

UNIVERZITET U BANJOJ LUCI
FAKULTET: PRIRODNO-MATEMATIČKI



РЕПУБЛИКА СРПСКА
УНИВЕРЗИТЕТ У БАЊОЈ ЛУЦИ
ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ
Број: 19-439/16
Датум: 23.02.2016 год.
БАЊА ЛУКА

I ZVJEŠTAJ

o ocjeni podobnosti teme i kandidata za izradu doktorske teze

PODACI O KOMISIJI

Na osnovu odluke Nastavno-naučnog vijeća Prirodno-matematičkog fakulteta br 19/3.191/16 od 27.01. 2016. godine imenovana je komisija za ocjenu podobnosti teme i kandidata za izradu doktorske disertacije pod nazivom „Optimizacija i validacija primjene indukovane kuplovane plazme u analizi različitih kompozita“, u sledećem sastavu:

1. dr Dragica Lazić, redovni profesor, uža naučna oblast Neorganska hemijska tehnologija, Tehnološki fakultet u Zvorniku, Univerzitet u Istočnom Sarajevu, predsjednik
2. dr Saša Zeljković, docent, uža naučna oblast Neorganska i nuklearna hemija, Prirodno-matematički fakultet Univerziteta u Banjoj Luci, član
3. dr Zora Levi, vanredni profesor, uža naučna oblast Neorganska i nuklearna hemija, Tehnološki fakultet Univerziteta u Banjoj Luci, član

I. BIOGRAFSKI PODACI, NAUČNA I STRUČNA DJELATNOST KANDIDATA

Biografski podaci

Gordana Ostojić je rođena 16.09.1976. godine u Zvorniku. Osnovnu školu završila je u Grbavcima, a srednju školu i Tehnološki fakultet u Zvorniku. Studije je završila sa prosječnom ocjenom 9.27, a diplomski rad je odbranila 05.06.2000. godine i time stekla zvanje diplomirani inženjer tehnologije. Školske 2003/2004. godine upisala je postdiplomske (magistarske) studije na Tehnološkom fakultetu Univerziteta u Banjoj Luci. Odbranom magistarskog rada 27.09.2013. godine pod nazivom „Karakterizacija boksita različitog kvaliteta sa aspekta primjene u proizvodnji glinice“, stekla je zvanje magistar hemijskih nauka iz oblasti opšte i primijenjene hemije. Od 24.07. 2000. godine zaposlena je u fabrici glinice „Birač“, sada „Alumina“, u Zvorniku u Sektoru kontrole kvaliteta. U toku rada bavila se hemijskim i strukturnim ispitivanjima sirovina, poluproizvoda i gotovih proizvoda u procesu proizvodnje glinice i alumosilikatnih proizvoda primjenom standardnih metoda klasične hemijske analize i instrumentalnih tehnika baziranih na atomskoj apsorpciji, rentgenskoj difrakciji, rentgenskoj fluorescenciji, termičkoj analizi i laserskoj difrakciji. Pored tekućih poslova, u cilju saradnje Tehnološkog fakulteta u Zvorniku i fabrike glinice, učestvovala je u izradi diplomskih, magistarskih radova i doktorskih disertacija. Služi se engleskim jezikom.

Bibliografski podaci

Originalni naučni radovi u časopisu međunarodnog značaja:

1. M. Krgović, R.Zajek, M. Ivanović, I. Bošković, M. Knežević, B.Zlatičanin, S. Đurković, G. Ostojić, The Properties of the Sintered Product on the Basis of Electrofilter Ash in Dependence of Firing Regime, Journal of Materials Science and Engineering, March 2010, Vol. 4, No. 3, pp. 35-40.

Originalni naučni radovi u časopisu nacionalnog značaja:

1. M.Perušić, D.Lazić, Z.Obrenović, G.Ostojić, Analiza kvaliteta osnovnih sirovina sa aspekta mogućnosti proizvodnje aluminatnog cementa, Journal of Engineering & Processing Management, Vol.1, 1 (2009) str.54-60.
2. J. Mikić, D.Lazić, J. Penavin-Skundric, M.Perušić, D.Kešelj, D.Bлагоjević, G.Ostojić, Crveni mulj, kao pigment u proizvodnji betonskih elemenata, Reciklaža i održivi razvoj 6 (1),(2013), str.18-25.
3. G.Ostojic, D.Lazic, B.Škundric, J.Penavin.Škundric, S.Sladojevic, D.Keselj, D.Bлагоjevic, Chemical-mineralogical characterization of bauxites from different deposits, Contemporary materials, 5-1, pp. 84-94, 2014

Stručni radovi na skupu međunarodnog značaja štampani u cjelini:

1. J. Mikić, J.Penavin-Škundrić, D. Kešelj, D. Blagojević, G.Ostojić, Sinteza vezivih materijala na bazi aluminatnog rastvora proizvodnje glinice, 3 međunarodni kongres „Inženjerstvo, ekologija i materijali u procesnoj industriji“, Jahorina, BiH, 04-06. Mart 2013., str.552-560.

Naučni radovi na skupu međunarodnog značaja štampani u cjelini:

1. D. Lazić, J. Škundrić, Lj. Vasiljević, S. Sladojević, G. Ostojić, D. Marjanović, Uticaj temperature na stepen luženja indijskog boksita, 6th Scientific Research Symposium with International Participation, 27-28 April, 2006, Zenica, BiH, str.323-328, MNM-06-010.
2. D.Lazić, J.Penavin-Škundrić, Z.Popović, LJ.Vasiljević, G.Ostojić, Određivanje sadržaja aluminata u boksitu različitim metodama, VII Naučno-stručni simpozijum sa međunarodnim učešćem "Metalni i nemetalni anorganski materijali", Zenica, BiH, (2008), 69-74.
3. A.Mujkanović, P.Petrovski, LJ.Vasiljević, G.Ostojić, Ispitivanje uticaja koncentracije SiO₂ i temperature precipitacije na deaglomerabilnost precipitiranog SiO₂ metodama raspršavanja laserske svjetlosti, 8 Naučno-stručni simpozijum sa međunarodnim učešćem "Metalni i nemetalni materijali" Zenica, 27-28. april 2009.
4. J.Mikić, D.Lazić, D.Kešelj, G.Ostojić, D.Bлагоjević, Problematika upravljanja otpadom u fabrici glinice „Birač“ AD iz Zvornika sa komparacijom regulative upravljanja otpadom Republike Srpske i okolnih zemalja, 7 Simpozijum „Reciklažne tehnologije i održivi razvoj“, Zbornik radova, Soko Banja, 5-7. septembar 2012., str 76-82.

