puta sudjelovao u organizaciji i provedbi aktivnosti Kemijskog odsjeka u Smotri Sveučilišta.
- Bio je član organizacijskog odbora konferencije “10th Eastern Young water professionals Conference” 2018. godine.
- Bio je član Državnog povjerenstva za organizaciju natjecanja „Grand Prix Chimique“(Agencija za strukovno obrazovanje i obrazovanje odraslih) 2011. godine.

- Član je Državnog povjerenstva za provedbu natjecanja iz kemije (Agencija za odgoj i obrazovanje) od 2013. godine
- Od 2013. je suradnik u organizaciji i izvođenju laboratorijskih vježbi za pripremu učenika za Međunarodnu kemijsku olimpijadu.
- Član je Hrvatskog kemijskog društva od 2008. godine.
- Neposredni je voditelj u završenih 20 diplomskih radova, te 3 u fazi izrade.

Izvorni znanstveni radovi

1. I. Nemet, S. Rončević, A. Bugar, T. Zubin Ferri, L. Pitarević, Classification analysis of archaeological findings from early-iron production (Turopolje region, NW Croatia) based on multi-analytical profiling, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* (2018).
2. H. Fajković, M. Ivanić, L. Pitarević, I. Nemet, S. Rončević, E. Prohić, Unsanitary Landfill Fires as a Source of a PCDD/Fs Contamination. *Croatica chemica acta*. 91 (2018), 1; 71-79 (članak, znanstveni).
3. K. Kobelja, I. Nemet, I. Župan, J. Čulin, S. Rončević, Elemental profiling of Noah's Ark shell (Arca noae, Linnaeus, 1758) by plasma optical spectrometry and chemometric tools. *Journal of trace elements in medicine and biology*. 38 (2016); 157-164 (članak, znanstveni).
4. S. Rončević, I. Nemet, L. Pitarević Svedružić, D. Medaković, Chemical vapour generation for tin determination in high-content calcium matrix by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Croatica chemica acta*. 87 (2014), 1; 17-22 (članak, znanstveni).
5. S. Rončević, L. Pitarević Svedružić, I. Nemet, Elemental Composition and Chemometric Characterization of Pyrethrum Plant Materials and Insecticidal Flower Extracts. *Analytical letters*. 47 (2014), 4; 627-640 (članak, znanstveni).
6. D. Kovačević, B. Njegić-Džakula, D. Hasenay, I. Nemet, S. Rončević, I. Dékány, D. Petridis, Adsorption of arsenic on MgAl layered double hydroxide. *Croatica chemica acta*. 86 (2013) 3; 273-279 (članak, znanstveni).
7. S. Rončević, A. Benutić, I. Nemet, B. Gabelica, Tin Content Determination in Canned Fruits and Vegetables by Hydride Generation Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (HG-ICP-OES), *International journal of environmental analytical chemistry*. (2012); 376381-1-376381-7 (članak, znanstveni)

Sudjelovanja na znanstvenim skupovima

1. Nemet, Ivan; Rončević, Sanda, LONG-TERM MONITORING OF AREA UNDER ARTIFICIAL SNOW COVERING BASED ON SPECTROMETRIC ANALYSIS DATA. // *Book of Abstracts and Programme* / (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
2. Fajković, Hana; Rončević, Sanda; Nemet, Ivan; Prohić, Esad; Leontić-Vazdar, Dana. Fractionation of metals by sequential extraction procedures (BCR and Tessier) in soil exposed to fire of wide temperature range, *Geophysical Research Abstracts Vienna, Austria*. (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
3. Benutić, Anica; Pongračić, Jasminka; Nemet, Ivan; Vazdar, Ružica. Određivanje anorganskih specija arsena u hrani metodom ETAAS uz in situ iridijevu stupicu // *Knjiga sažetaka* / Šantić, Ana ; Đaković, Marijana (ur.). (ur.) Zagreb, 2017. (predavanje, domaća recenzija, sažetak, znanstveni).
4. Jaklin, Andrej; Skoko, Željko; Popović, Stanko; Rončević, Sanda; Nemet, Ivan; Marin, Frederic; Medaković, Davorin. BIOMINERALIZATION IN THE EMBRYOS OF SEA SLUG APLYSIA CALIFORNICA COOPER, 1863 // *Book of Abstracts and Programme* / Pevce, Andrej; Počkaj, Marta (ur.). Ljubljana, Laboratory of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry and Chemical Technology, University of Ljubljana, 2017. 42-42 (predavanje, sažetak, znanstveni).

