

Univerzitet u Beogradu

Hemijski fakultet

Jovana V. Periša

**Koloidni hemijski nanosenzori zasnovani
na luminescenciji trovalentnih jona
europijuma**

Doktorska disertacija

Beograd, 2019

University of Belgrade

Faculty of Chemistry

Jovana V. Periša

**Colloidal chemical nanosensors based on
trivalent europium ions luminescence**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2019

Članovi komisije:

Prof. dr Živoslav Tešić

Redovni profesor Hemijskog fakulteta
Univerziteta u Beogradu, **mentor**

Prof. dr Miroslav Dramićanin

naučni savetnik Instituta za Nuklearne nauke „Vinča”
Univerziteta u Beogradu i redovni profesor Fizičkog fakulteta
Univerziteta u Beogradu, **mentor**

Dr Željka Antić

Viši naučni saradnik Instituta za Nuklearne nauke „Vinča”
Univerziteta u Beogradu

Dr Aleksandar Nikolić

Naučni savetnik Hemijskog fakulteta
Univerziteta u Beogradu

Prof. dr Dragan Manojlović

Redovni profesor Hemijskog fakulteta
Univerziteta u Beogradu

Datum odbrane

Ova doktorska disertacija urađena je u Institutu za nuklearne nauke „Vinča”, u laboratoriji za radijacionu hemiju i fiziku „Gama”, pod rukovodstvom prof. dr Miroslava D. Dramićanina, naučnog savetnika INN „Vinča” i redovnog profesora Fizičkog fakulteta Univerziteta u Beogradu i prof. dr Živoslava Tešića redovnog profesora u penziji Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu.

Neizmernu zahvalnost dugujem mentoru prof. dr Miroslavu Dramićaninu na pruženoj prilici da zakoračim u do tada za mene nepoznat svet luminescentnih materijala. Hvala Vam na ukazanom poverenju, podršci, pomoći u tumačenju i analizi rezultata, prenesenom znanju i razgovorima koji su obogatili izradu i pisanje ove doktorske disertacije. Zahvalna sam Vam na uvek novim i modernim idejama, na izazovima u istraživačkom radu, kao i na svesrdnoj pomoći u rešavanju problema koji se na tom putu javljaju.

Zahvaljujem se i mentoru, prof. dr Živoslavu Tešiću, na pomoći i savetima u toku izrade i pisanja ove doktorske disertacije, kao i na mnoštvu korisnih informacija do kojih sam došla slušajući njegova predavanja na Hemijskom fakultetu još od brucoških dana.

Veliku zahvalnost dugujem i dr Željki Antić, višem naučnom saradniku Instituta za nuklearne nauke „Vinča”, na uloženom vremenu kao i na svesrdnoj pomoći u toku svih faza pisanja ove doktorske disertacije. Zahvalna sam joj na entuzijazmu koji poseduje vezano za ovaj posao, na konstruktivnim diskusijama, kao i na podsticajima i ohrabrenjima, naročito u trenucima kada se u toku istraživačkog rada naiđe na prepreke.

Veoma sam zahvalna i dr Aleksandru Nikoliću, naučnom savetniku Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu, kao i prof. dr Draganu Manojloviću, redovnom profesoru Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu, što su prihvatili učešće u komisiji za pregled, ocenu i odbranu doktorske disertacije. Takođe, želim da im se zahvalim što su svojom stručnošću i konstruktivnim kritikama doprineli njenom kvalitetu.

Posebnu zahvalnost dugujem dr Vesni Đorđević, koje svoje znanje i stručnost nesebično deli sa mnom u svakom trenutku kada je to meni potrebno i sa kojom razgovori nebrojeno puta vode do rešenja problema.

Hvala i dr Dragani Jovanović na pomoći u izvođenju eksperimentalnog dela ove doktorske disertacije.

Ogromnu zahvalnost dugujem svojim prijateljima iz laboratorije: Lei, Bojani, Mini, Sanji, Ivani, Slobodanu, Jeleni, Tamari i Milici. Hvala Vam na mnogo smeha, kao i na nesebičnoj pomoći svaki put kada mi je bila potrebna.

Hvala i svim kolegama Laboratorije Gama na prijatnoj atmosferi koja čini dane provedene na poslu lepšim.

Hvala Nataši, Vuku, Milici, Nini, Životi, Jeleni i Miklošu, zahvaljujući kojima sam u toku izrade diplomskog i master rada naučila šta je kolegijalnost i posvećenost.

Na kraju, najveću zahvalnost dugujem onima usled čijeg razumevanja i ljubavi svi moji uspesi i ostavarenja imaju mnogo više smisla, a to su moj suprug, porodica i prijatelji. Hvala Vam na konstanoj podršci u toku ovog dugogodišnjeg puta kroz svet hemije i nauke.

Jovana Periša

REZIME

Koloidni hemijski nanosenzori zasnovani na luminescenciji trovalentnih jona europijuma

Hemijski senzori privlače mnogo pažnje zbog raznovrsnih primena u svakodnevnom životu. Jedna od podvrsta senzora su i optički hemijski senzori zasnovani na korišćenju optičkih metoda kao što su apsorpcija, rasejavanje svetlosti, fluorescencija, itd.

U okviru ove doktorske disertacije istraživanje je započeto sintezom serije uzoraka na bazi lantan fosfata (LaPO_4) koji su aktivirani jonima europijuma (Eu^{3+}) u širokom opsegu koncentracija (aktiviranje je izvršeno u opsegu $0 \leq x \leq 1$ za sistem $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{PO}_4$, gde je x udeo Eu^{3+} jona). Materijali su sintetisani koloidnom sintezom uz upotrebu citratnih jona za dobijanje kompleksnih jedinjenja retkih zemalja ($\text{La}^{3+}(\text{Eu}^{3+})\text{-Cit}^{3-}$).

Iz serije sintetisanih uzoraka odabrana su dva sistema za dalje eksperimente: $\text{La}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ i jedinjenje u kom su joni La^{3+} u potpunosti zamenjeni jonima Eu^{3+} – stehiometrijski EuPO_4 . Sintetisana su još dva uzorka u kojima su: (a) joni lantana (La^{3+}) zamenjeni jonima disprozijuma (Dy^{3+}) i (b) joni lantana (La^{3+}) zamenjeni jonima erbijuma (Er^{3+}), pri čemu je koncentracija europijuma bila $x = 0,5$ ($\text{Dy}_{1-x}\text{Eu}_x\text{PO}_4$ i $\text{Er}_{1-x}\text{Eu}_x\text{PO}_4$). Svi uzorci su monoklinične monazitne kristalne strukture sa P121/m1 prostornom grupom. Dobijene su čestice nanodimenzija, pretežno sfernog oblika čije su optičke osobine detaljno ispitane.

Sve ispitivane uzorke karakteriše intenzivna emisija u crvenom delu elektromagnetnog spektra na oko 592 nm i 618 nm koja potiče od jona europijuma. Mogućnost sintetisanih uzoraka da se u koloidnoj formi ponašaju kao hemijski nanosenzori zasniva se na praćenju promena intenziteta luminescencije jona europijuma. Do smanjenja intenziteta luminescencije dolazi u prisustvu različitih supstanci koje se ponašaju kao gasitelji intenziteta luminescencije – kvenčeri (engl. *Quencher*). Lista analita za hemijski senzing je opsežna i obuhvata katjone, anjone, toksične gasove, pesticide, isparenja, produkte aktivnosti enzima kao što je H_2O_2 , itd. U okviru ove disertacije ispitivana je osetljivost sintetisanih uzoraka na prisustvo metala (Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}) i pesticida (2,4-dihlorfenoksisirćetna kiselina (2,4-D) i 2-metil-4-hlorfenoksisirćetna kiselina (MCPA)).

Navedeni kvenčeri luminescencije, korišćeni u okviru disertacije, predstavljaju česte zagađivače životne sredine koji mogu imati neposredan uticaj na ljudsko zdravlje. Upotreba fluorescencije kao metode za detekciju koja je u odnosu na postojeće metode u upotrebi, jednostavnija, brža i manje zahtevna kako prilikom snimanja uzoraka, tako i prilikom pripreme uzorka, predstavlja veliku prednost.

Osim fotoluminescentnih (emisioni i eksitacioni spektri, određivanje vremena života) i UV-VIS (engl. *Ultra violet-visible*) merenja za svaki sistem u prisustvu različitih gasitelja emisije određene su konstante kvenčovanja na osnovu Stern-Volmer jednačine kao i limiti detekcije. Najveća osetljivost sintetisanih sistema kao i najniži limit detekcije dobijen je kada su kao kvenčer intenziteta emisije Eu^{3+} korišćeni joni Cu^{2+} . Intenzitet emisije jona Eu^{3+} koji opada dodatkom kvenčera (eksperiment sa jonima Cu^{2+}) ponovo je uspostavljen dodatkom vodenog rastvora EDTA (kompleksirajuće sredstvo). Značaj ovog eksperimenta je u činjenici da ukazuje na mogućnost ponovne upotrebe nanosenzora. Rezultati dobijeni u okviru ove disertacije otvaraju mogućnost za razvoj novih sistema koji bi se potencijalno koristili kao hemijski senzori u mnogobrojnim oblastima kao što su kontrola kvaliteta hrane, aerodinimika, biohemija ili zaštita životne sredine.

Ključne reči:

Europijum-fosfat/ lantan-fosfat/ disprozijum-fosfat/ erbijum-fosfat/ jon europijuma/ neorganski luminescentni materijali/ koloidi/ hemijski nanosenzori

Naučna oblast: Prirodno-matematičke nauke

Uža naučna oblast: Analitička hemija

UDK broj:

ABSTRACT

Colloidal chemical nanosensors based on trivalent europium ions luminescence

Chemical sensors attract a lot of attention due to a variety of applications in everyday life. One of the sensor subtypes are optical chemical sensors which are based on the usage of optical methods such as absorption, light scattering, fluorescence, etc.

The investigations throughout this doctoral dissertation started with the synthesis of a series of samples based on LaPO_4 systems that have been activated with europium ions (Eu^{3+}) in wide concentration range (activation is performed in the range $0 \leq x \leq 1$ for the $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{PO}_4$ system, where x is the fraction of Eu^{3+} ions). Materials were obtained by colloidal synthesis using citrate ions for the production of complex rare earth compounds (La^{3+} (Eu^{3+})- Cit^{3-}). From the series of synthesized samples, two samples were selected for further experiments: $\text{La}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}\text{PO}_4$ and the one in which the La^{3+} ions are completely replaced by the Eu^{3+} ions – stoichiometric EuPO_4 . Two more samples were synthesized: (a) one where the lanthanum ions (La^{3+}) were replaced by dysprosium ions (Dy^{3+}), and (b) one where the lanthanum ions (La^{3+}) was replaced by erbium ions (Er^{3+}); the concentration of europium ions was $x = 0.5$ ($\text{Dy}_{1-x}\text{Eu}_x\text{PO}_4$ and $\text{Er}_{1-x}\text{Eu}_x\text{PO}_4$). All samples have pure monoclinic monazite crystal structure with P121/n1 space group. Ultrasmall round shaped nanoparticles were obtained and their optical properties were thoroughly examined.

All the tested samples are characterized by the dominant red luminescence in the electromagnetic spectrum with two intense emission lines: at about 592 nm and 618 nm, originating from the europium ions. The ability of synthesized materials to act as chemical nanosensors in the colloidal form is based on monitoring the changes in the intensity of luminescence of the europium ions. A decrease in the intensity of luminescence occurs in the presence of various ranges of substances that act as quenchers. The list of analytes for chemical sensing is very extensive and it includes cations, anions, toxic gases, vapors, products of the enzymatic action such as H_2O_2 , etc. Within this dissertation, the sensitivity of the synthesized systems to the presence of heavy metal ions (Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}) and pesticides (2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) and 2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid (MCPA)) was investigated.

Quenchers of luminescence mentioned above represent common environmental pollutants that may have an indirect impact on human health. The usage of a method such as fluorescence which is compared to existing methods in use simple, less time consuming and demanding when preparing a sample, is a great advantage.

In addition to photoluminescent (excitation, emission, lifetime) and UV-VIS measurements quenching constants based on the Stern-Volmer equation were determined for each system in the presence of various quenchers, as well as the limit of detections. The highest sensitivity of synthesized systems to presence of quenchers and the lowest detection limit was obtained for Cu^{2+} ions. The emission intensity of the Eu^{3+} ions which decreases with the addition of the quencher (an experiment with Cu^{2+} ions as quencher) was recovered by the addition of an aqueous EDTA solution (complexing agent). The experiment with the recovery of the initial intensity of the emission is important because it points to the possibility of the fluorescent probe reusability. The results obtained in this dissertation open up the possibility of developing new systems that could potentially be used as chemical sensors in many areas such as food quality control, aerodynamics, biochemistry or environmental protection.

Keywords:

Europium-phosphate/ lanthanum-phosphate/ dysprosium-phosphate/ erbium-phosphate/ europium ion/ inorganic luminescent materials/ colloids/ chemical nanosensors

Scientific field: Life sciences

Scientific subfield: Analytical chemistry

UDK number:

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DEO	3
2.1. Definicija i opšte karakteristike hemijskih senzora	3
2.1.1 Komponente hemijskih senzora	5
2.1.2 Karakteristike hemijskih senzora	6
2.1.3 Podela hemijskih senzora	9
2.2. Nanomaterijali za potrebe hemijskih senzora	10
2.2.1 Definicija i podela nanomaterijala	11
2.2.2 Sinteza nanomaterijala	12
2.2.3 Primena nanomaterijala u oblasti senzora	14
2.3 Optički hemijski senzori	15
2.3.1 Pojam optičkih hemijskih senzora	15
2.3.2 Principi optičke detekcije	17
2.3.3 Dizajn optičkog senzora	19
2.3.4 Indikatori (Probe) zasnovane na korišćenju luminescencije	19
2.4. Luminescencija	20
2.4.1 Fotoluminescencija	21
2.4.2 Parametri fluorescencije koji se mogu koristiti u senzingu	25
2.4.2.1 Senzing zasnovan na merenju intenziteta	27
2.4.2.2 Smanjenje intenziteta emisije – kvenčovanje intenziteta fluorescencije	28
2.4.2.2.1 Dinamički (kolizioni) kvenčing	28
2.4.2.2.2 Statički kvenčing (formiranje kompleksa između probe i kvenčera)	30
2.5 Retke zemlje	32
2.5.1 Jon europijuma	37
2.5.1.1 Luminescentni spektri Eu^{3+}	40
2.5.1.2 Eu^{3+} jon kao spektroskopska proba	42
2.5.1.3 Hipersenzitivnost prelaza Eu^{3+}	44
2.6 Kvenčeri intenziteta fluorescencije	44
2.6.1 Teški metali	45

2.6.2 Pesticidi	45
2.7 Fluorescentne probe	46
2.7.1 Fluorescentne probe zasnovane na Ln^{3+} jonima	47
2.7.1.1 Primena fluorescentnih proba zasnovanih na Ln^{3+} jonima	48
2.7.2 H_2O_2 fluorescentne probe	49
2.7.3 pH i anjonske probe.....	49
2.7.4 Fluorescentne probe za detekciju teških metala.....	50
3.EKSPERIMENTALNI DEO	53
3.1 Pregled sinteza koje se koriste za dobijanje fosfatnih matrica aktiviranih Ln^{3+} jonima	53
3.2 Materijali i metode	54
3.3 Sinteza koloidnih nanočestica.....	55
3.3.1 Sinteza koloidnog LaPO_4 aktiviranog jonima Eu^{3+}	56
3.3.2 Sinteza koloidnog EuPO_4	57
3.3.3 Sinteza koloidnog $\text{Er}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$	57
3.3.4 Sinteza koloidnog $\text{Dy}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$	58
3.4 Određivanje strukturnih i morfoloških osobina sintetisanih materijala	59
3.4.1 Rendgeno-strukturna analiza	59
3.4.2 Transmisiona elektronska mikroskopija.....	60
3.4.3 Određivanje optičkih osobina sintetisanih materijala	60
3.4.3.1 Fotoluminescentna spektroskopija	60
3.4.3.2 Difuzno-refleksiona spektroskopija	63
3.5 Priprema uzoraka za merenje emisijonih spektara u prisstvu gasitelja intenziteta luminescencije	64
3.6 Određivanje limita detekcije (LOD)	64
4. REZULTATI I DISKUSIJA	66
4.1 Struktura EuPO_4 i REPO_4 ($\text{RE} = \text{La}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Er}^{3+}$) koloidnih nanočestica	66
4.1.1 Rendgeno-strukturna analiza praha LaPO_4 koloida aktiviranog jonima Eu^{3+}	67
4.1.2 Rendgeno-strukturna analiza praha EuPO_4 koloida.....	68
4.1.3 Rendgeno-strukturna analiza praha $\text{Er}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ koloida.....	70
4.1.4 Rendgeno-strukturna analiza praha $\text{Dy}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ koloida.....	71

4.2 Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM)	73
4.3 Difuzna-refleksija praha EuPO_4 i $\text{RE}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ ($\text{RE} = \text{Er}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$) koloida	75
4.3.1 Difuzno-refleksioni spektar praha $\text{La}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ koloida	75
4.3.2 Difuzno-refleksioni spektar praha EuPO_4 koloida	76
4.3.3 Difuzno-refleksioni spektar praha $\text{Er}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ koloida	76
4.3.4 Difuzno-refleksioni spektar praha $\text{Dy}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ koloida.....	77
4.4 Eksitacioni spektar koloida aktiviranog jonima Eu^{3+}	78
4.5 Emisioni spektri LaPO_4 : xmol% Eu^{3+} koloida	80
4.5.1 Emisioni spektri EuPO_4 i $\text{RE}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ ($\text{RE} = \text{La}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Er}^{3+}$) koloida u prisustvu jona Cu^{2+}	83
4.5.1.1 Emisioni spektri EuPO_4 koloida u prisustvu Cu^{2+} i Stern-Volmer fit eksperimentalnih podataka	85
4.5.1.2 Emisioni spektri $\text{La}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ koloida u prisustvu Cu^{2+} i Stern-Volmer fit eksperimentalnih podataka	87
4.5.1.3 Emisioni spektri $\text{Dy}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ koloida u prisustvu Cu^{2+} i Stern-Volmer fit eksperimentalnih podataka	88
4.5.1.4 Emisioni spektri $\text{Er}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ koloida u prisustvu Cu^{2+} i Stern-Volmer fit eksperimentalnih podataka	90
4.6 Limit detekcije (LOD).....	93
4.7 Dinamičko i statičko gašenje intenziteta luminescencije – merenje vremena života	94
4.8 Vremenski odgovor emisije EuPO_4 koloida u prisustvu Cu^{2+}	96
4.9 Vraćanje intenziteta emisije u smeši EuPO_4 koloidnih nanočestica i Cu^{2+}	98
4.10 Gašenje intenziteta emisije EuPO_4 i $\text{La}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ koloida u prisustvu drugih teških metala ($\text{Pb}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) – proučavanje uticaja ometajućih supstanci	102
4.10.1 Emisioni spektri EuPO_4 koloida u prisustvu Pb^{2+} i Stern-Volmer fit eksperimentalnih podataka	102
4.10.2 Emisioni spektri EuPO_4 koloida u prisustvu Cd^{2+} i Stern-Volmer fit eksperimentalnih podataka	104
4.10.3 Emisioni spektri EuPO_4 koloida u prisustvu Hg^{2+} i Stern-Volmer fit eksperimentalnih podataka	106
4.10.4 Emisioni spektri EuPO_4 koloida u prisustvu Zn^{2+} i Stern-Volmer fit eksperimentalnih podataka	107

4.10.5 Emisioni spektri $\text{La}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ koloida u prisustvu Pb^{2+} i Stern-Volmer fit eksperimentalnih podataka.....	109
4.10.6 Emisioni spektri $\text{La}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ koloida u prisustvu Cd^{2+} i Stern-Volmer fit eksperimentalnih podataka.....	110
4.10.7 Emisioni spektri $\text{La}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ koloida u prisustvu Hg^{2+} i Stern-Volmer fit eksperimentalnih podataka.....	112
4.10.8 Emisioni spektri $\text{La}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ koloida u prisustvu Zn^{2+} i Stern-Volmer fit eksperimentalnih podataka.....	113
4.10.9 Emisioni spektri EuPO_4 koloida u prisustvu Cu^{2+} i drugih metala kao ometajućih supstanci.....	115
4.11 Emisioni spektri EuPO_4 i $\text{Re}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ ($\text{RE} = \text{La}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$) koloida u prisustvu pesticida – MCPA ili 2,4-D.....	118
4.11.1 Emisioni spektri EuPO_4 koloida u 2,4-D pesticida i Stern-Volmer fit eksperimentalnih podataka.....	119
4.11.2 Emisioni spektri $\text{La}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ koloida u prisustvu 2,4-D pesticida i Stern-Volmer fit eksperimentalnih podataka.....	120
4.11.3 Emisioni spektri $\text{Er}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ koloida u prisustvu 2,4-D pesticida i Stern-Volmer fit eksperimentalnih podataka.....	122
4.11.4 Emisioni spektri $\text{Dy}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ koloida u prisustvu 2,4-D pesticida i Stern-Volmer fit eksperimentalnih podataka.....	123
4.11.5 Emisioni spektri EuPO_4 koloida u prisustvu MCPA pesticida i Stern-Volmer fit eksperimentalnih podataka.....	125
4.11.6 Emisioni spektri $\text{La}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ koloida u prisustvu MCPA pesticida i Stern-Volmer fit eksperimentalnih podataka.....	127
4.11.7 Emisioni spektri $\text{Er}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ koloida u prisustvu MCPA pesticida i Stern-Volmer fit eksperimentalnih podataka.....	129
4.11.8 Emisioni spektri $\text{Dy}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ koloida u prisustvu MCPA pesticida i Stern-Volmer fit eksperimentalnih podataka.....	130
4.12 Usporedni prikaz dobijenih rezultata.....	133
5. ZAKLJUČAK	135
6. LITERATURA.....	138
7. PRILOG	164

1. UVOD

Senzori čine deo modernog sveta, baš kao i mobilni telefon ili kompjuter, a potreba za sensorima uslovljena je potrebom čoveka da prati i skuplja informacije o svetu koji nas okružuje. Najjednostavnija opšte poznata definicija senzora je da je to „nešto što reaguje”, odnosno senzori predstavljaju uređaje koji raznovrsne informacije transformišu u oblik kompatibilan našoj percepciji, znanju i razumevanju. Razvoj civilizacije i industrije dovodi do potrebe za sve većim brojem senzora kojima bi bilo moguće praćenje prisustva i količine različitih vrsta jedinjenja kako u našoj okolini, tako i u ljudskom telu (organizam sadrži veliki broj senzora koji reaguju na toplotu, ukus, svetlo, itd.). Senzori mogu biti od značaja u proučavanju humanog genoma, ekspresije gena, rada enzima, kao i distribucije jedinjenja unutar ćelija. Takođe, procenjuje se da industrijski procesi uvode preko milion različitih zagađivača u atmosferu i vodeni eko-sistem, što daje dijapazon analita koje je potrebno detektovati. Senzori postaju nezamenljivi u svakodnevnom životu, tako da njihov razvoj, kao i razvoj tehnika za detekciju predstavlja stalni izazov i inspiraciju istraživačima.

Tema ove doktorske disertacije je sinteza neorganskih luminescentnih materijala aktiviranih trovalentnim jonima europijuma (Eu^{3+}) koloidnom tehnikom, karakterizacija i njihova primena. Proučene su strukturne i morfološke karakteristike sintetisanih uzoraka – EuPO_4 i $\text{RE}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ ($\text{RE} = \text{La}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Er}^{3+}$), kao i optičke osobine. Cilj ove doktorske disertacije, pored sinteze željenih koloidnih nanočestica, je ispitivanje mogućnosti njihovog korišćenja kao hemijskih nanosenzora za detekciju teških metala i pesticida u vodenim rastvorima.

U **Teorijskom delu** razjašnjen je pojam nanomaterijala kao senzora, definisani su hemijski senzori, optički senzori, kao i njihove karakteristike. Opisani su i opšti principi fluorescencije kao i mogućnosti korišćenja ove tehnike u detekciji sa posebnim osvrtom na optičke osobine jona europijuma (Eu^{3+}). Dat je i pregled fluorescentnih proba, kao i nešto više o analitima koji su se u okviru ove disertacije koristili kao gasitelji intenziteta emisije – kvenčeri (engl. *Quencher*) trovalentnog jona europijuma (Eu^{3+}).

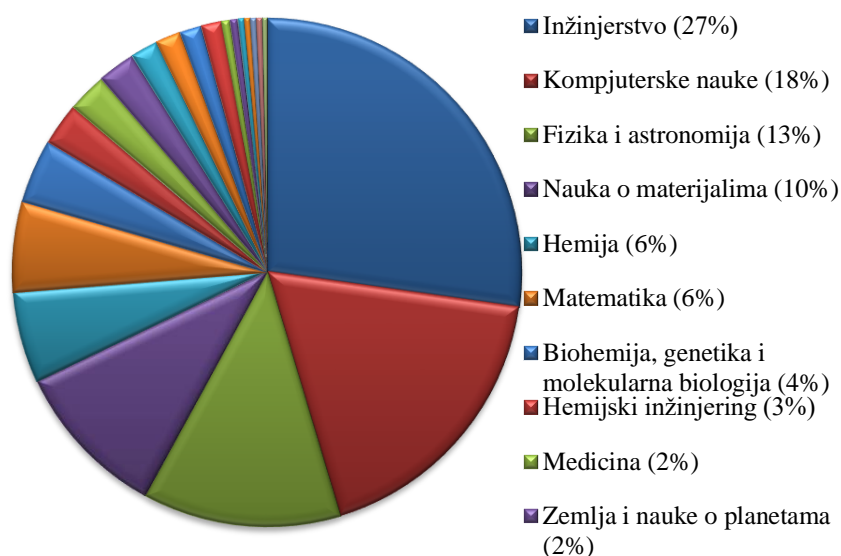
U okviru poglavlja **Eksperimentalni deo** detaljno su opisani materijali i metode koje su korišćene prilikom izrade ove doktorske disertacije. Dat je pregled metoda koje se koriste za sintezu fosfatnih matrica i detaljno su opisane sinteze $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{PO}_4$ ($x = 0,5, 10, 15, 20, 30, 50, 75, 100$ – stehiometrijski EuPO_4) i $\text{RE}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ ($\text{RE} = \text{Dy}^{3+}, \text{Er}^{3+}$) koloidnih nanočestica i metode karakterizacije: rendgeno-strukturna analiza, transmisiona elektronska mikroskopija, UV-VIS spektroskopija kao i fotoluminescentna spektroskopija. Opisan je i način pripreme uzorka za fotoluminescentna merenja.

U okviru **Rezultata i diskusije** prikazane su strukturne i morfološke osobine sintetisanih sistema kao i rezultati fotoluminescentne spektroskopije dobijeni za kombinacije sintetisanih uzoraka i različitih kvenčera. Dati su limiti detekcije za svaki kvenčer, poređenje sa rezultatima iz literature za najefikasniji sistem, kao i uporedna analiza dobijenih rezultata za sve sisteme i kvenčere korišćene u okviru ove doktorske disertacije. Nakon rezultata i diskusije slede **Zaključak** i spisak korišćene **Literature**.

2. TEORIJSKI DEO

2.1. Definicija i opšte karakteristike hemijskih senzora

Termin „senzor” dobio je na značaju tokom sedamdesetih godina prošlog veka u toku ekspanzije tehnološkog razvoja koji traje i do današnjih dana. Pretragom sajta ScopusTM, možemo videti da se u poslednjih 10 godina u naučnim radovima termin senzor javlja skoro 660000 puta, a dijagram na Slici 1 pokazuje zastupljenost termina u različitim granama nauke [1].