Naučni radovi na skupu međunarodnog značaja štampani u apstraktu:

1. R.Filipović, Z. Obrenović, G. Ostojić, Ž. Živković: "Kinetics and mechanism of the Leaching Process of Elementary Bauxite Types", 4th International Conference of the Chemical Societies of the South-East European countries on: Chemical Sciences in Changing Times: Visions, Challenges and Solutions, Beograd 2004
2. A.Mujkanović, Lj. Vasiljević, G. Ostojić, Non-black fillers for elastomers, 13th International Research/Expert Conference Trends in the Development of Machinery and Associated Technology, TMT 2009, Hammamet, Tunisia, 16-21 October 2009.
3. Z. Petrović, P. Dugić, V. Aleksić, M. Petković, G. Ostojić, Comparative analysis of the composition and physicochemical properties of modified bentonite and activated clay, 8th INTERNATIONAL SCIENTIFIC CONFERENCE CONTEMPORARY MATERIALS, Banja Luka, 06-07.09.2015. (rad je prihvaćen za objavljivanje u cjelini u naučnom časopisu "Contemporary materials")

Učešće u realizaciji naučno-istraživačkih projekata (saradnik)

1. Projekat: „Modeliranje veličine čestica aluminijum hidroksida u zavisnosti od parametara razlaganja“, Ministarstvo nauke i tehnologije Republike Srpske, Banja Luka, Tehnološki fakultet Zvornik, Univerzitet u Istočnom Sarajevu, 2009/2010
2. Projekat: „Proučavanje efekata rafinacije hidrokrekovanih baznih ulja domaćim adsorbentom“, Naučno-istraživački projekat Ministarstva nauke i tehnologije Republike Srpske, decembar 2011

2. ZNAČAJ I NAUČNI DOPRINOS ISTRAŽIVANJA

• Značaj istraživanja

Zbog jednostavnog sistema za ubrizgavanje tečnih uzoraka, simultane i multielementne analize i malih hemijskih interferencija, ICP-OES kao savremena analitička tehnika sve je više aktuelna. Ova tehnika ima sposobnost detekcije velikog broja elemenata koji ne mogu biti određeni, ili se teško određuju u malim koncentracijama pomoću plamene AAS.

Neophodna je optimizacija sistema sa aspekta identifikacije različitih faktora koji utiču na određivanje sadržaja pojedinih elemenata, izvođenje i pouzdanost rezultata analize.

Ovaj rad se bavi optimizacijom primjene induktivno kuplovane plazme u karakterizaciji različitih kompozita, kao što su: boksit, glinica, zeoliti i perovskiti. Uzorci su varijabilnog sastava, pa se važnost ovih istraživanja ogleda u rješavanju praktičnih problema kao što su minimiziranje uticaja matriksa, izbor optimalne pripreme uzoraka, kalibracije i uslova izvođenja analize.

• Pregled istraživanja

Boksit je heterogena ruda koja se prerađuje u glinicu, iz koje se kasnije elektrolitičkom redukcijom dobija aluminijum. Iako se često svrstava među minerale, boksit je sedimentna stijena, polimineralni agregat sastavljen od hidroksida aluminijuma koji su poznati kao minerali hidrargilit (gibsit) $Al(OH)_3$, bemit $AlOOH$ i diaspor $AlOOH$. Ova tri minerala su glavni sastojci boksita. Pored minerala aluminijuma, osnovne komponente boksita su minerali: željeza, silicijuma, titana, kalcijuma i magnezijuma. U smjesi se mogu naći i minerali niza drugih elemenata: Na, K, P, Cr, V, Ga, Zn, Pb, Cu, Ni, Mn, Co i drugi. (Ostojić, 2013)

Hemijski i mineraloški sastav boksita kreće se unutar vrlo širokih granica, što zavisi od sastava primarnih stijena, trajnosti i intenziteta vremenskog trošenja i od uslova u kojima je nastali sediment bio izložen, zbog čega se znatno razlikuju po sastavu i strukturi. Po hemijskom sastavu, boksiti su složena polikomponentna sirovina i prema nekim autorima, u boksitima je utvrđeno prisustvo oko 42 hemijska elementa uključujući organske supstance i sumpor. (Vračar i Živković, 1993)

Smatra se da je prerada boksitne rude isplativa, ako boksit ne sadrži manje od 45-50 % Al_2O_3 , ne više od 20 % Fe_2O_3 i 3-5 % kombinovanog silicijum-dioksida. (Cissé i Ge, 2010)

Kvalitet boksita sa aspekta korišćenja u proizvodnji glinice, određuje se sadržajem Al_2O_3 i SiO_2 i definiše se tzv. silicijumovim modulom, koji predstavlja procentualni odnos Al_2O_3 i SiO_2 u boksitu. Smatra se da su boksiti sa modulom 10 kvalitetni, sa modulom od 8 do 10 takvog kvaliteta da se mogu prerađivati i sa modulom ispod 8 lošeg kvaliteta, čija prerada nije ekonomski opravdana. Ovaj kriterijum vrijedi za bemitne i diasporne boksite. (Vračar i Živković, 1993)

Određivanje hemijskog i mineraloškog sastava boksita različitog kvaliteta, sa prihvatljivom tačnošću i odgovarajućom brzinom, od velikog je značaja sa aspekta homogenizacije, miješanja, postizanja ujednačenog kvaliteta boksita i određivanja načina njihove prerade. Kompletna karakterizacija boksita zahtijeva kombinaciju niza metoda istraživanja. (Ostojić, 2013; Cissé i Ge, 2010)

Određivanje mineraloških karakteristika vrši se korišćenjem rentgenske strukturne analize (XRD) i metode termičke analize (DTA, TG, DTG). Za utvrđivanje hemijskog sastava boksita koristi se kombinacija nekoliko standardnih metoda analize: gravimetrijska metoda, potenciometrijska titracija, atomska apsorpciona spektrofotometrija, UV-VIS spektrofotometrija. Kao dopuna hemijskoj i strukturnoj karakterizaciji koristi se i skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) sa EDX analizom. (Ostojić, Lazić i sar., 2013)