5. Lešić, Filip; Nemet, Ivan; Rončević, Sanda. Study of matrix effects of functionalized zero-valent iron nanoparticles on ICP-OES emission lines // *Knjiga sažetaka* / Marijana Đaković, Snežana Miljanić, Ana Šantić, Robert Vianello (ur.). Zagreb, 2017. 259-259 (poster, međunarodna recenzija, sažetak).
6. Marciuš, Bernardo; Gale, Zrinka; Nemet, Ivan; Peharec Štefanić, Petra; Rončević, Sanda. ICP-OES analysis of silver in tobacco seedlings (*Nicotiana tabacum*) treated with silver nanoparticles // *Knjiga sažetaka* / Marijana Đaković, Snežana Miljanić, Ana Šantić, Robert Vianello (ur.). Zagreb, 2017. 262-262 (poster, međunarodna recenzija, sažetak).
7. Nemet, Ivan; Rončević, Sanda. Neutralno željezo na nanoskali - Karakterizacija i analitička primjena // *Knjiga sažetaka* / Marijana Đaković, Snežana Miljanić, Ana Šantić, Robert Vianello (ur.). (Zagreb), (2017) 223-223 (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
8. Fajković, Hana; Pitarevic Svedružić, Lovorka; Prohić, Esad; Rončević, Sanda; Nemet, Ivan. Kriging analysis of geochemical data obtained by sequential extraction procedure (BCR) // *Geophysical Research Abstracts*. Wiena, Austria, 2015. (predavanje, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
9. Kobelja Kristina; Nemet, Ivan; Rončević, Sanda. Karakterizacija analitičkih mogućnosti metode ICP-AES za određivanje fosfora i sumpora // *X. Susret mladih kemijskih inženjera, Knjiga sažetaka* / Findrik Blažević, Zvezdana ; Sudar, Martina ; Šalić, Anita ; Vrsalović Presečki, Ana ; Vrsaljko, Domagoj (ur.). Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2014. 85-85 (poster, domaća recenzija, sažetak, znanstveni).
10. Rončević, Sanda; Pitarević Svedružić, Lovorka; Nemet, Ivan; Hudina, Tomislav; Mitić, Božena. ELEMENTAL PROFILING BY ICP-AES COMBINED WITH SEPARATION AND CHEMOMETRIC TOOLS IN BOTANICAL ORIGIN DETERMINATION // *38th International Symposium on Environmental Analytical Chemistry; Book of Abstracts*. Lausanne, Švicarska EPFL, 2014. 91-91 (predavanje, međunarodna recenzija, sažetak).
11. Stolar, Tomislav; Pitarević Svedružić, Lovorka; Nemet, Ivan; Rončević, Sanda; Pelc, Damjan; Cvitanić, Tonči. Određivanje stehiometrije kisika u visokotemperaturnom supravodiču YBa₂Cu₃O₆, 5-7 // *X. susret mladih kemijskih inženjera : Knjiga sažetaka* / Findrik Blažević, Zvezdana ; Sudar, Martina ; Šalić, Anita ; Vrsalović Presečki, Ana ; Vrsaljko, Domagoj (ur.). Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2014. 224-224 (poster, domaća recenzija, sažetak, znanstveni).
12. Kovačević, Davor; Hasenay, Damir; Njegić Džakula, Branka; Nemet, Ivan; Romić, Željka; Dékány, Imre; Petridis, Dimitris. Adsorption of arsenic on MgAl layered double hydroxide // *23. Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, Knjiga sažetaka*. 80-80 (poster, domaća recenzija, sažetak, znanstveni).
13. Hudina, Tomislav; Mitić, Božena; Hrga, Ivana; Stjepanović, Barbara; Lasić, Dario; Nemet, Ivan; Rončević, Sandra. Određivanje botaničkog i geografskog podrijetla kontinentalnih medova Hrvatske // *Knjiga sažetaka* // *4. Hrvatski Botanički Simpozij s međunarodnim sudjelovanjem* / Alegro, Antun; Boršić, Igor (ur.). Split, 2013. 169-170 (predavanje, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
14. Nemet, Ivan; Hudina, Tomislav; Rončević, Sanda; Mitić, Božena; Benutić, Anica. Spektrometrijska elementna analiza u kontroli kakvoće namirnica // *Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera (2013 ; Osijek)* / Hadžiev, Andrea ; Blažeković, Zdenko (ur.). Zagreb Hrvatsko kemijsko društvo, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologija, 2013. 82-82 (poster, domaća recenzija, sažetak, znanstveni).
15. Hudina, Tomislav; Rončević, Sanda; Nemet, Ivan; Hrga, Ivana; Stjepanović, Barbara; Lasić, Dario; Mitić, Božena. Palinološka i kemijska analiza medova sjeverozapadne Hrvatske // *11. Hrvatski biološki kongres: zbornik sažetaka* / Jelaska, S. D; Klobučar, G.I.V.; Šerić Jelaska, L. ; Leljak Levanić, D. ; Lukša, Ž. (ur.). Zagreb : Hrvatsko biološko društvo, 2012. 9-10 (predavanje, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).

