Emisijska plazma spektrometrija u analizi sorpcije kroma na nanočesticama željeza

Toth, Leontina

Master's thesis / Diplomski rad

2016

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:134207

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb

Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
KEMIJSKI ODSJEK

Leontina Toth

EMISIJSKA PLAZMA SPEKTROMETRIJA U ANALIZI SORPCIJE KROMA NA NANOČESTICAMA ŽELJEZA

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, 2016.

Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
KEMIJSKI ODSJEK

Leontina Toth

EMISIJSKA PLAZMA SPEKTROMETRIJA U ANALIZI SORPCIJE KROMA NA NANOČESTICAMA ŽELJEZA

DIPLOMSKI RAD

Predložen Kemijskom odsjeku
Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu
Radi stjecanja akademskog stupnja
Magistre kemije

Zagreb, 2016.

Ovaj diplomski rad je izrađen u Zavodu za analitičku kemiju
Kemijskog odsjeka Prirodoslovno – matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu,
pod vodstvom izv. prof. dr. sc. Sande Rončević, i
predan na ocjenu Kemijskom odsjeku PMF-a radi stjecanja zvanja magistra kemije.

Zahvale

Zahvaljujem mentorici izv. prof. dr. sc. Sandi Rončević na znanstvenim i stručnim savjetima, nesebičnom pružanju vremena, strpljivosti i prenesnom znanju tijekom izrade ovog diplomskog rada.

Posebno se zahvaljujem i mom neposrednom voditelju, asistentu Ivanu Nemetu na ugodnoj atmosferi, pristupačnosti i podršci tijekom rada u laboratoriju.

Hvala svim mojim prijateljima i kolegama koji su učinili da protekle godine studiranja pamtim kao predivno životno poglavlje. Hvala im na nesebičnoj pomoći i riječima utjehe u obeshrabrujućim trenucima. Hvala Kristini, Ivani, Luciji i Mariji na bodrenju tijekom pisanja Diplomskog rada.

Najljepše hvala Bojanu koji je uvijek bio uz mene i vjerovao u mene čak i kada to sama nisam, te mi svojim pozitivnim stavom ulijevao samopouzdanje i poticaj za napredak. Hvala na pruženoj ljubavi i strpljenju.

I na kraju, najveću zahvalu upućujem roditeljima na žrtvi, odricanju, podršci i razumijevanju čime su mi omogućili lijep i lagodan studentski život, bez njih sve ovo ne bih mogla postići. Ovaj rad posvećujem vama.

Hvala svima!!

Leontina Toth

Sadržaj

SAŽETAK i
ABSTRACT ii
1. UVOD 1
2. LITERATURNI PREGLED 2
2.1. Krom 2
2.1.1. Spojevi kroma 4
2.1.2. Toksičnost kroma 7
2.2. Neutralne nanočestice željeza 9
2.2.1. Sinteza neutralnih nanočestica željeza 11
2.2.2. Mehanizam djelovanja neutralnih nanočestica željeza 12
2.3. Određivanje kroma u vodenim sustavima spekrometrijskim metodama 14
2.3.1. Atomska emisijska spektrometrija uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-AES) 15
2.3.2. Spektrometrija masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS) 18
2.3.3. Spektrofotometrija u ultraljubičastom i vidljivom području 20
3. EKSPERIMENTALNI DIO 22
3.1. Kemijski reagensi 22
3.2. Instrumentacija 22
3.3. Priprema otopina 23
3.3.1. Sinteza neutralnih nanočestica željeza 23
3.3.2. Priprema standardnih otopina Cr(VI) i izrada kalibracijskog pravca 24
3.3.3. Uklanjanje Cr(VI) bez kompleksiranja s 1,5-difenilkarbazidom iz modelnih uzoraka neutralnim nanočesticama željeza 25
3.3.4. Uklanjanje kompleksa Cr(VI) s 1,5-difenilkarbazidom iz modelnih uzoraka neutralnim nanočesticama željeza 27
3.3.5. Određivanje čistoće sintetiziranih neutralnih nanočestica željeza 27
4. Rezultati i rasprava 28
4.1. Razrada mjerne metode za analizu Cr(VI) 28

4.2. Učinkovitosti uklanjanja Cr(VI) bez kompleksiranja s 1,5-difenilkarbazidom iz vodenih otopina neutralnim nanočestica željeza 29
4.3. Učinkovitosti uklanjanja kompleksa Cr(VI) s 1,5-difenilkarbazidom iz vodenih otopina neutralnim nanočesticama željeza 33
4.4. Čistoća priređenih neutralnih nanočestica željeza.....37
5. ZAKLJUČAK.....39
6. LITERATURA 40
ŽIVOTOPIS……...iii

SAŽETAK

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Diplomski rad

Emisijska plazma spektrometrija u analizi sorpcije kroma na nanočesticama željeza

LEONTINA TOTH

Zavod za analitičku kemiju
Kemijski odsjek
Prirooslovno-matematički fakultet
Sveučilište u Zagrebu

Emisijskom plazma spektrometrijom analiziran je sadržaj kroma u modelnim vodenim otopinama nakon sorpcije Cr(VI) na neutralnim nanočesticama željeza (nZVI). Pri tome su prethodno sintetizirane nanočestice željeza postupkom redukcije s $NaBH_4$ koje su korištene u eksperimentima te im je ispitana čistoća obzirom na sadržaj ostalih metala metodom ICP-AES. Uspoređene su djelotvornosti uklanjanja Cr(VI) iz vodenih otopina sa i bez modifikacije s 1,5-difenilkarbazidom kao kompleksirajućim reagensom i promjena u efikasnosti uklanjanja Cr(VI). U koncentracijskom području 1-5 mg L^{-1} Cr(VI) uz dodatak kompleksirajućeg reagensa utvrđena je bolja efikasnost uklanjanja (96%) u odnosu na otopine bez dodatka liganda. Pri većim sadržajima Cr(VI) u modelnim otopinama manje su izražene varijacije u efikasnosti uklanjanja u odnosu na otopine bez dodataka 1,5-difenilkarbazida.

(42 stranice, 18 slika, 10 tablica, 41 literaturnih navoda, izvornik na hrvatskom jeziku)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici Prirodoslovno – matematičkog fakulteta, Sveučilišta u Zagrebu, Horvatovac 102 a, Zagreb, Hrvatska.

Ključne riječi: 1,5-difenilkarbazid / ICP-AES / krom / nanočestice željeza

Mentor: Izv.prof.dr.sc. Sanda Rončević
Neposredni voditelj: dipl.ing.Ivan Nemet, viši str. sur.

Ocjenitelji: 1. Izv.prof.dr.sc. Sanda Rončević
2. Izv.prof.dr.sc. Ines Primožič
3. Izv.prof.dr.sc. Biserka Prugovečki

Rad prihvaćen: U Zagrebu, 29. rujna 2016.

ABSTRACT

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Diploma Thesis

Emission plasma spectrometry in analysis of chromium sorption on iron nanoparticles

LEONTINA TOTH

Laboratory of Analytical Chemistry
Department of Chemistry
Faculty of Science
University of Zagreb

The content of Cr(VI) in model aqueous solutions after sorption of Cr(VI) on zero valent iron nanoparticles (nZVI) was analysed with emission plasma spectrometry. The iron nanoparticles were prepared by reduction method with $NaBH_4$ and used in experiment, their purity was examined considering the content of other metals using ICP-AES. The efficiency of Cr(VI) removal from aqueous solutions was compared with and without modification by 1,5-diphenylcarbazide as a complexing reagent. In concentration range 1-5 mg L^{-1} of Cr(VI) with the addition of complexing reagent is determined better removal efficiency (96%) compared to the solutions without the addition of ligand. At the higher content of Cr(VI) in model solutions were less marked variations in removal efficiency as compared to the solutions without added 1,5-diphenylcarbazide.

(42 pages, 18 figures, 10 tables, 41 references, original in Croatian)

Thesis deposited at the Central Chemical Library, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102 a, Zagreb, Croatia

Keywords: chromium/ 1,5-diphenylcarbazide/ ICP-AES / Zero valent Iron Nanoparticles

Mentor: Izv.prof.dr.sc. Sanda Rončević
Supervisor: dipl.ing.Ivan Nemet, viši str. sur.

Reviewers:
1. Izv.prof.dr.sc. Sanda Rončević
2. Izv.prof.dr.sc. Ines Primožič
3. Izv.prof.dr.sc. Biserka Prugovečki

Thesis accepted: In Zagreb, 29. September 2016

1. UVOD

Specije kroma koje su najčešće prisutne u vodenim sustavima nalaze se u dva oksidacijska stanja: Cr(III) i Cr(VI). Povećanje koncentracije specije kroma u višem oksidacijskom stanju iznad maksimalne dozvoljene koncentracije u vodenim sustavima (100 μg L^{-1}) dovodi do iznimne toksične aktivnosti za biološke sustave.

Većina sredstava za sorpciju Cr(VI) iz vodenih otopina kao što su nanougljikovi hidroksilapatiti, hitozinom modificirani kompoziti lebdećeg pepela ili aktivni ugljen iz biomase, pokazuju nedostatke pri separaciji suspenzija iz vodenih otopina i niski kapacitet uklanjanja nakon zasićenja. Neutralne nanočestice željeza (engl. *zero valent iron nanoparticle*-nZVI) našle su primjenu kao prikladan i netoksičan redukcijski materijal u tretmanu pročišćavanja voda temeljica i otpadnih voda, uz uklanjanje teških metala i organskih zagađivala, a koje uključuje i uklanjanje toksičnih specija kroma.[1]

Spektrometrijske metode uz plazma izvore su najčešći temeljni korak u karakterizaciji i kvantifikaciji elementnog sastava nanočestica. ICP-AES i ICP-MS su također nezamijenjive u kontroli sorpcije i otpuštanja elemenata u vodene sustave nakon primjene nanočestičnih sorbensa.[2,3]

U ovom radu sintetizirane su neutralne nanočestice željeza (nZVI) i primijenjene u sorpciji specije Cr(VI) u modelnim vodenim otopinama. Metodom ICP-AES određena je čistoća pripravljenog nZVI sorbensa i utvrđena početna koncentracija kroma u česticama. Efikasnost uklanjanja toksične specije kroma iz vodenih otopina određena je mjerenjem koncentracije kroma u vodenim otopinama nakon sorpcije i mjerenjem koncetracije kroma u priređenom nanomaterijalu nakon sorpcije. Također je utvrđen utjecaj modifikacije čestica uvođenjem 1,5-difenilkarbazida (DPC) kao kompleksirajućeg reagensa i promjene u efikasnosti uklanjanja kroma(VI) iz vodenih otopina.

2. LITERATURNI PREGLED

2.1. Krom

Krom je sjajan, srebrnobijeli metal plavkasta odsjaja, vrlo tvrd i krt metal, kemijski vrlo otporan. U dodiru s kisikom, zrakom ili vodenom parom prevlači se vrlo tankim slojem oksida otpornim na koroziju. Na visokoj temperaturi reagira s klorom, bromom, ugljikom, sumporom itd. Topljiv je u sulfatnoj i klorovodičnoj kiselini, a ne topljiv u dušičnoj kiselini zbog stvaranja zaštitnog sloja na površini.[4]

Krom je otkrio Louis-Nicolas Vauquelin, krajem 18. stoljeća, tijekom eksperimentiranja s materijalom poznatim kao "Sibirsko crveno olovo" (engl. *Siberian red lead*), poznat i kao mineral krokoit ($PbCrO_4$). Redukcijom s drvenim ugljenom dobio je metal koji stvara spojeve različitih boja. Ime je dobio od grčke riječi *chroma* (grč. χρωμα) što znači boja, zbog obojenosti svojih spojeva.

Pripada skupini prijelaznih metala i nalazi se u 6 skupini zajedno s molibdenom (Mo), volframom (W) i siborgijem (Sg). Fizikalna i kemijska svojstva su prikazan u tablici 1.