Zeoliti su familija alumosilikatnih materijala. Od 1948 godine kada je engleski naučnik Ričard Barer prvi napravio sintetički zeolit, pa do danas sintetisano je više od 50 različitih tipova zeolita. Danas je teško naći područje industrije i života u kome zeoliti nisu našli svoju primjenu. Zbog niza osobina koje karakterišu zeolite, mnogi ih smatraju neorganskim ekvivalentima enzima. (J.M. Thomas, W.J. Thomas (1997; A.Dyer (1988)

Zeoliti su kristalni alumosilikati različitih trodimenzionalnih struktura. Osnovne strukturne izgrađivačke jedinice čine atomi silicijuma i aluminijuma koji se nalaze u centru tetraedara na čijim rogljevima su atomi kiseonika. Tetraedri silicijuma $[SiO_4]^{4-}$ i aluminijuma $[AlO_4]^{5-}$ se međusobno povezuju preko atoma kiseonika tj. preko svojih rogljeva, tako da su u stvari tetraedri međusobno spojeni kiseoničnim mostom.

Tetraedarske strukture se u zeolitima dalje mogu povezivati u različite prstenove. Ovakve strukture se nazivaju sekundarne građivne jedinice. One mogu sadržavati čak i više od 16 atoma u prstenu (u obzir se uzimaju samo atomi koji se nalaze u centru tetraedra (Si i Al)). Ovakve sekundarne građivne jedinice dalje grade skelet zeolita.

Glinica je dehidratirani aluminijum-oksidi (Al_2O_3) koji se dobija preradom boksita i koristi se kao osnovna sirovina za proizvodnju aluminijuma. Bayerov postupak je osnovni i dominirajući postupak za proizvodnju glinice iz boksita. Kalcinacija aluminijum – hidroksida je završna faza u tehnologiji proizvodnje glinice, ne samo po Bayer ovom nego i po ostalim postupcima njenog dobijanja. To je složen proces koji se sastoji od dehidratacije vode i strukturnih (faznih) transformacija. Ima za cilj da prevede polazni hidroksid u stabilnu, bezvodnu glicinu. Oba procesa dehidratacija i strukturna promjena odvijaju se zagrijavanjem aluminijevog hidroksida do $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Glinica za elektrolitičko razlaganje i dobijanje metalnog aluminijuma treba da ima određene osobine. To su: hemijski sastav, krupnoća i mineraloški tj. fazni sastav. Metalurška glinica mora biti visokog stepena čistoće. Pored Na_2O i vlage, glinica za dobijanje aluminijuma treba da sadrži i ograničene količine oksida metala koji su elektropozitivniji od aluminijuma (Fe_2O_3 , SiO_2 , TiO_2), jer se ti metali u procesu elektrolize izdvajaju zajedno sa njim pogoršavajući njegove osobine. Sadržaj Na_2O treba da iznosi 0,25-0,4%, a vlage ispod 1%. Glinica za nemetalurške svrhe sadrži još niži sadržaj Na_2O . Sadržaj SiO_2 ne treba da bude veći od 0,03 %, a Fe_2O_3 od 0,035 %. (Vračar i Živković, 1993).

U cilju kontrolisanja sadržaja ovih elemenata primjenjuju se najčešće atomska apsorpciona spektrofotometrija i UV-VIS spektrofotometrija. Kvantitativna apsorpciona spektrometrijska analiza izvodi se metodom atomske apsorpcione spektrometrije kojom se nepoznata koncentracija analita određuje na osnovu mjerenja apsorpcije monohromatskog zračenja određene talasne dužine od strane slobodnih atoma određenog elementa.

Izvor za pobuđivanje je "srce" svakog od primijenjenih spektralnih aparata. Kod metoda kao što su AAS (atomska apsorpciona spektrometrija) i AFS (atomska fluorescentna spektrometrija) izvori pobuđivanja bi trebalo da daju veliki broj atoma ispitivanog uzorka u njihovom osnovnom stanju. Treba voditi računa da matrics ispitivanog sistema ne utiče na nivo atomizacije. Kod ovih tehnika takode je bitno da izvor zračenja bude stabilan i da emituje intenzivne linije uže od apsorpcionih koje se koriste za mjerenje. Zato se kao izvori zračenja koriste lampe sa šupljom katodom ili bezelektrodne lampe za određivanje lako isparljivih elemenata, kao što su As, Se i Te (Lajunen LH, Peramaki P., 2004).

Predmet istraživanja je takode i utvrđivanje mogućnosti primjene optičko emisione spektrometrije sa induktivno kuplovanom plazmom u analizi odabranih mješovitih oksida tipa perovskita. Perovskiti predstavljaju veliku grupu kristalnih keramika sa velikim varijetom osobina koji se aktivno izučavaju kako bi se efektivno primjenili u tehnologiji gorivih ćelija ali i u drugim oblastima kao što je hemija na površinama. Do danas su postignuti veoma dobri rezultati u primjeni odabranih perovskita kao materijala u gorivim ćelijama a rezultati pokazuju i mogućnost primjene u uklanjanju teških metala iz vode.

U dosadašnjim istraživanjima kao posebno interesantni nametnuli su se perovskiti koji pokazuju jonsku ili mješovito jonsku provodljivost i koji pokazuju određene defekte u svojoj kristalnoj strukturi. Takvi perovskiti su se u dosadašnjim istraživanjima pokazali kao materijali sa veoma reaktivnom površinom koja može vršiti sorpciju različitih hemijskih specija. Posebno značajno, a još uvijek nedovoljno istraženo, je i katalitičko ponašanje površine odabranih keramika tipa perovskita.

ICP-OES je optička emisiona spektrometrija sa induktivno kuplovanom plazmom. Zasniva se na mjerenju intenziteta emitovane svjetlosti. Zahtjeva veoma male količine uzorka i moguće je detektovati veoma niske koncentracije elemenata:

- u parts per million (ppm) = $mg/L = \mu g/ml$
- u parts per billion (ppb) = $\mu g/L = ng/ml$.