Slika 1. Zastupljenost termina senzor u različitim granama nauke za period 2009–2019

Iako se čini da je poprilično jasno o čemu govorimo kada kažemo senzor, još uvek ne postoji sveobuhvatna definicija. Razlike u načinu definisanja potiču od toga da li se senzorom smatra samo deo koji reaguje na prisustvo analita (receptor) ili celokupni sklop koji osim receptora obuhvata i pretvarač. I pored razlika u definiciji samog termina, neminovno je koje karakteristike senzor treba da poseduje:

- Da je u direktnom kontaktu sa ispitivanim analitom
- Da je vreme odgovora na prisustvo analita brzo
- Da se transformiše ne-električna informacija u električni signal
- Da radi kontinualno ili u ponavljajućim ciklusima
- Da bude malih dimenzija
- Da bude ekonomičan

U toku tehnološkog buma sedamdesetih godina, ispostavilo se da u oblasti analitičke hemije već postoje neki hemijski senzori kao što su jon selektivne elektrode i staklena elektroda za određivanje pH vrednosti. Hemijskim sensorima detektujemo koje su supstance i u kojoj količini prisutne u našem okruženju. Prema definiciji odobrenoj od strane IUPAC-a 1991. godine (engl. *International Union of Pure and Applied Chemistry*) hemijski senzor je uređaj koji transformiše hemijsku informaciju (to može biti koncentracija specifične komponente uzorka ili kompletna analiza sastava) u analitički koristan signal. Iz navedene definicije sledi da se senzorom može smatrati kako posebno dizajniran molekul tako i minijaturni analitički uređaj koji reaguje u realnom vremenu i daje informaciju o prisustvu specifične komponente u kompleksnom uzorku [2]. Navedena definicija je uopštena i u literaturi se mogu naći i druge kao ona koju je dao Volfbajs 1990. godine: hemijski senzori su mali uređaji koji se sastoje iz dela odgovornog za prepoznavanje analita, pretvarača, kao i dela za obradu signala koji ima mogućnost da kontinualno i reverzibilno prati koncentraciju analita [3]. Pojam reverzibilnosti, koji se smatra veoma važnim od strane velikog broja naučnika, odnosi se na činjenicu da senzor treba dinamički da reaguje na promene koncentracije uzorka u toku merenja. U užem smislu hemijski senzor se može definisati i kao molekul ili skup supramolekulskih struktura (ili nanočestica) koje mogu selektivno da se vežu za analit ili da selektivno interaguju sa analitom i da daju informaciju o tom vezivanju ili interakciji. Lista koje sledi obuhvata karakteristike koje hemijski senzor treba da poseduje [4, 5]:

- Da transformiše koncentraciju analita u električni signal
- Da brzo reaguje
- Da je aktivan duži vremenski period

- Da je malih dimenzija
- Da je ekonomičan
- Da je specifičan, odnosno da reaguje samo na jedan analit ili da pokazuje selektivnost prema grupi srodnih analita.

Osim navedenih stavki za senzore su od velike važnosti i:

- Nizak limit detekcije (da se detektuju što niže koncentracije analita)
- Visoka selektivnost.

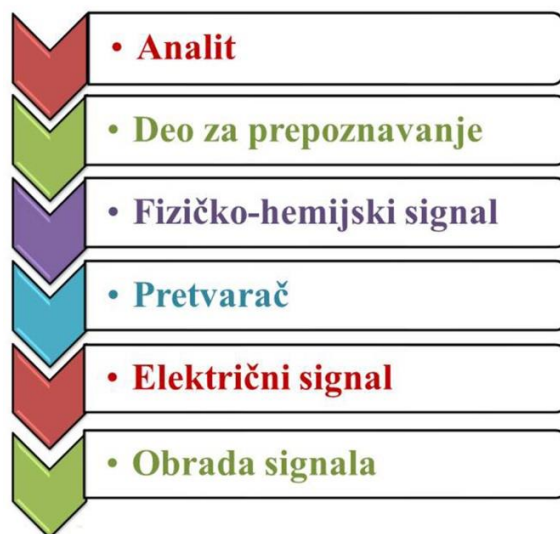
2.1.1 Komponente hemijskih senzora

Odsustvo interakcije/odsustvo informacije princip je u pozadini svih tehnologija vezanih za senzore. Potrebno je da se neka vrsta interakcije odvija između analita (mete) koji se detektuje, a može biti bilo koje veličine i složenosti, počevši od jona i malih molekula, pa do velikih čestica i živih ćelija i senzora dizajniranog ili odabranog za detekciju željenog analita.

Dve najvažnije komponente senzora su (Slika 2):

- Hemijski (molekularni) sistem za prepoznavanje (receptor)
- Fizičko-hemijski pretvarač.

Kod većine hemijskih senzora dolazi do interakcije između analita i receptora koja rezultuje promenom fizičko-hemijskih osobina. Interakcija je specifična za svaku metu i može se ostvariti na mnogo načina (antitela, aptameri, reverzibilno vezivanje građenjem nekovalentnih veza, adsorpcija, jonska izmena, itd.).



Slika 2. Komponente i osnovni princip rada hemijskog senzora

Interakcije su „nevidljive”, zato je važna funkcija senzora da omogući njihovu vizuelizaciju nastankom signala koji može da bude izmeren. Pretvaranje informacije o interakciji koja se odigrala u električni signal funkcija je pretvarača, dok je da bi dobijeni signal bio zabeležen neophodan detektor. Pretvarači realne koncentracije, odnosno ne-električne veličine pretvaraju u električnu veličinu kao što su napon, struja ili otpornost i na osnovu tih veličina se mogu i klasifikovati [4, 5].

2.1.2 Karakteristike hemijskih senzora

Opsezi koncentracija koje je neophodno detektovati u rastvoru kreću se od molarnih koncentracija do detekcije pojedinačnih molekula (Tabela 1) [5]. Različiti nivoi na kojima se može vršiti detekcija nameću striktno zahteve oko uslova koje senzor treba da zadovolji.

Tabela 1. Različiti opsezi koncentracija koji se mogu detektovati hemijskim senzorima

Oznaka	Koncentracija, mol/L	Broj molekula po μL rastvora	Primeri
Molarna (M)	1	$\sim 6 \times 10^{17}$	Zasićen rastvor (NaCl, KCl)

Milimolarna (mM)	10^{-3}	$\sim 6 \times 10^{14}$	Normalna koncentracija glukoze u krvi ($\sim 3\text{--}6$ mM) [6]
Mikromolarna (μM)	10^{-6}	$\sim 6 \times 10^{11}$	Intracelularana koncentracija NADH [7]
Nanomolarna (nM)	10^{-9}	$\sim 6 \times 10^8$	Intracelularana koncentracija cikličnog AMP [8]
Pikomolarna (pM)	10^{-12}	$\sim 6 \times 10^5$	Pojedinačni molekul u zapremini $\sim 1,7 \times 10^{-12}$ L
Femtomolarna (fM)	10^{-15}	$\sim 6 \times 10^2$	Pojedinačni molekul u zapremini $\sim 1,7 \times 10^{-9}$ L
Atomolarna (aM)	10^{-18}	$\sim 0,6$	Pojedinačni molekul u zapremini $\sim 1,7 \times 10^{-6}$ L
Zeptomolarna (zM)	10^{-21}	$\sim 0,0006$	Pojedinačni molekul u zapremini $\sim 1,7 \times 10^{-3}$ L

Navedeni parametri služe da opišu performanse hemijskih senzora [4, 5]:

- **Osetljivost** (engl. *Sensitivity*, S) – promena u merenom signalu u zavisnosti od koncentracije analita odnosno nagib na kalibracionom grafiku (zavisnost signala od koncentracije analita).
- **Limit detekcije** (engl. *Limit of detection*, LOD) – najniža koncentracija koja se može detektovati, ali ne nužno i kvantifikovati datim senzorom pod određenim uslovima. Ova koncentracija mora da rezultuje signalom čiji se intenzitet statistički razlikuje od intenziteta slepe probe ili pozadinskog šuma.

Osetljivost i limit detekcije su usko povezane veličine – što je veća osetljivost niži je limit detekcije. Uobičajeno se LOD može prikazati u funkciji nagiba kalibracione krive (S) i standardne devijacije (S_D) slepe probe (signal dobijen višestrukim merenjima u odsustvu analita):

$$\text{LOD} = 3S_D / S \quad (1)$$

- **Limit kvantifikacije** (engl. *Limit of quantitation*, LOQ) – najniža koncentracija koje se može pouzdano i precizno detektovati pod uslovima merenja. LOQ ima veće vrednosti u odnosu na LOD i preporučeno je da se za procenu koristi $10S_D / S$ odnos [9–11].
- **Dinamički opseg** – opseg koncentracija između limita detekcije i gornje granične koncentracije. Donji limit detekcije definisan je osetljivošću senzora, a gornji efektima zasićenosti senzora datim analitom; senzor namenjen za detekciju analita u pikomolarnom opsegu koncentracija neće reagovati na promenu koncentracije u milimolarnom opsegu.
- **Selektivnost** – odgovor senzora na grupu srodnih analita ili čak poželjnije na jedan specifičan analit. Na primer, ukoliko želimo da u ćeliji odredimo koncentraciju kalcijuma to se mora uraditi u prisustvu jona magnezijuma koji ih ima u mnogo većoj koncentraciji. Oba jona imaju isto naelektrisanje i razlika u veličini jona nije značajna, tako da efikasnost senzora mnogo zavisi od selektivnosti prema samo jednom jonu.
- **Linearnost** – relativna devijacija eksperimentalno određene kalibracione krive od idealne prave linije. Uobičajeno su vrednosti za linearnost specifične za određen koncentracioni opseg.
- **Rezolucija** – najniža razlika u koncentraciji koja može da se identifikuje kada se sastav ispitivane smeše varira kontinualno. Ovaj parameter je važan u slučaju protočnih sistema.
- **Vreme odgovora** – vreme neophodno da senzor odreaguje na promenu koncentracije. Obično se definiše kao vreme potrebno da se ustali finalna vrednost (t_{99} predstavlja vreme neophodno da se postigne 99% finalne vrednosti). Vreme koje protekne do uspostavljanja 63% od finalne vrednosti naziva se vremenska konstanta.
- **Stabilnost** – sposobnost senzora da zadrži nepromenjene performanse duži vremenski period. Kao mera stabilnosti može se iskoristiti varijacija signala u trenutku nulte koncentracije.
- **Životni vek** – vremenski period u kom će senzor funkcionisati – kontinualni rad senzora u više ponovljenih ciklusa.

2.1.3 Podela hemijskih senzora

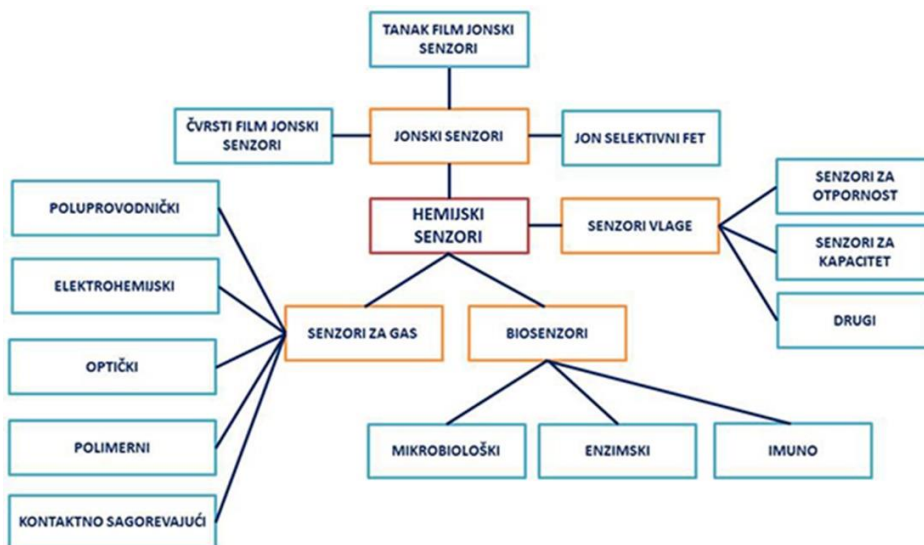
Razvoj instrumenata, mikroelektronike i kompjutera sve više olakšava dizajniranje senzora koji se zasnivaju na poznatim hemijskim, fizičkim i biološkim procesima. Postoji veliki broj senzora, od vrlo jednostavnih pa do veoma složenih, koji se mogu podeliti prema različitim kriterijumima: na osnovu načina detekcije, prema tipu pretvaranja signala, prema materijalu izrade, oblasti primene, na osnovu nivoa izlaznog signala, vrste napajanja, operativnog moda, gabarita ili veličina koje se mere. Najučestalija od navedenih podela je prema vrsti pretvaranja signala i data je od strane IUPAC-a, 1991. godine.

Prema IUPAC-u hemijski senzori mogu se podeliti na [2, 4]:

- **Optičke** – senzori koji se zasnivaju na apsorpciji, refleksiji, luminescenciji, fluorescenciji, refraktivnom indeksu, optotermalnom efektu ili rasejavanju svetlosti.
- **Elektrohemijske** – tu spadaju i voltometrijski i potenciometrijski uređaji, CHEMFT (engl. *Chemically sensitized field effect transistor*) i potenciometrijski senzori sa čvrstim elektrolitom za gasove.
- **Električne** – uključujući one sa metalnim oksidima i organskim poluprovodnicima, kao i senzore elektrolitičke provodljivosti .
- **Senzore mase** – piezoelektrični uređaji i oni koji se zasnivaju na površinskim akustičnim talasima.
- **Magnetne** – (mahom za kiseonik) zasnovani na paramagnetičnim svojstvima gasa
- **Termometrijske** – zasnovani na merenju specifične toplote hemijske reakcije ili adsorpcije koja uključuje analit.
- **Ostale vrste senzora** – pretežno se zasnivaju na emisiji ili apsorpciji zračenja.

Na Slici 3 shemom je prikazan još jedan od načina na koji se klasifikuju hemijski senzori – prema vrsti analita koji se može detektovati [12, 13].

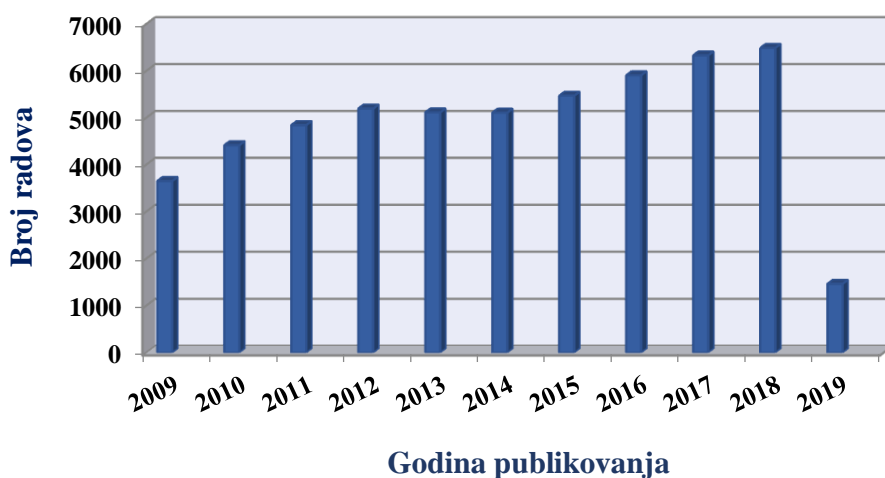
Biosenzori čine veliku grupu senzora i često se proučavaju zasebno u nauci o sensorima. Međutim, na osnovu IUPAC definicije iz 1999. godine, jasno je da se mogu voditi i kao podgrupa hemijskih senzora kod kojih se kao sistem za prepoznavanje koristi neki biohemijski mehanizam [14].



Slika 3. Podela hemijskih senzora na osnovu vrste analita

2.2. Nanomaterijali za potrebe hemijskih senzora

Senzori se kao vrlo multidisciplinarno polje često prepliću sa nanotehnologijom. Prema pretraživaču ScopusTM broj radova koji u svom naslovu sadrže termin nano u eksponencijalnom je porastu: samo u poslednjih 10 godina ovaj termin javlja se ~295 000 puta. Ne samo da je u porastu broj radova vezan za nano svet već je taj trend primećen i u okviru specifične grupe radova koja se odnosi na senzore (Slika 4); ukrštanjem termina nano i senzor prema ScopusTM-u dobije se broj od skoro 60000 radova, što je 20% ukupnog broja radova vezanih za termin nano. Ovakav trend mogao bi se objasniti prednostima i novim mogućnostima koje nanotehnologija uvodi u polje senzora.



Slika 4. Prikaz rasta broja naučnih radova koji objedinjuju termine nano i senzor

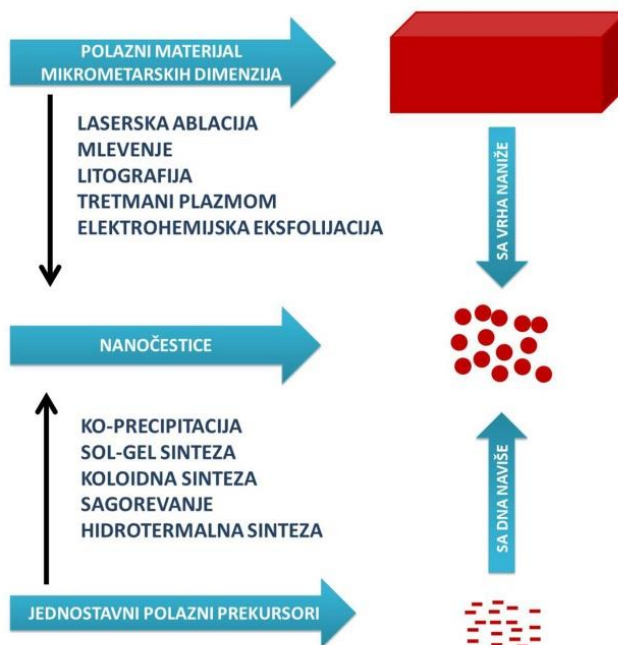
2.2.1 Definicija i podela nanomaterijala

Oblast nanomaterijala, kao jedna od grana nanotehnologije, bavi se sintezom, karakterizacijom i analizom materijala nanometarskih veličina u makar jednoj dimenziji [15–19]. Nanomaterijali se mogu definisati kao materijali čije osnovne gradivne jedinice imaju makar jednu dimenziju manju od 100 nm (nekada se ova definicija proširuje i na dimenzije manje od 1 μm) [20]. Nacionalna inicijativa za nanotehnologiju Sjedinjenih Američkih Država (US NNI) 2004. godine predložila je sledeću definiciju nanomaterijala: materijali dimenzija od 1–100 nm sa jedinstvenim fenomenima koji predstavljaju osnovu za nove primene. Nacrt još specifičnije definicije dala je Evropska komisija 2011. godine: nanomaterijali su prirodni, slučajno nastali ili sintetisani materijali koji se sastoje od čestica koje su u nevezanom stanju, u obliku agregata ili aglomerata, a kod kojih posmatrajući distribuciju veličina 50% čestica ima jednu ili više dimenzija u opsegu veličina od 1–100 nm i/ili imaju unutrašnju ili površinsku strukturu u jednoj ili više dimenzija u opsegu od 1–100 nm i/ili imaju specifičnu površinu po zapremini veću od $60 \text{ m}^2 \text{ cm}^{-3}$, ne uzimajući u obzir materijale koji se sastoje od čestica manjih od 1 nm. U specifičnim slučajevima ovaj procenat od 50% se može zameniti opsegom od 1–50% [21].

2.2.2 Sinteza nanomaterijala

U principu postoje dva prilaza sintezi nanomaterijala – od vrha naniže (engl. *Top-bottom*) i sa dna naviše (engl. *Bottom-up*) i njihova kombinacija (Slika 5):

- **Od vrha naniže.** Ideja ovog pristupa je da se nanočestice dobijaju od kompaktnih materijala (materijala mikrometarskih dimenzija) različitim fizičkim metodama kao što su laserska ablacija, mlevenje, litografija [22–25], itd.
- **Sa dna naviše.** Nanočestice se izgrađuju polazeći od pojedinačnih atoma, jona ili molekula i povezan je pre svega sa hemijskim metodama dobijanja nanomaterijala kao što su koprecipitacija, sol-gel metode bazirane na koloidima ili organo-metalnim jedinjenjima, hidrotermalna sinteza, metoda sagorevanja, sprej piroliza kao i gel procesiranje organskih polimera i polimerizabilnih sredina u prisustvu metalnih kompleksa [26–36].

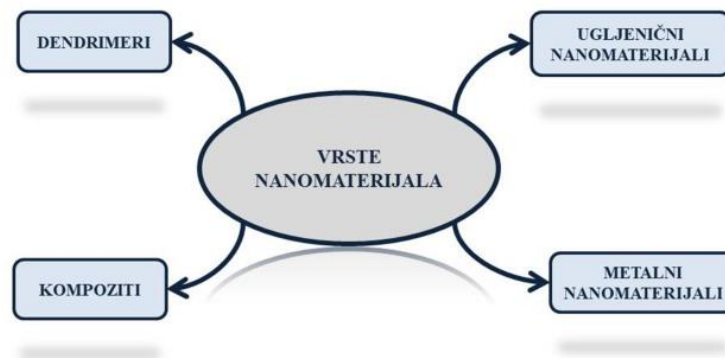


Slika 5. Sinteza nanomaterijala

Nanomaterijali se mogu klasifikovati na nekoliko različitih načina. Jedna od podela je izvršena na osnovu dimenzionalnosti (**D**) nanostrukturnih komponenata od kojih je izgrađen materijal:

- **0D** nanostrukture (nanometarskih veličina su u svim dimenzijama) – nanočestice, nanosfere, kvantne tačke, izolovani molekuli i atomi, itd.
- **1D** nanostrukture (nanometarskih veličina su u jednoj dimenziji) – nanotube i nanožice, nanovlakna, itd.
- **2D** nanostrukture (nanometarskih veličina su u dve dimenzije) – nanoploče, nanotrake, nanodiskovi, itd.
- **3D** nanostrukture (proizvoljne strukture koje imaju nanometarske veličine u nekoj od tri dimenzije) – nanotetrapodi, nanocveće, nanočešljici [20, 37], itd.

Nanomaterijali mogu biti sačinjeni od raznovrsnih funkcionalnih materijala (metali, oksidi metala, jonska jedinjenja, keramike, poluprovodnici, organski, polimerni i biološki materijali), tako da jedna od podela može biti izvršena i na osnovu sastava (Slika 6) [38].



Slika 6. Podela nanomaterijala na osnovu sastava

2.2.3 Primena nanomaterijala u oblasti senzora

Nanomaterijali kod kojih su osnovni strukturno-izgrađivački elementi prostorno ograničeni na oblast veličine do 100 nm mogu posedovati fizička svojstva koja se značajno razlikuju od svojstava odgovarajućih materijala kod kojih su osnovni strukturno-izgrađivački elementi mikrometarskih dimenzija. Karakteristike ovih materijala, kao što su optičke osobine, tvrdoća, tačka topljenja, električne i magnetne osobine, menjaju se u odnosu na mikrometarske materijale bez promene hemijskog sastava. Najznačajnija prednost materijala nanometarskih dimenzija ogleda se u velikom odnosu specifična površina/zapremina. Smanjenjem veličine strukturno-izgrađivačkih elemenata, odnos površina/zapremina značajno raste i fenomeni vezani za površinu dominiraju u odnosu na hemijske i fizičke fenomene dominantne kod mikrometarskih materijala.

Velika površinska reaktivnost nanomaterijala prema vrstama sa kojima dolaze u kontakt čini ih idealnim kandidatima za katalizatore i senzore, a karakteristike senzora kao što su osetljivost i vreme odgovora mogu biti značajno popravljene. Hemijski, biološki i senzori za gas mogu imati najviše koristi od navedene karakteristike nanomaterijala [20]. Gas/hemijski/biološki senzori generalno se sastoje od senzorskog materijala koji reaguje na promenu gasa/hemijskog/biološkog analita i pretvarača koji konvertuju tu promenu u električni signal [39, 40]. Senzori razvijeni na osnovu dobro utemeljenih mikrotehnologija našli su svoju komercijalnu primenu; pokazuju dobru osetljivost i ponovljivost uz malu potrošnju energije. Međutim, njihove performanse još uvek nisu adekvatne za detekciju jako malih koncentracija analita, tako da bi upotreba nanomaterijala (porast specifične površine i manja veličine samog senzora) obezbedila neophodna poboljšanja [41–43].

Za nanosenzore uglavnom se koriste 0-dimenzionalni materijali (**0D**) – (nanočestice, nanokristali, nanoklasteri i kvantne tačke) koje karakterišu energetske nivoi koji intenzivno apsorbuju elektromagnetno zračenje u vidljivom i bliskom UV regionu [44].

Nanočestice koje se koriste poseduju različitu hemijsku prirodu i fizičke karakteristike [45–50]:

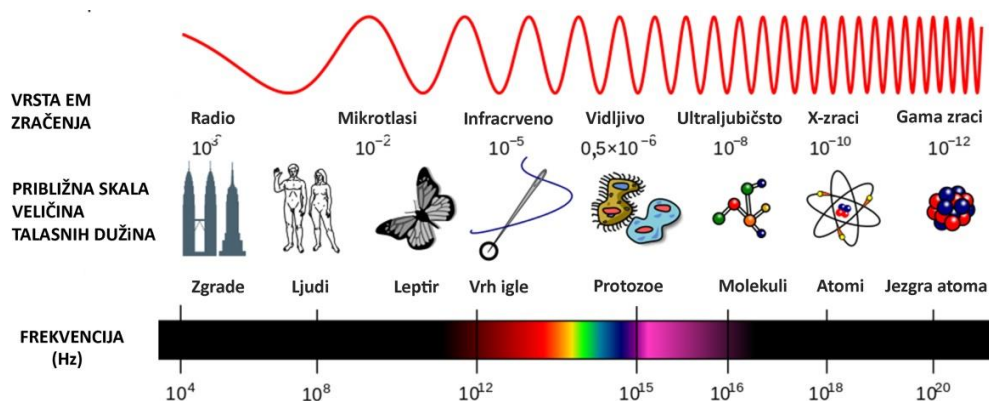
- Plemeniti metali (Au, Ag)
- Magnetični materijali (Fe_3O_4 , Fe_3S_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_2O_3 , MO, M = Ni, Co, Zn, Mn, Mg)
- Poluprovodnički materijali (CdS, CdSe, CdTe, ZnSe, PbS, PbTe)
- Nanočestice koje sadrže jone retkih zemalja (Eu (III), Sm (III), Tb (III), Gd (III))
- Čestice zasnovane na silicijumu, naročito one dopirane bojama ili površinski modifikovane različitim funkcionalnim grupama.

Poznavanje fundamentalnih osobina nanomaterijala kao i kontrolisani uslovi njihove sinteze neophodni su za dalji napredak ovog polja koje se jako brzo razvija usled sve veće potražnje za sensorima u svakodnevnom životu (automobilska industrija, komunikacije, životna sredina, biomedicina, itd.). Nanomaterijali su osim u sensorima svoje mesto pronašli i u nanoelektronici, optoelektronici, nanofotonici, nano-elektromehaničkim sistemima, bioelektronici, nanobiotehnologiji, nanohemiji, biohemiji, medicini. Velika zastupljenost dovela je do mnogo primena kao što su laseri zasnovani na kvantnom efektu, solarne ćelije/transistori, katalizatori, nano gorivne ćelije, nano sistemi za transport lekova, fotokatalizatori, nanosenzori, nanoaktuatori [51–84].