Tablica 1. Fizikalna i kemijska svojstva kroma

Atomski broj	24
Relativna atomska masa	51,9961
Temperature taljenja / ºC	1907
Temperature vrenja / ºC	2671
Gustoća (20 ºC) / gcm^{-3}	7,15
Elektronegativnost (Pauling)	1,66
Elektronska konfiguracija	[Ar]3d^{5}4s^1

U velikim količinama krom se koristi u metalurgiji kao legirajući metal u proizvodnji nehrđajućih čelika. Dodatak kroma konstrukcijskim čelicima povećava njegovu tvrdoću jer pospješuje stvaranje karbida u mikrostrukturi čelika. Takvi čelici zadržavaju dobra mehanička svojstva i na povišenim temperaturama, te su otpornije na habanje. Druga važna primjena kroma je za elektrolitičko prevlačenje površina neplemenitih metala-kromiranje. Kromiranje daje površinsku otpornost na koroziju i habanje i dekorativni efekt zbog izuzetnog sjaja poliranih kromiranih površina.[5]

Krom se može proizvesti iz rude kromit ($FeCr_2O_4$) i to u obliku legure kroma sa željezom (ferokrom). Ferokrom se dobiva redukcijom kromita s ugljenom u električnoj peći. Kao reducens može se koristiti i legura željeza sa silicijem kako bi se smanjio udio ugljika u ferokromu.[6]

Zagrijavanjem kromita kalijevim karbonatom dobiva se kalijev kromat koji se otapanjem u vodi odvaja od netopljivog Fe_2O_3. Jednadžba kemijske reakcija dobivanja kalijeva kromata iz kromita:

$$4FeCr_2O_4(s) + 8K_2CO_3(s) + 7O_2(g) \rightarrow 2Fe_2O_3(s) + 8K_2CrO_4(s) + 8CO_2(g)$$

Redukcijom dikromata s amonijevim kloridom ili ugljikom nastaje kromov(III) oksid:

$$K_2Cr_2O_7(s) + 2NH_4Cl(s) \rightarrow Cr_2O_3(s) + 2KCl(s) + N_2(g) + 4H_2O(g)$$

Kromov(III) oksid se reducira do elementarnog kroma pomoću aluminija ili silicija:

$$Cr_2O_3(s) + 2Al(s) \rightarrow 2Cr(l) + Al_2O_3(l)$$

$$2Cr_2O_3(s) + 3Si(s) \rightarrow 4Cr(l) + 3SiO_2(l)$$

2.1.1. Spojevi kroma

U spojevima krom postoji u nekoliko oksidacijskih stanja: od dvovalentnog do šesterovalentnog.

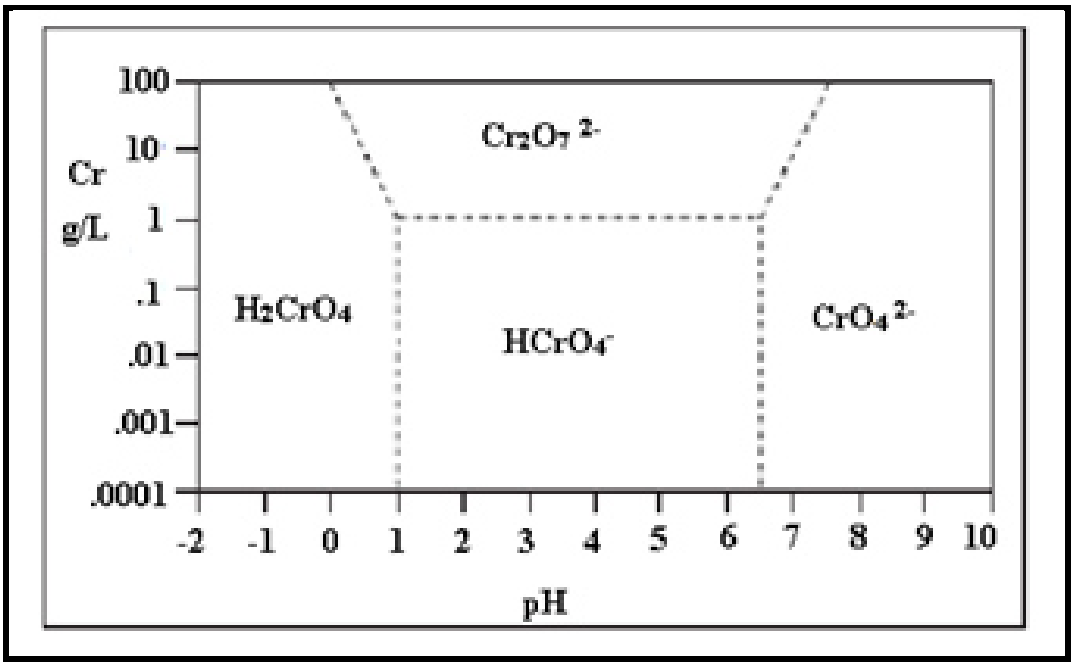
U otopinama, krom se pojavljuje u trovalentnom i šesterovalentnom obliku. Cr(VI) je toksičan, dok je Cr(III) 300 puta manje toksičan od Cr(VI). On je ključan nutrijent za mnoge biljne i životinjske vrste, ali i on može uzrokovati alergijske reakcije na koži i može biti kancerogen.[7]

Svi su kromovi spojevi obojeni, većinom se rabe kao pigmenti, sredstva za štavljenje kože, u proizvodnji vodonepropusnih tkanina, kao korozijski inhibitori i elektroliti za kromiranje.

Najvažniji spojevi kroma su:

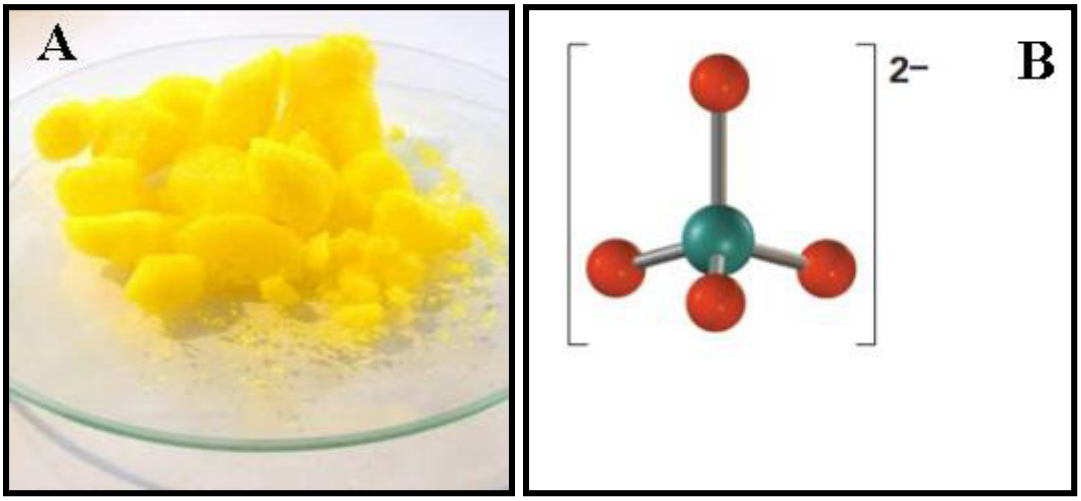
- kromov(III) oksid (Cr_2O_3): zeleni prašak, najstabilniji pigment, katalizator, vrlo otporan vatrostalni materijal
- kromov(VI) oksid (CrO_3): tamnocrveni kristalići, snažno oksidacijsko sredstvo u organskoj kemiji, pigment za keramiku, lako se otapa u vodi dajući također jake oksidanse: kromnu ili dikromnu kiselinu
- kromna kiselina (H_2CrO_4) ili dikromna kiselina ($H_2Cr_2O_7$) u smjesi s koncentriranom sumpornom kiselinom služe za pranje laboratorijskoga posuđa.

Hidratizirani Cr(VI) postoji u pet vrsta: H_2CrO_4, $HCrO_4^-$, CrO_4^{2-} , $HCr_2O_7^-$, $Cr_2O_7^{2-}$, a njihova raspodjela ovisi o pH vrijednosti otopine i ukupnoj koncentraciji kroma. Ako otopina nije dovoljno kisela ili alkalna, varijacije u vrijednosti pH mogu uzrokovati značajne promjene u ravnoteži $HCrO_4^- \leftrightarrow CrO_4^{2-}$.[8] Na slici 1. prikazan je oksido-redukcijski sustav ionskih vrsta kroma u ovisnosti o pH vrijednosti otopine.



Slika 1. Oksido-redukcijski sustavi kroma u ovisnosti o pH otopine

Šesterovalentni krom je najčešće u spojevima kao kromatni (CrO_4^{2-}) ili dikromatni ($Cr_2O_7^{2-}$) ion. Kromatni ion u čvrstom stanju je žute boje (slika 2A.) i tetraedarske strukture koja je prikazana na slici 2B.

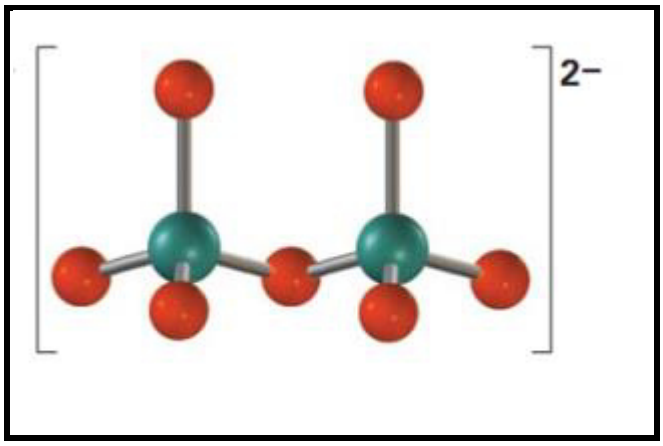


Slika 2. Prikaz kristala kalijeva kromata (A) i struktura kromatnog iona (B)

U kiselom mediju žuta boja otopine kromata mijenja se u narančastu zbog stvaranja dikromatnog iona:

$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons 2HCrO_4^- \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

Struktura dikromatnog iona se sastoji od dva tetraedra CrO_4 spojena zajedničkim vrhom (slika 3). Valentni kut Cr-O-Cr u strukturi dikromatnog iona iznosi 126°.



Slika 3. Prikaz strukture dikromatnog iona

Dikromatni ion je u kiselom mediju vrlo jako oksidacijsko sredstvo:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

Dok je kromatni ion slabo redukcijsko sredstvo u lužnatom:

$$CrO_4^{2-} + 14H^+ + 3e^- \rightarrow Cr(OH)^{4-} + 4OH^-$$

Krom se nalazi u više oksidacijskih stanja, ali su Cr(III) i Cr(VI) najvažnija oksidacijska stanja u prirodnim vodama.

Osim oksida krom može stvarati i sulfide, selenide, teluride, halide, oksohalide i kompleksne spojeve.6

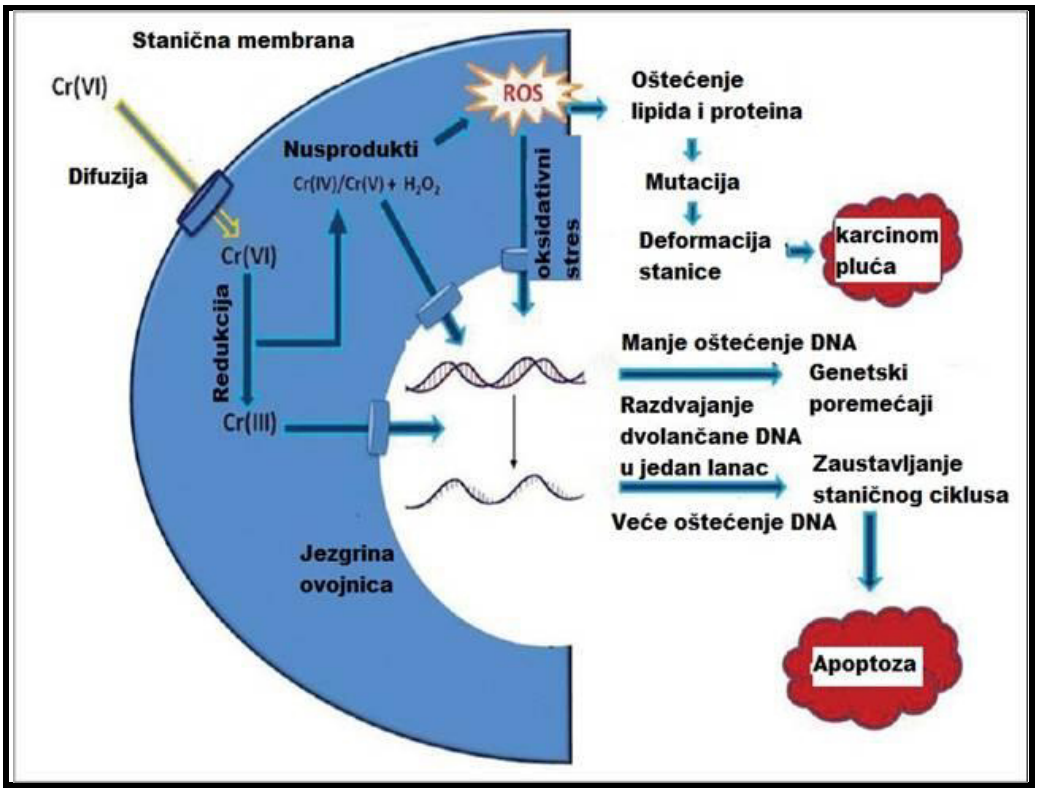
2.1.2. Toksičnost kroma

Toksičnost kroma ovisi u kojem oksidacijskom stanju se nalazi. Krom koji se nalazi u hrani javlja se u oksidacijskom stanju +3, tj. trovalentnom Cr(III). Smatra se da ovaj oblik kroma nije toksičan za ljude, te zbog toga nije postavljena gornja granica tolerancije organizma. Dnevne doze kroma koja je sigurna za uzimanje kroz period od nekoliko mjeseci je 1,000 μg. Toksičnost Cr(III) je rijetka zbog njegove slabe apsorpcije kroz stanične membrane, dok se Cr(VI) transportira kroz stanične membrane i to u obliku kromatnog aniona. Šesterovalenti ion kroma je topljiviji od trovalentnog iona. [9]

Krom koji se nalazi u bojama, parama nastalim od varenja i drugim industrijskim okolnostima je toksičan. Takav se krom javlja u oksidacijskom stanju +6, tj. šesterovalentnom Cr(VI). Cr(VI) ima nekoliko puta veću toksičnost nego Cr(III), te je poznati karcinogen i mutagen. Točnije, može uzrokovati rak, mutacije u DNA i lomove kromosoma. Izlaganje kromu (VI) može se dogoditi preko kože, udisanjem ili gutanjem.