Plazma je četvrto agregatno stanje, stanje visoko jonizovanog gasa. Argonska plazma je elektroprovodljiv, visokojonizovan gas koji sadrži veliku količinu jona i elektrona argona. Argon je prirodni, plemeniti, hemijski inertan gas koji ne reaguje sa jonima iz uzorka, ima visoku energiju jonizacije, emituje jednostavne spektre i može da eksitira većinu elemenata periodnog sistema (Manning, TJ, Grow .WR,1997)

Induktivno kuplovana plazma je bezelektrodna plazma koja se formira na atmosferskom pritisku i održava se induktivnim kuplovanjem sa visokofrekventnim elektromagnetnim poljem. Izvor se sastoji od tri koncentrične kvarene cijevi postavljene u indukcioni kalem sa dva do tri navoja. Kalem je povezan sa

radiofrekventnim generatorom (RF) od 5-50 MHz, izlazne snage 1-5 kW. Plazma plamenik se sastoji od tri koncentrične kvarcne cijevi: kroz spoljnu cijev tangencijalno se uvodi argon brzinom oko 10 l/min koji hladi cijev i termički izoluje plazmu od zida cijevi, ograničavajući tako i njenu zapreminu. Kroz srednju cijev ulazi argon, koji služi kao noseći gas i koji obezbeđuje primarne elektrone i jone za formiranje plazme. Kroz centralnu cijev u plazmu se uvodi aerosol uzorka strujom argona koji protiče znatno sporije (oko 1 l/min) od gasa koji služi za hlađenje.

Atomi i elektroni iz uzorka u sudaru sa jonima i elektronima plazme primaju energiju i prelaze u pobuđeno stanje. Povratkom u osnovno stanje emituju elektromagnetno zračenje tačno određene talasne dužine, karakteristične za dati element. Intenzitet emitovane svjetlosti je proporcionalan broju pobuđenih atoma, odnosno koncentraciji elementa. Temperatura plazme varira od 6000 do 10000 K, pa se zbog visokih temperatura u ICP izvorima dobijaju veoma složeni spektri koji se potom analiziraju pomoću spektrometra. (Montaser.A, Golightly. DW, 1988)

Plazma se uključuje kratkotrajnim uključivanjem Teslinog pražnjenja a zatim dok prolazi kroz polje oko indukcionog kalema koje proizvodi RF generator. Uloga polja jeste da jonizuje gas i da održava plazmu stabilnom. (Manning.TJ, Grow .WR, 1997)

Atomski emisijski spektrometar sa induktivno kuplovanom plazmom (eng. *Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry* - ICP-AES ili eng. *Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry* - ICP-OES) ima nekoliko prednosti: jednostavan sistem za ubrizgavanje tečnih uzoraka; sposobnost kvalitativne i simultane multielementne analize; mjerenja koja su moguća i u vakumskoj UV oblasti; visoku osjetljivost; nizak limit detekcije; male hemijske interferencije, zbog čega je ova tehnika našla veliku primjenu za određivanje elemenata u tragovima za široki spektar uzoraka (Steve J. Hill, 2007).

Tečni uzorak se pomoću peristaltičke pumpe upumpava u nebulajzer koji rastvor pretvara u aerosol koji se injektuje kroz unutrašnju cijev. Sprej komora uklanja velike kapi, a male kapi, koje čine svega 1-5% od ukupnog rastvora, bivaju nošene strujom nebulajzer gasa u ICP torch odnosno plazma plamenik, čime se plazma snabdijeva uzorkom za analizu.

ICP-OES instrumentacija sastoji se iz dvije glavne jedinice: generator i procesora signala. Generator signala sastoji se iz izvora plazme (plazmeni plamenik; generator radiofrekventnog zračenja) i sistema za unošenje uzoraka (raspršivačka komora), dok se processor signala sastoji od optičkog sistema elektronike i jedinice za povezivanje podataka. Kontrola funkcija i rad spektrometra vrši se preko PC-ija i odgovarajućeg softvera.

Idealan izvor pobuđivanja morao bi da, pre svega, obezbjedi efikasno isparavanje, potpunu atomizaciju pare uzorka i efikasno pobuđivanje svih elemenata sa niskim i visokim energijama pobuđivanja. Idealan izvor morao bi da ima hemijski inertnu sredinu kako bi se spriječile hemijske reakcije pri kojima nastaju termalno stabilna jedinjenja i minimalnu pozadinsku emisiju.

Zračenje koje se emituje iz plazme usmjereno je na ulazni otvor spektrometra sistemom konveksnih sočiva. Moguća se dva moda posmatranja plazme. Jedan mod je radijalni (posmatranje sa strane), a drugi mod je aksijalni (posmatranje sa kraja), kod koga se posmatranje zračenja plazme poklapa sa centralnim kanalom ICP-a.

Moguća je pojava nekoliko tipova interferencije: interferencije raspršivača, hemijske interferencije, jonizacione interferencije i spektralne interferencije. Među navedenim interferencijama, spektralne interferencije predstavljaju najveću smetnju prilikom jedne ICP-OES analize (MORISHIGE and KIMURA, 2008; Velimirović, 2013)

U cilju postizanja optimalnih karakteristika ICP-OES analitičkog instrumenta neophodno je izvršiti optimizaciju operativnih parametara instrumenta. Parametri koji utiču na pravilan izbor talasne dužine elementa koji se određuje su: RF snaga generatora, brzina protoka gasa za raspršivanje, visina posmatranja plazme i brzina unošenja uzorka. Kombinacija ovih parametara mora biti adekvatno odabrana. Pojedini postupci (Mermet J.,1991) koriste odnos intenziteta emisijskih linija Mg(II) 280.270 nm i Mg(I) 285.213 nm, koji za robusnu plazmu treba da bude veći od 8. Uglavnom, izbor i podašavanje radnih parametara zavisi od konstrukcije instrumenta. Literaturni podaci pokazuju da je RF snaga generatora parameter koji najviše utiče na pravilan izbor talasne dužine. (GBC Scientific Application Notes—ICP-OES; Mermet J.,1991.; Fernando V. Silva, Lilian C. Trevizan, Cintia S.Silva, Ana Rita A. Nogueira, Joaquim A. Nóbrega, 2002)