2.3 Optički hemijski senzori

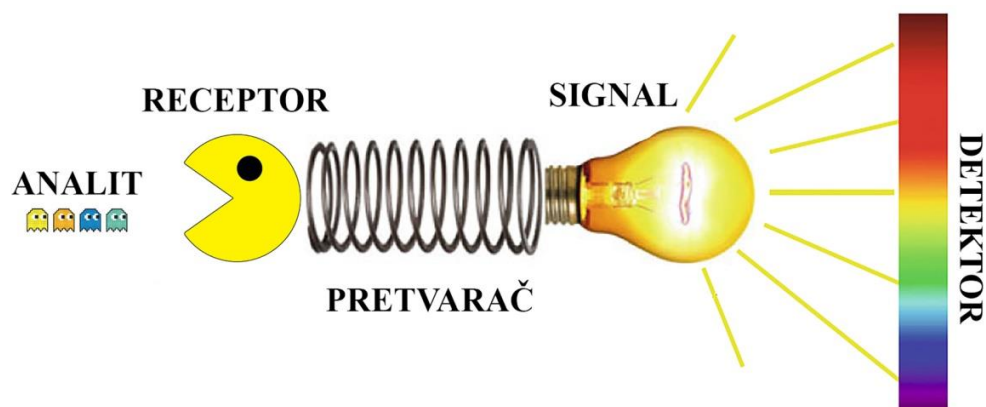
2.3.1 Pojam optičkih hemijskih senzora

Optički senzori predstavljaju klasu senzora u kojoj se elektromagnetno (EM) zračenje u pretvaraču prevodi u analitički signal. Elektromagnetni spektar je podeljen na sedam oblasti u zavisnosti od frekvencije ili talasne dužine zračenja (gama zraci, X-zraci, ultraljubičasta, vidljiva i infracrvena svetlost, mikrotalasi i radio talasi) (Slika 7).



Slika 7. Elektromagnetni spektar zračenja (preuzeto sa: Wikimedia Commons – besplatni medijski repozitorijum)

Elektromagnetno zračenje prolazi kroz uzorak (ili se prelama sa površine uzorka) koji može biti u čvrstom, tečnom ili gasovitom obliku, a interakcija sa uzorkom procenjuje se na osnovu promena u određenom optičkom parametru i u vezi je sa koncentracijom uzorka [85]. Uobičajeno se optički hemijski senzor sastoji od hemijske komponente za prepoznavanje (receptor ili element koji reaguje na analit) kuplovane sa pretvaračem (Slika 8).



Slika 8. Shema optičkog hemijskog senzora

Receptor reaguje na promenu nekog parametra (koncentracija analita, pH i slično) i dovodi do nastanka optičkog signala čiji je intenzitet proporcionalan toj promeni. Funkcija receptora je u mnogo slučajeva olakšana pomoću tankog sloja koji može da interaguje sa analitom, molekulima, da katalizuje selektivnu reakciju ili da bude u hemijskoj ravnoteži sa analitom. Optički signal koji nastaje prilikom kontakta sa receptorom, pretvarač prevodi u merljiv signal pogodan za obradu amplifikacijom, za filtriranje, snimanje i prikazivanje [4, 86]. Senzori kod kojih se receptorski deo zasniva na nekom biohemijskom principu nazivaju se optički biosenzori.

Optički senzor može biti zasnovan na nekoliko optičkih principa kao što su apsorpcija, refleksija ili luminescencija (fluorescencija i fosforescencija). Pokrivaju različite spektralne oblasti (UV – ultraljubičasta, VIS – vidljiva, IR – infracrvena, NIR – bliska infracrvena) i omogućavaju ne samo merenje intenziteta svetlosti, već i drugih povezanih osobina kao što su vreme života, indeks refrakcije, rasejanje, difrakcija i polarizacija [87].

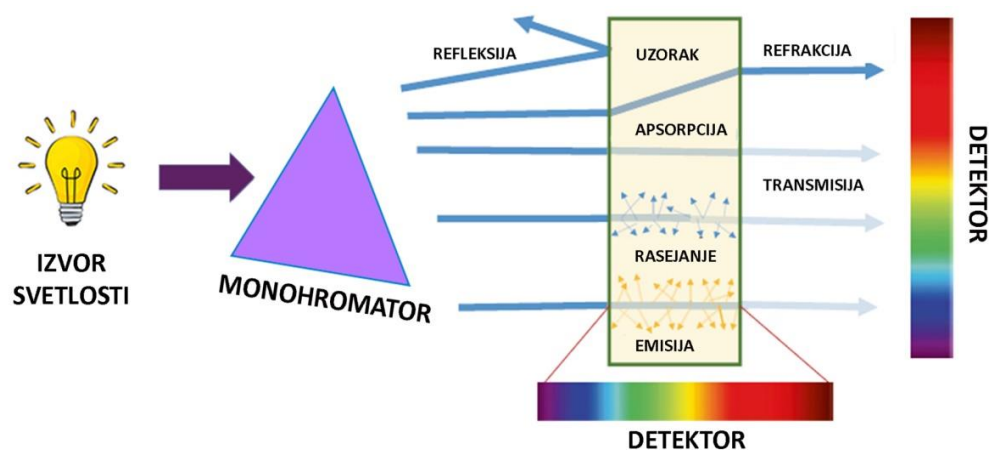
Optički hemijski senzori poseduju mnogo prednosti u odnosu na konvencionalne električne senzore: bolju selektivnost, neosetljivost na elektromagnetne interferencije, bezbedan rad sa zapaljivim i eksplozivnim jedinjenjima, bolju osetljivost, ekonomičniji su i ne-destruktivni i mogu biti minijaturizovani [88]. Međutim i pored velikog broja prednosti, optički senzori pokazuju i mane kao što su: ambijentalna svetlost može da ometa njihov rad, dugoročno je njihova stabilnost ograničena ispiranjem indikatora ili fotoizbeljivanjem, dinamički opseg je ograničen, a selektivnost može biti niska [89].

2.3.2 Principi optičke detekcije

Prilikom interakcije elektromagnetnog zračenja sa analitom javljaju se sledeći fenomeni (Slika 9):

- **Apsorpcija** – smanjenje intenziteta svetlosti koja prolazi kroz materiju (neapsorbovana svetlost se transmituje, odnosno prolazi kroz materiju).
- **Emisija** (fluorescencija ili fosforescencija) – pod uticajem spoljašnjeg izvora energije na materiju dolazi do interakcije sa molekulima i spontane emisije svetlosti.

- **Refleksija** – promena smera kretanja svetlosti na dodirnoj površini dva sredine, pri čemu se svetlost reflektuje nazad u sredinu iz koje je potekla.
- **Refrakcija** – promena smera kretanja svetlosti, koja je posledica promene brzine svetlosti. Dešava se na granicama dve površine koje imaju različite optičke gustine.
- **Rasejanje** – promena pravca i smanjenje intenziteta svetlosti prilikom interakcije sa materijom (ukoliko je frekvencija rasejane svetlosti nepromenjena rasejanje je elastično, dok se kod neelastičnog rasejanja javlja razlika u frekvenciji elektromagnetnog zračenja).



Slika 9. Različiti fenomeni primećeni prilikom interakcije svetlosti i materije

Međutim, najčešće korišćene metode u detekciji optičkim sensorima su one zasnovane na apsorpciji i emisiji svetlosti. U poređenju sa metodama zasnovanim na apsorpciji, metode zasnovane na emisiji (fluorescencija, fosforescencija ili uopšteno govoreći luminescencija) su od posebnog značaja. Fluorescencija je osetljivija metoda zbog različitih načina na koje se mere apsorpcija i fluorescencija: apsorpcija je mera razlike u intenzitetu svetlosti koja prolazi kroz referentni sistem i uzorak, a kod fluorescencije intenzitet svetlosti se meri direktno, bez poređenja sa referentnim uzorkom. Osetljivost luminescentnih metoda je oko 1000 puta veća nego kod većine spektrofotometrijskih metoda. Takođe, mogu se postići niži limiti detekcije željenih analita. Merenje intenziteta emisije je najčešće korišćena

metoda usled toga što su neophodni instrumenti jednostavni, a priprema analita ekonomična i vremenski nezahtevna [90–93].

2.3.3 Dizajn optičkog senzora

Sveukupni kvalitet senzora zavisi od komponenata koje čine ceo sistem funkcionalnim: pretvarača, osetljivosti tankog sloja (ukoliko ga ima), izvora svetlosti, elektronike na osnovu koje se sakupljaju podaci i softvera za evaluaciju prikupljenih podataka.

Optički sistem za detekciju može biti zasnovan na:

- Direktnom merenju
- Indirektnom merenju u prisustvu indikatora.

U slučaju direktnog optičkog senzora, detekcija analita se vrši na osnovu neke sopstvene optičke osobine analita kao što su apsorpcija ili luminescencija. U slučaju indirektnih optičkih senzora, promena u optičkom odgovoru posrednika (to su obično molekuli osetljivi na analit – indikator) koristi se za praćenje promene koncentracije analita [86, 94].

2.3.4 Indikatori (Probe) zasnovane na korišćenju luminescencije

Vrlo često analiti koje je neophodno detektovati ne poseduju optičke osobine pogodne za merenje luminescencije; u takvim slučajevima rešenje predstavlja korišćenje indikatora/proba. Osnovi princip je transformacija merene koncentracije analita u merljiv analitički signal, odnosno indirektno se na osnovu promena optičkih osobina indikatora prati promena koncentracije analita. Indikatori /Probe mogu biti:

- Kolorimetrijske – zasnovane na merenju apsorpcije ili
- Luminescentne – zasnovane na merenju emisije svetlosti.

Primarni interes je na luminescentnim probama usled njihove interdisciplinarnosti, osetljivosti i primenljivosti za različite principe detekcije, a koncentracija samog analita se određuje na osnovu promene emisionih osobina probe. Kako je luminescencija osetljivija tehnika za detekciju od apsorpcije u literaturi se češće javljaju radovi vezani za detekciju

pomoću luminescentnih proba i senzora, pri čemu su raznovrsni fluorescentni i luminescentni materijali u formi molekula, kompleksa i nanočestica dostupni za implementaciju u senzorskim tehnologijama [95–97]. U porastu je primena luminescentnih metal-jon helirajućih kompleksa, fluorescentnih polimernih molekula, različitih vrsta nanočestica (nanočestice dopirane bojama, silicijumske nanočestice, kvantne tačke, dendrimeri, itd.) kao i organskih boja koje se najčešće primenjuju kao indikatori [98–107].

2.4. Luminescencija

Termin luminescencija (lat. *Lumen* = svetlost) uveo je 1888. godine nemački fizičar i istoričar nauke, Ailhard Videman, da opiše sve one fenomene svetla koji nisu rezultat promene temperature (luminescencija nije toplotno zračenje i često se naziva „hladna” svetlost) [108].

Luminescencija se definiše kao fenomen u kome se supstanca pobuđuje nekom vrstom spoljašnje energije, nakon čega se apsorbovana energija iz pobuđenog stanja spontano emituje u vidu svetlosti. Luminescencija predstavlja emisiju svetlosti ne samo u vidljivom delu elektromagnetnog spektra, već i u ultraljubičastom i bliskom infracrvenom.

U osnovi, sve luminescentne tehnike se zasnivaju na detekciji i analizi elektromagnetnog zračenja emitovanog iz materije nastalog usled niza fizičkih i hemijskih procesa. Tabela 2 prikazuje klasifikaciju različitih vrsta luminescencije u zavisnosti od načina pobuđivanja [109, 110].

Tabela 2. Podela luminescencije na osnovu načina pobuđivanja

Vrsta luminescencije	Način pobuđivanja
Fotoluminescencija (fluorescencija i fosforescencija)	Apsorpcija EM zračenja (fotona); brza emisija pri prelasku iz pobuđenog spinski dozvoljenog stanja u osnovno stanje (fluorescencija); odložena emisija koja se dešava prelaskom iz spinski zabranjenog pobuđenog stanja u osnovno stanje (fosforescencija)
Mehanoluminescencija	Primena mehaničke energije na čvrstom materijalu

(triboluminescencija, piezoluminescencija, sonoluminescencija, fraktoluminescencija)	(raskidanje veza grebanjem, lomljenjem, trljanjem – triboluminescencija ; primena pritiska na materijal – piezoluminescencija ; raskidanje veza u kristalima usled pojave fraktura – fraktoluminescencija ; implozija mehurića u tečnosti primenom zvuka – sonoluminescencija)
Radioluminescencija	Dejstvo jonizujućeg zračenja (α -, β -, γ -zruci, X-zruci, kratkotalasno UV zračenje)
Kristaloluminescencija	Kristalizacija (čvrsti kristali se dobijaju direktno iz rastvora, rastopa ili ređe iz gasa)
Elektroluminescencija	Izlaganja materijala jakom električnom polju. Tu spada i katodoluminescencija (dejstvo katodnih zraka (snopa elektrona) na materijal)
Termoluminescencija	Dejstvo toplotne energije na materijal koji je već prethodno elektronski pobuđen pomoću elektromagnetnog ili drugog jonizujućeg zračenja
Hemiluminescencija (bioluminescencija i elektrohemiluminescencija)	Hemijska reakcija. Ukoliko se javlja u živim organizmima (bioluminescencija), a ukoliko je u pitanju pobuđivanje elektrohemijskom reakcijom (elektrohemiluminescencija)

2.4.1 Fotoluminescencija

Kao što je prikazano u Tabeli 2 fotoluminescencija predstavlja proces emisije svetlosti nakon apsorbovanja fotona elektromagnetnog zračenja što predstavlja brz radijacioni proces (reda veličine 10^{-15} s). Pobuđena elektronska stanja molekula nastaju pobuđivanjem spoljašnjih elektrona, iz vezivnih ili nevezivnih, u antivezivne molekulske orbitale. Mehanizmi deekscitacije su procesi u kojima dolazi do interkonverzije energije između pobuđenih elektronskih stanja i osnovnog elektronskog stanja molekula, a mogu biti neradijacioni i radijacioni. Radijacioni prelazi obuhvataju fosforescenciju i fluorescenciju, a da bi se objasnila razlika u procesima koji dovode do ovih fenomena treba definisati pojam multipletnosti (M):

$$M = 2S + 1 \quad (2)$$

S – spinski kvantni broj koji predstavlja sumu svih spinova elektrona u molekulu

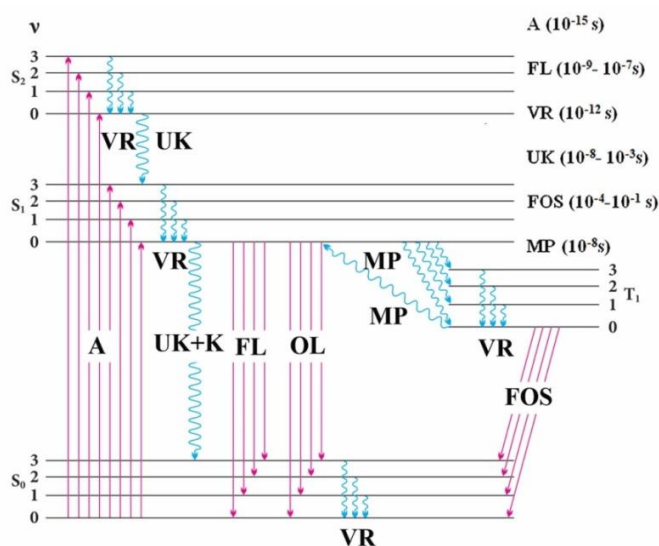
Za molekul koji ima paran broj elektrona važi da je $S = 0$, a $M = 1$ i takvo stanje se naziva singletno. Osnovno singletno stanje se označava sa S_0 , dok se prvo i drugo pobuđeno singletno stanje označavaju sa S_1 i S_2 . U ekscitovanom stanju elektron može da menja orijentaciju spina i tada je $S = 1$, a $M = 3$ – tripletno stanje (stanje najniže energije se označava sa T_1).

Apsorpcijom elektromagnetnog zračenja elektroni dobijaju dovoljno energije da sa osnovnog singletnog stanja (S_0) pređu u neko od elektronskih (S_1 , S_2 , ...) i vibracionih (v) pobuđenih stanja. Prilikom interakcije sa fononima podležu vibracionoj relaksaciji na najniži vibracioni nivo pobuđenog elektronskog stanja, neradijacionim procesima pri čemu dolazi do gubitka dela energije. Deo energije gube i procesom unutrašnje konverzije – dešava se između vibracionih nivoa dva elektronska stanja iste multiplernosti ($\sim 10^{-12}$ s). Deo energije može se osloboditi i neradijacionim procesima koji se nazivaju gašenje luminescencije (engl. *Quenching*). Fluorescencija nastaje prilikom elektronski dozvoljenog prelaza (prelaz između stanja iste multiplernosti) sa pobuđenog S_1 nivoa na S_0 osnovni nivo koji se odvija veoma brzo ($\sim 10^{-9} - 10^{-7}$ s), pri čemu se emituje foton niže energije od ekscitacionog fotona.

Fosforescencija i odložena luminescencija su, za razliku od fluorescencije, procesi koji započinju prelaskom elektrona iz singletnog pobuđenog stanja međusistemskim prelazima (vrsta neradijacionih prelaza) u tripletno pobuđeno elektronsko stanje, a potom se dešava zabranjen prelaz (prelaz između stanja različite multiplernosti) sa pobuđenog nivoa T_1 na osnovni nivo S_0 . Fosforescencija kao elektronski zabranjen prelaz za posledicu ima znatno duže vreme života u poređenju sa fluorescencijom (vreme života prelaza obrnuto proporcionalno njegovoj verovatnoći); fosforescencija ($\sim 10^{-4} - 10^{-1}$ s) je za nekoliko redova veličine duži proces od fluorescencije ($\sim 10^{-9} - 10^{-7}$ s). U slučaju odložene luminescencije elektroni se međusistemskim prelazom vraćaju na prvo pobuđeno singletno stanje, a onda se radijaciono deekscituju u osnovno elektronsko stanje. Ono što treba istaći je da se u sva tri slučaja radijacionih prelaza (fluorescencija, fosforescencija, odložena luminescencija) emisija fotona dešava samo sa pobuđenog stanja najniže energije (bilo

singletnog, bilo tripletnog). Ovaj fenomen nosi ime u čast američkog fizičara Majkla Kaša – Kaša pravilo [110, 111].

Opisani procesi deekscitacije sa karakterističnim dužinama trajanja slikovito su prikazani Jablonski dijagramom (Slika 10). Dijagram je dobio ime po fizičaru Aleksandru Jablonskom koji se zbog svojih dostignuća u ovoj oblasti smatra ocem fluorescentne spektroskopije. Kao što se može videti sa dijagrama energija emisije je obično niža od energije apsorpcije [112].



Slika 10. Ilustracija procesa uključenih u fotoluminescenciju, tzv. Jablonski dijagram.

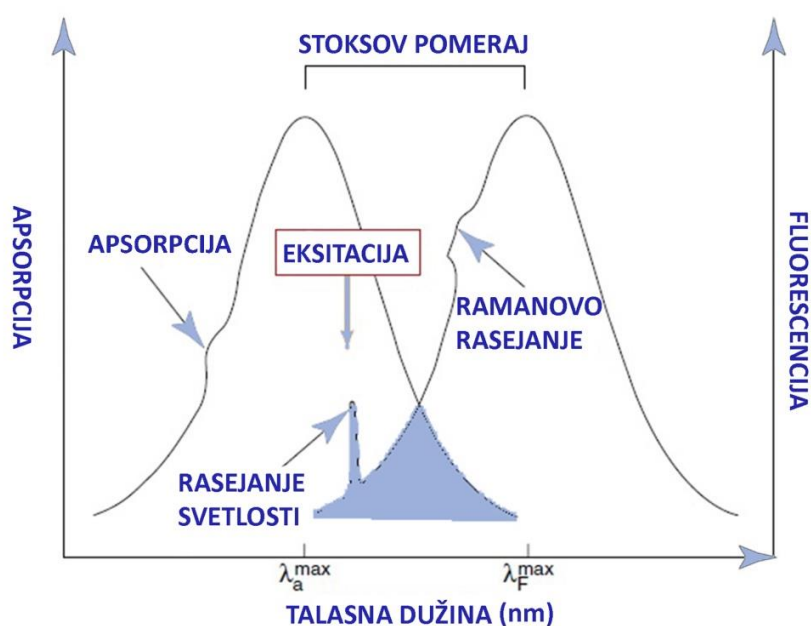
A – apsorpcija; **VR** – vibraciona relaksacija; **UK** – unutrašnja konverzija;

K – kvenčovanje; **FL** – fluorescencija; **OL** – odložena luminescencija;

MP – međusistemski prelazi; **FOS** – fosforescencija

Fluorescencija se obično javlja na nižim energijama, odnosno na većim talasnim dužinama u poređenju sa apsorpcijom, a možemo razlikovati emisione i ekscitacione fotoluminescentne spektre (Slika 11). Emisioni spektar predstavlja zavisnost intenziteta fotoluminescentne emisije u funkciji talasne dužine pri fiksnoj talasnoj dužini ekscitacije. Ekscitacioni spektar predstavlja zavisnost intenziteta fotoluminescentne emisije na

konstantnoj talasnoj dužini (obično maksimumu fluorescencije ili fosforescencije) pri različitim talasnim dužinama pobuđivačkog zračenja. Eksitacioni i emisioni spektri su simetrični zato što se iste vrste prelaza dešavaju i prilikom apsorpcije i prilikom emisije i slični vibracioni nivoi postoje i u osnovnom i u pobuđenom stanju. Ovaj fenomen poznat je kao pravilo predmeta i lika u ogledalu (engl. *Mirror image rule*).



Slika 11. Prikaz tipičnog apsorpcionog i fluorescentnog emisionog spektra (ekscitacioni spektar se uobičajeno poklapa sa apsorpcionim spektrom, a talasna dužina ekscitacije je obično blizu maksimuma pika; najveće rasejanje svetlosti je na talasnoj dužini ekscitacije, a Ramanovo rasejanje se primećuje samo kod jako malih intenziteta fluorescencije)

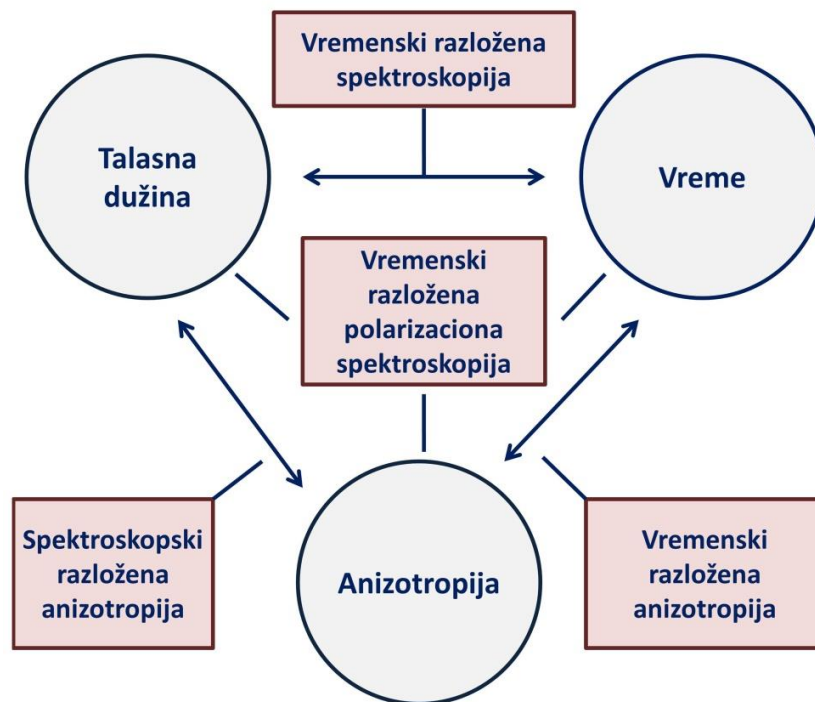
Adekvatan odabir ekscitacionih i emisionih talasnih dužina važan je za detekciju korišćenjem fluorescentnih tehnika. S obzirom da je emisioni spektar pomeren ka većim talasnim dužinama u poređenju sa ekscitacionim spektrom (Stoksovo pomeranje), najveći intenzitet fluorescencije biće postignut ako se emisija prati primenom ekscitacije koja odgovara talasnoj dužini maksimuma.

Glavne prednosti kada se razmatra primena fluorescencije u senzingu odnosi se na neinvazivnost ovih tehnika, jednostavnost, brzinu, ekonomičnost kao i dobru osetljivost čak i prilikom detekcije pojedinačnih molekula. Fluorescencija se kao metoda za detekciju koristi u medicini, ali i u oblasti hemije, biohemije, zaštite životne sredine kao i forenzike, a već sada je moguće meriti fluorescenciju tkiva i time dobiti informacije o pH i koncentraciji jona.

2.4.2 Parametri fluorescencije koji se mogu koristiti u senzingu

Intenzitet fluorescencije može se iskoristiti za praćenje koncentracije različitih fluoroformi, međutim, kada se govori o primeni fluorescencije u senzingu obično se koriste fluorescentne probe za indirektno merenje koncentracije željenih analita, a ne same fluoroforme. Senzing zasnovan na fluorescenciji zahteva promenu neke spektralne veličine fluorescentne probe u prisustvu analita. Može doći do promena u intenzitetu emisije, ekscitacionom spektru, emisionom spektru, anizotropiji ili vremenu života (Slika 12).

Najdirektnija metoda je merenje promena intenziteta fluorescencije u prisustvu analita. Intenzitet fluorescencije, F , može biti izmeren pri odgovarajućim talasnim dužinama emisije i ekscitacije. Ukoliko je nepraktično koristiti direktno merenje intenziteta fluorescencije, kao što je slučaj kod klinički relevantnih analita, moguće je koristiti merenje odnosa intenziteta signala probe na dve različite talasne dužine (engl. *Wavelength-ratiometric probes*) – prednost ovakvih fluorescentnih proba je u tome što odnos signala ne zavisi od koncentracije probe.



Slika 12. Parametri fluorescencije koji se koriste u senzingu

Još jedna metoda koja se zasniva na merenju odnosa signala, a ne zavisi od koncentracije probe je anizotropija. Emisiona anizotropija, r (ili sličan parameter polarizacije, P) predstavlja odnos intenziteta fluorescencije u funkciji vertikalne i horizontalne polarizacije. Emisija se može okarakterisati i vremenom života τ (engl. *Lifetime*, LT). Vreme života predstavlja vreme potrebno da intenzitet emisije opadne za $1/e$ od početne vrednosti, što se može izraziti jednačinom koja povezuje vreme života prelaza i intenzitet fluorescencije:

$$I_t = I_0 \exp(-t/\tau), \quad (3)$$

I_t – intenzitet luminescencije u vremenu t , I_0 – intenzitet emisije za $t = 0$, τ vreme života prelaza.

Postoje dve metode za merenje vremena života pobuđenog stanja: merenje u vremenskom ili u frekventnom domenu. Do pre nekoliko godina merenje vremena života je smatrano

kompleksnom tehnikom. Napredak u razvoju elektrooptičkih tehnologija olakšava merenja vremena života u domenu nano sekundi (ns), korišćenjem malih i jeftinih instrumenata.

Svi opisani parametri mogu biti određeni u funkciji ekscitacionih i emisionih talasnih dužina i uz odgovarajuće metode za njihovo praćenje mogu se koristiti za dizajn funkcionalnih fluorescentnih senzora [5, 113].