U našem se organizmu, nakon apsorpcije, Cr(VI) reducira uz pomoć nekoliko mehanizama u Cr(III) prije nego uđe u stanice (Slika 4.)[10].

Mehanizmi koji opisuju genotoksičnost Cr(VI) uključuju visoko reaktivne hidroksil radikale i druge reaktivne radikale koji su nusprodukti redukcije Cr(VI) u Cr(III). Također, genotoksičnost Cr(VI) uključuje i direktno vezanje nusprodukata redukcije na DNA.[11,12]



Slika 4. Procesi nakon difuzije Cr(VI) u stanicu

Glavni zaštitini mehanizam protiv aktivnosti Cr(VI) u želucu i plućima je redukcija Cr(VI) u Cr(III) s NADPH-zavisnim mehanizmom koji uključuje askorbat.

Udisanje Cr(VI) rezultira respiratornim bolestima i povećanim rizikom raka pluća, a soli kroma (kromati), u kojima se krom javlja kao Cr(VI), mogu uzrokovati alergijske reakcije u pojedinaca.[13,14]

Kontakt s proizvodima koji sadrže kromate može rezultirati alergijskim kontaktnim dermatitisom. Ovo se stanje često javlja kod radnika koji su izloženi jakim otopinama kromata u metalurškoj industriji.[15] Kronična izloženost kromu može prouzročiti rak pluća, dok akutno trovanje Cr(VI) dovodi do zatajenja bubrega.

2.2. Neutralne nanočestice željeza

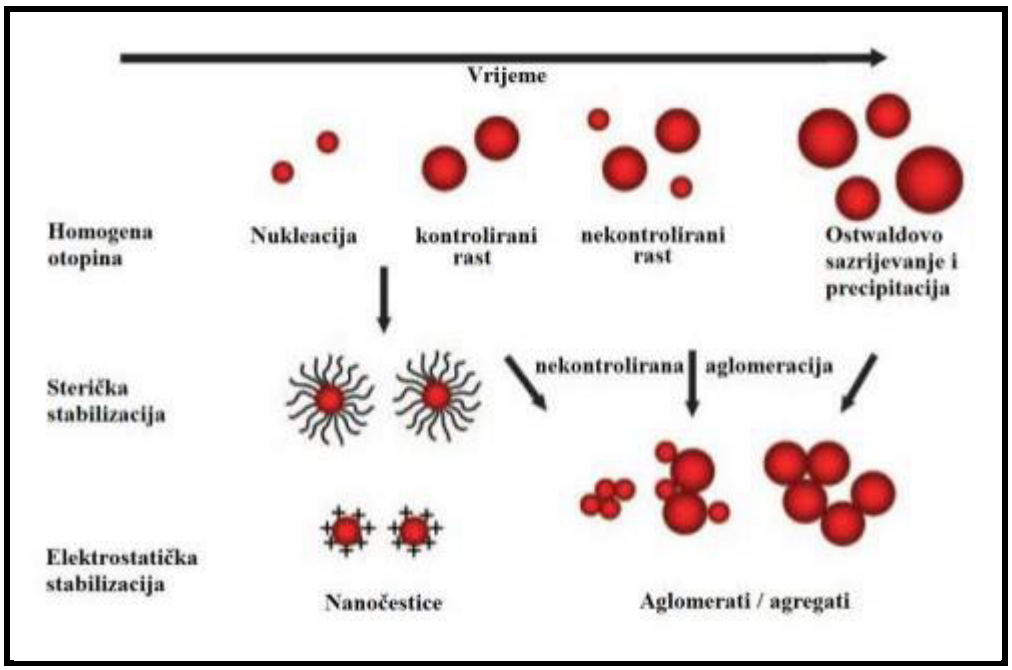
Nanotehnologija je danas jedna od najbrže rastućih industrijskih područja. Nanomaterijali se definiraju kao prirodni ili proizvedeni materijali koji sadrže čestice u nevezanom stanju, agregatima ili aglomeratima od kojih 50% čestica ili više ima jednu ili više dimenzija u rasponu od 1 do 100 nm. Zbog toga što su veoma male, posjeduju neka posebna fizikalna i kemijska (optička, mehanička, magnetska, električna) svojstva u usporedbi sa česticama normalne veličine neke supstance. Za nanočestice je karakteristična pojava površinske plazmonske rezonancije (SPR, engl. *surface plasmon resonance*) koja je posljedica kolektivnih oscilacija ili fluktuacija u elektronskoj gustoći s interaktivnim elektromagnetskim poljem. Takve oscilacije su jako osjetljive na adsorpciju molekula na metalne površine. Zbog svih tih svojstava metalne nanočestice danas imaju vrlo raširenu primjenu i upotrebu u mnogim gospodarskim područjima.[16]

Tehnologija nanočestica željeza ima najveću primjenu u uklanjanju raznih zagađivala iz vodenih sustava. Istraživanja pokazuju učinkovito uklanjanje zagađivala kao što su pesticidi, organske boje i ioni teških metala Cr(VI), Cu(II), Ni(II), As(III) i Pb(II) upotrebom neutralnih nanočestica željeza.[17,18]

Neutralne nanočestica željeza su vrlo čest izbor za uklanjanje zagađivača najčešće iz vodenih sustava jer je željezo netoksično, jeftino, te zbog jedinstvenih fizikalno-kemijskih svojstava i velike površine. Mogu se imobilizirati na zeolite ili aktivni ugljen, i na taj način poboljšati pročišćavanje vode. Također se mogu direktno unositi ispod površine vode za uklanjanje kloriranih organskih spojeva, a lako se rasporede i u mulju reaktora za pročišćavanje sedimenta.[19]

Stabilnost nanočestica može se povećati elektrostatskom i steričkom (prostornom) stabilizacijom (slika 5).[20] Sterička stabilizacija se postiže pomoću adsorpcije dugolančanih organskih molekula, dok elektrostatsko odbijanje povećanjem ili prenošenjem površinskog naboja. Uporabom ionskih polimernih molekula moguća je i elektrostatska i sterička stabilizacija.

Nedostatak nanočestica željeza je taj da su lako zapaljive, te nisu stabilne na zraku odnosno dolazi do nastanka oksida. Kako bi se spriječila oksidacija čestica nZVI one se čuvaju u etanolu.



Slika 5. Rast nanočestica

2.2.1. Sinteza neutralnih nanočestica željeza

Wang i Zhang su prvi istraživali primjenu nanočestica željeza u uklanjanju kemijskih zagađivača iz vode. Oni su razvili metodu sinteze čestica nZVI, koja se temelji na redukciji Fe(III) iona u vodenoj otopini natrijevim borhidridom ($NaBH_4$).[21] Reakcija se odvija prema jednadžbi:

$$4Fe^{3+} + 3BH_4^- + 9H_2O \rightarrow 4Fe^0 + 3H_2BO_3^- + 12H^+ + 6H_2$$

Za sintezu čestica nZVI koristi se jednaki volumen otopina $NaBH_4$ i $FeCl_3$. Jaki reducens, $NaBH_4$, se dodaje u suvišku kako bi se omogućio ravnomjeran rast kristala i ubrzala reakcija, iako se s 0,0375 mol BH_4^- potpuno reducira 0,05 mol Fe(III). Za efektivnu redukciju otopina $NaBH_4$ se dodaje kap po kap u otopinu $FeCl_3$ uz konstantnu brzinu miješanja i ugađanjem pH vrijednosti.[22]

L. Huang i suradnici su 2014. godine razvili "zelenu" metodu za sintezu neutralnih nanočestica željeza, jer je sinteza koja upotrebljava natrijev borhidrid ekološki toksična. Njihova metoda se temelji na ekstraktima crnog, zelenog i oolnog čaja. Za razgradnju trifenilmetanskog bojila *Malachite green* (MG) čestice željeza su najučinkovitije sintetizirane pomoću ekstrakata zelenog čaja zbog visoke koncentracije kofeina/polifenola koji djeluje i kao redukcijsko i kao zaštitno sredstvo. Ekstrakti čajeva pripremili su se zagrijavanjem 1 sat na 80 ºC te je vakuum filtracijom odvojen talog. Matičnici je dodana vodena otopina $FeSO_4$ u volumnom omjeru 2:1. Karakterizacija sintetizranih čestica provedena je metodom SEM, EDS, XRD, UV/VIS i BET. Zaključeno je da su nanočestice željeza veličine 40-50 nm i da se sastoje od α-željeza, maghemita, magnetita i hidroksida željeza.[23]

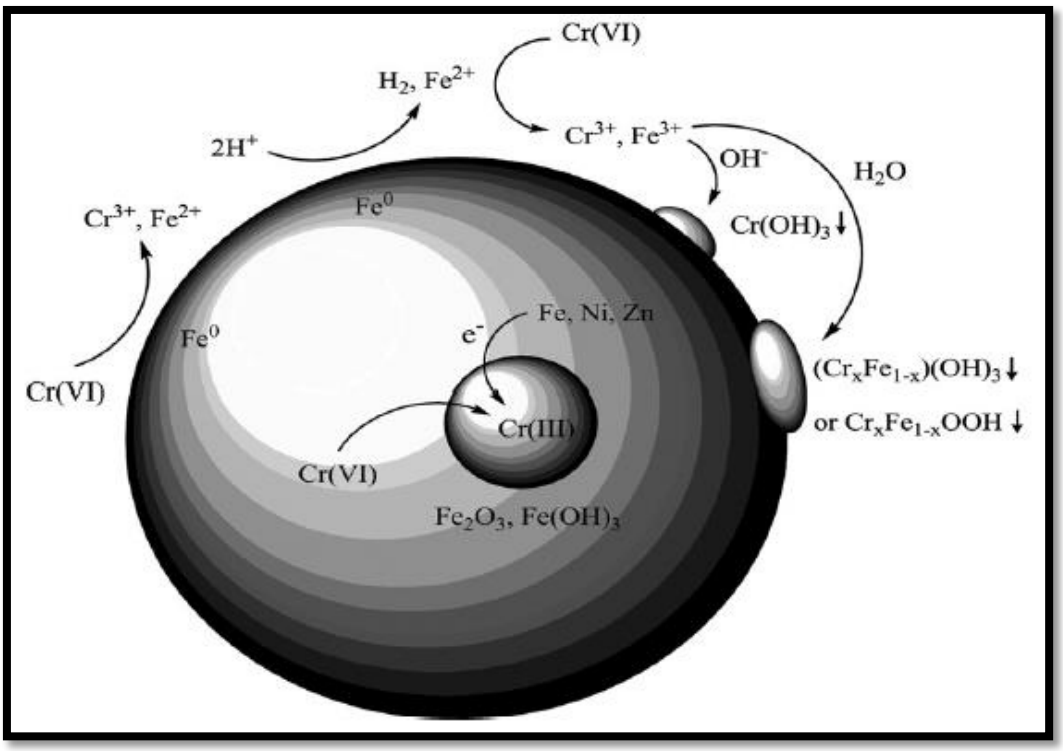
2.2.2. Mehanizam djelovanja neutralnih nanočestica željeza

Nanočestice željeza imaju veliku reaktivnost zbog njihove specifične strukture koja se sastoji od jezgre i ljuske. Jezgru nanočestice čini neutralno anorgansko željezo (Fe^0) koje prilikom kontakta s kisikom ili vodom stvara željezove hidrokside i okside, pa se stvara omotač oko jezgre. Jezgra ima važnu ulogu u oksidacijsko-redukcijskim reakcijama jer je izvor elektrona, a ljuska u sorpciji iona na vanjskoj površini nanočestice. Nanočestice mogu djelovati kao reducensi i sorbensi što ovisi o prisutnosti drugih tvari u otopini, pH vrijednosti i temperaturi. [24]

Neutralno željezo ima nizak redukcijski potencijal i zbog toga može reducirati ione s pozitivnijim redukcijskim potencijalom. Akceptor elektrona može biti i voda pri čemu dolazi do hidroksilacije, odnosno nastaje sloj FeOOH oko jezgre nanočestice. Sloj FeOOH ima adsorpcijska svojstva koja ovise o vrijednosti pH otopine. Pri pH vrijednosti otopine manjoj od 8, površina nanočestica je pozitivno nabijena i omogućuje sorpciju negativno nabijenih liganada (fosfati, arsenati, itd.), a pri većoj pH vrijednosti od 8 adsorbiraju se metalni ioni.[25]

Teški metali mogu se ukloniti redukcijom, sorpcijom ili kombinacijom oba mehanizma što ovisi o standardnom potencijalu metala. Teški metali s jednakim i manjim standardnim potencijalom od željeza se uklanjanju sorpcijom na površinu nanočestice, s većim standardnim potencijalom od −0,41, ali manjim od 0, sorpcijom i redukcijom. Metali s standardnim potencijalom većim od 0 se reduciraju i talože.