Može se takođe reći da se tehnike ICP-OES i AAS veoma dobro dopunjuju prilikom određivanja elemenata u tragovima. ICP-OES ima odličnu sposobnost detekcije velikog broja elemenata koji ne mogu biti određeni, ili

se pak teško određuju u malim koncentracijama pomoću plamene AAS (kao npr. B, P, S, W, U, Zr, La, V, Ti) ili pomoću elektrotermalne AAS (B, S, W, U). U tom smislu ove dvije tehnike nisu jedna drugoj alternativa već jedna drugu idealno dopunjuju. Trenutno je ICP-OES tehnikom moguće određivati gotovo sve elemente periodnog sistema uz adekvatan izbor plamenika, komore za miješanje i optimizaciju radnih parametara. (D. Velimirović, 2013)

Procesi u plazmi kao što su disocijacija analita na atome i jone, pobuđivanje nastalih čestica kao i visoka temperatura plazme direktna su posljedica sudara slobodnih elektrona sa svim prisutnim česticama sistema. Pobuđena stanja su nestabilna tako da atom ili atomski jon gubi energiju, bilo preko sudara (termalna razmjena energije) sa drugim česticama sistema ili uz pomoć energetskog prelaza na niže energetske nivoe (radijativna razmjena energije). Zračenje koje se tom prilikom dobija naziva se spontana emisija zračenja. OES metode se baziraju na tom spontano emitovanom spektru. Dobijeni emisijski spektar sadrži mnogo linija koje potiču od velikog broja različitih atoma i jona iz uzorka i izvora plazme. Iz tog razloga je neophodno da sistem za razlaganje OES instrumenta posjeduje spektrometar koji ima dobru moć rezolucije i sposobnost korekcije pozadine.

Kvantitativna analiza se vrši pomoću metode kalibracione krive, gdje se nepoznata koncentracija elementa izračunava poređenjem intenziteta emisije ispitivanog uzorka sa standardima. Izbor radne talasne dužine zavisi od prirode matriksa uzorka i mogućih interferencija na izabranim talasnim dužinama.

Zbog minimiziranja uticaja matriksa i veće osjetljivosti metode kada je riječ o uzorcima koji sadrže jako niske koncentracije elemenata koje su ispod limita kvantifikacije metode kalibracione krive neophodno je kreirati metodu dodatog standarda. Pomoću ove metode nepoznata koncentracija elementa se izračunava na osnovu nagiba prave koja koreliše mjerene intenzitete sa koncentracijama dodatim u uzorke.

ICP-OES je komparativna analitička tehnika, u kojoj instrumentalni odgovor (izmjereno u „counts“ jedinicama) mora biti kalibrisan prema standardima sa poznatim koncentracijama različitih elemenata. Postoje dvije glavne kalibracione metode:

- Kalibracija prema međunarodno priznatim i odobrenim standardnim referentnim materijalima (SRMs)
- Kalibracija prema sintetički pripremljenim kalibracionim rastvorima koji su pripremljeni u matriksu koji je sličan matriksu nepoznatih uzoraka. Svaka metoda ima svoje prednosti i nedostatke.

Odabir odgovarajućih SRM za kalibraciju zavisi od predviđenog opsega koncentracije nepoznatih uzoraka. Uspješna kalibracija može se izvršiti sa 5 SRM uzoraka i blank rastvorom. (Murray, R.W., Miller, D.J. and Kryc, K.A., 2000; Lajunen, L.H., Peramaki P., 2004)

Priprema uzoraka je od odlučujuće važnosti za dobijanje reproduktivnih i tačnih analiza. Osnovni cilj pripreme uzoraka je prevođenje u rastvor, priprema koncentracije analita u okviru radnog opsega instrumenta razblaživanjem ili prekoncentracijom. Ovo je jako teško kod uzoraka koji sadrže obe, visoke i veoma niske koncentracije analita. Važno je osigurati da se unošenje uzorka (putem nebulajzera) vrši na reproduktivan način. Glavna briga kod geoloških primjena ICP-OES je eliminacija ostataka koji mogu uslijediti nakon kisele digestije ili rastvaranje topljenih perli, a pažljiv odabir nebulajzera (raspršivača) može doprinijeti redukciji problema izazvanih visokom koncentracijom soli i ostataka. (Murray, R.W., Miller, D.J., and Kryc, K.A., 2000)

Mikrotalasna digestija koristi mikrotalasnu energiju za zagrijavanje rastvarača, koji u kontaktu sa uzorkom prevodi uzorak u rastvor. Mokra digestija koristi hemijske reagense, odnosno oksidujuće i neoksidujuće kiseline. Izbor kiseline zavisi od prirode matriksa uzorka. Najčešće se kao oksidacioni agens koristi azotna kiselina. Metali se pomoću nje prevode i nitrate koji se lako razaraju. (Kerkez, Đ, 2011)

Uzoci koji su djelimično nerastvorni mikrotalasnom digestijom zahtijevaju topljenje u kome uzorci reaguju sa jedinjenjima kao što je litijum metaborat i rastvaraju se u odgovarajućem matriksu. Topljenje je primjenljivo za razlaganje geoloških uzoraka. Litijum tetraborat ili litijum metaborat se uglavnom koriste za razlaganje. U ovu svrhu koristi se i kombinacija natrijum tetraborata i natrijum karbonata, kao i smješa litijum karbonata i borne kiseline. Litijum metaborat je bolji fluks za visokosilikatne rude, a litijum tetraborat za rude koje sadrže više željeza. Boratni fluks čini kombinacija litijum tetraborata i litijum metaborata u odnosu 1:1. Istopljena perla se rastvara u 10 % HNO₃ i rezultujući rastvor analizira direktno. Standardi se pripremaju na isti način kao i analizirani uzorci. (Paul A. Liberatore, 1993)

Važan koncept koji se odnosi na pripremu uzorka i korekciju interferencija je slaganje matriksa (matrix matching).