2.4.2.1 Senzing zasnovan na merenju intenziteta

Već je napomenuto da je praćenje promene intenziteta luminescencije vrlo jednostavna tehnika za detekciju. Promena intenziteta emisije može se odvijati na dva načina:

- Gašenje intenziteta emisije – „kvenčing” (engl. *Quenching*) ili
- Pojačanje intenziteta emisije (engl. *Enhancement*).

Merenje promene intenziteta luminescencije pri jednoj talasnoj dužini predstavlja najjednostavniju, a i dalje veoma osetljivu metodu za dobijanje informacija o željenom analitu pomoću odabrane fluorescentne probe. U mnogo slučajeva, veoma je jednostavno da se fenomeni gašenja/pojačanja intenziteta emisije dovedu u vezu sa detekcijom. Promena u intenzitetu reflektuje promenu fundamentalnog parametra emisije – kvanti prinos (engl. *Quantum yield*, QY).

Adekvatan odabir talasnih dužina ekscitacije i emisije važan je za intenzivnu detekciju i kao što je već napomenuto najveći intenzitet fluorescencije biće dobijen ukoliko talasne dužine ekscitacije odgovaraju maksimumu i ukoliko se uzmu u obzir komplikacije koje potiču od rasejanja svetla. Promena intenziteta emisije u prisustvu analita, od veoma visokih vrednosti do nulte ili skoro nulte vrednosti (vrednosti bez i u prisustvu analita) i obrnuto (pojačavanje intenziteta luminescencije) osnova je senzora koji se zasnivaju na ovom parametru fluorescencije [5, 113].

2.4.2.2 Smanjenje intenziteta emisije – kvenčovanje intenziteta fluorescencije

Kvenčovanje fluorescencije odnosi se na bilo koji proces koji smanjuje intenzitet fluorescencije uzorka (reakcije u pobuđenom stanju, preraspodele u molekulu, transfer energije, formiranje kompleksa u osnovnom stanju i kolizioni kvenčing). Osim već navedenih uzroka smanjenja intenziteta fluorescencije, ono može biti i posledica optičkih osobina samog uzorka kao što su visoka optička gustina i zamućenost (ovakva vrsta kvenčinga sadrži jako malo informacija o samim molekulima).

Kvenčovanje fluorescencije dosta je proučavano i kao fundamentalan fenomen i kao metoda za dobijanje informacija o sistemima koji dovode do kvenčovanja. I dinamički (kolizioni) i statički (formiranje kompleksa) kvenčing zahtevaju da fluorescentna proba i supstanca koja se ponaša kao gasitelj intenziteta luminescencije – kvenčer (engl. *Quencher*) budu u kontaktu. U slučaju dinamičkog kvenčinga, kvenčer difunduje do probe u toku vremena života pobuđenog stanja. Po kontaktu, proba se vraća u osnovno stanje pri čemu ne dolazi do emisije fotona. Suštinski, kvenčing se dešava bez trajne promene molekula, odnosno bez fotohemijske reakcije. U slučaju statičkog kvenčinga, u osnovnom stanju formira se kompleks između probe i kvenčera koji nije fluorescentan. Kontakt između kvenčera i probe može se iskoristiti za senzing, za proveru dostupnosti probe kvenčerima ili za računanje difuzionog koeficijenta kvenčera na osnovu stepena kolizionog kvenčinga [5, 113].

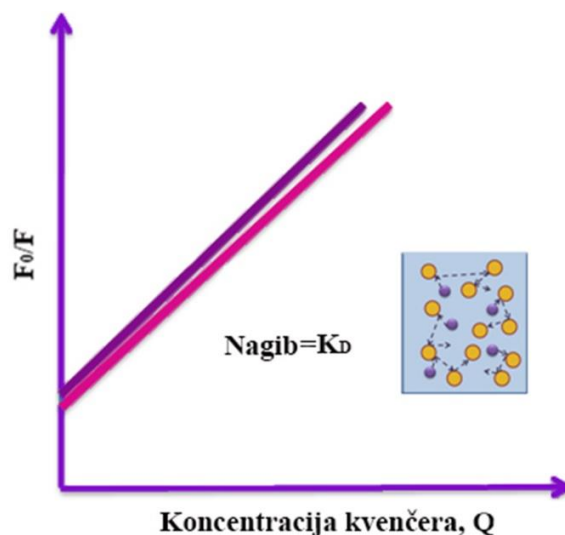
2.4.2.2.1 Dinamički (kolizioni) kvenčing

Dinamičko kvenčovanje intenziteta emisije fluorescentne probe opisuje se Stern-Volmer jednačinom:

$$F_0/F = 1 + k_q\tau_0 [Q] = 1 + K_D[Q] \quad (4)$$

U ovoj jednačini F_0 i F su intenziteti fluorescencije u odsustvu i prisustvu gasitelja intenziteta luminescencije, k_q je bimolekulska konstanta kvenčovanja, a τ_0 je vreme života u

odsustvu kvenčera, dok Q predstavlja koncentraciju gasitelja intenziteta fluorescencije, a Stern-Volmer konstanta kvenčovanja data je u sledećoj formi – $K_D = k_q \tau_0$. Obično se podaci vezani za kvenčovanje predstavljaju grafički kao zavisnost F_0/F od koncentracije kvenčera $[Q]$, pri čemu nagib odgovara konstanti kvenčovanja K_D (Slika 13).



Slika 13. Dinamičko kvenčovanje intenziteta fluorescencije u prisustvu gasitelja intenziteta

Korisno je imati kao podatak da je K_D^{-1} ona koncentracija kvenčera pri kojoj je $F_0/F = 2$, odnosno 50% intenziteta fluorescencije je kvenčevano. Linearnost Stern-Volmer krive ukazuje da je u sistemu prisutna samo jedna vrsta probe koja je podjednako dostupna kvenčerima. Ukoliko proba postoji u različitim oblicima, od kojih jedan nije dostupan kvenčeru dolazi do odstupanja od linearnosti.

Stern-Volmer jednačina može se dobiti i na osnovu razmatranja određenog udela pobuđene probe koja se raspada emisijom u odnosu na ukupnu količinu probe. Ovaj udeo (F/F_0) dat je stepenom konstante raspada u odsustvu kvenčera (γ) i totalnog stepena raspada u prisustvu kvenčera ($\gamma + k_q [Q]$):

$$F/F_0 = \gamma / (\gamma + k_q [Q]) = 1 / (1 + K_D [Q]) \quad (5)$$

S obzirom da je dinamički kvenčing proces kojim se vrši smanjenje naseljenosti pobuđenog stanja vreme života u odsustvu (τ_0) i prisustvu kvenčera (τ) može se prikazati na sledeći način:

$$\tau_0 = \gamma^{-1} \quad (6)$$

$$\tau = (\gamma + k_q [Q])^{-1} \quad (7)$$

$$\tau_0 / \tau = 1 + k_q \tau_0 [Q] \quad (8)$$

Gore navedene jednačine ilustruju važnu karakteristiku dinamičkog kvenčovanja, a to je da dolazi do jednakog pada u intenzitetu fluorescencije i vremenu života iz čega sledi:

$$F_0/F = \tau_0 / \tau \quad (9)$$

Pad u vrednostima vremena života dešava se zato što je kvenčovanje dodatni proces kojim se vrši smanjenje naseljenosti pobuđenog stanja (kvenčovanjem se vrši smanjenje naseljenosti pobuđenog stanja bez emisije fluorescencije) [5, 113].

2.4.2.2.2 Statički kvenčing (formiranje kompleksa između probe i kvenčera)

U okviru prethodnog poglavlja opisan je dinamički kvenčing koji predstavlja vremenski zavisani proces. Kvenčovanje se može desiti i kao rezultat formiranja kompleksa koji ne fluorescira (između probe i kvenčera) u osnovnom stanju. Kada ovaj kompleks apsorbira svetlost odmah se vraća u osnovno stanje bez emisije fotona. Kod statičkog kvenčinga zavisnost intenziteta fluorescencije od koncentracije kvenčera izvodi se na osnovu konstante građenja kompleksa

$$K_s = [F-Q]/[F] [Q], \quad (10)$$

[F-Q] – koncentracija kompleksa koji se formira, [F] – koncentracija nekompleksirane probe, [Q] – koncentracija kvenčera. Ukoliko vrste koje učestvuju u formiranju kompleksa

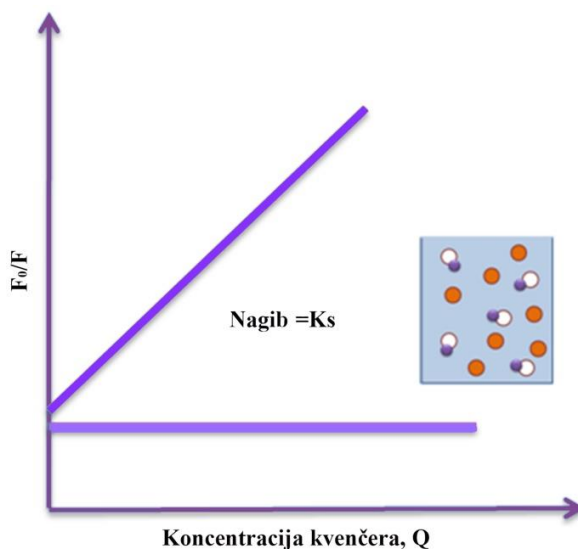
ne fluoresciraju, onda je udeo fluorescencije koja preostaje (F/F_0) dat kao udeo ukupne količine probe koja nije kompleksirana: $f = F/F_0$. Ukupna koncentracija probe $[F]_0$ data je sledećim izrazom:

$$[F]_0 = [F] + [F-Q], \text{ sledi} \quad (11)$$

$$K_s = [F]_0 - [F] / [F] [Q] = [F]_0 / [F] [Q] - 1/[Q] \quad (12)$$

$$F_0/F = 1 + K_s[Q] \quad (13)$$

Kao i u slučaju dinamičkog kvenčovanja zavisnost je linearna, s tim što je konstanta kvenčovanja u ovom slučaju konstanta asocijacije odnosno formiranja kompleksa, K_s (Slika 14).



Slika 14. Statičko kvenčovanje intenziteta fluorescencije u prisustvu gasitelja intenziteta

Statički kvenčing eliminiše deo fluorescentnih proba iz posmatranja, kompleksirana proba ne fluorescira i fluorescencija potiče isključivo od fluorescentnih proba koje ne učestvuju u građenju kompleksa. Vreme života slobodnih fluorescentnih proba nije kvenčevano i iznosi τ_0 . Za statički kvenčing, za razliku od dinamičkog kvenčinga (9) važi izraz:

$$\tau_0/\tau = 1 \quad (14)$$

Merenje života luminescencije predstavlja najpouzdaniju metodu za razlikovanje statičkog i dinamičkog gašenja intenziteta fluorescencije. Dodatna metoda za razlikovanje može biti pažljivo proučavanje apsorpcionih spektara fluorescentne probe. Dinamički kvenčing utiče samo na pobuđena stanja tako da se ne očekuju promene u apsorpcionom spektru, za razliku od statičkog kvenčinga gde formiranje kompleksa dovodi do perturbacija spektra. Takođe, dinamički i statički kvenčing se mogu razlikovati na osnovu različite zavisnosti od temperature i viskoznosti. Više temperature rezultuju bržom difuzijom i samim tim većim stepenom dinamičkog kvenčinga, dok kod statičkog kvenčinga utiču na disocijaciju slabo vezanih kompleksa čime se smanjuje stepen ove vrste kvenčinga [5, 113].

2.5 Retke zemlje

Retke zemlje ili retki metali (engl. *Rare earth*, RE) je trivijalni naziv za grupu elemenata koju sačinjavaju: itrijum (^{39}Y), skandijum (^{21}Sc) i 15 elemenata III A grupe periodnog sistema elemenata (od lantana (^{57}La) do lutecijuma (^{71}Lu)) koji su izdvojeni u zaseban niz pod nazivom lantanidi. U vreme otkrića, smatralo se da su oksidi ovih elemenata retki minerali, pa odatle i potiče naziv, dok reč lantanid potiče od grčke reči "λαντθανειν" – sakriven. Ovaj naziv je sasvim adekvatan imajući u vidu da je bilo potrebno više od jednog veka da se sve retke zemlje otkriju i razdvoje [114].

Retke zemlje, pored elektronske konfiguracije atoma ksenona, Xe: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$ ([Xe]), sadrže i delimično popunjene $4f^n$ orbitale (n ima vrednost od 0 do 14) zbog čega se često nazivaju unutrašnjim prelaznim elementima (*f*-elementi). Joni bez *f* elektrona (lantan, itrijum, skandijum i lutecijum) nemaju elektronske energetske nivoe koji bi mogli da dovedu do luminescentnih i ekscitacionih procesa u vidljivom delu spektra. Za razliku od njih, ostali lantanidi imaju različit broj elektrona u delimično popunjenim $4f$ orbitalama (od Ce^{3+} do Lu^{3+} imaju od 1 do 14 elektrona) što rezultuje time da svaki jon

retke zemlje ima svoje specifične energetske nivoe i tipične luminescentne linije oko i u vidljivom delu spektra (elektronske konfiguracije jona trovalentnih retkih zemalja date su u Tabeli 3). Retke zemlje se najčešće nalaze u trovalentnom oksidacionom stanju (RE^{3+}), mada je moguće i dvovalentno i četvorovalentno oksidaciono stanje (RE^{2+} , RE^{4+}) [115].

Tabela 3. Elektronske konfiguracije trovalentnih jona retkih zemalja

Atomski broj (Z)	Simbol	Element	Konfiguracija (Ln^{3+})
57	La	Lantan	[Xe]
58	Ce	Cerijum	[Xe]4f ¹
59	Pr	Prazeodijum	[Xe]4f ²
60	Nd	Neodimijum	[Xe]4f ³
61	Pm	Prometijum	[Xe]4f ⁴
62	Sm	Samarijum	[Xe]4f ⁵
63	Eu	Europijum	[Xe]4f ⁶
64	Gd	Gadolinijum	[Xe]4f ⁷
65	Tb	Terbijum	[Xe]4f ⁸
66	Dy	Disprozijum	[Xe]4f ⁹
67	Ho	Holmijum	[Xe]4f ¹⁰
68	Er	Erbijum	[Xe]4f ¹¹
69	Tm	Tulijum	[Xe]4f ¹²
70	Yb	Iterbijum	[Xe]4f ¹³
71	Lu	Lutecijum	[Xe]4f ¹⁴

U atomima sa više elektrona karakterizacija elektronskih stanja nije jednostavna i u obzir treba uzeti i međusobne elektronske interakcije:

- Spin-spin interakcije,
- Orbitalno-orbitalne interakcije i
- Spin-orbitalne interakcije.

Rasel-Sandersova (engl. *Russell-Saunders*) šema je najčešće korišćen metod za prikazivanje gore navedenih interakcija koja se zasniva na pretpostavci da su intenziteti u sledećoj relaciji [116]:

$$\text{Spin-spin} > \text{Orbitalno-orbitalne} > \text{Spin-orbitalne}$$

Osnovna stanja u atomima/ionima sa više elektrona mogu se obeležiti Rasel-Sandersovim pravilom kod koga se kvantni brojevi S, L i J definišu za sistem elektrona:

$${}^2S+{}^1L_J \quad (15)$$

Rezultujući kvantni broj spina sistema elektrona (S) dobija se sabiranjem spinskih kvantnih brojeva nesparenih pojedinačnih elektrona:

$$S = \text{broj nesparenih } e^- \times \frac{1}{2} \quad (16)$$

U slučaju jona trovalentnog europijuma postoji 6 nesparenih elektrona (na primeru jona europijuma biće prikazano izvođenje i kvantnih brojeva L i J):

$$S = 6 \times \frac{1}{2} = 3 \quad (17)$$

Orbitalni kvantni broj momenta impulsa sistema elektrona (L) služi da definiše energetska stanja sistema elektrona. Kvantni broj L se dobija sabiranjem proizvoda dobijenih množenjem broja elektrona u svakoj pojedinačnoj orbitali sa oznakom orbitale (m_l) (za trovalentni jon europijuma dat je prikaz oznaka orbitala i broja elektrona kroz Tabelu 4):

Tabela 4. Prikaz oznaka orbitala i broja elektrona na primeru jona europijuma

Jon	m_l					
	-3	-2	-1	0	1	2
Eu ³⁺	↑	↑	↑	↑	↑	↑

$$L = \left| \sum (m_l \times \text{broj } e \text{ u orbitali}) \right| \quad (18)$$

U slučaj trovalentnog jona europijuma sledi:

$$\left| (-3 \times 1) + (-2 \times 1) + (-1 \times 1) + (0 \times 1) + (1 \times 1) + (2 \times 1) \right| = \left| -3 - 2 - 1 + 0 + 1 + 2 \right| = 3 \quad (19)$$

Ova stanja (termovi) označavaju se kao što je prikazano u Tabeli 5.

Tabela 5. Oznake termova za datu vrednost L

L	0	1	2	3	4	5
	S	P	D	F	G	H

Nivoi nastali spin-orbitalnim cepanjem označavaju se kvantnim brojem ukupnog momenta impulsa (J) koji ima celobrojne vrednosti u intervalu $[L-S, L+S]$. U slučaju trovalentnog jona europijuma, moguće vrednosti kvantnog broja J su $\{0, 1, 2, 3, 4, 5, 6\}$. Takođe, pomoću kvantnog broja J moguće je odrediti i osnovno stanje višeelektronskih atoma ili jona na sledeći način:

$$J = L-S, \text{ kada je broj } f\text{-elektrona} < 7 \quad (20)$$

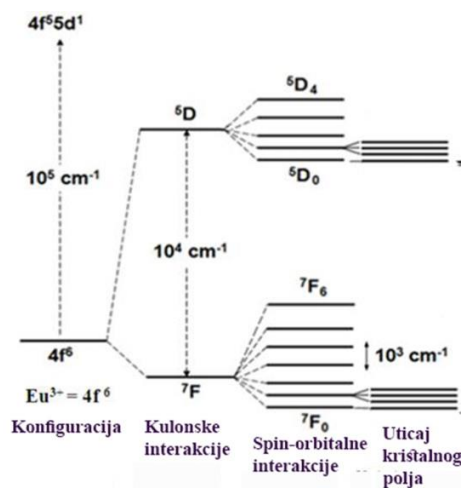
$$J = L+S, \text{ kada je broj } f\text{-elektrona} > 7 \quad (21)$$

Na kraju, osnovno stanje jona trovalentnog europijuma prema Rasel-Sandersovom pravilu može se označiti sa 7F_0 (osnovni termovi za ostale retke zemlje prikazani su u Tabeli 6).

Tabela 6. Način označavanja osnovnog terma trovalentnih jona retkih zemalja

Ln^{3+}	Osnovni term
La^{3+}	1S_0
Ce^{3+}	${}^2F_{5/2}$
Pr^{3+}	3H_4
Nd^{3+}	${}^4I_{9/2}$
Pm^{3+}	5I_4
Sm^{3+}	${}^6H_{5/2}$
Eu^{3+}	7F_0
Gd^{3+}	${}^8S_{7/2}$
Tb^{3+}	7F_6
Dy^{3+}	${}^6H_{15/2}$
Ho^{3+}	5I_8
Er^{3+}	${}^4I_{15/2}$
Tm^{3+}	3H_6
Yb^{3+}	${}^2F_{7/2}$
Lu^{3+}	1S_0

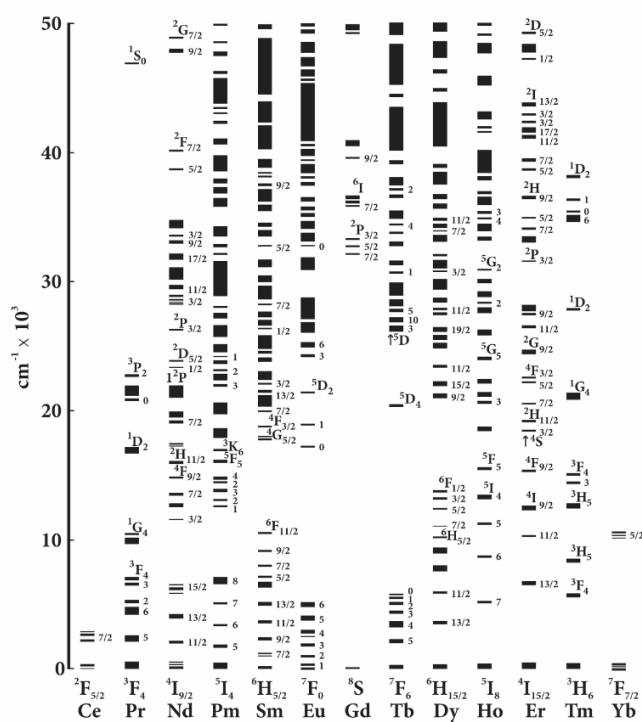
Svaki nivo označen brojem J podeljen je na određen broj podnivoa usled cepanja atomskih nivoa dejstvom kristalnog polja (Štarkov efekat). Broj podnivoa određuje se za ceo broj kao $(2J+1)$ ili za polu-ceo broj J kao $(J+1/2)$. Na broj podnivoa utiče simetrija kristalnog polja koje neposredno okružuje jon retke zemlje, dok je širina nivoa određena intenzitetom cepanja. Na primer, osnovno stanje jona Eu^{3+} ne cepa se pod dejstvom kristalnog polja ($2 \times 0 + 1 = 1$), dok se nivo 7F_1 u kristalnom polju cepa na 3 podnivoa ($2 \times 1 + 1 = 3$). Na Slici 15 prikazano je cepanje energetskih nivoa jona trovalentnog europijuma usled kulonskih, spin-orbitalnih interakcija i pod uticajem kristalnog polja.



Slika 15. Cepanje energetskih nivoa jona trovalentnog europijuma usled kulonskih, spin-orbitalnih i interakcija sa kristalnim poljem

Dieke i Krosvajt su proučavali karakteristične energetske nivoe $4f$ elektrona trovalentnih jona retkih zemalja i njihovi rezultati objedinjeni su kroz Dieke dijagram (Slika 16) [117]. $4f$ elektroni jona retkih zemalja zaštićeni su od dejstva kristalnog polja spoljašnjim $5s$, $5p$ i $6s$ orbitalama. Takođe, joni retkih zemalja se nalaze i na velikom rastojanju od okolnih jona u kristalnoj rešetki, što njihova optička svojstva čini veoma sličnim optičkim svojstvima slobodnih jona [118]. Uticaj rešetke matrice na njihova optička svojstva je mali, ali od ključne važnosti. Dijagram je konstruisan na osnovu eksperimentalnih podataka (dobijenih iz optičkih spektara jona retkih zemalja ugrađenih u LaCl_3 kristal) i može se primeniti na skoro sve matrice jer maksimalne varijacije u energetskim nivoima (usled raznovrsnosti

matrica) ne prelaze nekoliko stotina cm^{-1} . Preciznije se položaji i energije energetskih nivoa mogu odrediti korišćenjem tabličnih vrednosti [119]. Luminescencija jona retkih zemalja koja potiče od elektronskih prelaza između $4f$ nivoa posledica je magnetno-dipolnih ili električno-dipolnih interakcija. Električno-dipolni $f - f$ prelazi u slobodnim $4f$ jonima zabranjeni su, ali postaju dozvoljeni mešanjem sa orbitalama različite parnosti (usled neparne komponentne kristalnog polja) i njihov intenzitet zavisi od simetrije neposrednog okruženja u matrici. Na intenzitet magnetno-dipolnih $f - f$ prelaza simetrija nema velikog uticaja.

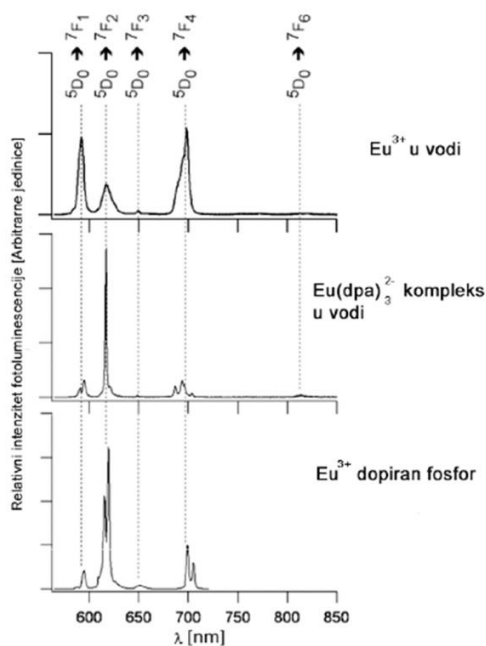


Slika 16. Energetski nivoi jona trovalentnih lantanida – Dieke dijagram

2.5.1 Jon europijuma

Trovalentni jon europijuma (Eu^{3+}) ima intenzivnu crvenu emisiju u vidljivom delu spektra nakon izlaganja UV zračenju. Ovaj fenomen je primećen ne samo kod kristaliničnih

matrica i u staklima, već i u kompleksima koje ovaj jon gradi sa organskim ligandima. Luminescencija jona Eu^{3+} proučavana je u rastvorima, polimernim matricama, sol-gel staklima, tečnim kristalima, neorganskim matricama kao i u metal-organskim sistemima, dok dizajn neorgansko-organskih hibridnih materijala koji sadrže europijum predstavlja izuzetno popularno polje istraživanja. Na Slici 17 prikazani su emisijski spektri jona Eu^{3+} u različitim matricama [120–126].



Slika 17. Emisioni spektri jona Eu^{3+} u različitim matricama

Osim UV zracima, crvena emisija jona europijuma može se postići i pobuđivanjem X-zracima, γ -zracima, jakim električnim poljem, hemijskim reakcijama [127–130], itd. Zanimljiv je podatak da se europijum nalazi u mastilu koje služi kao zaštita od falsifikovanja euro novčanica [131].

Eu^{3+} jon ima 60 elektrona, od kojih je 6 u $4f$ orbitalama, a elektronska konfiguracija može se predstaviti na sledeći način: $[\text{Xe}]4f^6$. Tih 6 elektrona može se u sedam $4f$ orbitala preraspodeliti na 3003 načina, tako da degeneracija elektronske konfiguracije trovalentnog jona europijuma iznosi 3003. Degeneracija se može izraziti na osnovu sledećeg izraza:

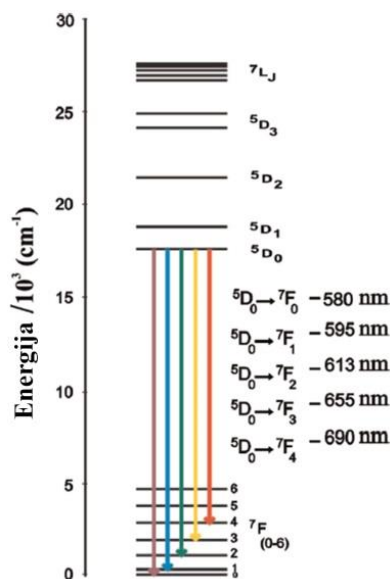
$$\binom{14}{n} = \frac{14!}{n!(14-n)!} \quad (22)$$

n predstavlja broj $4f$ elektrona, a bilo koji raspored od 3003 mogućih naziva se mikrostanje. Kao što je već pomenuto u Poglavlju 2.5 na cepanje mogu da utiču kulonove interakcije, spin-orbitalne interakcije, kristalno polje, kao i Zimanov efekat (engl. *Zeeman effect*) – cepanje energetskih nivoa pod dejstvom spoljašnjeg magnetnog polja [132–134].