Cr(VI) je primjer metala koji se reducira u kontaktu s česticama nZVI zbog pozitivnog standardnog potencijala [$E\theta(Cr^{6+}/Cr^{3+}) = 1, 36$ V].[26]



Slika 6. Shematski prikaz uklanjanja Cr(VI) neutralnim nanočesticama željeza

Na slici 6. je shematski prikazan mehanizam uklanjanja Cr(VI) neutralnim nanočesticama željeza. Prilikom kontakta Cr(VI) s aktivnim mjestom na čestici nZVI dolazi do redukcije Cr(VI) u Cr(III), a Fe(0) se oksidira u Fe(II).

Neutralno željezo može reagirati s H^+ ionima u otopini pri čemu nastaje Fe(II) koji se u prisutnosti Cr(VI) oksidira u Fe(III), a Cr(VI) reducira u Cr(III).

Nastali Cr(III) i Fe(III) u prisutnosti OH^- iona se talože u obliku Cr-Fe oksihidroksida ili hidroksida i kao takvi imobiliziraju na površinu nanočestice.[27]

2.3. Određivanje kroma u vodenim sustavima spekrometrijskim metodama

Za određivanje kroma u vodenim sustavima najčešće se koriste spektrometrijske metode. Određivanje ukupnog kroma provodi se metodama atomske apsorpcijske spektrometrije (AAS) i to najviše elektrotermičkom atomskom apsorpcijskom spektrometrijom (ETAAS).

Elektrotermička atomska apsorpcijska spektrometrija (ETAAS) kao neplamena tehnika atomske apsorpcijske spektrometrije, a naziva se još i tehnika grafitne peći (GFAAS) najosjetljivija je tehnika u analizi uzoraka koji sadrže krom. Najvažniji korak kod svih tehnika atomske spektrometrije je prevođenje uzorka u plinovitu fazu, a potom atomizacija koja uključuje nastanak atoma i/ili jednoatomnih iona, razgradnju na atome i jednoatomne ione. Atomska apsorpcijska spektrometrija zasniva se na apsorpciji vidljivog ili ultraljubičastoga zračenja koje prolazi kroz sloj slobodnih atoma u nepobuđenom, tj. osnovnom stanju. Slobodni atomi tvore atomsku paru, koja nastaje atomizacijom u plamenu ili elektrotermičkom atomizacijom.

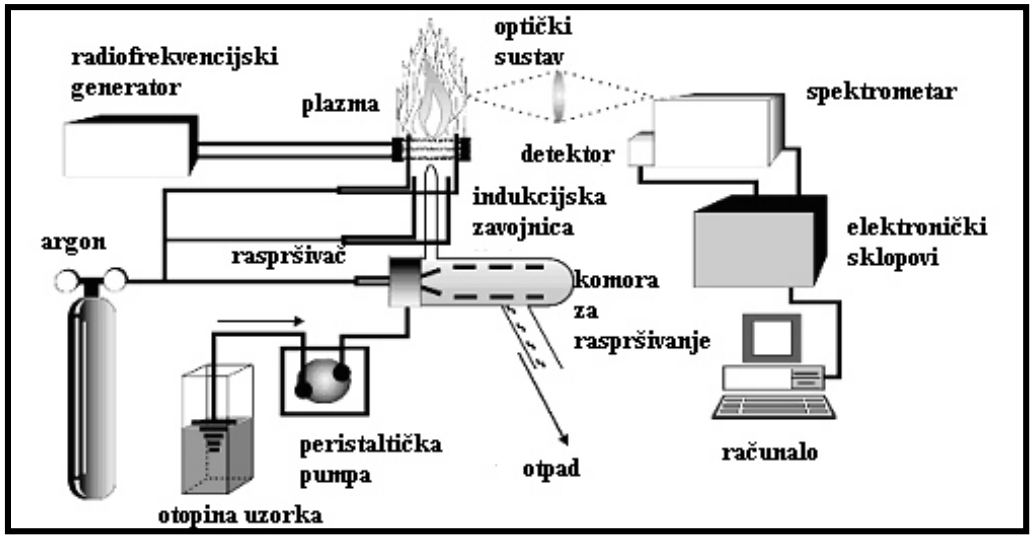
Elektrotermička atomizacija je visoko osjetljiva metoda s niskim detekcijskim granicama u području ppb (engl. *parts per billion,* ng g^{-1}) jer se u kratkom razdoblju rasprši sav uzorak i atomi se duže zadržavaju na optičkom putu.[28]

Osim AAS može se koristit i atomska emisijska spektrometrija (AES) uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-AES), te spektrometrija masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS). Za potrebe određivanja specija kroma, koriste se različite separacijske i spektroskopske metode koje u određenim slučajevima funkcioniraju kao vezani sustavi. Specija Cr(VI) se može odrediti također i UV/Vis spektrofotometrijom uz derivatizaciju sa selektivnim reagensom 1,5-difenilkarbazidom.

2.3.1. Atomska emisijska spektrometrija uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-AES)

Atomska emisijska spektrometrija uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-AES), je analitička metoda kojom se određuju koncentracije velikog broja elemenata, tako da se komponente uzorka u plazmi atomiziraju i/ili ioniziraju. Pritom se nastali atomi i ioni pobuđuju u više elektronsko stanje, te relaksacijom u niže stanje emitiraju zračenje određene energije.[29] Na osnovu valnih duljina emitiranih fotona može se zaključiti o kojem je elementu riječ, te koja je njegova koncentracija u uzorku, jer je intenzitet zračenja proporcionalan broju pobuđenih atoma.

Optički emisijski spektrometar se sastoji od slijedećih dijelova: plamenika u kojem se pomoću radiofrekvencijskog generatora i zavojnice formira plazma, optičkog sustava koji sadrži disperzijski element (prizmu ili ešeletnu rešetku) za razdvajanje emitiranih valnih duljina fotona emisijske linije, koje očitava detektor i sustava kapilara za uvođenje otopine uzorka i komore za raspršivanje aerosola uzorka (Slika 7.). [30]



Slika 7. Shematski prikaz instrumenta ICP-AES

Uzorci se uvode u obliku otopine koji se pomoću peristaltičke pumpe i sustava kapilara dovodi do komore za raspršivanje, gdje se prevodi u aerosol. Argon nosi aerosol uzorka kroz komoru za raspršivanje u središte plazme, gdje molekule otapala isparavaju, te u plazmi preostaju mikroskopske čestice soli.

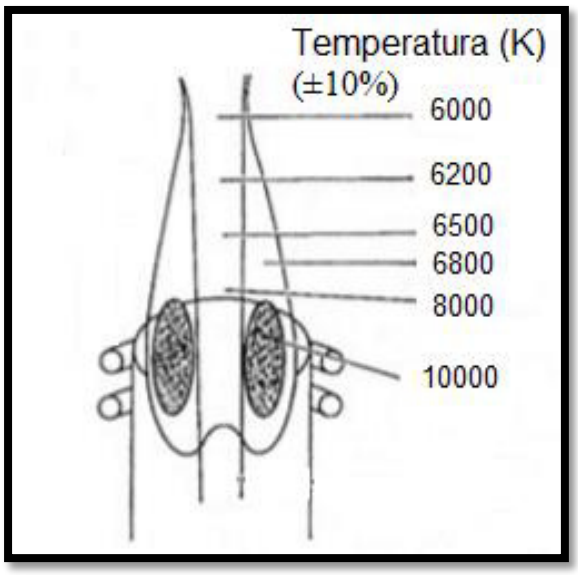
Nakon toga slijedi prijelaz čestica soli u plinovito stanje djelovanjem visoke temperature i njihova atomizacija. Ti procesi se događaju u zoni zagrijavanja. Nakon toga slijedi proces pobuđivanja i ionizacije koji se zbivaju u zoni zračenja i normalnoj analitičkoj zoni plazme. Sudarom elektrona visoke energije i atoma analita nastaju ioni i dolazi do pobuđivanja elektrona u atomima analita.

Plazma je vodljiva plinska smjesa koja se sastoji od neutralnih, pozitivno nabijenih čestica i slobodnih elektrona. Temperatura plazme je od 6000-10000 K.

Glavni dijelovi izvora induktivno spregnute plazme su plazma plamenik, indukcijska zavojnica, sustav za reguliranje protoka argona i radiofrekvencijski generator.

Plazma plamenik se sastoji od tri koncentrične kvarcne cijevi kojima struji argon. Na vrh cijevi spojena je indukcijska zavojnica koja se sastoji od 2-6 namotaja bakrene cijevi. Indukcijska zavojnica je hlađena vodom. Plazma nastaje tako što argon prolazi kroz plamenik, zavojnica na vrhu plamenika se priključi na radiofrekventni generator pri čemu nastaje izmjenično elektromagnetsko polje. Iskrenjem se potiče stvaranje slobodnih elektrona argona. Ti nastali slobodni elektroni se ubrzavaju u magnetskom polju i potiču daljnju ionizaciju argona i nastajanje plazme.[31]

Tipična plazma ima vrlo intenzivnu, blistavobijelu, neprozirnu jezgru prekrivenu repom. Jezgra, koja se prostire nekoliko mm iznad cijevi proizvodi spektralni kontinuum. U području 10-30 mm iznad jezgre kontinuum blijedi i plazma je optički prozirna. Spektralna snimanja se uglavnom obavljaju 15-20 mm iznad indukcijske zavojnice jer je u tom području pozadinsko zračenje slobodno od argonskih linija (slika 8.).



Slika 8. Struktura induktivno spregnute plazme prema temperaturnim područjima

Položaj plamenika može biti aksijalan i radijalan. Kod aksijalnog položaja zračenje prolazi duž cijele osi počevši od inicijalne zone zračenja, normalne analitičke zone i vrha plazme nakon čega ulazi u optički dio instrumenta. U aksijalnom položaju veća je vrijednost intenziteta, bolje su detekcijske granice u jednostavnim matricama i potreban je dodatni dovod za rezanje vrha plaze.

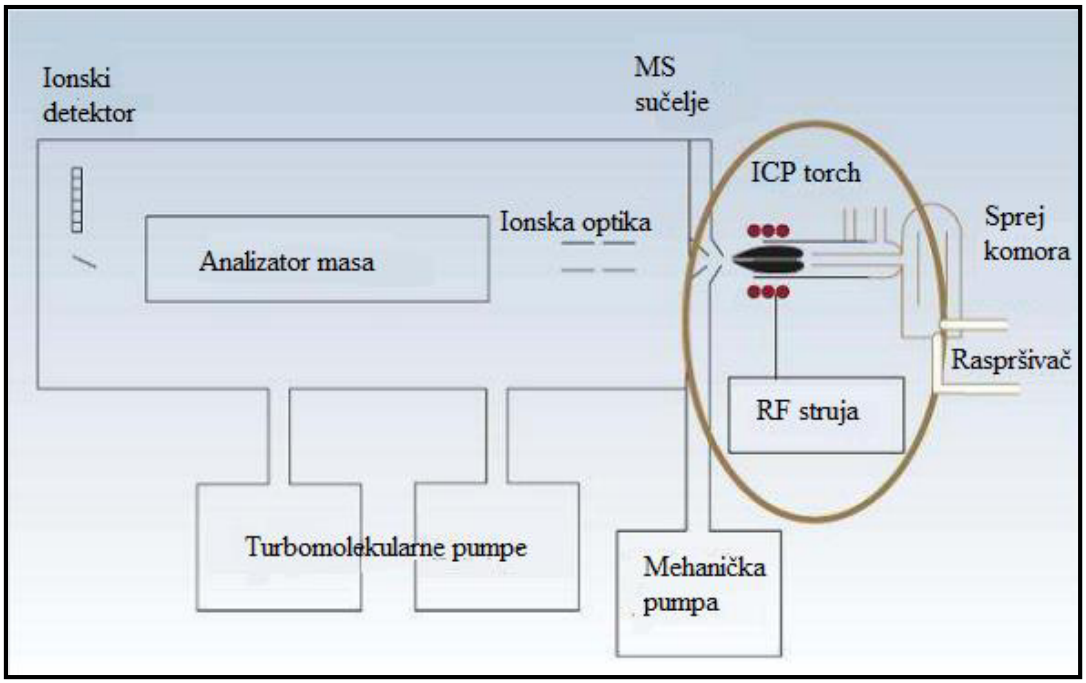
U radijalnom položaju je plamenik namješten okomito, a zona se promatra sa strane. Zračenje se skuplja na točno određenoj visini, najčešće u položaju od 12-16 mm iznad ruba zavojnice gdje većina elemenata postiže svoj maksimum emisije. Sakuplja se signal iz čitave normalne analitičke zone. U radijalnom položaju su bolje detekcijske granice za koncentrirane uzorke, duže je trajanje plamenika i manja potrošnja argona.