Primjeri primjene ICP-OES u ekologiji pokrivaju nekoliko različitih oblasti: voda različitog kvaliteta prema zahtjevima U.S. Environmental Protection Agency (EPA), podrazumijeva određivanje sadržaja Fe, Cd, Cu, Mo, Ni, V, i Zn u morskoj vodi, određivanje fosfora u gradskim otpadnim vodama, određivanje teških metala (EPA/SW-846 Methods 3015/3050B/6010B, SPECTRO technical report)

ICP-OES je široko rasprostranjena za analizu otpadnih voda. Elementi u tragovima, sporedni i glavni elementi mogu biti određeni simultano obezbeđujući niske troškove analize. Primjena je opisana u nekoliko standardnih procedura. (US-EPA Methods 200.7 I 6010C; EC direktiva98/93/EC)

Analiza ugljenog pepela, mulja, prašine i drugih vazduhom nošenih čestica.(Arabinda K. Das, Ruma Chakraborty, Miguel de la Guardia, M. Luisa Cervera, Debasis Goswami, 2001)

Analiza poljoprivrednih uzorak i uzoraka hrane metodom ICP-OES podrazumijeva određivanje teških metala u različitim prehrambenim uzorcima različitog porijekla kao što su: brašno, vino, orašasti plodovi i sl. (D.Velimirović, 2013)

- **Radna hipoteza sa ciljem istraživanja**

U objašnjenju problema istraživanja u okviru ove doktorske disertacije, polazi se od pretpostavke da će se nova, nestandardna ICP-OES metoda sa radijalnim posmatranjem plazme pokazati kao tačna i precizna metoda u analizi sadržaja elemenata od interesa koji definišu kvalitet različitih kompozita. Očekuje se da će dobijeni rezultati doprinijeti većoj primjeni ove metode u svakodnevnim analizama u industriji prerade boksita i proizvodnje glinice i zeolita.

Kod određivanja pojedinih komponenata u uzorcima boksita i glinice standardnim metodama, postupak pripreme uzoraka je dosta komplikovan, a sama analiza je dugotrajna i uključuje nekoliko analitičkih postupaka: gravimetrija, volumetrija, spektrofotometrija, potenciometrija i atomsko apsorpciona spektrofotometrija, tako da postoji velika mogućnost greški u eksperimentalnom određivanju, koje mogu biti: sistematske, slučajne i grube greške. Uzimajući u obzir dužinu hemijskih analiza, postoji mnogo mjesta gdje se mogu javiti sistematske i slučajne greške, ako izuzmemo grube, za razliku od ICP metode, gdje je manja mogućnost tih grešaka ukoliko se izvrši optimizacija radnih parametara i izvrši pravilna kalibracija i slaganje matriksa. ICP metoda zahtijeva manju masu uzorka i ragenasa u odnosu na pomenuti skup metoda. Budući da je za ocjenu kvaliteta ispitivanih kompozita potrebno imati informacije o hemijskom i mineraloškom sastavu, jasno je da bi uvođenje nove metode, koja bi omogućila brzo analiziranje niza elemenata u jednoj sekvenci sa prihvatljivom tačnošću i preciznošću, imalo nesumnjiv značaj u svakodnevnoj praksi.

- **Materijal i metode**

Materijal

Kao materijal će se koristiti:

- Različiti tipovi boksita, sa različitih ležišta: Bosanska Krupa, Milići, Posušje, Potoci (Mrkonjić Grad), Liskavica (Mrkonjić Grad), Čitluk, Nikšić, Kosovo, Gvineja i Indija,
- Sertifikovani uzorci boksita (NIST SRM)
- Uzorci glinice (nemetalurška i metalurška glinica)
- Uzorci sintetičkog zeolita tip 4A i 3A
- Uzorci perovskita
- Sertifikovani uzorci glinice (NIST SRM)
- Multielementni standardni rastvor Merck Darmstadt, 1000 mg/l
- Pojedinačni singl-elementni standardni rastvori, Merck Darmstadt, 1000 mg/l

Metode rada

Priprema uzoraka, te tehničke i elementarne analize uzoraka biće urađene u skladu sa sljedećim standardima:

BOKSIT

- Razaranje uzorka kiselinama – JUS B.G8. 518/88 i ISO 6607-1985, MA.BM 003 "Birač"
- Topljenje uzorka sa smjesom Na_2CO_3 i $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (3:1) – JUS B. G8. 520/92 i ISO 6994/86
- Određivanje Fe_2O_3
- spektrofotometrijska metoda VAMI – metoda MA.B.M.018,

- volumetrijska metoda – JUS B.G8.511 i JUS B.G8.519
- Određivanje SiO_2
 - spektrofotometrijska metoda VAMI Sankt Peteburg – MA.BM.006- " Birač "
 - gravimetrijske metode JUS B.G8. 518/88, ISO 6607-1985
- Određivanje Al_2O_3
 - potenciometrijska titracija JUS B.G8 512/82
- Određivanje CaO
 - atomsko-apsorpciona spektrofotometrijska metoda – MA.BM.029- " Birač "
- Određivanje TiO_2
 - spektrofotometrijska metoda JUS B. G8. 514
- Određivanje vlage JUS B. G8. 500, JUS B.G8.501, MA.BM.001" Birač "
- Određivanje gubitka mase žarenjem (g.ž)
 - gravimetrijska metoda JUS B.G8. 510/8, ISO 6606/1986, MA.BM.002 - " Birač "

GLINICA

- Određivanje koncentracije ZnO
 - atomsko-apsorpciona spektrofotometrijska metoda, metoda : JUS.H.B8.608
- Određivanje koncentracije ukupnog Na_2O
 - atomsko-apsorpciona spektrofotometrijska metoda, JUSH.B8.613 i djelimično sa GOST13583.1-70.
- Određivanje koncentracije MnO
 - atomska apsorpciona spektrofotometrijska metoda MA.GH. 020- " Birač "
- Određivanje koncentracije SiO_2
 - spektrofotometrijska metoda JUS H.B8.057, JUS H.B8.604 (ISO 1232)
- Određivanje koncentracije P_2O_5 , spektrofotometrijska metoda, GOST 13583.8-70
- Određivanje koncentracije Fe_2O_3 , spektrofotometrijska metoda
- Određivanje koncentracije V_2O_5 , spektrofotometrijska metoda GOST 13583.8-71.
- Određivanje koncentracije Cr_2O_3 , GOST 13583.11-75
- Određivanje TiO_2 , spektrofotometrijska metoda, MA.GH.015, "Birač"

ZEOLIT

- Određivanje koncentracije Na_2O ukupnog
 - atomsko-apsorpciona spektrofotometrijska metoda, MA.ZIB-P 012, "Birač"
- Određivanje aluminijum oksida (ukupnog)
 - kompleksometrijska titracija JUS B.G8.512/82
- Određivanje sadržaja ukupnog Fe (željeza)
 - spektrofotometrijska metoda, JUS H.B8.674

Aparati

- Za izvođenje pomenutih standardnih metoda zasnovanih na principu UV-VIS spektrofotometrije i atomsko-apsorpcione spektrofotometrije, korišće se UV-VIS spektrofotometar Lambda 25 i atomski apsorpcioni spektrometar AA-6200. Potenciometrijska titracija biće izvršena pomoću instrumenta TITRIPOL sa atomskom biretom.