Iz Tabele 6 (Poglavlje 2.5) može se videti da je oznaka osnovnog terma jona europijuma 7F_0 , a zašto je to tako objašnjava se Hundovim pravilima [135]:

- Multiplicitet spina mora biti najveći moguć (za jon Eu^{3+} i konfiguraciju $4f^6$ u pitanju je septet – 7F)
- U slučaju da postoji više od jednog terma sa istim multiplicitetom, term sa najvećom vrednošću ukupnog orbitalnog ugaonog momenta (L) predstavlja osnovni term
- Za polu popunjenje elektronske orbitale osnovno stanje je ono sa najmanjom vrednošću ukupnog momenta impulsa (J može biti 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, tako da je osnovno stanje 7F_0).

Linije Eu^{3+} odgovaraju prelazima sa pobuđenog 5D_0 nivoa na 7F_J ($J = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) nivo $4f^6$ konfiguracije (Slika 18). Kako se 5D_0 nivo ne cepa usled uticaja kristalnog polja ($J = 0$), cepanje emisionih linija posledica je cepanja 7F_J nivoa.

Slika 18. Karakteristični prelazi jona europijuma (Eu^{3+})

2.5.1.1 Luminescentni spektri Eu^{3+}

Mnoga $\text{Eu}(\text{III})$ jedinjenja pokazuju intenzivnu fotoluminescenciju koja potiče od ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ prelaza ($J = 0-6$). Pregled prelaza dat je u Tabeli 7 [135]. Vrlo često se prelazi ${}^7\text{F}_5$ i ${}^7\text{F}_6$ ne uočavaju (potpadaju van opsega talasnih dužina koje detektuju spektrofluorimetri), dok su manje uobičajeni i prelazi sa viših pobuđenih stanja (${}^5\text{D}_1$, ${}^5\text{D}_2$, ${}^5\text{D}_3$). Proučavanjem položaja različitih ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ prelaza primećuje se da se udaljenost između J i $J+1$ povećava sa porastom vrednosti J ; ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ prelaz je veoma blizu ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, dok je između prelaza ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ i ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ razlika veća od 50 nm [136].

Tabela 7. Prelazi u luminescentnim spektrima $\text{Eu}(\text{III})$ jedinjenja

Prelaz	Dipolni karakter	Opseg talasnih dužina (nm)	Relativan intenzitet	
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$	ED	570–585	Veoma slab-jak	Primećen samo kod C_n , C_{nv} i C_s simetrije
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$	MD	585–600	Jak	Intenzitet ne zavisi od okruženja

${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	ED	610–630	Jak-veoma jak	Hipersenzitivan prelaz
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$	ED	640–660	Veoma slab-slab	Zabranjen prelaz
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$	ED	680–710	Srednji-jak	Intenzitet zavisi od okruženja, bez hipersenzitivnosti
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_5$	ED	740–770	Veoma slab	Zabranjen prelaz
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$	ED	810–840	Veoma slab-srednji	Retko se uočava i meri

*ED – električno-dipolni; MD – magnetno-dipolni

U luminescentnom spektru europijuma većina prelaza su indukovani električno-dipolni prelazi (ED). ED prelazi posledica su interakcije lantanidnih jona sa vektorom električnog polja posredstvom električnog dipola. Ako jon retke zemlje u kristalnom polju zauzima mesto inverzne simetrije, električno-dipolni prelazi između nivoa sa $4f^n$ konfiguracijom su strogo zabranjeni na osnovu Laporetovog selekcionog pravila parnosti. Na osnovu selekcionih pravila $\Delta J = 0, \pm 1$ ($J = 0$ na $J = 0$ je zabranjen) mogu se javiti samo mnogo slabiji magnetno-dipolni ili električno-kvadrupolni prelazi. Ako kristalografsko mesto koje naseljava jon retke zemlje nema inverznu simetriju, može doći do mešanja stanja suprotne parnosti (kao što je $5d$) sa $4f^n$ konfiguracionim nivoima. Električno dipolni prelazi više nisu strogo zabranjeni i pojavljuju se kao slabe linije u emisionom spektru. Neki prelazi ($\Delta J = 0, \pm 2$) su izuzetno osetljivi na ovaj efekat, pa se čak i mali pomeraji jasno vide u spektru. Magnetno-dipolni (MD) prelazi dozvoljeni su na osnovu Laporetovog selekcionog pravila i njihov intenzitet nezavisan je od okruženja i slabiji u odnosu na indukovane električno dipolne prelaze. MD prelazi posledica su interakcije lantanidnih jona sa magnetnom komponentom svetlosti posredstvom magnetnog dipola. Selekciona pravila za ED i MD prelaze sumirana su u Tabeli 8 [137, 138].

Tabela 8. Selekciona pravila za $f-f$ prelaze

Indukovani električno-dipolni prelazi (ED)	Magnetno-dipolni prelazi (MD)
$ \Delta S = 0$	$\Delta S = 0$
$ \Delta L \leq 6$	$\Delta L = 0$
$ \Delta L \leq 6$ i $ \Delta J = 2, 4, 6$ ako je $J = 0$ ili $J' = 0$ (kao u slučaju Eu^{3+})	$\Delta J = 0, \pm 1$, ali prelaz sa 0 na 0 je zabranjen

2.5.1.2 Eu^{3+} jon kao spektroskopska proba

Nekoliko je razloga zbog kojih se jon Eu^{3+} može koristiti kao spektroskopska proba:

- Osnovno stanje (${}^7\text{F}_0$) i najvažnije pobuđeno stanje (${}^5\text{D}_0$) nisu degenerisana što indikuje da do cepanja ne dolazi pod dejstvom kristalnog polja (to olakšava interpretaciju spektra).
- Najvažniji prelazi su sa ${}^5\text{D}_0$ pobuđenog stanja na ${}^7\text{F}_J$ nivoe sa malom vrednošću J ($J = 0, 1, 2$) (takođe je olakšana interpretacija emisionog spektra, broj mogućih prelaza usled cepanja kristalnog polja jako je mali).
- Talasne funkcije ${}^7\text{F}_J$ nivoa i ${}^5\text{D}_0, {}^5\text{D}_1$ i ${}^5\text{D}_2$ pobuđenih stanja dobro su definisane (moguće je vrlo precizno teorijski definisati energetske nivoe $4f^6$ elektronske konfiguracije).
- ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ linije su dobro razdvojene (nema preklapanja nivoa koji potiču od cepanja kristalnog polja koji pripadaju različitim ${}^7\text{F}_J$ nivoima).
- Jedinjenja europijuma pokazuju intenzivnu luminescenciju usled velikog energetskog procepa između ${}^5\text{D}_0$ pobuđenog stanja i najvišeg ${}^7\text{F}_J$ nivoa (${}^7\text{F}_6$).

Pogodno je i što je luminescencija u vidljivoj oblasti elektromagnetnog spektra (crvena luminescencija), kao i to što je kod Eu^{3+} slabo izraženo vibraciono kuplovanje što rezultuje time da su linije kristalnog polja jako uske, čak i na sobnoj temperaturi.

Dakle, moguće je odrediti lokalnu simetriju europijumskog mesta u kristalnoj strukturi određivanjem broja linija kristalnog polja koje se uočavaju za ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ prelaze. Ova metoda se zasniva na selekcionim pravilima za indukovane električno dipolne i magnetno dipolne prelaze. Finalno određivanje lokalne simetrije izvodi se na osnovu tabele (Tabela 9) koja objedinjuje broj očekivanih linija kristalnog polja za odabrane prelaze. Velika otežavajuća okolnost je slabo cepanje kristalnog polja koje za posledicu ima preklapanje linija, što se može izbeći snimanjem spektara na niskim temperaturama (temperature tečnog azota ili niže). U određenim lokalnim simetrijama broj linija biće isti za sve moguće prelaze u luminescentnom spektru. Određivanje lokalne simetrije upotrebom spektroskopije

europijuma bilo je od najveće važnosti u vremenu kad je rendgeno strukturalna analiza pojedinačnih kristala bila mnogo manje dostupna i kada je proces određivanja kristalne strukture bio jako spor [135, 139].

Tabela 9. Broj linija nastao cepanjem kristalnog polja za ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ prelaze ($J = 0-4$) u luminescentnom spektru jona europijuma (Eu^{3+})

Grupa simetrije	7F_0	7F_1	7F_2	7F_3	7F_4
C_1	1	3	5	7	9
C_S	1	3	5	7	9
C_2	1	3	5	7	9
C_{2v}	1	3	4	5	7
C_i	0	3	0	0	0
C_{2h}	0	3	0	0	0
D_2	0	3	3	6	6
D_{2h}	0	3	0	0	0
D_{2d}	0	2	2	3	3
D_3	0	2	2	4	4
C_3	1	2	3	5	6
C_{3v}	1	2	3	3	5
C_{3h}	0	2	1	3	4
C_{3i}	0	2	0	0	0
D_{3d}	0	2	0	0	0
D_{3h}	0	2	1	2	3
C_4	1	2	2	3	5
C_{4h}	0	2	0	0	0
C_{4v}	1	2	2	2	4
D_{4h}	0	2	0	0	0
D_{4d}	0	2	0	1	2
S_4	0	2	3	4	4
D_4	0	2	1	3	3
C_6	1	2	2	2	2
C_{6v}	1	2	2	2	2
D_6	0	2	1	2	1
C_{6h}	0	2	0	0	0
D_{6h}	0	2	0	0	0

2.5.1.3 Hipersenzitivnost prelaza Eu^{3+}

Hipersenzitivni prelazi interesantan su fenomen u okviru spektroskopije lantanida. Na intenzitet većine indukovanih električno-dipolnih prelaza jona lantanida ne utiče lokalno okruženja jona. Međutim, nekoliko prelaza je vrlo osetljivo na lokalno okruženje i takvi prelazi se nazivaju hipersenzitivni. Hipersenzitivni prelazi su obično intenzivniji u kompleksima lantanida, nego u slučajevima potpuno hidratizanih lantanidnih jona u vodi (u nekim slučajevima intenzitet može biti i 100 puta veći). Na primer, intenzitet ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ prelaza u anjonskom europijum (III) karbonatnom kompleksu $[\text{Eu}(\text{CO}_3)_4]^{5-}$ je skoro 100 puta veći nego intenzitet istog prelaza za hidratisan jon Eu^{3+} u vodi. Hipersenzitivni prelazi dešavaju se u skladu sa selekcionim pravilom $|\Delta S| = 0$, $|\Delta L| \leq 2$ i $|\Delta J| \leq 2$. Ne postoji opšte prihvaćena teorija kojom se objašnjava ovaj fenomen, ali zaključak koji se može izvesti je da različiti faktori doprinose intenzitetu hipersenzitivnih prelaza i da nije moguće korelisati ih sa samo jednim eksperimentalnim parametrom (sa npr. simetrijom europijumskog mesta ili polarizacijom liganada) [137, 140–143].

2.6 Kvenčeri intenziteta fluorescencije

Širok spektar supstanci dovodi do gašenja intenziteta luminescencije. Molekulski kiseonik predstavlja jedan od najpoznatijih kolizionih kvenčera i često je neophodno ukloniti ga iz sistema kako bi se dobila pouzdana merenja intenziteta emisije i vremena života. Takođe, teški atomi poput joda i broma mogu dovesti do gašenja intenziteta luminescencije, kao i raznovrsni metali, pesticidi i organski molekuli poput sukcinimida, akrilamida, metionina, purina, pirimidina [144–147], itd.

Usled velikog broja analita od interesa moguće su raznovrsne kvenčer-fluorescenta proba kombinacije koje primenu nalaze u oblastima bioprocesa, zaštite životne sredine, kontrole kvaliteta, bezbednosti hrane, itd. Brza industrijalizacija i eksploatacija prirodnih izvora, kako bi se prilagodilo potražnjama populacije u porastu, doprinela je velikom zagađenju eko sistema tako da je detekcija analita koji imaju štetan uticaj na životnu sredinu i ljudsko zdravlje od vitalnog značaja. Zagađivači životne sredine nastaju u raznovrsnim

industrijskim i poljoprivrednim procesima i to mogu biti teški metali (Hg^{2+} , Cd^{2+} , As^{3+} , Pb^{2+} , itd.), toksični gasovi (SO_2 , NO_x , HCl , itd.), organofosfatna jedinjenja (pesticidi, insekticidi, herbicidi), industrijske otpadne vode (fenol, H_2O_2) [148], itd.

2.6.1 Teški metali

Iako su neki od teških metala u niskim koncentracijama esencijalni nutritijenti (gvožđe, cink, kobalt), njihove povišene koncentracije dovode do niza neželjenih efekata. Svetska zdravstvena organizacija (WHO – *World Health Organization*) ustanovila je da od deficita cinka godišnje premine 800000 ljudi, pri čemu 450000 čine deca ispod pet godina [149]. Kadmijum, olovo i živa veoma su toksični čak i kada su prisutni u tragovima, a ustanovljena je njihova povezanost sa kancerom i neurodegenerativnim bolestima, anemijom, oštećenjem endokrinog i kardiovaskularnog sistema [150–153]. Bakar je kao esencijalan metal neophodan za normalno funkcionisanje organizma, učestvuje u ćelijskoj aktivnosti, formiranju kostiju, katalizi enzima, itd. Međutim, prekomeran unos bakra izaziva hemolizu, mučninu, otkazivanje bubrega i povezan je sa Alchajmerovom bolešću [154–156]. Nasuprot svoje konstruktivne biološke uloge bakar je jedan od najčešćih zagađivača, naročito pijaće vode. Prema Agenciji za zaštitu životne sredine Sjedinjenih Američkih država (EPA – *United States Environmental Protection Agency*) dozvoljena koncentracija bakra u vodi za piće je $\sim 20 \mu\text{M}$ [157].

Teški metali nisu biodegradabilni i dolazi do njihove akumulacije u ljudskom organizmu u koji dospevaju putem vazduha, unosa tečnosti ili putem lanca ishrane u kom igraju ključnu ulogu, a nastaju i u različitim industrijskim procesima te je njihova detekcija u niskim koncentracijama prioritet u zaštiti životne sredine i prevenciji bolesti.

2.6.2 Pesticidi

Pesticidi se koriste u kontroli i eliminaciji oboljenja biljaka koja izazivaju njihova oštećenja. Postoji više od hiljadu poznatih pesticida koji se mogu klasifikovati na različite načine: na osnovu svrhe primene, biološke mete ili hemijske strukture primenjenog

jedinjenja. Na osnovu hemijske strukture mogu se podeliti u više od 15 grupa – organofosfati, organohloridi, derivati nitrofenola, jedinjenja arsena, itd. Pesticidi su toksični po ljude i mogu imati akutne i hronične efekte na zdravlje, kao što su mučnina, povraćanje, unutrašnje krvarenje, oštećenja centralnog nervnog sistema. Uticaj koji imaju zavisi od vremena izloženosti, doza kojima je osoba bila izložena kao i puteva izloženosti, pri čemu najranjiviju grupu predstavljaju osobe u direktnom kontaktu (poljoprivredni radnici). Pesticidi mogu da se zadrže u zemljištu ili da pređu u podzemne vode, pri čemu produkti njihove degradacije takođe mogu da se zadrže u zemljištu, vodi, biljkama i da se dodatno koncentruju kretanjem naviše u lancu ishrane [158, 159]. Tokom poslednjih pedeset godina mnogo bolesti i smrti je dovedeno u vezu sa izloženošću pesticidima (skoro 20 000 smrtnih slučajeva godišnje). Prema Stokholmskoj konvenciji o perzistentnim organskim zagađivačima (*The Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants*), 10 od 12 najopasnijih perzistentnih hemikalija su pesticidi [160, 161].

Odsek za populaciju Ujedinjenih nacija (*The United Nations Population Division*) dao je procenu da će 2050. godine zemlju naseljavati 9,7 biliona ljudi – skoro 30% više stanovništva nego 2017. Evidentno je da je urgentna potreba za povećanjem proizvodnje hrane što sa sobom povlači da se može očekivati i povećan obim upotrebe pesticida [158].

Konstantno proširivanje liste potencijalnih analita za detekciju i kvantifikaciju indikuje neprekidan razvoj novih fluorescentnih proba kojima bi to bilo omogućeno.

2.7 Fluorescentne probe

Kao što je već napomenuto u Poglavlju 2.3.4 fluorescentne probe (ili fluorescentni indikatori) predstavljaju raznovrsne molekule kod kojih promenom optičkih osobina indirektno dolazimo do informacija o željenom analitu. Zahvaljujući osetljivosti fluorescentnih proba na mikrokruženje, osim hemijskih parametara kao što su koncentracija ili pH mogu se dobiti informacije i o fizičkim i strukturnim parametrima analita (polarnost, rastojanja na supramolekulskom nivou, pokretljivost molekula...). Tendencija organskih hemičara da indikatore nazivaju senzorima, nailazila je na kritike

imajući u vidu da postoji stanovište da se tek integracijom fluorescentne probe u uređaj dobija senzor. U pokušaju da se izbegne konfuzija vezana za terminologiju i da se različiti načini definisanja objedine, 1993. godine, uveden je pojam hemosenzor. Hemosenzor se definiše kao jedinjenje (organskog ili neorganskog porekla) koje se koristi u detekciji analita pri čemu dolazi do značajne promene signala [99, 162–164].

Postoji hiljade fluorescentnih proba koje se mogu podeliti u dve glavne grupe: unutrašnje (engl. *Intrinsic*) i spoljašnje (engl. *Extrinsic*). Unutrašnje fluorescentne probe su one koje nastaju prirodno: amino kiseline, NADH, flavini, itd. Spoljašnje fluorescentne probe su one koje se dodaju analitu kako bi se omogućilo merenje fluorescencije (kada analit sam po sebi nema mogućnost fluorescencije) ili one koje menjaju optičke osobine analita. To mogu biti fluorescein, rodamin i brojne druge supstance [113].

Fluorescentne probe mogu se klasifikovati i na osnovu mehanizma detekcije [165]:

- Probe kod kojih dolazi do kvenčovanja intenziteta emisije (ovde spadaju probe koje u svom sastavu sadrže lantanidne jone kod kojih u prisustvu analita dolazi do promene intenziteta luminescencije)
- Fluorogenske probe (latentne fluorofore kod kojih se signal javlja kao odgovor na promenu okruženja, prilikom interakcije sa analitom ili specifične hemijske reakcije)
- Probe zasnovane na dve talasne dužine (merenje intenziteta emisije pri dve različite talasne dužine ekscitacije ili merenje dve različite talasne dužine emisije pri fiksnoj ekscitacionoj talasnoj dužini)
- Probe zasnovane na FRET principu (engl. *Forster resonance energy transfer*)
- Probe zasnovane na PET principu (engl. *Photoinduced electron transfer*).

2.7.1 Fluorescentne probe zasnovane na Ln³⁺ jonima

Organske boje koje se najčešće koriste kao fluorescentne probe zahtevaju komplikovane procedure za pripremu, slabo su rastvorljive u vodi i sklone su fotoizbeljivanju. Kvantne tačke koje se takođe često koriste u ispitivanjima vezanim za fluorescentne probe pokazuju visoku toksičnost i široke emisione pikove što utiče na osetljivost proba i ograničava

njihovu širu primenu. Poželjno je razviti fluorescentne probe čije bi karakteristike bile niska toksičnost, jednostavna priprema kao i odlična stabilnost emisije. Alternativu navedenim hemosenzorima predstavljaju nanočestice dopirane jonima retkih zemalja – Ln^{3+} (prvenstveno jonima europijuma – Eu^{3+} ili terbijuma – Tb^{3+}). Zahvaljujući $f - f$ prelazima Ln^{3+} ovakve fluorescentne probe imaju izuzetne optičke osobine:

- Dobro definisane optičke prelaze
- Uske emisione pikove
- Duga vremena života
- Fotostabilnost.

Navedene prednosti fluorescentnih proba zasnovanih na jonima retkih zemalja naročito su korisne u slučaju primene u biološkim uslovima; jednostavno je razlikovati emisione trake koje potiču od retkih zemalja od signala koji potiče od autofluorescencije ćelija i tkiva. U poslednje dve decenije fluorescentne probe zasnovane na jonima retkih zemalja našle su primenu u ultraosetljivim detekcijama metalnih jona, anjona i raznih bioloških molekula [165–174].

2.7.1.1 Primena fluorescentnih proba zasnovanih na Ln^{3+} jonima

U modernoj hemiji i nauci o materijalima neorganski fluorescentni materijali imaju ekstenzivnu primenu u izradi displeja, senzora, svetlosno-emitujućih dioda (engl. *Light emitting diode*, LED), lasera, važni su u optoelektronici i medicini gde se koriste kao fluorescentni markeri zahvaljujući svojoj jedinstvenoj fizičkoj i hemijskoj stabilnosti i biokompatibilnosti. Zaštita životne sredine, praćenje, prevencija i tretmani bolesti, kao i konstantno poboljšanje kvaliteta ljudskog života glavno su polje primene hemijskih senzora u bliskoj budućnosti. Ln^{3+} -aktivirane luminescentne nanočestice poseduju superiorne fizičko-hemijske osobine (Poglavlje 2.7.1) koje ih čine novom generacijom bioprobe u poređenju sa konvencionalnim molekularnim probama kao što su organske boje ili lantanidni helati. Ove funkcionalne nanočestice pokazuju spektroskopske osobine koje u

kombinaciji sa njihovom biomedicinskom primenom pronalaze svoje mesto u detekciji raznovrsnih analita, dijagnostici, biodetekciji i razvoju terapeutika. Do sada je dizajniran veliki broj luminescentnih proba zasnovanih na primeni Ln^{3+} (uključujući i komplekse lantanida i nanočestice dopirane Ln^{3+} jonima) sa višestrukim primenama u bio-nanotehnologiji, nanomedicini i zaštiti životne sredine. Neke od ovih proba su uspešno komercijalizovane u sistemima za detekciju koji se primenjuju u imuno- i DNK-esejima. Na primer, „DEFIA”, „LANCER” (razvio *Perkin Elmer*), „HTRF”, „TRACE” (razvio *Cis Bio*) i „Lantha Screen” (razvio *Life Technologies*) tehnologije zasnovane su na luminescentnim Eu^{3+} i Tb^{3+} kompleksima koji se koriste za detekciju biomarkera [175, 176]. U prethodnim poglavljima bilo je reči kako o vrstama analita, tako i o tipovima fluorescentnih proba koje se mogu koristiti za detekciju istih. U okviru ovog poglavlja dat je kratak osvrt na rezultate iz literature koji se odnose na detekciju analita korišćenjem nanočestica čija se primena zasniva na Ln^{3+} jonima.

2.7.2 H_2O_2 fluorescentne probe

Prethodnih godina postoji veliko zanimanje za detekciju i kvantifikaciju vodonik peroksida (H_2O_2). Ovaj molekul ima ulogu u obradi hrane, farmaciji, kozmetici, hemijskoj industriji. Važan je i za životnu sredinu i biologiju gde se indirektno detekcijom ovog molekula može određivati glukoza (H_2O_2 je produkt enzimskih reakcija svih enzima iz klase peroksidaza) Takođe, H_2O_2 je prekursor i proizvod dekompozicije triaceton triperoksida, eksploziva koji se koristi u terorističkim aktivnostima [177–181]. Kao fluorescentne probe u ovu svrhu mogu se koristiti nanočestice $\text{GdVO}_4:\text{Eu}^{3+}$, $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$, EuVO_4 , kompleks europijuma sa tetraciklinom – $[\text{Eu}(\text{tc})]$, $[\text{PMMA}-(\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{INA})]$, Eu^{3+} zasnovane jezgro-ljuska (engl. *Core-shell*) strukture [182–186], itd.

2.7.3 pH i anjonske probe

Ćelijski pH predstavlja veoma važan faktor u regulaciji fizioloških procesa u biološkim sistemima. Precizno merenje intracelularnog i ekstracelularnog pH esencijalno je u mnogim

oblastima: dijagnostici, analitici, biomedicini. Parker i saradnici razvili su seriju Tb³⁺ i Eu³⁺ kompleksnih jedinjenja kod kojih se promena pH detektuje disocijacijom liganda. Razvijen je i Eu (III) bis-bipiridil-kriptat kompleks koji se osim kao pH proba može posmatrati i kao indirektna proba hidroksilnih jona [187–191].

Anjoni su kao i H₂O₂ od velikog značaja za životnu sredinu i industrijske procese, a imaju i važnu ulogu u biološkim sistemima, tako da je razvoj ekonomičnih i osetljivih proba za njihovu detekciju od velike važnosti. Tsukube i saradnici prikazali su primenu kompleksa Eu (III) sa tris-(2-piridilmetil) aminom kao selektivne fluorescentne probe nitratnih jona, dok isti kompleks sa Tb (III) umesto Eu (III) pokazuje selektivnost prema hloridnim jonima. Nanočestice NaYF₄ dopirane jonima retkih zemalja (Yb³⁺/Er³⁺, Yb³⁺/Tm³⁺, Yb³⁺/Ho³⁺) mogu se koristiti u detekciji Br⁻ i I⁻. Takođe je razvijen i senzor na bazi LiYF₄:Ce³⁺/Tb³⁺ za detekciju glifosata, a različitim Ln³⁺ dopiranim nanočesticama moguće je detektovati i cijanidne kao i hidrogensulfidne anjone [192–198].

2.7.4 Fluorescentne probe za detekciju teških metala

Kao što je već bilo reči detekcija teških metala od velikog je značaja u zaštiti životne sredine. Zagađenje životne sredine teškim metalima uglavnom se pripisuje olovu, kadmijumu, živi i bakru. Jedinjenja sintetisana u okviru ove doktorske disertacije ispitivana su kao fluorescentne probe za detekciju navedenih teških metala, pa su kroz Tabelu 10 prikazani literaturalni rezultati dobijeni za slične sisteme.

Tabela 10. Literaturalni pregled Ln³⁺ aktiviranih fluorescentnih proba u detekciji teških metala

Fluorescentne probe za Cu ²⁺	Linearni opseg	LOD
NaYF ₄ :Yb ³⁺ , Er ³⁺ [198]	0–10 mM	–
YVO ₄ :Eu ³⁺ [199]	0–10 μM	0,57 μM
YVO ₄ :Eu ³⁺ [200]	0–10 μM	0,15 μM
SrF ₂ : Ce(III)/Tb(III) [201]	0–10 nM	2,20 nM
GdVO ₄ :Eu ³⁺ @SiO ₂ [202]	0–20 μM	80 nM
KZnF ₃ : Eu ³⁺ [203]	0–10 μM	0,48 μM

LaVO₄: 5%Eu³⁺ [204]	0–0,01 M	–
Fluorescentne probe za Cr³⁺		
NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺ [205]	0,07–10 mM	24 μM
LiYF₄:Yb³⁺/Ho³⁺@LiYF₄:Ce³⁺ [206]	0–50 μM	4,1 μM
Probe za Fe³⁺		
Eu³⁺-NaGd(SO₄)₂×H₂O [207]	0–10 nM	2,20 nM
LaVO₄: 2%Eu³⁺ [208]	0–0,01 M	–
LaVO₄: 5%Eu³⁺ [204]	0–0,01 M	–
BiPO₄:5%Eu³⁺ [209]	0–3,5 mM	–
NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺ [198]	0–4,55 mM	–
Fluorescentne probe za Pb²⁺		
SrF₂: Ce(III)/Tb(III) [210]	0–10 μM	30 μM
NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺ [198]	10–25 mM	-
Fluorescentne probe za Hg²⁺		
SrF₂: Ce(III)/Tb(III) [210]	0–10 μM	20 μM
NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺ [198]	0–3 mM	-
RBT funkcionalizovan	5 nm–10 μM	3,7 nM
NaYF₄:15%Yb³⁺,5%Er³⁺ [211]		
NaYF₄:Yb³⁺,Tm³⁺/	5–100 nm	~2 nm
Au nano štapići [212]		
Fluorescentne probe za Zn²⁺		
NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺ [198]	0–25 mM	

Iako je značajan napredak ostvaren kada je reč o korišćenju Ln³⁺-aktiviranih fluorescentnih proba i dalje je dalek put od sinteze do komercijalizacije ovakvih sistema. Odabir i sinteza odgovarajućih materijala imaju ključnu ulogu za krajnju implementaciju hemijskih i bioloških senzora. Međutim, njihov dizajn, tako da pronađu krajnju primenu u realnom svetu, predstavlja veliki izazov imajući na umu da je potrebno prevazići tehničke poteškoće proizvodnje (multidimenzionalna priroda interakcije između sastava i funkcije, isplativost procesa, način pripreme, krajnji uslovi korišćenja...) i zadovoljiti zahteve koji karakterišu idealan senzor kao što su: velika osetljivost i selektivnost (zagađivači životne sredine često su prisutni u tragovima), brzo vreme odgovora (praćenje parametara u in vivo uslovima, praćenje stanja pacijenata...), jednostavnost pripreme, niska toksičnost, rastvorljivost u vodi, itd.