Prednosti ove metode su preciznost, ponovljivost i mogućnost istodobnog određivanja velikog broja elemenata, te širok linearni dinamički raspon. Nedostatci ove metode su relativno niska osjetljivost, utjecaj matrica uzorka, spektralne interferencije, te ograničenje analize na elementarne specije. Različite spregnute tehnike metode ICP-AES nalaze primjenu u agrikulturi i kontroli hrane, u analizi bioloških i kliničkih uzoraka, geoloških uzoraka, okolišu i kontroli vode, te ispitivanjima materijala.[32,33]

2.3.2. Spektrometrija masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS)

Spektrometrija masa uz induktivno spregnutu plazmu (ICP-MS) je vrsta atomske spektrometrije masa u kojoj se induktivno spregnuta plazma (ICP) koristi kao ionizacijski izvor, a detekcija se vrši masenom spektrometrijom.

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 (slika 9.).[34]



Slika 9. Shematski prikaz ICP-MS-a

Tri su osnovna načina razdvajanja u MS sustavima: kvadrupolni, magnetski i na temelju vremena leta.

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 spojnica (engl. *interface*) koja se sastoji od dva cilindra, jedan koji skuplja, a drugi obire uzorak. [35]

Opisana metoda se uspješno primjenjuje za određivanje ukupnog kroma u vodenim otopinama. Za selektivnu specijaciju kroma, ICP-MS metoda se koristi u kombinaciji s ionskom kromatografijom ili uz kolone za prekoncentriravanje koje sadrže kelirajuće reagense za određene specije kroma. Kod određivanja kroma u prirodnim vodama, posebno morskoj koja sadrži velike koncentracije natrijeva klorida i ostalih soli, potrebno je ukloniti matricu kako ne bi došlo do spektralnih smetnji i smanjenja signala analizirane specije kroma.[36]

2.3.3. Spektrofotometrija u ultraljubičastom i vidljivom području

Spektrofotometrija u ultraljubičastom i vidljivom području (UV-VIS) je metoda molekulske spektroskopije. Ova metoda se ponajprije upotrebljava za kvalitativnu analizu. UV zračenje nalazi se u području valnih duljina od 380 nm do 10 nm, a vidljivo od 760 nm do 380 nm.[37]

Interakcijom UV ili Vis zračenja s molekulom, ona apsorbira točno određenu količinu energije pri čemu dolazi do pobuđivanja elektrona iz molekulskih orbitala niže enregije u orbitale s većom energijom.[38]

Intenzitet elektromagnetskog zračenja smanjuje se prolaskom kroz otopinu koja može apsorbirati zračenje. Smanjenje intenziteta ovisi o debljini sloja, koncentraciji tvari koja apsorbira zračenje i o duljini puta zračenja, koje je opisano Beer-Lambertovim zakonom.

Odnos intenziteta izlaznog (I_b) i ulaznog (Io) zračenja naziva se transmitancija (T) i izražava se u postotcima

$$T = \frac{I_b}{I_0} \cdot 100\ (\%)$$

Negativni logaritam transmitancije naziva se apsorbancija (A):

$$A = -\log T$$

Apsorbancija prema Beer-Lambertovom zakonu je proporcionalna koncentraciji analita, *c*, duljini puta zračenja, *b*, uz apsorpcijski koeficijent, *a*, koji predstavlja konstatnu proporcionalnosti. Apsorpcijski koeficijent se označava s ε i zove molarni apsorpcijski koeficijent kada se koristi množinska koncentracija analita.

Beer-Lambertov zakon iskazan formulom glasi:

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot c$$

Prema Beer-Lambertovom zakonu dijagram ovisnosti apsorbancije o množinskoj koncentraciji trebao bi dati pravac s nagibom $\varepsilon \cdot b$ koji prolazi ishodištem.

Ograničenje ovog zakona je što je primjenjiv samo na razrijeđene otopine, jer kod visokih koncentracija može doći do drugih interakcija što izaziva devijacije u linearnom odnosu ovisnosti apsorbancije o koncentraciji.[39]

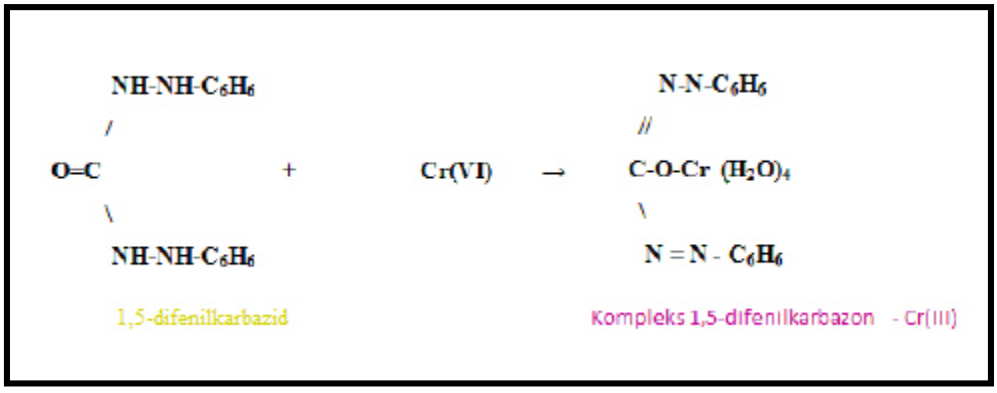
Instrumenti koji se koriste u UV-Vis spektrofotometriji zovu se spektrofotometri. Oni mjere omjer upadnog i izlaznog zračenja. Spektrofotometri mogu biti jednosnopni i dvosnopni. Izvor zračenja za UV područje je deuterijeva i vodikova lampa, a za vidljivo područje volframova lampa.

U spektrofotometrima se zračenje sa izvora usmjerava prema selektorima valjnih duljina koji može biti monokromator ili polikromator i filter.

Razlika između jednosnopnog i dvosnopnog spektrofotometra je u tome, što kod jednosnopnog zračenje s filtra ili monokromatora prolazi ili kroz referentni uzorak ili mjerni uzorak, a zatim se detektira propušteno zračenje. Kod dvosnopnog spektrofotometra zračenje se razdijeli na dvije zrake i može istovremeno (prostorno odijeljeni snopovi) ili naizmjenično (vremenski odijeljeni snopovi) prolaziti kroz referentni uzorak.

Specije Cr(VI) se mogu spektrofotomerijski odrediti ako se kompleksiraju s 1,5-difenilkarbazidom (DPC). Nastali kompleks je ružičasto-crvene boje s apsorpcijskim maksimumom pri 540 nm.

1,5-difenilkarbazid je selektivni reagens samo za Cr(VI) i neće kompleksirati Cr(III) jer da bi nastao kompleks neophodna je oksidacija 1,5-difenilkarbazida u 1,5-difenilkarbazon, a pri tome se Cr(VI) reducira u Cr(III) (slika 10.).



Slika 10. Kemijska reakcija kompleksiranja Cr(VI) 1,5-difenilkarbazidom

Ovom metodom se može odrediti i ukupni krom ako se prethodno Cr(III) oksidira do Cr(VI). Prednost ove metode je što je jednostavna, točna i selektivna, te ne zahtijeva skupe i sofisticirane instrumente.[40]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Kemijski reagensi

U eksperimentu su korišteni sljedeći kemijski reagensi.

- Željezov (III) klorid heksahidrat, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (Acros organics)
- Natrijev borhidrid, $NaBH_4$ (Scharlau)
- Kalijev dikromat, $K_2Cr_2O_7$ (p.a. Fluka)
- 1,5-difenilkarbazid, DPC (p.a. Merck)
- Apsolutni etanol, >99,8% v/v (Sigma Aldrich)
- Dušična kiselina, HNO_3 (p.a. Kemika)
- Destilirana deionizirana voda (ρ = 18 MΩcm)

3.2. Instrumentacija

Određivanja Cr(VI) emisijskom plazma spektrometrijom provedena su pomoću optičkog emisijskog spektrometra *Prodigy High Dispersion ICP* (Teledyne Leeman Labs., Hudson, NH, USA; slika 11). Instrument je opremljen radiofrekvencijskim generatorom (40 MHz, tip "free-running") i spektrometrom koji sadrži ešeletnu rešetku, te L-PAD detektor (*engl. large-format programmable array detector*).

Sustav za uvođenje uzorka u instrument sastoji se od peristaltičke pumpe i sustava kapilara, te protočne staklene komore za raspršivanje i staklenog koncentričnog raspršivača. Snimljeni su položaji odabranih emisijskih linija na L-PAD detektoru, koje nemaju spektralnih interferencija. Snimanja plamenika ponavljana su po tri puta tokom mjerenja svake otopine.

Sve kemikalije u eksperimentu su vagane na analitičkoj vagi s preciznošću od četiri decimale (Mettler Toledo). Otopine $FeCl_3$ i $NaBH_4$ tijekom sinteze čestica nZVI su miješane pomoću magnetne miješalice. Ultrazvučna kupelj korištena je za pripremu otopina i za poboljšanje učinkovitosti uklanjanja Cr(VI) pomoću čestica nZVI .



Slika 11. Optički emisijski spektrometar *Prodigy High Dispersion ICP*
(Teledyne Leeman Labs., Hudson, NH, USA)

3.3. Priprema otopina

Ishodna otopina Cr(VI), masene koncentracije 1000 mg L^{-1} pripremljena je otapanjem 0,2829 g $K_2Cr_2O_7$ u 100 mL deionizirane vode.
Za određivanje Cr(VI) korištena je vodena otopina 1,5-difenilkarbazida koja je pripremljena otapanjem 400,0 mg 1,5-difenilkarbazida u 1000 mL deionizirane vode.

3.3.1. Sinteza neutralnih nanočestica željeza

Neutralne nanonečstice željeza sintetizirane su redukcijom Fe(III) pomoću $NaBH_4$. Neposredno prije reakcije pripremljene su otopine $NaBH_4$ i $FeCl_3$. Otopina $FeCl_3$ dobivena je otapanjem 1g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ u 100 ml deionizirane vode, a otopina $NaBH_4$ pripremljena je otapanjem 0,7 g supstance u 100 ml deionizirane vode.

Pripremljena otopina $FeCl_3$ miješana je snažno na magnetskoj miješalici, a nakon toga je dodana otopina $NaBH_4$ kap po kap. Kada su u otopini uočene prve neutralne nanočestice željeza (nZVI), preostali sadržaj otopine $NaBH_4$ u odmjernoj tikvici dodao se odjednom. Nakon što je dodano svih 100 ml otopine $NaBH_4$, smjesa se miješala još neko

vrijeme na magnetskoj miješalici kako bi se uklonio plinoviti vodik koji je nusprodukt reakcije.

Otopina iznad sintetiziranih čestica nZVI je dekantirana, zatim filtrirana vakuum filtracijom preko Büchnerovog lijevka. Ostatak čestica nZVI u staklenoj čaši je ispran etanolom u nekoliko obroka i filtriran. Čestice nZVI dobro su osušene i pohranjene u etanolu u plastičnoj posudici s poklopcem. Sintetizirane čestice nZVI prikazane su na slici 12A i 12B.