Karakterizacija uzoraka pomoću ICP-OES metode izvršiće se pomoću optički-emisionog spektrometra SPECTRO GENESIS sa radijalnim posmatranjem plazme, uz podršku softverskog paketa Smart Vison.

Optimizacija i primjena optičko-emisione induktivne plazme u karakterizaciji različitih vrsta uzoraka zahtijeva detaljno planiranje istraživanja, provođenja eksperimenata i metoda obrade rezultata. U skladu sa tim, planirano je da se istraživanja i izrada disertacije obave u nekoliko faze:

Prva faza u okviru eksperimentalnih istraživanja obuhvatala bi optimizaciju radnih parametara. Prema preporučenoj proizvođačkoj proceduri i prema raspoloživoj literaturi bili bi odabrani parametri koji utiču na izbor talasne dužine: RF snaga generatora, brzina protoka gasa za raspršivanje, brzina unošenja uzorka, optimizacija pritiska nebulajzera i sl.

Druga faza obuhvatala bi strategiju formiranja kalibracionih krivih, pri odabranim parametrima. Ispitivanje uticaja matriksa uz najoptimalniji koncentracioni opseg. Kalibracione krive formirane na oba načina (polazeći od referentnih materijala boksita SRM NIST i odgovarajućeg multielementnog standardnog rastvora kao i standardnih rastvora pojedinih elemenata- CertiPur), pružiće uvid u uticaj matriksa i pomoći će u izboru najoptimalnijeg postupka za pripremu standardnih tačaka kalibracione krive. Detekcioni limit zavisi od matriksa i odabrane talasne dužine. Na osnovu tako formiranih kalibracionih krivih dobila bi se jednačina za računanje koncentracija određivanih komponentata u različitim kompozitima. U sljedećoj fazi izvršila bi se

analiza realnih uzoraka različitih kompozita.

Treća faza obuhvatila bi validaciju metode kroz sledeće parametre: talasna dužina, LOD, BEC, primjenom sertifikovanog uzorka boksita kao QC (quality control) uzorka i sintetičkih standardnih rastvora određenih koncentracija.

Za četvrtu fazu eksperimentalnog istraživanja, planirano je da se analiziraju uzorci boksita sa različitih ležišta, zatim uzorci glinice, zeolita i perovskita na osnovu utvrđenih uslova mjerenja i formiranih kalibracionih krivih. U okviru ove faze izvršilo bi se pronalaženje optimalnog načina pripreme i izvršio izbor najadekvatnijeg topitelja i kiseline za rastvaranje. Potrebno je da se svi uzorci usitne na potrebnu granulaciju, suše, žare i tope odgovarajućim postupkom u svrhu dobijanja rastvora za analizu. Za boksite je planirana prethodna mineraloška karakterizacija.

U okviru pete faze bila bi izvršena evaluacija dobijenih rezultata i njihova matematička (statistička) obrada u nekom od poznatih softvera kao što su: GraphPad Prism 5.0, SPSS (Statistical Package for the Social Sciences), MS Excel 2007, Origin i sl. Nakon mjerenja, a prije navođenja rezultata, mjereni podaci se obrađuju različitim proračunima koji mogu obuhvatiti izračunavanje srednje vrijednosti, procjenu greške i sl. Za provjeru preciznosti nove ICP metode u odnosu na standardne metode, koristiće se analiza varijanse i F-test. Naknadne analize značajnosti statističkih razlika između pojedinih rezultata, izvršiće se primjenom statističkih testova post hoc Tukey HSD testa i t-testa. Testovi će se koristiti na nivou rizika od 5%, odnosno zaključci će biti dati sa vjerovatnoćom od 95 %. Dobijeni i obrađeni rezultati, biće prikazani u vidu tabela i grafikona.

Šesta faza obuhvatila bi pisanje doktorske teze, odnosno prezentaciju i diskusiju rezultata u skladu sa raspoloživim aktuelnim literaturnim izvorima, te izvođenje odgovarajućih zaključaka.

- **Naučni doprinos istraživanja**

Različiti kompoziti koji su predmet istraživanja su varijabilnog kvaliteta, bilo da se radi o njihovoj primjeni kao sirovina ili kao gotovih proizvoda. U skladu sa zahtjevima kvaliteta namaće se potreba za pouzdanim i relevantnim informacijama o sastavu. Zbog toga bi raspolaganje brzom i rentabilnom analitičkom metodom za karakterizaciju ovih materijala bilo od velikog značaja. Rezultati u prijavljenoj doktorskoj tezi trebali bi ukazati na prednost ICP tehnike u odnosu na kombinaciju do sada primjenjivanih konvencionalnih metoda. Na taj način bi se dobila naučna potvrda opravdanosti uvođenja nove analitičke tehnike u karakterizaciji ovih kompozita.