Uopšteno, postoje brojna istraživanja tržišta koja pokazuju godišnji rast kada je reč o novcu uloženom u razvoj hemijskih i bioloških senzora i sve veći broj disciplina se prepliće sa

ovim poljem usled potražnje da se minimizuju senzori, da se konstruišu tako da funkcionišu u kompleksnim sistemima kao što su krv ili industrijske vode i da se smanji potrošnja energije. Senzori koji su deo složenih analitičkih sistema sve više dobijaju na značaju u poređenju sa individualnim sensorima. Postoje biosenzori koji su primenu našli u testiranju nivoa glukoze u krvi, a uspešno se kombinuju i sa mikro-fluidima za dijagnostiku. Takođe, konstantan fokus je na pronalasku i primeni bio- i hemijskih senzora u kontroli industrijskih procesa (pogotovo za kontrolu kvaliteta hrane i bezbednu primenu), u uzorkovanju i analiziranju različitih medijuma od važnosti za životnu sredinu (zemljište, vode, biljke), a od skoro je njihova primena od važnosti i u borbi protiv terorizma [213].

Na osnovu izveštaja „*Global Information Inc.*” kompanije očekuje se da globalno polje koje se odnosi na nanosenzore poraste sa \$88 miliona u 2016. godini na \$247 miliona do 2022. godine. Širenje tržišta senzora i ulaganja u ovo polje uslovljeni su potrebama društva u razvoju, porastom broja hroničnih bolesti, potrebom za detekcijom bioloških patogena, eksploziva i toksičnih hemikalija [214].

Takođe, među raznovrsnim vrstama hemijskih senzora Fredonia grupa (*Fredonia Group*) predviđa najveći porast razvoja u okviru optičkih senzora; rast je vođen pronalaženjem novih i brzih dijagnostičkih testova kao što je već postojeći za glukozu [215].

Izvesno je da će nanomaterijali uticati na skoro svaku svetsku industriju i prognoze su da će biti nezamenljivi u rešavanju najvažnijih problema sveta koji je u konstantnom razvoju.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1 Pregled sinteza koje se koriste za dobijanje fosfatnih matrica aktiviranih Ln³⁺ jonima

U okviru ove disertacije sintetisani su uzorci zasnovani na lantanidnim fosfatima dopiranim jonima europijuma. Lantanidni ortofosfati (LnPO₄) imaju nekoliko polimornih formi- heksagonalnu, tetragonalnu i monokličnu (monazitnu), pri čemu je najčešće proučavana monoklična. Monazitni ortofosfati poseduju osobine kao što su visoka hemijska, termalna i fotostabilnost, slaba rastvorljivost u vodi, visok indeks refrakcije, visoka apsorpcija i visoka efikasnost luminescencije [216–220]. U literaturi je opisan veliki broj sinteza razvijenih za dobijanje nedopiranog LaPO₄ i LaPO₄ dopiranog jonima retkih zemalja kao što su (Tabela 11): ko-precipitacija, sonohemijski pristup, metoda sagorevanja, mehaničko mlevenje, elektrospining metoda [221–226], itd. Luminescentni materijali sa podesivom emisijom u vidljivom delu spektra, katalizatori, senzori i bio-markeri dobijaju se kada se monoazitne nanočestice dopiraju jonima retkih zemalja kao što su Eu³⁺, Er³⁺, Tb³⁺ ili Dy³⁺.

Tabela 11. Tipovi sinteze LaPO₄/ LaPO₄ dopiranog jonima retkih zemalja

Jedinjenje	Metoda sinteze
LaPO ₄	Hidrotermalna [227]
LaPO ₄ :Eu ³⁺	Hidrotermalna (jako bazan rastvor)/Hidrotermalna (kiseo rastvor)/Hidrotermalna/Sagorevanje/Uljano kupatilo/Sol-gel/U rastopu soli/Precipitacija [228-235]
LaPO ₄ :Sm ³⁺	Ko-precipitacija/Hidrotermalna [236, 237]
LaPO ₄ :Dy ³⁺	Sol-gel [238]
LaPO ₄ :Er ³⁺	Precipitacija/Reakcija u čvrstom stanju [239, 240]
LaPO ₄ :Tb ³⁺	Ko-precipitacija mikrotalasima/Hidrotermalna [241, 242]
LaPO ₄ :Ce ³⁺	Hidrotermalna (u prisustvu EDTA) [243]
LaPO ₄ :Ce ³⁺ /Tb ³⁺	Hidrotermalna/Ko-precipitacija mikrotalasima [244, 224]
LaPO ₄ :Pr ³⁺	Sprej piroliza [245]
LaPO ₄ :Gd ³⁺	Rekristalizacija/Reakcija u čvrstom stanju/Hidrotermalna [246, 247, 248]
LaPO ₄ :Nd ³⁺	Mikrotalasi [249]
LaPO ₄ :Er ³⁺ / Yb ³⁺	Ko-precipitacija [250]
LaPO ₄ :Tm ³⁺ @CNT	Ko-precipitacija [251]

3.2 Materijali i metode

Kroz Tabelu 12. dat je pregled hemikalija korišćenih u sintezi koloida, kao i hemikalija koje su korišćene kao gasitelji intenziteta emisije jona Eu^{3+} u dobijenim koloidima, hemikalije za eksperiment sa vraćanjem intenziteta luminescencije i izradu pufera.

Tabela 12. Lista hemikalija korišćenih u sintezi koloida i eksperimentima sa gašenjem intenziteta luminescencije jona Eu^{3+} – hemijska formula, naziv i proizvođač

Hemijska formula	Naziv	Proizvođač
$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$	Europijum (III)-nitrat heksahidrat	Alfa Aesar
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$	Lantan (III)-nitrat heksahidrat	Alfa Aesar
$\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \times x\text{H}_2\text{O}$, $x \approx 5$	Erbijum (III)-nitrat hidrat	Alfa Aesar
$\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$	Disprozijum (III)-nitrat pentahidrat	Alfa Aesar
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	Diamonijum hidrogen fosfat	Alfa Aesar
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \times 2\text{H}_2\text{O}$	Natrijum-citrat dihidrat	Sigma-Aldrich
$(\text{HO}_2\text{CCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$	Etilendimintetrasićetna kiselina; EDTA	Sigma-Aldrich
$\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$	Tris(hidroksimetil)aminometan; TRIS baza	Fisher Bio Reagents
AgCl	Srebro (I)-hlorid	Sigma-Aldrich
CuCl_2	Bakar (II)-hlorid	Sigma-Aldrich
HgCl_2	Živa (II)-hlorid	Sigma-Aldrich
PbCl_2	Olovo (II)-hlorid	Sigma-Aldrich
CdCl_2	Kadmijum (II)-hlorid	Sigma-Aldrich
ZnCl_2	Cink (II)-hlorid	Sigma-Aldrich
CaCl_2	Kalcijum (II)-hlorid	Sigma-Aldrich
MgCl_2	Magnezijum (II)-hlorid	Sigma-Aldrich
$\text{C}_9\text{H}_9\text{ClO}_3$	2-metil-4-hlor-fenoksisirćetna kiselina; MCPA	Sigma-Aldrich
$\text{C}_8\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_3$	2,4-dihlor-fenoksisirćetna kiselina; 2,4-D	Sigma-Aldrich

Kao rastvarač u svim eksperimentima korišćena je dejonizovana voda (Milli-Q, električna otpornost $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$).

Metode korišćene u okviru ove doktorske disertacije za određivanje strukturnih, morfoloških i optičkih osobina sintetisanih materijala su:

- Rendgeno-strukturna analiza (engl. *X-ray diffraction*, **XRD**)
- Transmisiona elektronska mikroskopija (engl. *Transmission electron microscopy*, **TEM**)
- Fotoluminescentna spektroskopija (engl. *Photoluminescent spectroscopy*, **PL**)
- Difuzno-refleksiona spektroskopija (engl. *Diffuse reflectance spectroscopy*, **DRS**).

3.3 Sinteza koloidnih nanočestica

Koloidne nanočestice su atraktivno polje za istraživanje s obzirom da se ovi materijali sastoje od neorganskih čestica koje su prevučene slojem organskih molekula. Hibridna priroda ovih nanostrukture povećava mogućnosti za njihovo ciljano dizajniranje s obzirom da je moguće manipulirati organskim i neorganskim molekulima nezavisno. Neorganska komponenta diktira magnetne, električne ili optičke osobine, dok organski sloj utiče na fizičko-hemijske osobine kao što je koloidna stabilnost. Koloidne neorganske nanočestice mogu imati raznovrsne oblike i sastav, mogu se sastojati od pojedinačnih materijala, legura ili dopiranih materijala. Koloidne nanočestice sintetišu se u tečnoj fazi pomoću hemijske precipitacije pod uslovima koji dozvoljavaju kontrolisan rast koji će biti zaustavljen dok je veličina čestica u nano domenu. Ovako nešto je moguće postići kombinacijom prekursora koji sadrže željene elemente (npr. korišćenje neorganskih soli) na dovoljno visokoj temperaturi ili pri dovoljno visokim koncentracijama u prisustvu stabilizatora. Uopšteno se može reći da se koloidne metode oslanjaju na to da će hemijska reakcija koja se odvija usmeriti nukleaciju i rast čestica unutar rastvarača formirajući koloidni sol. Takođe, koloidne metode su jednostavne, mogu se skalirati u zavisnosti od potrebnih količina materijala i isplative su sa ekonomskog stanovišta [252].

U okviru ove doktorske disertacije sledeći koloidni sistemi koji su prethodno okarakterisani, korišćeni su u eksperimentima u kojima je ispitivano gašenje intenziteta luminescencije jona Eu^{3+} :

1) LaPO_4 : 50mol% Eu^{3+} ($\text{La}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$)

2) EuPO_4

3) DyPO_4 : 50mol% Eu^{3+} ($\text{Dy}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$)

4) ErPO_4 : 50mol% Eu^{3+} ($\text{Er}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$)

3.3.1 Sinteza koloidnog LaPO_4 aktiviranog jonima Eu^{3+}

LaPO_4 : xmol% Eu^{3+} ($x = 0, 1, 5, 10, 15, 20, 30, 50, 75$) nanočestice sintetisane su po analogiji sa koloidnom tehnikom koja je prethodno opisana od strane naše istraživačke grupe za dobijanje koloidnih nanočestica zasnovanih na vanadatima [183, 253, 254]. Za sintezu su pripremljeni 0,025 M rastvori odgovarajućih prekursora u vodi. Po proceduri, u stehiometrijsku smešu vodenih rastvora $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ i $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (ukupna zapremina vodenih rastvora nitrata retkih zemalja je 20 mL, tačne zapremine za svaki sintetisan sistem date su u Tabeli 13) na sobnoj temperaturi u kapima se dodaje vodeni rastvor natrijum-citrata (25 mL). Dodatak natrijum-citrata praćen je formiranjem belog taloga koji indikuje nastanak Eu^{3+} - (La^{3+}) - Cit^{3-} kompleksa. Nakon intenzivnog mešanja i laganog ukapavanja vodenog rastvora $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (10 mL), dolazi do kompletnog rastvaranja belog taloga i rastvor postaje transparentan. Mešanje je nastavljeno još jedan sat na sobnoj temperaturi, nakon čega se rastvor prebaci u creva za dijalizu. Postupak dijalize vrši se 24h u vodi kako bi se uklonio višak jona. Za dijalizu se koriste polupropustljive membrane kojima se odvajaju mali molekuli, joni ili atomi od čestica koloidnih srazmera. Difuzija malih molekula, jona, atoma odvija se dok se koncentracija u koloidnom rastvoru i čistom rastvaraču ne izjednače. I pre i nakon postupka dijalize u dobijenom koloidu meri se pH vrednost. Postupak dijalize ne menja pH vrednost koloida koja iznosi ~6. Nakon

isparavanja rastvarača (70°C, 20h) određena je koncentracija nanočestica u koloidu (~3 mg/mL) i dobijen je prah za strukturnu i morfološku karakterizaciju.

Tabela 13. Tačne zapremine prekursora u sintezi LaPO₄: xmol%Eu³⁺ (x = 0, 1, 5, 10, 15, 20, 30, 50, 75) koloidnih nanočestica

LaPO ₄ : x mol%Eu ³⁺									
x =	0	1	5	10	15	20	30	50	75
La-nitrat (mL)	20	19,8	19	18	17	16	14	10	15
Eu-nitrat (mL)	/	0,2	1	2	3	4	6	10	5
Na-citrat (mL)	25	25	25	25	25	25	25	25	25
(NH ₄) ₂ HPO ₄ (mL)	10	10	10	10	10	10	10	10	10

3.3.2 Sinteza koloidnog EuPO₄

Za sintezu su pripremljeni 0,025 M rastvori odgovarajućih prekursora u vodi. Po proceduri, u 20 mL vodenog rastvora Eu(NO₃)₃×6H₂O na sobnoj temperaturi u kapima se dodaje 25 mL vodenog rastvor natrijum-citrata. Dodatak natrijum-citrata praćen je formiranjem belog taloga koji indikuje nastanak Eu³⁺-Cit³⁻ kompleksa. Nakon intenzivnog mešanja i laganog ukapavanja vodenog rastvora (NH₄)₂HPO₄ (10 mL), dolazi do kompletnog rastvaranja belog taloga i rastvor postaje transparentan. Mešanje je nastavljeno još jedan sat na sobnoj temperaturi, nakon čega je rastvor prebačen u crevo za dijalizu. Postupak dijalize vrši se 24h u vodi kako bi se uklonio višak jona. I pre i nakon postupka dijalize u dobijenom koloidu meri se pH vrednost. Postupak dijalize ne menja pH vrednost koloida koja iznosi ~6. Nakon isparavanja rastvarača (70°C, 20h) određena je koncentracija nanočestica u koloidu (~3 mg/mL) i dobijen je prah za strukturnu i morfološku karakterizaciju.

3.3.3 Sinteza koloidnog Er_{0,5}Eu_{0,5}PO₄

Za sintezu su neophodni 0,025 M rastvori odgovarajućih prekursora u vodi. Po proceduri, u stehiometrijsku smešu vodenih rastvora Eu(NO₃)₃×6H₂O (10 mL) i Er(NO₃)₃×6H₂O (10 mL) na sobnoj temperaturi u kapima se dodaje vodeni rastvor natrijum-citrata (25 mL).

Dodatak natrijum-citrata praćen je formiranjem belog taloga koji indikuje nastanak Eu^{3+} - $(\text{Er}^{3+})\text{-Cit}^{3-}$ kompleksa. Nakon intenzivnog mešanja i laganog ukapavanja vodenog rastvora $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (10 mL), dolazi do potpunog rastvaranja belog taloga i rastvor postaje transparentan. Mešanje je nastavljeno još jedan sat na sobnoj temperaturi, nakon čega se rastvor prebaci u creva za dijalizu. Postupak dijalize vrši se 24h u vodi kako bi se uklonio višak jona. I pre i nakon postupka dijalize u dobijenom koloidu meri se pH vrednost. Postupak dijalize ne menja pH vrednost koloida koja iznosi ~6. Nakon isparavanja rastvarača (70°C, 20h) određena je koncentracija nanočestica u koloidu (~3 mg/mL) i dobijen je prah za strukturnu i morfološku karakterizaciju.

3.3.4 Sinteza koloidnog $\text{Dy}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$

Za sintezu su neophodni 0,025 M rastvori odgovarajućih prekursora u vodi. Po proceduri, u stehiometrijsku smešu vodenih rastvora $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (10 mL) i $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (10 mL) na sobnoj temperaturi u kapima se dodaje vodeni rastvor natrijum-citrata (25 mL). Dodatak natrijum-citrata praćen je formiranjem belog taloga koji indikuje nastanak Eu^{3+} - $(\text{Dy}^{3+})\text{-Cit}^{3-}$ kompleksa. Nakon intenzivnog mešanja i laganog ukapavanja vodenog rastvora $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (10 mL), dolazi do potpunog rastvaranja belog taloga i rastvor postaje transparentan. Mešanje je nastavljeno još jedan sat na sobnoj temperaturi, nakon čega se rastvor prebaci u creva za dijalizu. Postupak dijalize vrši se 24h u vodi kako bi se uklonio višak jona. Nakon dijalize u dobijenom koloidu meri se pH vrednost ~6. Nakon isparavanja rastvarača (70°C, 20h) određena je koncentracija nanočestica u koloidu (~3 mg/mL) i dobijen je prah za strukturnu i morfološku karakterizaciju.

3.4 Određivanje strukturnih i morfoloških osobina sintetisanih materijala

3.4.1 Rendgeno-strukturna analiza

Metoda difrakcije X-zracima predstavlja nedestruktivnu tehniku za karakterizaciju materijala koja se zasniva na merenju intenziteta difraktovanih X-zraka koji se odbijaju od atoma u kristalu u funkciji difrakcionog ugla 2θ . XRD analizom je moguće izvršiti kvalitativnu i kvantitativnu analizu. Kvalitativna analiza se vrši poređenjem dobijenih difraktograma sa referentnim karticama iz COD (engl. *Crystallography Open Database*) i ICDD (engl. *International Centre for Diffraction Data*) baza [255].

Kvantitativnom XRD analizom se može dobiti procentualni sastav faza, međutim prisustvo preklapajućih refleksija generalno otežava potpuno iskorišćavanje dostupnih informacija. Alternativu predstavlja utičnjavanje dobijenih podataka korišćenjem Ritveldovog metoda. Nakon utičnjavanja dobijaju se vrednosti za parametre kao što su veličina kristalita, stranice jedinične ćelije, mikronaprezanje, ali i parametri koji ukazuju na kvalitet same metode utičnjavanja: R_p (engl. *Profile factor*), R_{wp} (engl. *Weighted profile factor*), R_e (engl. *Expected weight factor*) i GOF (engl. *Goodness of fit*). Vrednost GOF parametra označava kvalitet celokupnog utičnjavanja i što je vrednost bliža jedinici, to je i sama analiza preciznija [256].

U toku izrade ove doktorske disertacije za ispitivanje uzoraka korišćen je SmartLab Rigaku instrument (Cu cevi, radni uslovi 30 mA, 40kV). Svi uzorci su snimani u opsegu $10-90^\circ$, pri koraku 0,01 i brzini 1° min^{-1} . PDXL2 program korišćen je za obradu i za Ritveldovo utičnjavanje, a srednja vrednost kristalita (D) određena je primenom FWHM (engl. *Full Width at Half Maximum*) funkcije koja je uvrštena u Debaj-Šererovu jednačinu:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (23)$$

β širina difrakcionog maksimuma na poluvisini pika (FWHM), θ upadni ugao X-zraka, K konstanta koja zavisi od stepena simetrije kristala (iznosi $K=1,54056 \text{ \AA}$).

3.4.2 Transmisiona elektronska mikroskopija

Transmisiona elektronska mikroskopija predstavlja metodu kojom se dobijaju informacije o morfološkim karakteristikama ispitivanog uzorka, kao što su veličina, oblik i uređenje čestica. Pored toga, mogu se detektovati i defekti na atomskom nivou i uređenje atoma u uzorku (kristalografske informacije).

Osnovni delovi transmisionog elektronskog mikroskopa su: elektronski top, fokusirajuće magnetno sočivo, objektiv, sočivo za formiranje lika i ekran. TEM oblikuje sliku na osnovu elektrona koji prolaze kroz uzorak, a koji potiču iz elektronskog topa (obično se radi o elektronima čija je talasna dužina znatno niža od veličine posmatranih objekata).

Morfološka svojstva nanočestica dopiranih jonima retkih zemalja sintetisanih u okviru ove disertacije određena su korišćenjem uređaja za transmisionu elektronsku mikroskopiju Tecnai G20 (FEI) pri radnom naponu od 200 kV. Za ova merenja etanolom su preneti praškasti uzorci na mrežice, a ultrazvučno kupatilo korišćeno je kako bi se razdvojili aglomerati. Kako se očekivalo da će nanočestice imati jako male dimenzije korišćeni su ultra tanki ugljenični filmovi na šupljim ugljeničnim mrežicama (Agar S187-4).

3.4.3 Određivanje optičkih osobina sintetisanih materijala

3.4.3.1 Fotoluminescentna spektroskopija

Osnovne komponente fotoluminescentnih spektrofotometara su: izvor, monohromator (sistem za razlaganje talasnih dužina), ćelija sa uzorkom (ili kiveta) i detektor.

Izvor

Izvor svetlosti (ili pobude) mogu biti lampe ili laseri. Komercijalni uređaji uglavnom kao izvor koriste razne lampe, jer se njima može postići širi opseg pobude, mada se mogu koristiti i laseri različitih talasnih dužina u zavisnosti od toga koja je talasna dužina potrebna za pobudu ispitivanog uzorka.

Monohromator

Monohromatori koriste se za selektivno propuštanje svetlosti i neophodni su kod instrumenata kod kojih se kao izvor pobude koristi lampica. Monohromator može biti prizma ili difrakciona rešetka (u fluorescentnim spektrofotometrima danas se uglavnom ugrađuju difrakcione rešetke). Nakon prolaska svetlosti kroz uzorak, emitovana svetlost se skuplja na još jednom filtru ili monohromatoru, a potom se usmerava na detektor.

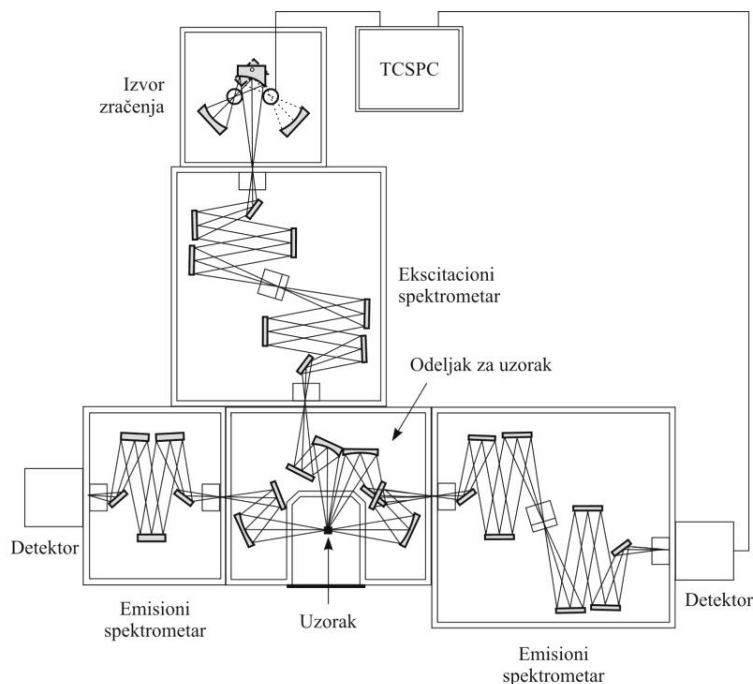
Ćelija sa uzorkom

Ćelija koja se koristi za merenje uzoraka u tečnom stanju napravljena je od kvarca (kako bi bila propusna za UV zračenje) i polirana sa sve četiri strane (fotoluminescentni spektrofotometar koristi geometriju pravog ugla). Emitovana svetlost iz ispitivanog uzorka se širi u svim pravcima, pa je moguće izvršiti njenu detekciju pod bilo kojim uglom u odnosu na zrak.

Detektor

Uloga detektora je da svetlost prevede u električni signal. Idealan detektor daje linearan odgovor u širokom opsegu, sa velikom osetljivošću i sa malo šuma. Postoje uglavnom dva tipa detektora koji se koriste u ultraljubičastom i vidljivom delu spektralnog područja: poluprovodničke fotodiode i fotomultiplikatori.

Fotoluminescentnom spektroskopijom su snimani ekscitacioni i emisioni spektri, kao i vreme života pobuđenih stanja. Fotoluminescentna merenja za potrebe ove disertacije izvršena su na sobnoj temperaturi na spektrofluorimetarskom sistemu Fluorolog-3, model FL3-221 (Horiba Jobin-Yvon), koji koristi kontinualnu 450 W Xe- lampu kao izvor pobude kod emisionih i ekscitacionih merenja. Kao detektor korišćen je TBX-04-D PMT. Šema spektrofluorimetarskog sistema Fluorolog-3 model FL3-221 (Horiba Jobin-Yvon) data je na Slici 19.

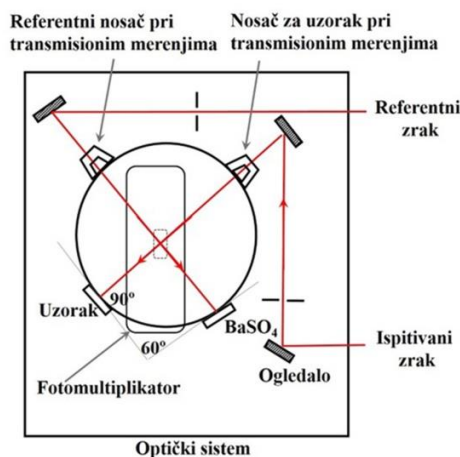


Slika 19. Šema spektrofluorimetarskog sistema Fluorolog-3 model FL3-221 (Horiba Jobin-Yvon)

Pored osnovnih komponenti koje omogućavaju merenja emisionih i ekscitacionih spektara, spektrofluorimetarski sistem Fluorolog-3 model FL3-221 sadrži i dodatak koji omogućava merenje vremena života emisije. U pitanju je stanica sa podacima (engl. *Data Station*) sa integrisanim TCSPC softverom (engl. *Time correlated single photon counting*). Kod ove tehnike kao izvor pobude za merenje vremena života koristi se pulsna, Xe-Hg lampa (idealno sa impulsima kraćim od vremena života luminescencije). Za merenje vremena života, emisija uzorka dobija se na osnovu serije ponovljenih impulsa merenjem broja fotona. Fotoni se detektuju u mernim kanalima koji predstavljaju vremena dolaska fotona na detektor (formira se kriva iz koje se računa vreme života merenog uzorka). Distribucija dobijenih vremena daje eksponencijalnu krivu zavisnosti (intenziteta emisije od vremena). Detektor je kao i u slučaju merenja emisionih/ekscitacionih spektara TBX-04-D PMT.

3.4.3.2 Difuzno-refleksiona spektroskopija

Difuzno-refleksiona spektroskopija se koristi za praćenje interakcije elektromagnetnog zračenja sa uzorkom pri čemu se jedan deo energije reflektuje sa njegove površine, apsorbuje ili propušta (transmituje). Kod spektrometara sa integrisanom sferom meri se promene reflektovane svetlosti sa površine uzorka u odnosu na standard (najčešće je to barijum-sulfat (BaSO_4) za koji se smatra da reflektuje 100% svetlosti). Na taj način generiše se refleksioni spektar koji daje podatke o interakciji svetlosti sa uzorkom u funkciji talasne dužine. Kod difuzne refleksije jedan deo zračenja prodire u uzorak, a zatim se reflektuje u svim pravcima, a ovakva vrsta spektrometara dizajnirana je tako da se uz pomoć optičkog sistema difuzno-reflektovano zračenje sakuplja i usmerava na detektor (Slika 20).