Slika 12. Sintetizirane neutralne nanočestica željeza

3.3.2. Priprema standardnih otopina Cr(VI) i izrada kalibracijskog pravca

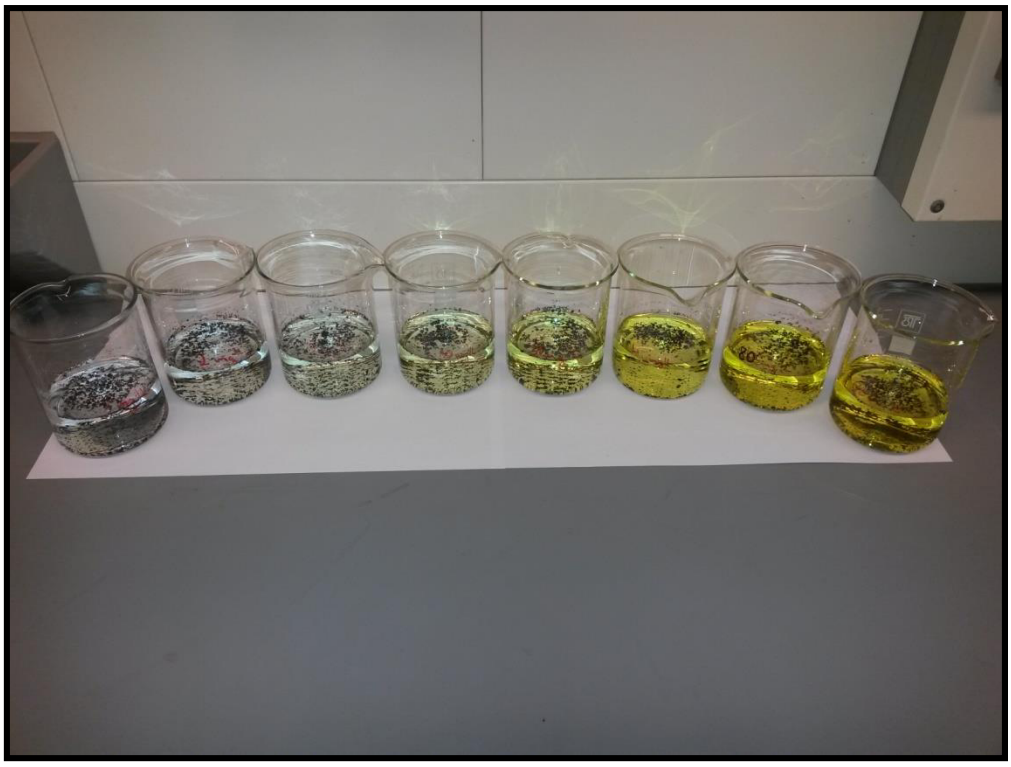
Ishodna certificirana standardna otopina kroma [γ (Cr(VI)) = 1000 mg L^{-1}] je korištena za pripremu radne otopine [γ (Cr(VI)) = 10 mg L^{-1}] tako što je otpipetirano 100 µL ishodne otopine u odmjernu tikvicu volumena 10 mL koja je nadopunjena deioniziranom vodom do oznake. Radna otopina iskorištena je za pripremu pet kalibracijskih otopina masenih koncentracija Cr(VI) 0,1, 0,2, 0,5, i 1,0 mg L^{-1}, a ishodna certificirana standardna otopina kroma za pripremu ostalih četiri kalibracijskih otopina masenih koncentracija Cr(VI) 10,0, 20,0, 50,0 i 100,0 mg L^{-1}. Volumen kalibracijskih otopina bio je 10 mL i pripremljene su u odmjernim tikvicama.

Za pripremu prvih pet kalibracijskih otopina redom su dodani ovi volumeni radne otopine: 100, 200, 500 i 1000 µL, a za ostalih četiri redom su dodani ovi volumeni ishodne certificirane standardne otopine: 100, 200, 500 i 1000 µL. Sve kalibracijske otopine, nakon dodatka određenih volumena radne otopine i certificirane standardne otopine kroma, nadopunjene su s HNO_3 2 % *v/v* do oznake.

3.3.3. Uklanjanje Cr(VI) bez kompleksiranja s 1,5-difenilkarbazidom iz modelnih uzoraka neutralnim nanočesticama željeza

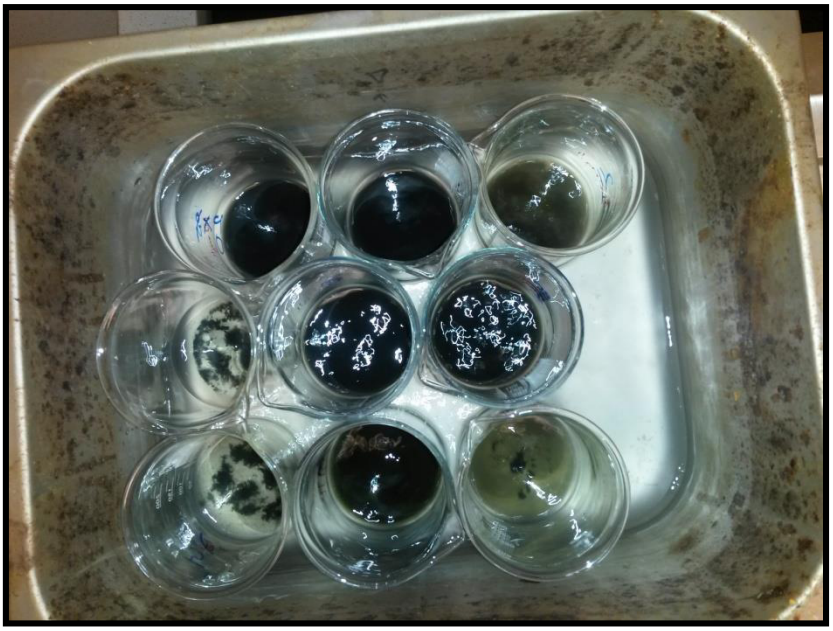
Modelni uzorci korišteni u eksperimentu su vodene otopine $K_2Cr_2O_7$ [γ (Cr(VI)) = 1, 2, 5, 10, 20, 40, 80, 100 mg L^{-1}] volumena 100 mL.

U osam staklenih čaša volumena 250 mL odvagano je po 10 mg čestica nZVI, a zatim su u čaše dodani modelni uzorci koji sadrže različite masene koncentracije Cr(VI) (γ = 1, 2, 5, 10, 20, 40, 80, 100 mg L^{-1})(slika 13).



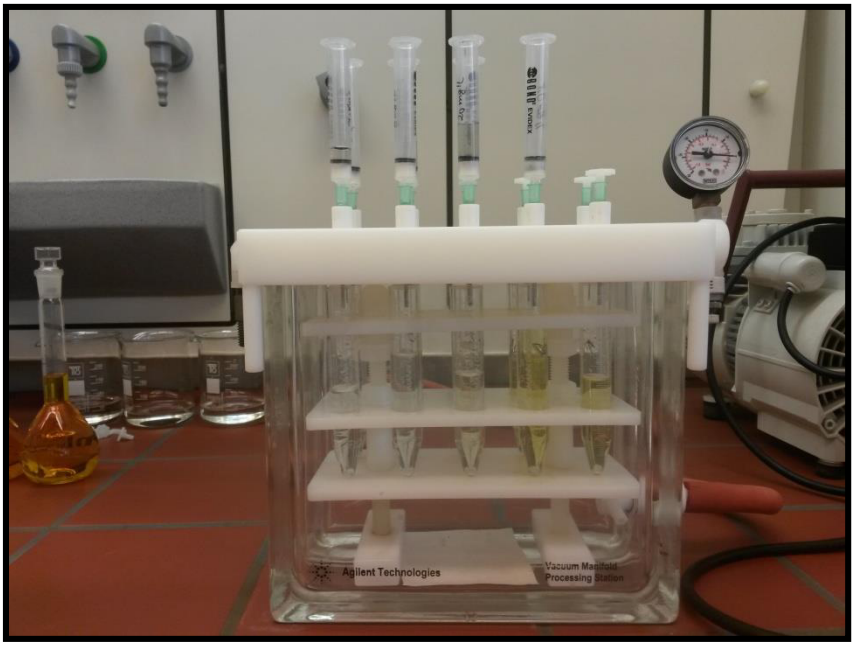
Slika 13. Modelni uzorci i nanočestice željeza

Uzorci su stavljeni na ultrazvučnu kupelj 30 min (slika 14.).



Slika 14. Uzorci u ultrazvučnoj kupelji

Filtriranjem pomoću ekstrakcije na čvrstoj fazi (SPE, engl. *Solid phase extraction*) iz otopina su uklonjene čestice nZVI (slika 15). Otopina koja je profiltrirana spremna je za mjerenje.



Slika 15. Ekstrakcija na čvrstoj fazi

Kako bi se mogla izmjeriti koncentracija kroma u česticama nZVI bilo ih je potrebno otopiti. Priređeno je osam odmjernih tikvica volumena 25 mL. U svaku je odvagano oko 3-5 mg odfiltriranih čestica nZVI, nakon toga se u svaku odmjernu tikvicu dodao 1 mL HNO_3 i nadopunio deioniziranom vodom do oznake, te su otopine spremne za mjerenje.

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

U osam odmjernih tikvica od 100 mL odvagano je po 10 mg čestica nZVI, na čestice je dodano oko 60 mL vodene otopine 1,5-difenilkarbazida, nakon toga različiti volumeni vodene otopine $K_2Cr_2O_7$ ovisno o koncentraciji [γ (Cr(VI)) = 1, 2, 5, 10, 20, 40, 80, 100 mg L^{-1}], te je na kraju tikvica nadopunjena vodenom otopinom 1,5-difenilkarbazida do oznake. Uzorci su stavljeni na ultrazvučnu kupelj 30 min. Filtriranjem pomoću ekstrakcije na čvrstoj fazi (SPE, engl. *Solid phase extraction*) iz otopina su uklonjene čestice nZVI. Otopina koja je profiltrirana spremna je za mjerenje.

Kako bi se mogla izmjeriti koncentracija kroma u česticama nZVI bilo ih je potrebno otopiti. Priređeno je osam odmjernih tikvica volumena 25 mL. U svaku je odvagano oko 3-5 mg odfiltriranih čestica nZVI, nakon toga se u svaku odmjernu tikvicu dodao 1 mL HNO_3 i nadopunio deioniziranom vodom do oznake , te su otopine spremne za mjerenje.

3.3.5. Određivanje čistoće sintetiziranih neutralnih nanočestica željeza

Kako bi se mogla odrediti čistoća sintetiziranih neutralnih nanočestica željeza potrebno ih je otopiti. U odmjernu tikvicu od 25 mL izvaže se 10 mg čestica nZVI, doda se 1-2 mL HNO_3 kako bi se nanočestice otopile. Kada su se nanočestice otopile odmjerna tikvica se nadopuni deioniziranom vodom do oznake i otopina je pripremljena za mjerenje.

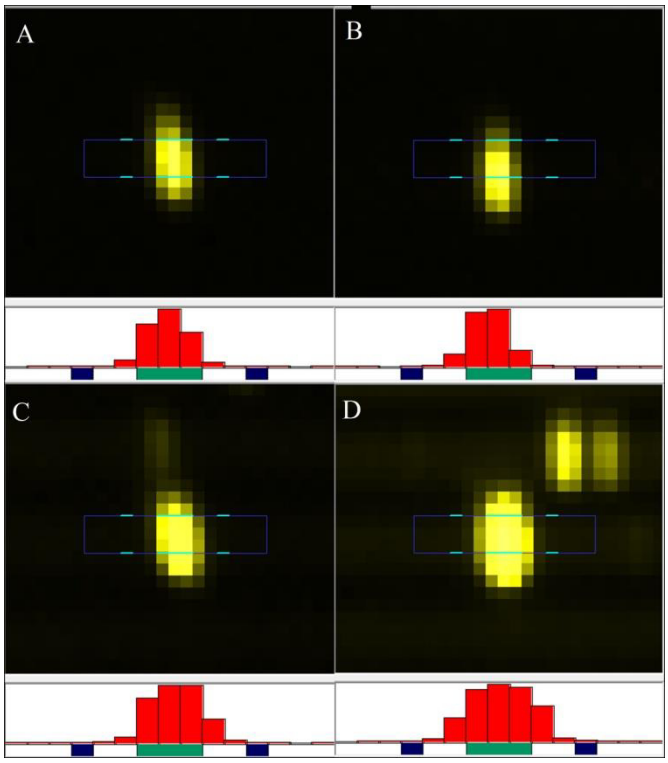
4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Razrada mjerne metode za analizu Cr(VI)

Pripremljeno je devet kalibracijskih otopina Cr(VI) masenih koncentracija 0, 0,1, 0,2, 0,5, 1,0, 10,0, 20,0, 50,0 i 100,0 mg L^{-1}. Za pripremu pet kalibracijskih otpina masenih koncentracija Cr(VI) 0,1, 0,2, 0,5, i 1,0 mg L^{-1} korištena je radna otopina certificiranog standarda [γ (Cr(VI)) = 10 mg L^{-1}], a za ostalih četiri kalibracijskih otopina masenih koncentracija Cr(VI) 10,0, 20,0, 50,0 i 100,0 mgL^{-1} korištena je ishodna certificirana standardna otopina [γ (Cr(VI)) = 1000 mg L^{-1}].

Mjerenje započinje sa slijepom probom, otopinom koje sadrže samo vodu i kiselinu (HNO_3) čime se provjerava jasnoća signala. Nakon toga se mjeri niz kalibracijskih otopina prema rastućoj koncentraciji, definiraju se koncentracijski rasponi, a zatim se analiziraju otopine uzoraka.

Pripravljene otopine su snimljene ICP-AES metodom. Mjereni su intenziteti emisije pri valnim duljinama 205,552, 206,149, 267,716 i 283,563 nm.



Slika 16. Pozicije linije kroma detektirane pomoću L-PAD detektora pri a) 205,552 nm, b) 206,149 nm, c) 267,716 nm i d) 283,563 nm

Nakon korekcije pozadinskog zračenja pomoću slike na L-PAD detektoru ešeletnog optičkog spektrometra, linearnost svih emisijskih linija bila je u zadovoljavajućem rasponu vrijednosti koeficijenta R^2 (0,9995-0,9999).