- **Prilog: Citirana literatura**

1. Lajunen LH, Peramaki P. (2004): Spectrochemical analysis by atomic absorption and emission: Royal Society of Chemistry;
2. Charles B. Boss and Kenneth J.Fredeem(1997): Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, Perkin-Elmer Corporation
3. Murray, R.W., Miller, D.J., and Kryc, K.A.(2000): Analysis of major and trace elements in rocks, sediments, and interstitial waters by inductively coupled plasma-Atomic emission spectrometry, ODP Technical Note 29, www-odp.tamu.edu/publications/.../TNOTE_29.PDF;
4. Steve J. Hill (2007): Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications, Wiley - Blackwell Publishing Ltd
5. John R.Dean (2005): Practical Inductively coupled plasma spectroscopy, John Wiley&Sons Ltd. Northumbria University, Newcastle, UK
6. Ostojić G., (2013): Karakterizacija boksita različitog kvaliteta sa aspekta primjene u proizvodnji glinice, Magistarski rad, Banja Luka.
7. Vračar R., Živković Ž. (1993): Ekstraktivna metalurgija aluminijuma, Naučna knjiga, Beograd.
8. Fernando V. Silva, Lilian C. Trevizan, Cintia S.Silva, Ana Rita A. Nogueira, Joaquim A. Nóbrega (2002): Evaluation of inductively coupled plasma optical emission spectrometers with axially and radially viewed configurations, Spectrochimica Acta part B 57, (1905-1913).
9. Paul A. Liberatore (1993): Determination of majors in geological samples by ICP-AES, ICP-12, Varian Australia Pty Ltd, Mulgrave, Victoria, Australia
10. SPECTRO ICP Report: Analysis waste water by ICP-OES, Nr.ICP-42, Rev.0 SPECTRO GENESIS FEE17c, Analytical Instruments GmbH, Germany
11. SPECTRO ICP Report: Analysis of Soil and Sewage Sludge by ICP OES with radial plasma

- observation, Nr.ICP-47.Rev.0 GENESIS FEE17e, Analytical Instruments GmbH, Germany
12. EPA, Exhibit D – Analytical methods for ICP-AES;
 13. EPA/SW-846 Methods 3015/3050B/6010B) : DETERMINATION OF METALS BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA (ICP)METHODS
 14. Method 200.7 Determination of metals and trace elements in water and wastes by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy Rev 4.4.
 15. USEPA SW-846 Method 6010C Revision 3, November 2000.
 16. Kerkez . Đ (2011): Novi trendovi u pripremi uzoraka za analizu neorganskih parametara, Water Workshop, Novi Sad
 17. Cissé I.S., Ge J. (2010): Determination of Bauxite's phases by the bomb digest method at Kamsar laboratory ISO 9002 (Guinea), Journal American Science, 6(6).
 18. Dr. Heinz Rüdél, Dr. Jan Kösters, Ing. grad. Josef Schörmann(2007): Determination of the Elemental Content of Environment Samples using ICP-OES , Fraunhofer Institute for Molecular Biology and Applied Ecology, Auf dem Aberg 1, D-57392 Schmallenberg V 2.0.0
 19. http://www.gbscientific.com/appnotes/icp_oes_app_note_002.pdf: Optimizing Analytical Performance in ICP-OES, application note.
 20. Manning TJ, Grow WR (1997): Inductively Coupled Plasma- Atomic Emission Spectrometry, Journals Spinger-Verlag New York,
 21. Mermet. J (1991): Use of magnesium as a test element for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry diagnostics, Analytica chimica acta; 250:85-94.
 22. Yosuke MORISHIGE and Atsushi KIMURA (2008): Ionization Interference in Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy, INDUSTRIAL MATERIALS, SEI TECHNICAL REVIEW
 23. Arabinda K. Das, Ruma Chakraborty, Miguel de la Guardia, M. Luisa Cervera, Debasis Goswami (2001): ICP-MS multielement determination in fly ash after microwave-assisted digestion of samples Elsevier, Talanta 54, 975–98
 24. Montaser A. Golightly DW(1988): Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry, VCH Publishers, New York, 14
Journal of Science Frontier Research Chemistry, Volume 12, Issue 3, Global Journals Inc. (USA).
 25. D.Velimirović (2013): Optimizacija, validacija i primjena ICP-OES metoda određivanja sadržaja metala u realnim uzorcima, doktorska disertacija, Niš
 26. J.M. Thomas, W.J. Thomas (1997):Principles and practice of Heterogenous Catalysts, VCH Verlagsgesellschaft
 27. Asamson (1990):Physical Chemistry of Surfaces, John Wiley&Sons Inc.,
 28. A.Dyer (1988): Intriduction to zeolite Molecular Sieres Singapore

3. OCJENA I PRIJEDLOG


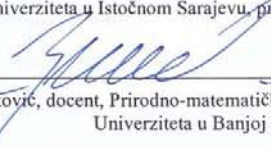
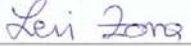
Na osnovu uvida u rad kandidata, priloženu dokumentaciju, biografiju kandidata i spisak objavljenih radova, zaključujemo da kandidat mr Gordana Ostojić ispunjava sve Zakonom predviđene uslove za izradu prijavljene doktorske teze.

Predložena tema je aktuelna i zanimljiva kako sa naučnog stanovišta, tako i sa stanovišta mogućnosti primjene. Očekuje se da će rezultati imati aplikativni značaj u svakodnevnim analizama. Realizacija jasno postavljenih ciljeva navedenih u Prijavi teme za izradu ove doktorske teze, na osnovu predstavljene, opravdane hipoteze, primjene naučno zasnovanih metoda, a na bazi prikazanog dobro razrađenog plana, dovešće do novih saznanja iz ove istraživačke problematike.

Zbog svega navedenog, Komisija je saglasna u ocjeni da je tema „Optimizacija i validacija primjene indukovane kuplovane plazme u analizi različitih kompozita“, podobna za izradu doktorske teze, kao i da je kandidat mr Gordana Ostojić podobna za izradu iste.

Komisija predlaže Vijeću Studijskog programa hemija, Nastavno-naučnom Vijeću Prirodno-matematičkog fakulteta u Banjoj Luci i Senatu Univerziteta u Banjoj Luci da prihvate ovaj izvještaj i odobre izradu navedene doktorske teze.

POTPIS ČLANOVA KOMISIJE

1. 
dr Dragica Lazić, redovni profesor, Tehnološki fakultet
Univerziteta u Istočnom Sarajevu, predsjednik
2. 
dr Saša Zeljković, docent, Prirodno-matematički fakultet
Univerziteta u Banjoj Luci, član
3. 
dr Zora Levi, vanredni profesor, Tehnološki fakultet
Univerziteta u Banjoj Luci, član