Slika 20. Šema difuzno-refleksionog optičkog sistema

U okviru ove disertacije difuzno-refleksiona spektrofotometrijska merenja izvršena su na uređaju Spectrophotometer Shimadzu UV-Visible UV-2600 (Shimadzu Corporation, Tokyo, Japan) koji je opremljen integracionom sferom ISR-2600-Plus. Kod ovog spektrofotometra postoji mogućnost kombinacije dva detektora u toku snimanja čime je

omogućeno snimanje difuziono-refleksionih spektara od ultraljubičaste (220 nm) do bliske infracrvene oblasti (1400 nm).

3.5 Priprema uzoraka za merenje emisionih spektara u prisstvu gasitelja intenziteta luminescencije

Gašenje intenziteta luminescencije jona Eu^{3+} u prisustvu različitih teških metala i pesticida proučavano je nakon što su dobijene koloidne nanočestice dispergovane u TRIS puferu (50 mM, pH= 7,4). Ukupna zapremina svakog uzorka je 2 mL (koncentracija nanočestica u ovako pripremljenim uzorcima je 0,2 mg/mL). Koncentracija rastvora teških metala (Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}) i drugih metala (Ag^{+} , Mg^{2+} i Ca^{2+}) je 10^{-5} M, dok je koncentracija rastvora pesticida (2,4-D i MCPA) 10^{-4} M. Rastvori gasitelja intenziteta luminescencije dodavani su u različitim zapremina u disperziju nanočestica u TRIS puferu kako bi se podesila krajnja merena koncentracija.

Za eksperiment koji se odnosi na vraćanje intenziteta luminescencije jona Eu^{3+} nakon dodatka Cu^{2+} korišćen je 10^{-5} M rastvor EDTA. Pripremljen rastvor EDTA dodaje se u smešu nanočestica, TRIS pufera i jona Cu^{2+} .

3.6 Određivanje limita detekcije (LOD)

Limit detekcije (LOD) uopšteno se definiše kao najniža koncentracija u uzorku koja se može detektovati, ali ne nužno i kvantifikovati pod datim uslovima merenja. Uobičajene metode za određivanje LOD su [9]:

- Vizuelna evaluacija
- Proračun na osnovu odnosa signala (S) i šuma (N) (S: N, 3:1)
- Proračun na osnovu standardne devijacije slepe probe
- Proračun na osnovu kalibracione krive pri niskim koncentracijama (linearna regresija)

Procenjen limit detekcije trebalo bi verifikovati analizom odgovarajućeg broja uzoraka koji sadrži te koncentracije. Metoda linearne regresije korišćena je u okviru ove doktorske disertacije za izračunavanje limita detekcije.

Linearna regresija

Za linearnu kalibracionu krivu pretpostavlja se da je odziv instrumenta (y) linearno korelisan sa standardnim koncentracijama x za određen opseg koncentracija. Ova tvrdnja može biti iskazana kroz sledeću jednačinu:

$$y = a + bx \quad (24)$$

Limit detekcije definiše se na osnovu sledećeg izraza:

$$\text{LOD} = 3S_D / b \quad (1)$$

S_D – standardna devijacija odgovora (standardna devijacija slepe probe, rezidualna standardna devijacija linearne regresije, standardna devijacija odsečka regresione linije)

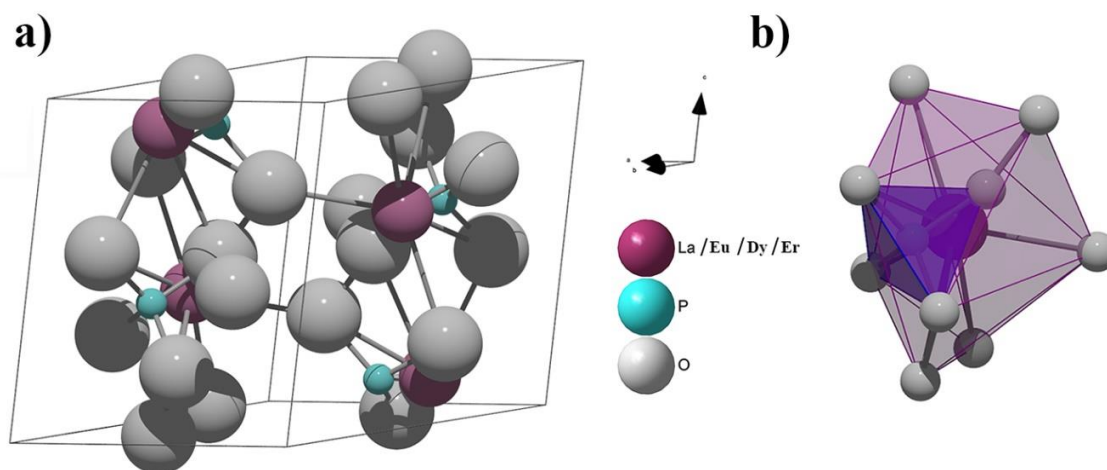
b – nagib kalibracione krive

U okviru ove doktorske disertacije S_D je određena za slepu probu, odnosno za koloide u odsustvu gasitelja intenziteta emisije.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1 Struktura EuPO_4 i REPO_4 ($\text{RE} = \text{La}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Er}^{3+}$) koloidnih nanočestica

U REPO_4 kristalnoj strukturi (Slika 21) joni retke zemlje (RE^{3+}) su koordinirani sa devet jona kiseonika (O^{2-}) formirajući nonaedar (REO_9) unutar kog se nalazi tetraedar u kom su joni P^{5+} koordinirani sa 4 jona kiseonika (PO_4 , sve četiri P-O veze su jednake dužine). Eu^{3+} joni uspešno su inkorporirani u REPO_4 kristalnu strukturu zahvaljujući istoj valenci i sličnom jonskom radijusu Eu^{3+} i $\text{RE}^{3+} = \text{La}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ (jonski radijus, $\text{La}^{3+} = 0,122 \text{ nm}$, $\text{Dy}^{3+} = 0,108 \text{ nm}$, $\text{Er}^{3+} = 0,106 \text{ nm}$, $\text{Eu}^{3+} = 0,112 \text{ nm}$) [257].

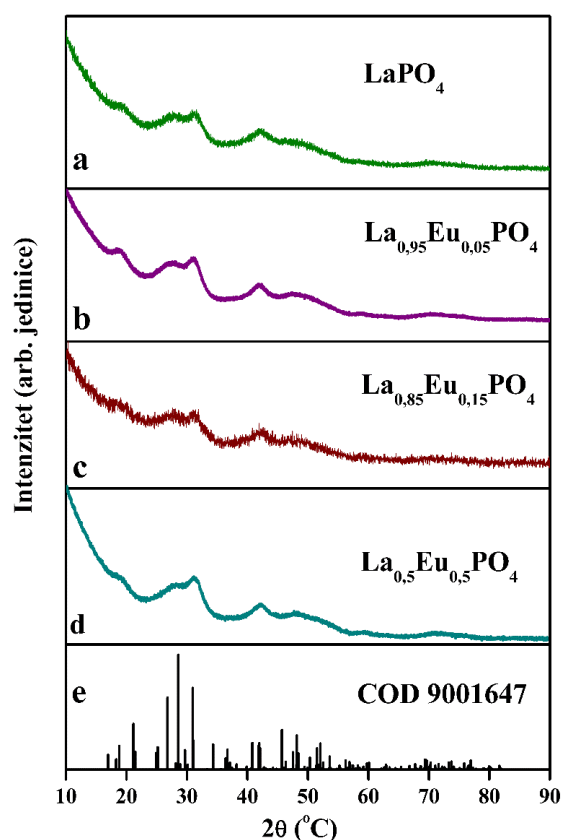


Slika 21. a) jedinična ćelija REPO_4 b) koordinacioni poliedri

Kao što je već napomenuto u eksperimentalnom delu, prahovi za XRD merenja dobijeni su otparavanjem kolida na 70°C , 20 h.

4.1.1 Rendgeno-strukturna analiza praha LaPO_4 koloida aktiviranog jonima Eu^{3+}

Na osnovu analize difraktograma sintetisanih uzoraka i njihovog poređenja sa referentnom COD karticom (br. 9001647), utvrđeno je prisustvo čiste faze LaPO_4 : x mol% Eu^{3+} sistema. Sintetisani uzorci kristališu u čistoj monokliničnoj monazitnoj fazi (P121/n1 prostorna grupa). XRD difraktogrami pokazuju široke difrakcione pikove što je karakteristično za jako male dimenzije kristalita i možda, postojanje amorfne faze. Široki difrakcioni pikovi mogli bi da prikriju prisustvo nečistoća, međutim fotoluminescentna merenja koja će biti diskutovana kasnije u tekstu, ne pokazuju emisijske pikove koji bi se mogli pripisati Eu^{3+} jonu u bilo kojoj drugoj matrici osim LaPO_4 . Na Slici 22 prikazani su odabrani difraktogrami LaPO_4 : x mol% Eu^{3+} uzoraka ($x = 0, 5, 15, 50$).



Slika 22. XRD difraktogrami (a–d) dobijeni na setu uzoraka LaPO_4 : x mol% Eu^{3+} ($x = 0, 5, 15, 50$) indeksirani na osnovu COD kartice br. 9001647 (e)

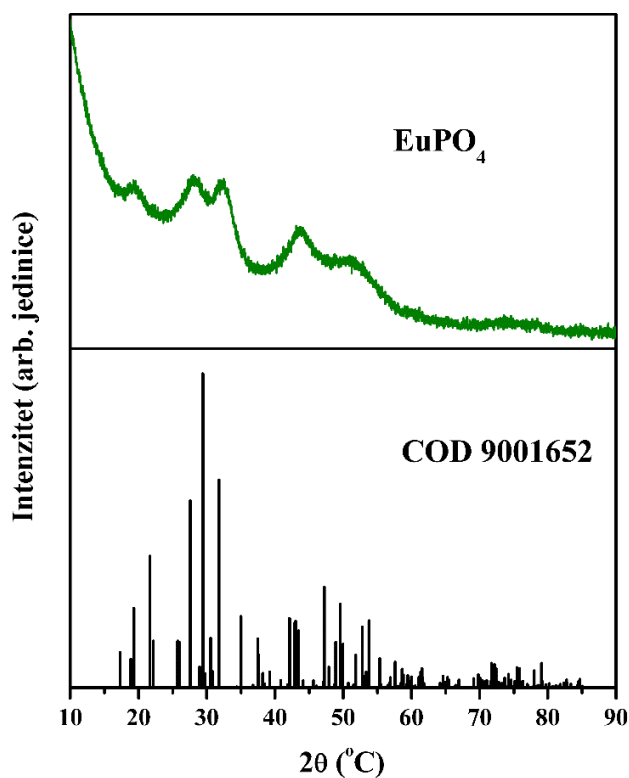
Parametri rešetke dobijeni Ritveldovom metodom utučnjavanja pomoću PDXL2 softvera dati su u Tabeli 14. Iz Tabele 14 može se videti da je veličina kristalita slična za uzorke sa različitim molskim procentom Eu^{3+} (5, 15, 50%). Kvalitativni parametri Rwp, Rp i GOF pokazuju niske vrednosti što ukazuje na veliku pouzdanost Ritveldove metode.

Tabela 14. Strukturni parametri LaPO_4 : x mol% Eu^{3+} (x = 5, 15, 50) dobijeni Ritveldovom metodom utučnjavanja na osnovu XRD difraktograma

Strukturni parametri	$\text{La}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{PO}_4$	$\text{La}_{0,85}\text{Eu}_{0,15}\text{PO}_4$	$\text{La}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$
Veličina kristalita (nm)	2,297	1,987	2,099
a (Å)	7,001	6,968	7,017
b(Å)	6,911	7,106	6,855
c(Å)	6.503	6,427	6,518
Naprezanje (%)	1,64	1,60	2,85
Rwp (%)	4,13	3,65	2,55
Rp (%)	3,21	2,90	1,93
Re (%)	1,73	2,62	1,00
GOF	2,3853	1,3939	2,5539

4.1.2 Rendgeno-strukturna analiza praha EuPO_4 koloida

Na osnovu analize difraktograma sintetisanog uzoraka i poređenja sa referentnom COD karticom (br. 9001652), utvrđeno je prisustvo čiste faze EuPO_4 sistema koji kristališu u čistoj monoklinoj monazitnoj fazi (P121/n1 prostorna grupa). Kao i u slučaju LaPO_4 : x mol% Eu^{3+} (x= 5, 15, 50) difraktogram pokazuju široke difrakcione pikove što je karakteristično za jako male dimenzije kristalita i možda, postojanje amorfne faze. Na Slici 23 prikazan je difraktogram EuPO_4 , a u Tabeli 15 dati su parametri rešetke dobijeni Ritveldovom metodom utučnjavanja pomoću PDXL2 softvera.



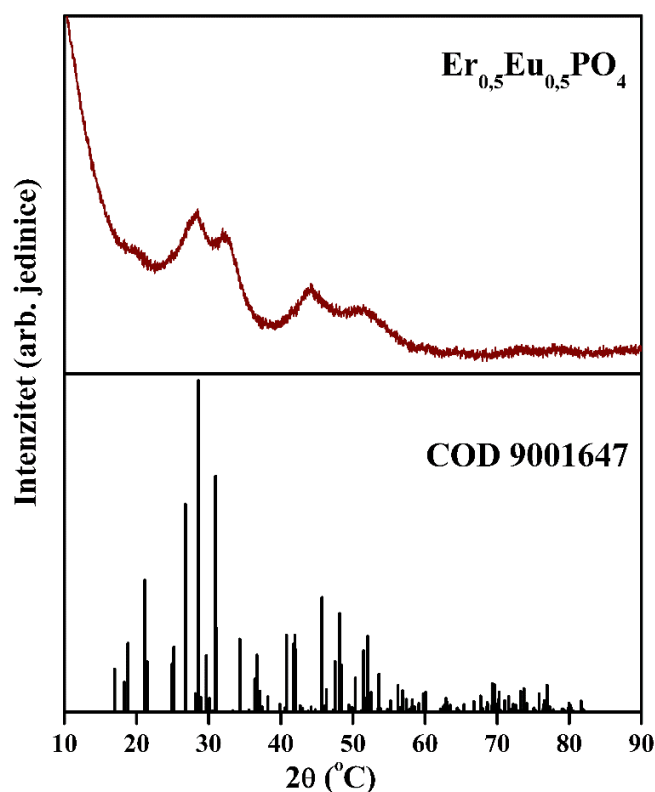
Slika 23. XRD difraktogram dobijen za uzorak EuPO₄ indeksirani na osnovu COD kartice br. 9001652

Tabela 15. Strukturni parametri EuPO₄ dobijeni Ritveldovom metodom utajavanja na osnovu XRD difraktograma

Strukturni parametri	EuPO ₄
Veličina kristalita (nm)	1,806
a (Å)	6,561
b(Å)	6,729
c(Å)	6,226
Naprezanje (%)	4,23
Rwp (%)	6,28
Rp (%)	4,54
Re (%)	2,22
GOF	2,8267

4.1.3 Rendgeno-strukturna analiza praha $\text{Er}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ koloida

Na osnovu analize difraktograma sintetisanog uzoraka i poređenja sa referentnom COD karticom (br. 9001647), utvrđeno je prisustvo čiste faze $\text{Er}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ sistema koji kristališu u čistoj monokličnoj monazitnoj fazi (P121/n1 prostorna grupa). Kao i u slučaju prethodno okarakterisanih lantanidnih fosfata dobijeni difraktogram pokazuju široke difrakcione pikove što je karakteristično za jako male dimenzije kristalita i možda, postojanje amorfnе faze. Na Slici 24 prikazan je difraktogram $\text{Er}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$, a u Tabeli 16 dati su parametri rešetke dobijeni Ritveldovom metodom utičnjavanja pomoću PDXL2 softvera.



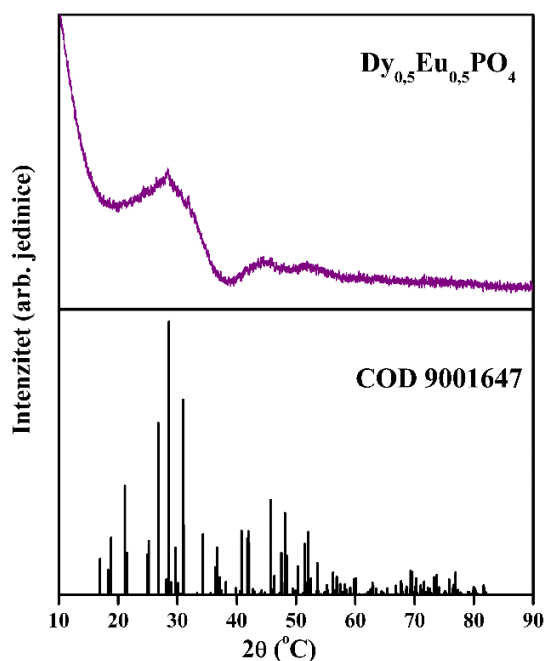
Slika 24. XRD difraktogram dobijen za uzorak $\text{Er}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ indeksirani na osnovu COD kartice br. 9001647

Tabela 16. Strukturni parametri $\text{Er}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ dobijeni Ritveldovom metodom utičnjavanja na osnovu XRD difraktograma

Strukturni parametri	$\text{Er}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$
Velčina kristalita (nm)	1,597
a (Å)	6,939
b(Å)	6,978
c(Å)	6,050
Naprezanje (%)	4,00
Rwp (%)	2,86
Rp (%)	2,25
Re (%)	2,16
GOF	1,3205

4.1.4 Rendgeno-strukturna analiza praha $\text{Dy}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ koloida

Na osnovu analize difraktograma sintetisanog uzorka i poređenja sa referentnom COD karticom (br. 9001647), utvrđeno je prisustvo čiste faze $\text{Dy}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ sistema koji kristališu u čistoj monokliničnoj monazitnoj fazi (P121/n1 prostorna grupa). Kao i u slučaju prethodno okarakterisanih lantanidnih fosfata na dobijenom difraktogramu mogu se uočiti široki difrakcioni pikovi što je karakteristično za jako male dimenzije kristalita i možda, postojanje amorfne faze. Na Slici 25 prikazan je difraktogram $\text{Dy}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$, a u Tabeli 17 dati su parametri rešetke dobijeni Ritveldovom metodom utičnjavanja pomoću PDXL2 softvera.



Slika 25. XRD difraktogram dobijen za uzorak $\text{Dy}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ indeksirani na osnovu COD kartice br. 9001647

Tabela 17. Strukturni parametri $\text{Er}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ dobijeni Ritveldovom metodom utajavanja na osnovu XRD difraktograma

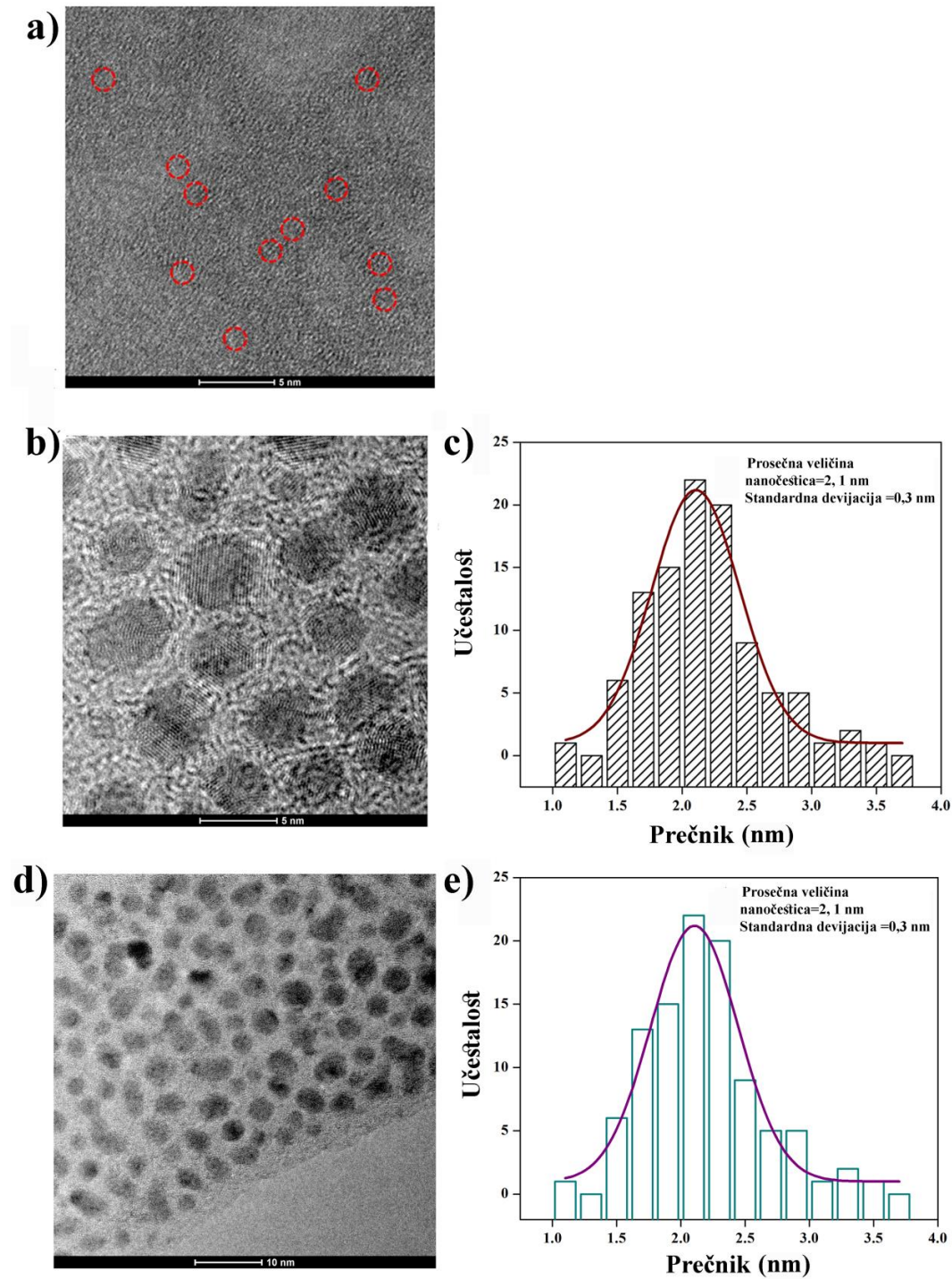
Strukturni parametri	$\text{Dy}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$
Veličina kristalita (nm)	1,372
a (Å)	6,854
b(Å)	7,010
c(Å)	6,060
Naprezanje (%)	1,49
Rwp (%)	2,50
Rp (%)	1,96
Re (%)	2,08
GOF	1,2044

4.2 Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM)

Morfologija i struktura $\text{La}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ i EuPO_4 nanočestica dobijenih koloidnom sintezom proučavana je transmisionom elektronskom mikroskopijom. TEM slike pokazuju da su sintetisane ultra male nanočestice koje imaju prosečno 2,1 nm u prečniku (Slika 26a, Slika 26b, Slika 25d). Raspodela veličine čestica je prikazana i histogramom – veličina čestica merena je od ivice do ivice (Slika 25c, Slika 25e). Dobijene nanočestice su sfernog oblika i porast procenta jona Eu^{3+} u fosfatnoj matrici ne dovodi do značajnog povećanja veličine čestica.

Veličina nanočestica dobijenih TEM merenjima ($2,1 \text{ nm} \pm 0,3 \text{ nm}$) u skladu je sa veličinom kristalita izračunatom na osnovu XRD difraktograma ($2,099 \text{ nm}$ – $\text{La}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$; $1,806 \text{ nm}$ – EuPO_4). Slične vrednosti za veličinu kristalita dobijenu XRD merenjem i za mikroskopski procenjenu prosečnu veličinu čestica ukazuju na činjenicu da se svaka čestica sastoji od monokristala.

Kod ovako malih čestica, površina/zapremina odnos je izuzetno velik ($2,86 \times 10^9 \text{ m}^{-1}$), tako da je veliki procenat jona Eu^{3+} (92%) lociran na samoj površini čestice i veoma izložen uticaju okolnih analita [258].



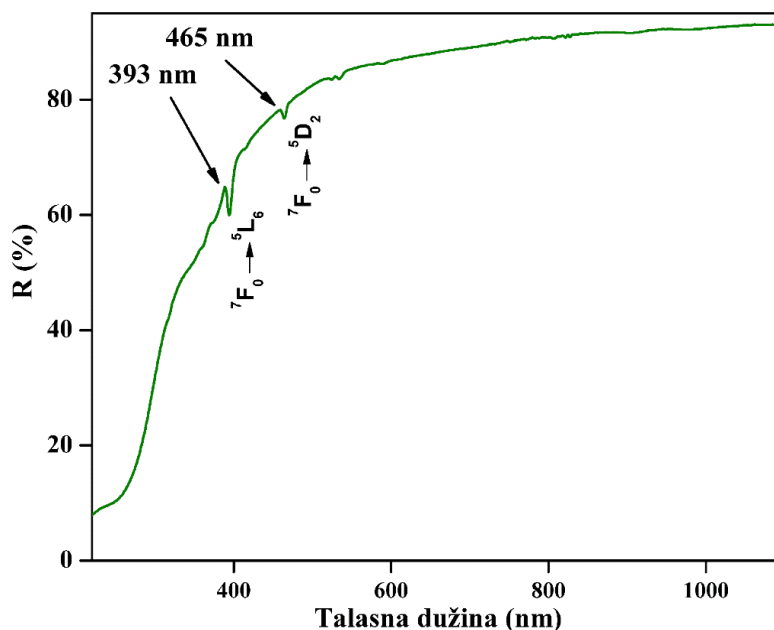
Slika 26. TEM slika nanočestica a) $\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{PO}_4$ b) $\text{La}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}\text{PO}_4$ d) EuPO_4 ; histogram raspodele veličine čestica c) $\text{La}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}\text{PO}_4$ e) EuPO_4

4.3 Difuzna-refleksija praha EuPO_4 i $\text{RE}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ ($\text{RE} = \text{Er}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$) koloida

UV-VIS difuzno-refleksioni spektri snimljeni su u opsegu od 220–1350 nm. U tom opsegu javljaju se karakteristične apsorpcijske trake koje se pripisuju karakterističnim prelazima retkih zemalja – Eu^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} . Svi spektri snimani su na sobnoj temperaturi. Snimanjem difuzno-refleksionih spektara potvrđeno je da joni retkih zemalja apsorbiraju zračenje uglavnom u vidljivoj oblasti elektromagnetnog spektra.