4.2. Učinkovitosti uklanjanja Cr(VI) bez kompleksiranja s 1,5-difenilkarbazidom iz vodenih otopina neutralnim nanočestica željeza

Otopine $K_2Cr_2O_7$ s koncentracijom Cr(VI) 1, 2, 5, 10, 20, 40, 80, 100 mg L^{-1} su korištene kao modelni uzorci. Ispitana je učinkovitost uklanjanja Cr(VI) bez kompleksiranja pomoću 1,5-difenilkarbazida s 10 mg čestica nZVI. Vrijeme kontakta adsorbensa s otopinama je bila 30 min na ultrazvučnoj kupelji. Nakon toga su adsorbensi uspješno odvojeni od otopina ekstrakcijom na čvrstoj fazi.

Metodom ICP-AES izmjerene su koncentracije kroma preostalih u otopinama i koncentracija uklonjenog kroma u nanočesticama. Rezultati uklanjanja Cr(VI) iz modelnih uzoraka i nanočestica su prikazani u tablicama.

Tablica 2. Prikaz početne koncentracije Cr(VI) i konačne koncentracije Cr(VI) bez kompleksiranja s 1,5-difenilkarbazidom u otopinama i česticama nZVI nakon uklanjanja s 10 mg čestica nZVI pri 205,552 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	0,0493	4,39		1	0,3022	30,22
2	0,7748	38,74		2	1,7998	89,99
5	1,5872	31,74		5	2,7827	55,65
10	7,0650	70,65		10	4,0802	40,80
20	11,749	58,74		20	6,8989	34,49
40	22,266	55,66		40	16,988	42,47
80	42,969	53,71		80	10,315	12,89
100	54,550	54,55		100	29,033	29,03

Tablica 3. Prikaz početne koncentracije Cr(VI) i konačne koncentracije Cr(VI) bez kompleksiranja s 1,5-difenilkarbazidom u otopinama i česticama nZVI nakon uklanjanja s 10 mg čestica nZVI pri 206,149 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	0,3021	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 4. Prikaz početne koncentracije Cr(VI) i konačne koncentracije Cr(VI) bez kompleksiranja s 1,5-difenilkarbazidom u otopinamai i česticama nZVI nakon uklanjanja s 10 mg čestica nZVI pri 267,716

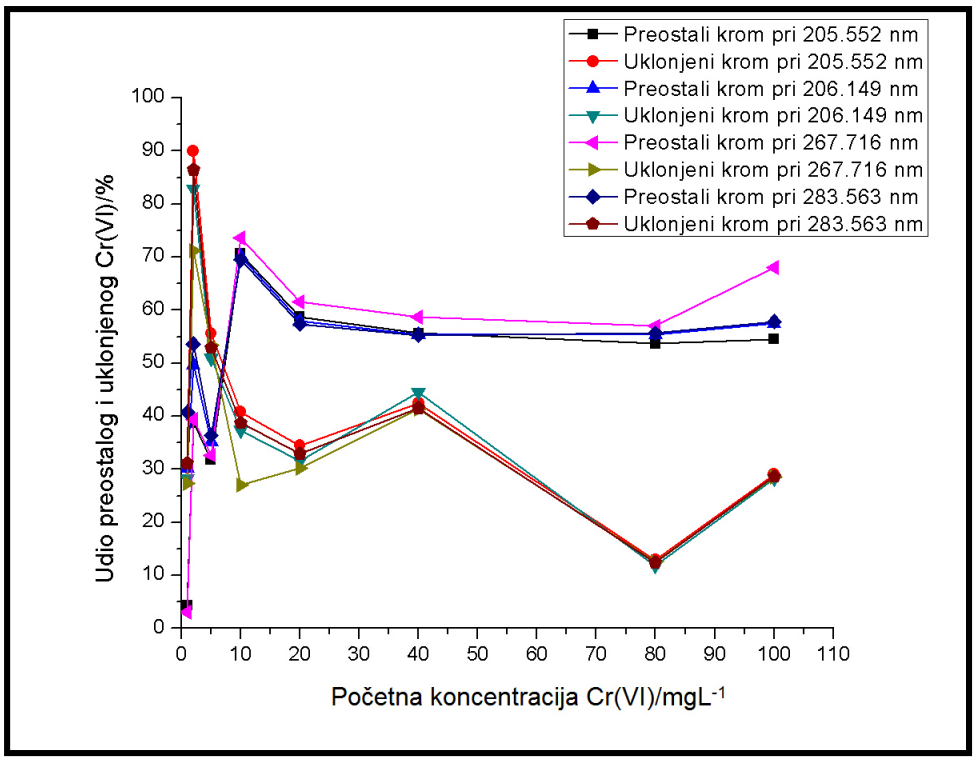
Početna koncentracija Cr(VI)/mgL^{-1}	Konačna koncentracija Cr(VI)/mgL^{-1}	Udio preostalog Cr(VI)/%		Početna koncentracija Cr(VI)/mgL^{-1}	Konačna koncentracija Cr(VI)/mgL^{-1}	Udio uklonjenog Cr(VI)/%
1	0,0302	3,02		1	0,2737	27,37
2	0,7879	39,39		2	0,1422	71,10
5	1,6351	32,70		5	2,6740	53,49
10	7,3652	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 5. Prikaz početne koncentracije Cr(VI) 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)/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	0,4072	40,72		1	0,3116	31,16
2	1,0731	53,66		2	1,7294	86,47
5	1,8184	36,37		5	2,6450	52,90
10	6,9527	69,53		10	3,8730	38,73
20	11,471	57,36		20	6,5870	32,94
40	22,075	55,119		40	16,624	41,56
80	44,511	55,64		80	9,9363	12,42
100	57,815	57,85		100	28,661	28,66

Rezultati prikazani u tablicama 2, 3, 4, i 5. pokazuju da nema nikakve zakonitosti uklanjanja Cr(VI) bez kompleksiranja s 1,5-difenilkarbazidom pomoću 10 mg čestica nZVI u 100 mL vodene otopine. Početne koncentracije Cr(VI) i udio preostalog i uklonjenog Cr(VI) prikazan je i grafički na slici 17, zbog lakšeg pregleda rezultata.

Po rezultatima prikazanim u tablicama također vidimo da na određenim koncentracijama Cr(VI) imamo velike gubitke. U otopinama početnih koncentracija 1 mgL^{-1} postotak uklonjenog kroma kreće se od 27-31%. Nakon toga postotak uklonjenog kroma naglo raste na 71-90%, te nakon toga stalno pada i raste.



Slika 17. Grafički prikaz ovisnosti početne koncentracije Cr(VI) bez kompleksiranja s 1,5-difenilkarbazidom o udjelu preostalog i uklonjenog Cr(VI)

.

Dobiveni rezultati se mogu usporediti s rezultatima koji su dobili Crane i Scott u istraživanju 2014. godine. Ispitivali su učinkovitost uklanjanja urana pomoću 0,1 g nanočestica željeza. Rezultati pokazuju da je nabolja učinkovitost uklanjanja urana nanočestica na manjim koncentracijama, koja nakon toga opada. Međutim specifičan mehanizam koji bi objašnjavao različito uklanjanje urana, na različitim koncentracijama nije razjašnjen. Pretpostavlja se da se to događa jer nanočestice imaju granicu do koje desorbiraju uran.[41]

Zbog toga što nema nikakve zakonitosti i zbog puno gubitaka kroma ispitana je učinkovitost uklanjanja Cr(VI) nakon kompleksiranja s 1,5-difenilkarbazidom na česticama nZVI.

4.3. Učinkovitosti uklanjanja kompleksa Cr(VI) s 1,5-difenilkarbazidom iz vodenih otopina neutralnim nanočesticama željeza

Otopine $K_2Cr_2O_7$ s koncentracijom Cr(VI) 1, 2, 5, 10, 20, 40, 80, 100 mg L^{-1} su korištene kao modelni uzorci. Ispitana je učinkovitost uklanjanja kompleksa Cr(VI) s 1,5-difenilkarbazidom pomoću 10 mg čestica nZVI.

Vrijeme kontakta adsorbensa s otopinama je bila 30 min na ultrazvučnoj kupelji. Nakon toga su adsorbensi uspješno odvojeni od otopina ekstrakcijom na čvrstoj fazi.

Metodom ICP-AES izmjerene su koncentracije kroma preostalih u otopinama i koncentracija uklonjenog kroma u nanočesticama. Rezultati uklanjanja Cr(VI) iz modelnih uzoraka i nanočestica su prikazani u tablicama.

Tablica 6. Prikaz početne koncentracije Cr(VI) i konačne koncentracije kompleksa Cr(VI) s 1,5-difenilkarbazidom u otopinama i česticama nZVI nakon uklanjanja s 10 mg čestica nZVI pri 205,552 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	0,1036	10,36		1	0,9640	96,40
2	0,7950	39,75		2	1,3998	69,99
5	2,6625	53,25		5	2,5766	51,53
10	7,5500	74,50		10	2,1389	21,39
20	17,248	86,24		20	5,6030	28,02
40	27,709	69,27		40	11,277	28,19
80	54,289	67,86		80	30,068	37,59
100	62,059	62,06		100	41,911	41,91

Tablica 7. Prikaz početne koncentracije Cr(VI) i konačne koncentracije kompleksa Cr(VI) s 1,5-difenilkarbazidom u otopinama i česticama nZVI nakon uklanjanja s 10 mg čestica nZVI pri 206,149 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	0,1424	14,24		1	0,9517	95,17
2	0,7528	37,64		2	1,3674	68,37
5	2,8760	57,52		5	2,3610	47,22
10	7,7310	77,31		10	2,1573	21,57
20	16,252	81,26		20	5,3591	26,79
40	29,432	73,58		40	10,260	25,65
80	53,458	66,82		80	28,434	35,54
100	59,895	59,89		100	39,190	39,19

Tablica 8. Prikaz početne koncentracije Cr(VI) i konačne koncentracije kompleksa Cr(VI) s 1,5-difenilkarbazidom u otopinama i česticama nZVI nakon uklanjanja s 10 mg čestica nZVI pri 267,716 nm

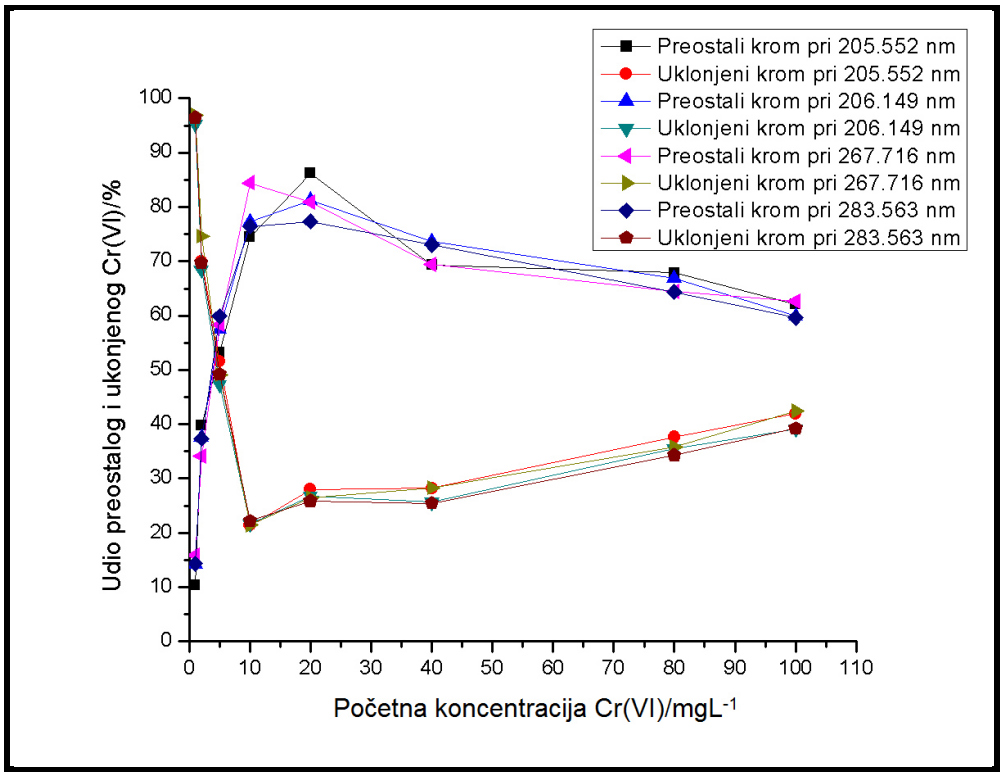
Početna koncentracija Cr(VI)/mgL^{-1}	**Konačna koncentracija Cr(VI)/mgL^{-1}**	**Udio preostalog Cr(VI)/%**		**Početna koncentracija Cr(VI)/mgL^{-1}**	**Konačna koncentracija Cr(VI)/mgL^{-1}**	**Udio uklonjenog Cr(VI)/%**
1	0,1593	15,93		1	0,9691	96,91
2	0,6834	34,17		2	1,5098	74,59
5	2,9155	58,31		5	2,4570	49,14
10	8,4439	84,44		10	2,1395	21,40
20	16,169	80,85		20	5,2876	26,44
40	27,778	69,45		40	11,313	28,28
80	51,589	64,49		80	28,604	35,76
100	62,635	62,64		100	42,248	42,48

Tablica 9. Prikaz početne koncentracije Cr(VI) i konačne koncentracije kompleksa Cr(VI) s 1,5-difenilkarbazidom u otopinama i česticama nZVI nakon uklanjanja s 10 mg čestica nZVI pri 283,563 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	0,1436	14,36		1	0,9643	96,43
2	0,7474	37,37		2	1,3938	69,69
5	2,9945	59,89		5	2,4594	49,19
10	7,6410	76,41		10	2,2161	22,16
20	15,461	77,30		20	5,1775	5,89
40	29,196	72,99		40	10,180	25,45
80	51,451	64,31		80	27,458	34,32
100	59,854	59,58		100	39,025	39,21

Rezultati prikazani u tablicama 6, 7, 8, 9. pokazuju da se pomoću 10 mg čestica nZVI u 100 mL vodene otopine mogu učinkovito ukloniti niske koncentracije Cr(VI) kompleksiranog s 1,5-difenilkarbazidom.