16. Jelenić, Tea; Nemet, Ivan; Đaković, Marijana; Rončević, Sanda. Ugađanje radnih uvjeta metode ICP-AES u analizi pikolinamidnih kompleksa Cd, Cu i Zn // *IX. Susret mladih kemijskih inženjera, Nove tehnologije i transfer znanja, Knjiga sažetaka* / Martinez, Sanja (ur.). Zagreb: Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, 2012. 55-55 (poster, sažetak, znanstveni).

17. Nemet, Ivan; Rončević, Sanda; Živković, Tanja. Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry in study of silver content in the shell samples // *International Symposium and Summer School on Bioanalysis* / Schmid, Martin (ur.). Graz, 2011. (predavanje, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).

18. Krizman Ivona; Juranović Cindrić, Iva; Nemet, Ivan; Rončević Sanda; Zeiner, Michaela; Stinger, Gerhard; Tomašić, Nenad; Medunić, Gordana; Jurasović, Jasna. Određivanje mikroelemenata u jabukama atomskom spektrometrijom uz induktivno spregnutu plazmu // *Knjiga sažetaka* / N. Bolf, I. Jerbić Šoljić (ur.). Zagreb, 2010. 160 (poster, sažetak).

19. Horvat, Gordan; Nemet, Ivan; Tuksar, Mihaela; Rubčić, Mirta; Galić, Nives; Cindrić, Marina; Tomišić, Vladislav. Kinetika reakcije oksobis(2, 4-pentandionato)vanadija(IV) sa salicilaldehid 4-feniltiosemikarbazonom u metanolu // *XXI. hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, knjiga sažetaka* / Novak, Predrag ; Pičuljan, Katarina ; Smolec, Sonja (ur.). Zagreb HDKI, 2009. 160 (poster, domaća recenzija, sažetak, znanstveni).

Neposredno vođenje diplomskih radova

1. Alispahić, Sanja. Određivanje arsena u biljnim ekstraktima metodom ETAAS i ICP-AES / završni rad - diplomski/integralni studij. Zagreb: Prirodoslovno-matematički fakultet, 17.09. 2018, 54 str. Voditelj: Rončević, Sanda.

2. Miklečić, Mateja. Konhologičke značajke i kemijski sastav kućica slatkovodnog puža *Holandriana holandrii* (C. Pfeiffer, 1828) / završni rad - diplomski/integralni studij. Zagreb: Prirodoslovno-matematički fakultet, 16.07. 2018, 54 str. Voditelj: Lajtner, Jasna; Rončević, Sanda.

3. Zagorec, Viktor. Spektrometrijska analiza uklanjanja kadmija iz vodenih otopina pomoću neutralnih nanočestica željeza / završni rad - diplomski/integralni studij. Zagreb: Prirodoslovno-matematički fakultet, 12.07. 2018, 57 str. Voditelj: Rončević, Sanda.

4. Gale, Zrinka. Analiza sadržaja srebra i promjena stabilnosti nanočestica u klijancima duhana (*Nicotiana tabacum* L.) / završni rad - diplomski/integralni studij. Zagreb: Prirodoslovno-matematički fakultet, 21.09. 2017, 58 str. Voditelj: Peharec Štefanić, Petra; Rončević, Sanda.

5. Marcuiš, Bernardo. Određivanje elementnih profila pripravaka ljekovitog bilja spektrometrijskim i kemometrijskim metodama / završni rad - diplomski/integralni studij. Zagreb: Prirodoslovno-matematički fakultet, 21.09. 2017, 42 str. Voditelj: Rončević, Sanda.

6. Kristina Kobelja. Utjecaj matrice s visokim udjelom kalcija u emisijskoj plazma spektrometriji pri analizi elementnog profila školjki / završni rad - diplomski/integralni studij. Zagreb: Prirodoslovno-matematički fakultet, 23.09. 2016., 58 str. Voditelj: Sanda Rončević.