Za ostale otopine većih koncentracija 5, 10, 20, 40, 80 i 100 mgL^{-1} udio uklonjenog Cr(VI) varira između 43-21%. Rezultati su zbog bolje preglednosti prikazani i grafički na slici 18.



Slika 18. Grafički prikaz ovisnosti početne koncetracije Cr(VI) kompleksiranog s 1,5-difenilkarbazidom o udjelo preostalog i uklonjenog Cr(VI)

U otopinama s početnim koncentracijama Cr(VI) 1 mg L^{-1} s 10 mg čestica nZVI uklonjeno je 95-96%, a u otopinama s 2 mg L^{-1} 60-74%. Možemo vidjeti da su rezultati puno bolji nego bez kompleksiranja s 1,5-difenilkarbazidom. Također vidimo i zakonitost, najbolje je uklanjanje na nižim koncentracijama Cr(VI) koja opada povećanjem koncentracije Cr(VI). Kada zbrojimo udio uklonjenog i preostalog kroma vidimo da je ona svim koncentracijama približno 100%, što znači da nemamo gubitaka kroma. Iz tablica možemo vidjeti da je kod nižih koncentracija Cr(VI) zbroj udjela uklonjenog i preostalog kroma veći od 100%, te je stoga ispitana čistoća sintetiziranih čestica nZVI, kako bi se odredio elementarni sastav sintetiziranih čestica nZVI.

4.4. Čistoća priređenih neutralnih nanočestica željeza

U svrhu boljeg pojašnjenja rezultata određena je čistoća čestica nZVI. Na ovaj način se mogu spektrometrijski odrediti svi elementi i usporediti sa detekcijskim granicama u vodenim otopinama.

Tablica 10. Prikaz sastava neutralnih nanočestica željeza

Element	λ / nm	Koncentracija / mg L^{-1}	c_L / μg L^{-1}
Al	396,152	0,1638	3,8
Al	394,401	0,3152	4,0
B	249,677	170,94	5,0
Co	236,379	1,0063	1,3
Cr	205,552	1,4870	2,4
Cr	267,716	1,4967	2,6
Cu	324,754	0,0746	1,3
Cu	224,700	0,3865	1,1
Fe	238,204	137,65	0,6
Fe	259,940	135,11	0,8
Fe	234,350	0,2294	1,0
K	766,491	0,1358	3,0
Na*	589,592	224,05	4,2
Zn	206,200	0,0171	0,3
Li*	670,784	0,0156	9,0
Mn	257,610	0,9697	0,3
Pb	220,353	0,0106	6,4
Ni	231,604	0,2265	2,3
K	769,897	3,4176	3,0
Na	589,592	39,834	3,8
Mg*	279,553	0,5492	0,2
Ba*	455,403	0,2387	1,2
Ba	493,409	0,2284	1,0

*elementi snimljeni u radijalnom položaju

Možemo vidjeti da neutralne nanočestice željeza imaju onečišćenja u sebi. Vidimo da čestice nZVI sadrže neke elemente u tragovima. Također vidimo da sadrži elemente iz početnog reagensa ($FeCl_3$) i redukcijskog sredstva ($NaBH_4$).
Vidimo da sadrži i krom u koncentraciji 1,49 mg L^{-1}. Vidjeli smo da kod nižih koncentracija Cr(VI) udio uklonjenog i preostalog kroma prelazi 100%, što možemo objasniti sadržajem kroma u česticama nZVI.

5. ZAKLJUČAK

Provedena je sinteza neutralnih nanočestica željeza pripravljenih u otopini redukcijom željezovog (III) klorida heksahidrata natrijevim borhidridom i korištena u ispitivanju uklanjanja Cr(VI) iz modelnih vodenih otopina. Sadržaj specije Cr(VI) u vodenim otopinama $K_2Cr_2O_7$ i u česticama nZVI određena je ICP-AES metodom. Mjereni rezultati pokazuju linearnost u koncentracijskom području od 0,1 mgL^{-1} do 100 mgL^{-1} Cr(VI) uz vrijednost kvadrata koeficijenta korelacije (R^2) od 0,9995 do 0,9999.

Uspoređene su djelotvornosti uklanjanja Cr(VI) sa i bez modifikacije s 1,5-difenilkarbazidom kao kompleksirajućim reagensom i promjena u efikasnosti uklanjanja Cr(VI) iz vodenih otopina. Uklanjanje je provedeno na modelnim uzorcima koje su predstavljale vodene otopine $K_2Cr_2O_7$ s početnim koncentracijama Cr(VI) 1, 2, 5, 10, 20, 40, 80 i 100 mgL^{-1}. Eksperiment je proveden s 10 mg čestica nZVI.

Učinkovitost uklanjanja iz vodenih otopina određena je mjerenjem udjela Cr(VI) u modelnim uzorcima nakon sorpcije na priređenom nanomaterijalu i u česticama nZVI, koje su filtrirane ekstrakcijom na čvrstoj fazi. Na taj način su određeni početni i konačni udjeli Cr(VI).

Bolju učinkovitost uklanjanja utvrđena je u slučaju kompleksa Cr(VI) s 1,5-difenilkarbazidom i to pri niskim koncentracijama Cr(VI).

Uklonjeno je 95-96% Cr(VI) iz otopine s početnom koncentracijom 1 mgL^{-1} i 60-74% Cr(VI) iz otopine s početnom koncentracijom 2 mgL^{-1}. U preostalom nizu otopina viših koncentracija ostalim otopinama uklonjeno je od 43 do 21% Cr(VI).

6. LITERATURA

[1] S. Zhou, Y. Ll, J. Chen, Z. Liu, Z. Whang, P. Na, *RSC Advances*, **4** (2014) 50699-50707.

[2] B. Chen, X. Zhaoi, Y. Liu, B. Xu, X. Pan, *RSC Advances*, **5** (2015) 1398-1405.

[3] S. Motellier, A. Guiot, S. Legros, B. Fiorentino, *J. Anal. At. Spectrom*., **29** (2014) 2294-2301.

[4] http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/cr (25.07.2016.)

[5]. http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/cr/spojevi.html#SPOJEVI (02.08.2016.)

[6]. I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija,* Školska knjiga, Zagreb 1995.

[7]. L. K. Cabatingan, et al., *Ind. Eng. Chem. Res.,* **40** (2001) 2302-2309.

[8]. P. Miretzky, A. Fernandez Cirelli, *Journal of Hazardous Materials,* **180** (2010) 1-19.

[9] http://veterina.com.hr/?p=40074 (03.08.2016)

[10] http://flipper.diff.org/app/items/info/5530 (03.08.2016.)

[11] M. Goldoni, A. Caglieri, D. Poli, M. V. Vettori, M. Corradi, P. Apostoli, A. Mutti, *Anal. Chim. Acta,* **562** (2006) 229–235.

[12] A. Zhitkovich, *Chem. Res. Toxicol*., **18** (2005) 3-9.

[13] R. A. Anderson, *Reg. Toxicol. Pharmacol*., **26** (1997) S35–S41.

[14] V. Ducros, *Biol. Trace Element Res*., **32** (1992) 65–77.

[15] A. D. Dayen, A. J. Paine, *Human & Experimental Toxicology,* **20** (2001) 439 – 451.

[16] C. Feldmann, H. Goesmann, *Angew. Chem. Int*., **49** (2010) 1362–1395.

[17]

R. Yuvakkumar, V. Elango, V. Rajedran, N. Kannan, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures,* **6** (2011) 1771-1776.

[18]

Y.-P. Sun, X. Li, J. Cao, W. Zhang, H.P. Wang, *Adv. Colloid Interface Sci.,* **120** (2006) 47-56.

[19] S. M. Cook, *Assessing the use and application of zero-valent iron nanoparticle technology for remediation at contaminated sites,* Jackson State University, 2009.

[20] C. Feldmann C, H. Goesmann, *Angew. Chem. Int*., **49** (2010) 1362–1395.

[21] W. Zhang, .*J. Nanopart. Res.,* **5** (2003) 322 –332.

[22] C. Wang, W. Zhang, *Environ. Sci. Technol.,* **31** (1997) 2154–2156.

[23] L. Huang, X. Weng, Z. Chen, M. Megharaj, R. Naidu, *Spectrochim. Acta A,* **130** (2014) 295-301.

[24] L. Lang, W. X. Zhang, *Anal. Methods*, **6** (2014) 3211–3214.

[25] X. Li, D. G. Brown, W. Zhang, *J. Nanopart. Res*, **9** (2007) 232-243.

[26] P. Huang, Z. Ye, W. Xie, Q. Chen, J. Li, Z. Xu, M. Yao, *Water Res.,* **47** (2013) 4050-4058.

[27] Z. Fang, X. Qiu, R. Huang, X. Qiu, M. Li, *Desalination,* **280** (2011) 224–231.

[28] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, Ninth edition, Brooks/Cole, 2014.

[29] S. J. Hill, *Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications*, Blackwell Publishing Ltd., Oxford, 2007.

[30] A. Orbaek, A. R. Barron, ICP-*AES analysis of nanoparticles*, 2014.

[31] C. B. Boss, K. J. Fredeen, *Concepts, instrumentation and techniques in inductively coupled plasma optical emission spectrometry*, 2nd Edition, Perkin Elmer Corporation, 1999.

[32] P. W. J. M. Boumans, *Inductively coupled plasma emission spectroscopy*, Part I. Wiley, New York, 1987.

[33]http://www.innovationservices.philips.com/sites/default/files/materials-analysis-icp-aes.pdf (25.07.2016.)

[34] http://crustal.usgs.gov/laboratories/icpms/intro.html (15.08.2016.)

[35] http://www.ecs.umass.edu/eve/facilities/equipment/ICPMS/ICPMS%20quick%20guide.pdf (15.08.2016.)

[36]http://www.ucl.ac.uk/eastman/research/departments/biomaterials-and-tissue-engineering/facilities/inductively-coupled-plasma-mass-spectrometry (15.08.2016.)

[37]https://www.pmf.unizg.hr/_download/repository/9_AK2_molspek_UV-VIS-fluo.pdf (16.08.2016.)

[38]https://en.wikipedia.org/wiki/Ultraviolet%E2%80%93visible_spectroscopy (16.08.2016.)

[39] http://slideplayer.com/slide/1675167/ (16.08.2016.)

[40] G. J. Willems, N. M. Blaton, O. M. Peeters, C. J. De Ranter, *Analytica Chimica Acta,* **88** (1977) 345-352.

[41] R. A. Crane, T. Scott, *J. Nanopart. Res*, **16** (2014) 2813-2827.

ŽIVOTOPIS

Rođena sam 19. rujna 1991. godine u Ulmu, Njemačka. Nakon završene osnovne škole „Kneževi Vinogradi “ u Kneževim Vinogradima, 2006. godine upisujem Medicinsku školu u Osijeku, smjer zdravstveno-laboratorijski tehničar. Zatim, 2010. godine upisujem Sveučilišni preddiplomski studij kemije na Odjelu za kemiju Sveučilišta J. J. Strossmayera u Osijeku gdje sam 2014. godine stekla akademsko zvanje prvostupnice kemije. Nakon završenog preddiplomskog studija upisujem Sveučilišni diplomski studij kemije, smjer analitička i organska kemija na Kemijskom odsjeku Prirodoslovno – matematičkog fakulteta u Zagrebu. Tijekom diplomskog studija sudjelovala sam u aktivnostima 9. Otvorenog dana Kemijskog odsjeka i u volonterskom projektu Studentske sekcije HKD-a “Znanstvene čarolije”.