7. Leontina Toth. Emisijska plazma spektrometrija u analizi sorpcije kroma na nanočesticama željeza / završni rad - diplomski/integralni studij. Zagreb: Prirodoslovno-matematički fakultet, 29.09. 2016., 42 str. Voditelj: Sanda Rončević.

8. Marija Zrilić. Spektrometrijska analiza uzoraka snijega i vode iz Parka prirode Medvednica-pregled kemijskih značajki za razdoblje od 2005. Do 2016. godine. / završni rad - diplomski/integralni studij. Zagreb: Prirodoslovno-matematički fakultet, 26.09. 2016., 61 str. Voditelj: Sanda Rončević.

9. Blažević, Ivana. Spektrometrijske metode određivanja tragova olova u adipoznim tkivima / završni rad - diplomski/integralni studij. Zagreb: Prirodoslovno-matematički fakultet, 15.07. 2015., 41 str. Voditelj: Rončević, Sanda.

10. Žderić, Kristina. Spektrofotometrijsko praćenje uklanjanja Cr (VI) iz vodenih otopina nanočesticama željeza / završni rad - diplomski/integralni studij. Zagreb: Prirodoslovno-matematički fakultet, 10.09. 2015., 41 str. Voditelj: Rončević, Sanda.

11. Živičnjak, Irena. Sinteza i spektroskopska karakterizacija neutralnih nanočestica željeza / završni rad - diplomski/integralni studij. Zagreb: Prirodoslovno-matematički fakultet, 17.07. 2015., 48 str. Voditelj: Rončević, Sanda.

12. Mihaljević, Ana. Ispitivanje utjecaja liganda u sintezi nanočestica željeza iz vodenih otopina / završni rad - diplomski/integralni studij. Zagreb: Prirodoslovno-matematički, 18.09. 2014., 37 str. Voditelj: Rončević, Sanda.
13. Hudina, Tomislav. Palinološka analiza i određivanje sadržaja kemijskih elemenata medova sjeverozapadne Hrvatske / završni rad - diplomski/integralni studij. Zagreb: Prirodoslovno-matematički fakultet, 04.07. 2012, 54 str. Voditelj: Mitić, Božena; Rončević, Sanda.
14. Jelenić, Tea. Ugađanje radnih uvjeta metode ICP-AES u analizi pikolinamidnih kompleksa kadmija, bakra i cinka / završni rad - diplomski/integralni studij. Zagreb: Prirodoslovno-matematički fakultet, 27.09. 2012, 48 str. Voditelj: Rončević, Sanda.
15. Maja Jelić. Određivanje metala u uzorcima kostiju riba metodom atomske emisijske spektrometrije uz induktivno spregnutu plazmu / završni rad - diplomski/integralni studij. Zagreb: Prirodoslovno-matematički, 30.09. 2011, 56 str. Voditelj: Rončević, Sanda.
16. Kužić, Anita. Mikrovalno potpomognuto razaranje uzoraka tla za spektrometrijsku analizu / diplomski rad. Zagreb : Prirodoslovno-matematički fakultet, Kemijski odsjek, 06.10. 2010., 49 str. Voditelj: Rončević, Sanda.
17. Pažin, Petra. Usporedba ekstrakcijskih postupaka za spektrometrijsko određivanje fosfora / završni rad - diplomski/integralni studij. Zagreb: Prirodoslovno-matematički fakultet, Kemijski odsjek, 07.10. 2010., 38 str. Voditelj: Rončević, Sanda.
18. Vlahoviček Kahlina, Kristina. Optimiranje metode ICP-AES za određivanje vanadija u vodenim matricama / završni rad - diplomski/integralni studij. Zagreb: Prirodoslovno-matematički, 30.09. 2010., 40 str. Voditelj: Rončević, Sanda.
19. Živković, Tanja. Određivanje srebra u uzorcima školjaka metodom atomske spektrometrije uz induktivno spregnutu plazmu / diplomski rad. Zagreb : Prirodoslovno-matematički, 22.12. 2010, 46 str. Voditelj: Rončević, Sanda.
20. Gabelica, Buga. Spektrometrijsko određivanje kositra u konzerviranoj hrani / diplomski rad. Zagreb: Prirodoslovno-matematički fakultet, 14.09. 2009., 41 str. Voditelj: Rončević, Sanda.