4.3.1 Difuzno-refleksioni spektar praha $\text{La}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ koloida

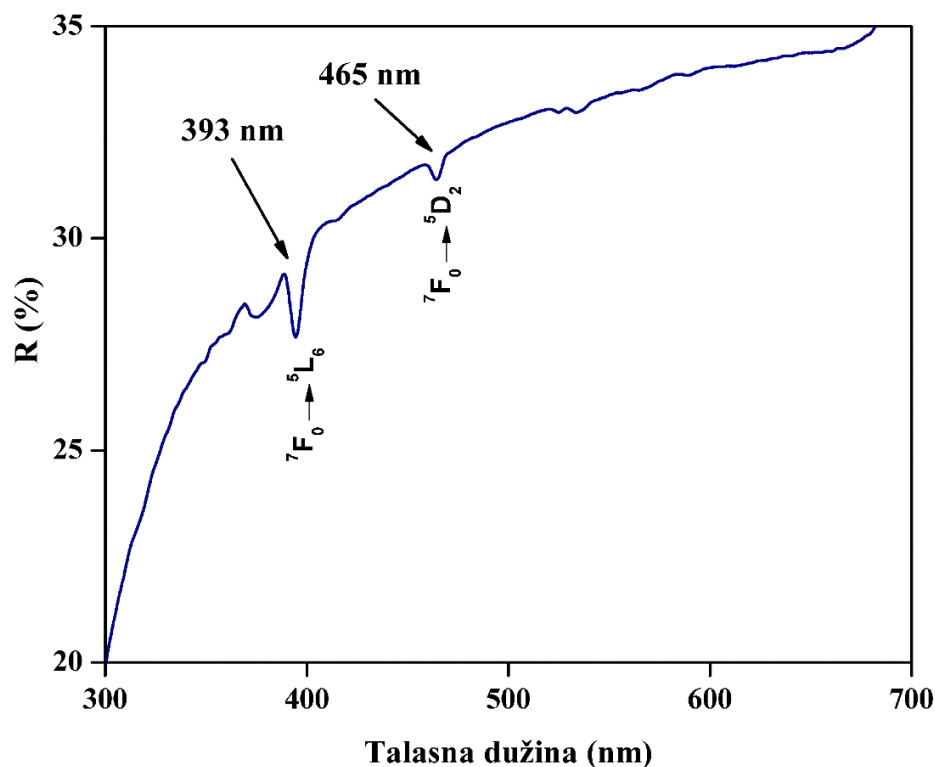
Difuzno-refleksioni spektar $\text{La}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ snimljen je na sobnoj temperaturi u opsegu od 220–1350 nm (na Slici 27 radi jasnijeg prikaza traka je opseg od 220–1100 nm). Mogu se uočiti dve trake slabog intenziteta koje potiču od jona Eu^{3+} i koje se pripisuju prelazima sa osnovnog nivoa $^7\text{F}_0$ na pobuđene energetske nivoe: $^5\text{L}_6$ (393 nm) i $^5\text{D}_2$ (465 nm). Prelaz sa osnovnog $^7\text{F}_0$ na pobuđen $^5\text{L}_6$ energetski nivo po prirodi je indukovani magnetno-dipolni prelaz i predstavlja najintenzivniju traku u UV-VIS spektru jona Eu^{3+} [135].



Slika 27. UV-VIS difuzno-refleksioni spektar $\text{La}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$

4.3.2 Difuzno-refleksioni spektar praša EuPO_4 koloida

Difuzno-refleksioni spektar EuPO_4 snimljen je na sobnoj temperaturi u ospegu od 220–1350 nm (na Slici 28 radi jasnijeg prikaza traka je opseg od 220–700 nm). Mogu se uočiti, kao i slučaju $\text{La}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$, dve trake slabog intenziteta koje potiču od jona Eu^{3+} i koje se pripisuju prelazima sa osnovnog nivoa ${}^7\text{F}_0$ na pobuđene energetske nivoe: ${}^5\text{L}_6$ (393 nm) i ${}^5\text{D}_2$ (465 nm). Intenzivnija traka odgovara prelazu sa osnovnog nivoa ${}^7\text{F}_0$ na pobuđen energetske nivo ${}^5\text{L}_6$ [135].

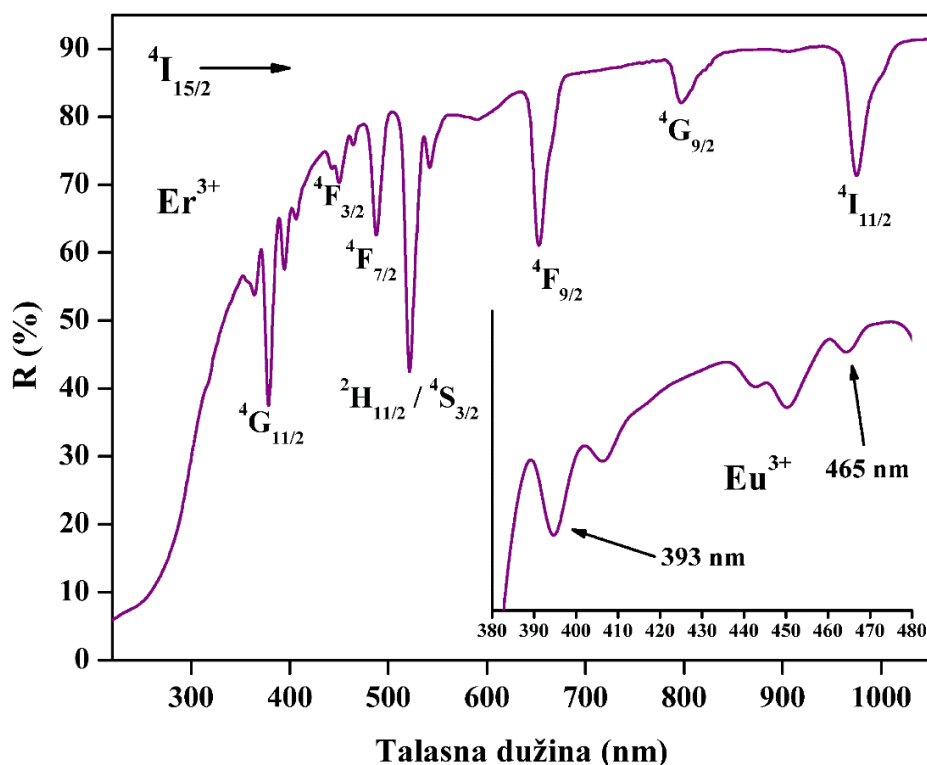


Slika 28. UV-VIS difuzno-refleksioni spektar EuPO_4

4.3.3 Difuzno-refleksioni spektar praša $\text{Er}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ koloida

Difuzno-refleksioni spektar $\text{Er}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ snimljen je na sobnoj temperaturi u ospegu od 220–1350 nm (na Slici 29 radi jasnijeg prikaza traka je opseg od 220–1050 nm). Može se

uočiti veći broj traka karakterističnih za jon Er^{3+} koje se pripisuju prelazima sa osnovnog nivoa $^4\text{I}_{15/2}$ na pobuđene energetske nivoe: $^4\text{G}_{11/2}$ (378 nm), $^4\text{F}_{3/2}$ (450 nm), $^4\text{F}_{7/2}$ (489 nm), $^2\text{H}_{11/2}$ ili $^4\text{S}_{3/2}$ (521 nm), $^4\text{F}_{9/2}$ (653 nm), $^4\text{G}_{9/2}$ (796 nm) i $^4\text{I}_{11/2}$ (977 nm). Takođe, kao i slučaju prethodna dva uzorka uočavaju se dve slabe trake koje odgovaraju jonu Eu^{3+} (prelazi sa osnovnog nivoa $^7\text{F}_0$ na pobuđene energetske nivoe: $^5\text{L}_6$ (393 nm) i $^5\text{D}_2$ (465 nm) [259].

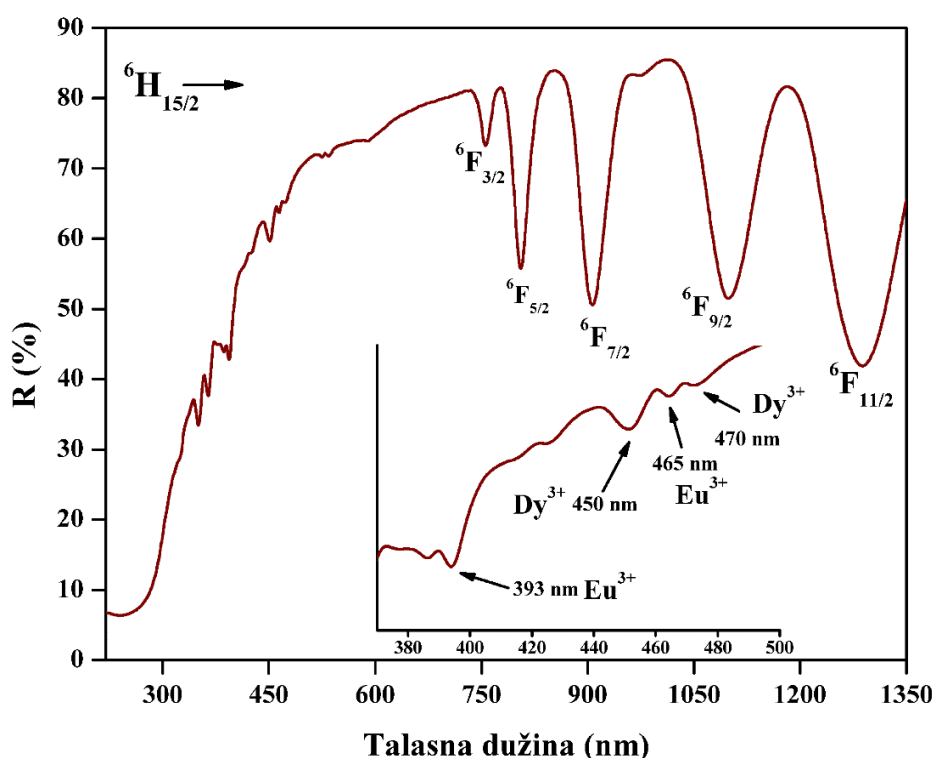


Slika 29. UV-VIS difuzno-refleksioni spektar $\text{Er}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$

4.3.4 Difuzno-refleksioni spektar praha $\text{Dy}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ koloida

Difuzno-refleksioni spektar $\text{Dy}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ snimljen je na sobnoj temperaturi u ospegu od 220–1350 nm (Slika 30). U regionu ispod 700 nm mogu se zapaziti dve slabe apsorpcione trake na oko 450 nm i 470 nm, koje se pripisuju prelazima sa osnovnog $^6\text{H}_{15/2}$ na pobuđene nivoe $^4\text{I}_{15/2}$ i $^4\text{F}_{9/2}$, redom. Takođe, u ovom regionu uočavaju se i dve slabe trake koje

odgovaraju jonu Eu^{3+} (na 393 nm i 465 nm koje odgovaraju prelazima sa osnovnog nivoa ${}^7\text{F}_0$ na pobuđene energetske nivoe: ${}^5\text{L}_6$ i ${}^5\text{D}_2$, redom). Intenzivne apsorpcione trake koje se javljaju u oblasti talasnih dužina 700–1350 nm odgovaraju prelazima sa ${}^6\text{H}_{15/2}$ osnovnog nivoa na sledeće pobuđene nivoe: ${}^6\text{F}_{3/2}$ (752 nm), ${}^6\text{F}_{5/2}$ (801 nm), ${}^6\text{F}_{7/2}$ (900 nm), ${}^6\text{F}_{9/2}$ (1100 nm), ${}^6\text{F}_{11/2}$ (1280 nm) [259].



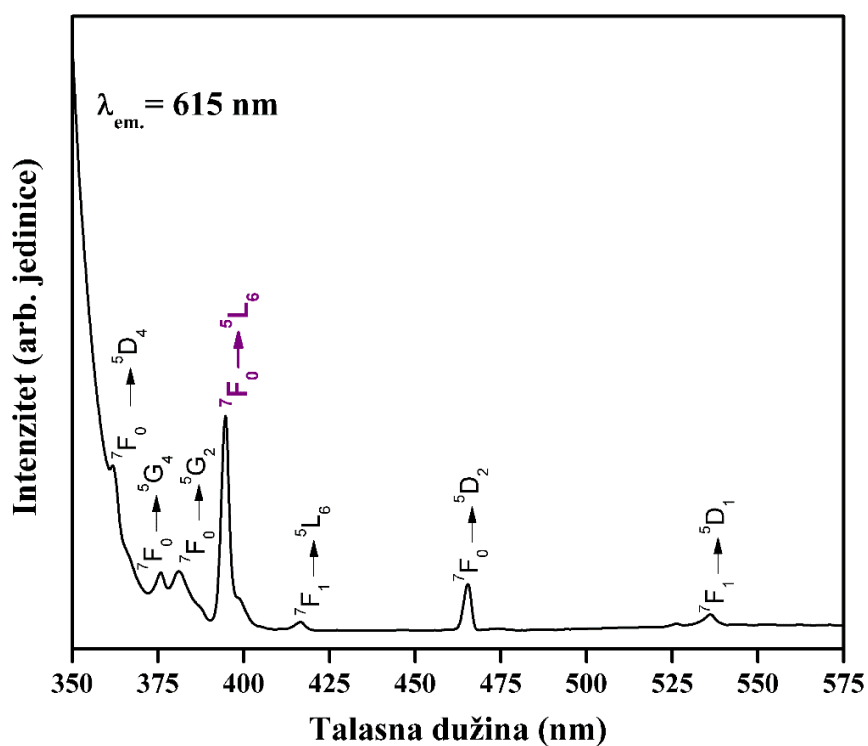
Slika 30. UV-VIS difuzno-refleksioni spektar $\text{Dy}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$

4.4 Eksitacioni spektar koloida aktiviranog jonima Eu^{3+}

Na Slici 31 prikazan je eksitacioni spektar koloida LaPO_4 aktiviranog jonima Eu^{3+} koji je snimljen na sobnoj temperaturi u opsegu od 350 nm do 575 nm, za talasnu dužinu emisije 615 nm. U spektru se može uočiti više prelaza koji su karakteristični za jon Eu^{3+} – na 361 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$), 376 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_4$), 380 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_2$), 393 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$), 413 nm (${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{L}_6$), 464 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$) i 531 nm (${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_1$) [135]. Svrha eksitacionog spektra je

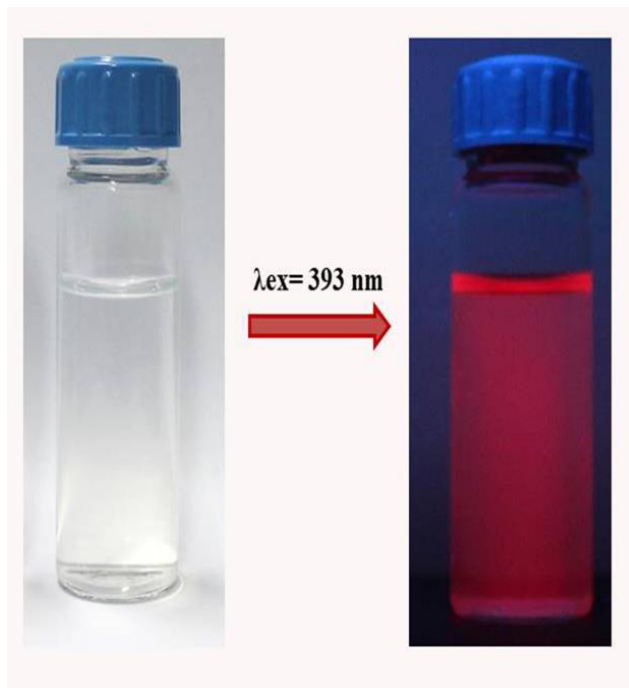
odabir optimalne ekscitacione talasne dužine za snimanje emisionih spektra i uobičajeno se uzima najintenzivniji pik ili maksimum najintenzivnijeg pika u ekscitacionom spektru.

U okviru ove doktorske disertacije svi emisioni spektri snimljeni su korišćenjem ekscitacione talasne dužine od 393 (${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$) nm za pobudu jona europijuma.



Slika 31. Ekscitacioni spektr jona Eu^{3+} (za talasnu dužinu emisije, $\lambda_{em} = 615 \text{ nm}$)

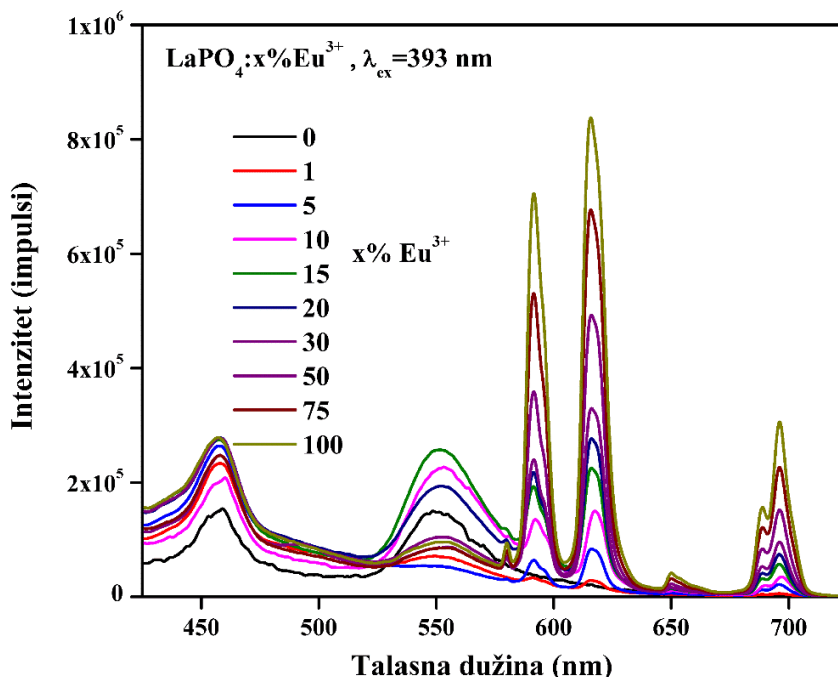
Na Slici 32 vidi se karakteristična crvena boja sintetisanih koloidnih nanočestica koja je rezultat ekscitacije jona Eu^{3+} ($\lambda_{ex} = 393 \text{ nm}$).



Slika 32. Koloid $\text{La}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ na dnevnom svetlu i nakon ekscitacije ($\lambda_{ex} = 393 \text{ nm}$)

4.5 Emisioni spektri LaPO_4 : xmol% Eu^{3+} koloida

Na Slici 33 prikazani su emisioni spektri serije uzoraka LaPO_4 : xmol% Eu^{3+} ($x = 0, 1, 5, 10, 15, 20, 30, 50, 75$ i 100 – stehiometrijski EuPO_4). Spektri su snimljeni na sobnoj temperaturi ($\lambda_{ex} = 393 \text{ nm}$) u opsegu od 430 nm do 720 nm .



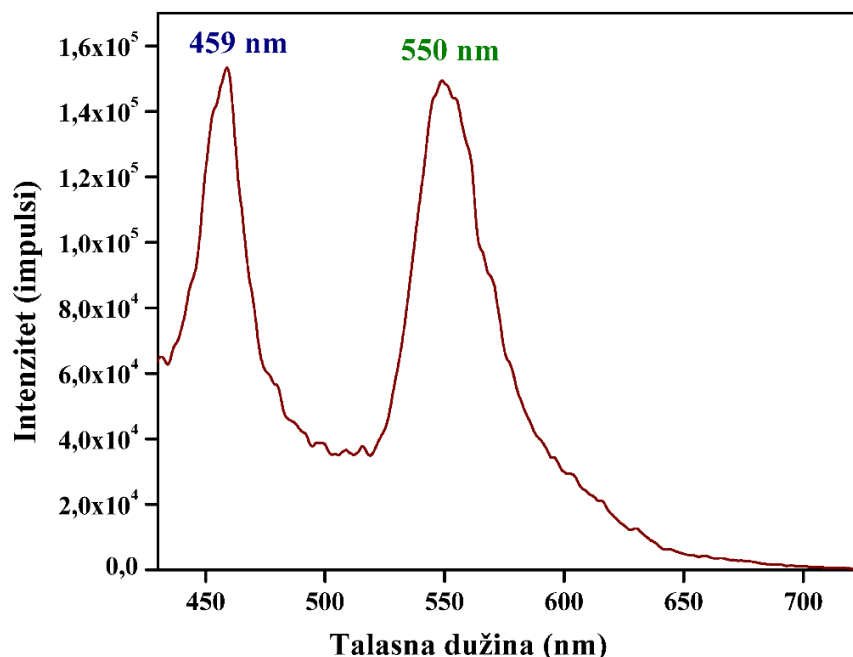
Slika 33. Emisioni spektri serije uzoraka $\text{LaPO}_4: x\text{mol}\% \text{Eu}^{3+}$
($x = 1,5, 10, 15, 20, 30, 50, 75$ i 100 – stehiometrijski EuPO_4)

Dominantni emisioni pikovi na položajima 592 nm i 618 nm potiču od prelaza sa nivoa $^5\text{D}_0$ na nivo $^7\text{F}_1$ (magnetno-dipolni prelaz) i od prelaza sa nivoa $^5\text{D}_0$ na nivo $^7\text{F}_2$ (hipersenzitivan prelaz), redom. Osim ove dve intenzivne trake, od jona Eu^{3+} potiču i dve trake slabijeg intenziteta, na 652 nm (prelaz sa $^5\text{D}_0$ na $^7\text{F}_3$) i na 684 nm (prelaz sa $^5\text{D}_0$ na $^7\text{F}_4$) [135]. U emisionom spektru $\text{LaPO}_4: x\text{mol}\% \text{Eu}^{3+}$ primećuju se još dve široke trake na 459 nm (plava emisija) i 550 nm (zelena emisija). Ovi pikovi mogu se pripisati defektnoj emisiji matrice.

Kod nanočestica kod kojih je veliki odnos površina/zapremina postoji veliki broj površinskih defekata što čini simetriju oko jona Eu^{3+} drugačijom u odnosu na onu kod većih čestica. Ovi defekti dovode do toga da je kod manjih čestica dominantan hipersenzitivan prelaz sa $^5\text{D}_0$ na $^7\text{F}_2$ nivo. Takođe, usled povećanja neuređenosti strukture kod nanočestica dolazi do širenja emisionih pikova [260].

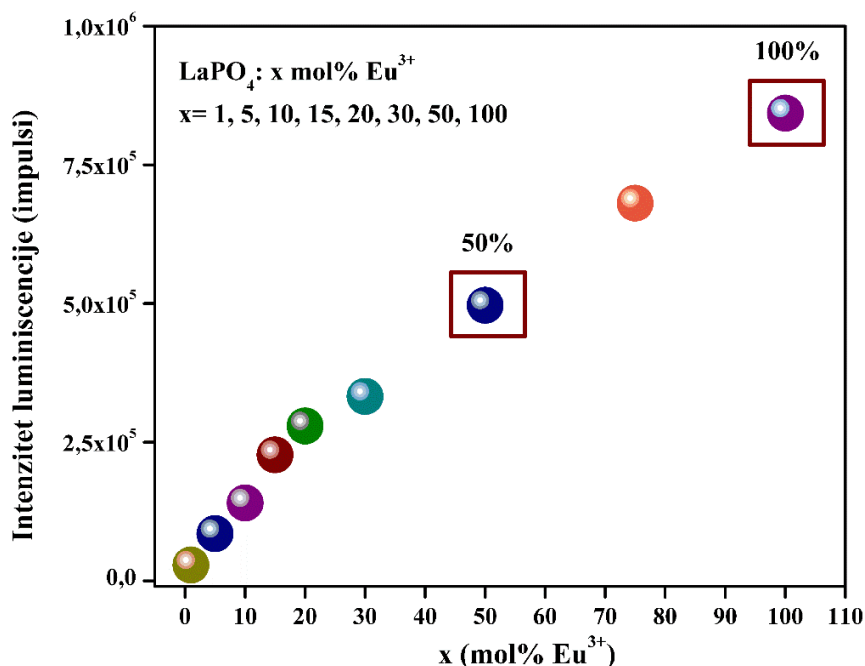
Kako bi se sa sigurnošću tvrdilo da emisione trake na 459 nm i 550 nm predstavljaju emisiju matrice snimljen je emisioni spektar koloidnog LaPO_4 (Slika 34). Poreklo plave

emisije (459 nm) može se objasniti postojanjem dubokih nivoa i „samo-uhvaćene” (engl. *Self-trapped*) pobuđene luminescencije. Zelena emisija (550 nm) se pripisuje rekombinaciji elektrona u jonizovanim kiseoničnim šupljinama (naelektrisanje ovih stanja doprinosi zelenoj emisiji) [261].



Slika 34. Emisioni spektar koloidnog LaPO₄

Kod ultra malih nanočestica LaPO₄ nije primećeno koncentraciono gašenje intenziteta luminescencije sa porastom koncentracije jona Eu³⁺, što je omogućilo aktiviranje LaPO₄ visokim procentom Eu³⁺ (do potpune zamene La³⁺) sve do stehiometrijskog jedinjenja – EuPO₄. Kao što je prethodno napomenuto, kod tako malih čestica veliki broj jona nalazi se na površini i u tom slučaju površinsko gašenje intenziteta luminescencije značajno je jače od koncentracionog gašenja koje je karakteristično za veće čestice. Primećen je samo rast intenziteta luminescencije usled porasta broja emisionih centara po površini sa porastom koncentracije dopanta (Slika 35).



Slika 35. Zavisnost intenziteta luminescencije od koncentracije jona Eu^{3+}

Jon Eu^{3+} se zbog svojih hipersenzitivnih prelaza vrlo često koristi kao fluorescentna proba u detekciji raznovrsnih analita. Iz serije sintetisanih uzoraka $\text{LaPO}_4: x\text{mol}\% \text{Eu}^{3+}$ odabran je $\text{LaPO}_4: 50\text{mol}\% \text{Eu}^{3+}$, kao i stehiometrijski EuPO_4 za eksperimente sa gašenjem intenziteta luminescencije u prisustvu gasitelja (jona teških metala ili pesticida). Nakon odabira željenih materijala iz sintetisane serije, odlučeno je da se eksperimenti izvode sa još dva sistema u kojima je La^{3+} zamenjen jonima druge dve retke zemlje: Dy^{3+} ($\text{DyPO}_4: 50\text{mol}\% \text{Eu}^{3+}$) i Er^{3+} ($\text{ErPO}_4: 50\text{mol}\% \text{Eu}^{3+}$) kako bi se videlo da li zamena jona u matrici utiče značajno na intenzitet luminescencije europijuma, na oblik i položaj pikova.

4.5.1 Emisioni spektri EuPO_4 i $\text{RE}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ ($\text{RE} = \text{La}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Er}^{3+}$) koloida u prisustvu jona Cu^{2+}

Kao što je već napomenuto u okviru eksperimentalnog dela gašenje intenziteta luminescencije jona Eu^{3+} u prisustvu različitih teških metala i pesticida proučavano je

nakon što su dobijene koloidne nanočestice dispergovane u TRIS puferu (50 mM, pH =7,4). Razlog za dispergovanje koloidnih nanočestica u TRIS puferu je potencijalna primena u detekciji teških metala i u biološkim uslovima. Dispergovanjem čestica u puferu smanjuje se intenzitet luminescencije jona Eu^{3+} , tako da su od početka svi eksperimenti izvođeni u puferu kako bi se u slučaju biološke primene imala realna slika vezana za intenzitet; to je ujedno i razlog zašto su za eksperimente odabrani sistemi sa visokim procentom jona Eu^{3+} ($\text{La}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$, EuPO_4 , $\text{Dy}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$, $\text{Er}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$) kako bi intenzitet luminescencije bio dovoljan da se jasno vide promene u prisustvu različitih koncentracija gasitelja.

Emisija koloidnih nanočestica pobuđena je talasnom dužinom od 393 nm i svi emisijski spektri su snimani u opsegu od 580–630 nm. Tri su razloga za ovako uzak opseg snimanja:

- U spektralnom regionu ispod 580 nm dominantna je defektna emisija matrice
- Spektri su snimani u puferu u kom dolazi do smanjenja intenziteta pikova koji potiču od jona Eu^{3+} – ne vide se prelazi koji su slabijeg intenziteta na 652 nm (prelaz sa $^5\text{D}_0$ na $^7\text{F}_3$) i na 684 nm (prelaz sa $^5\text{D}_0$ na $^7\text{F}_4$)
- Eu^{3+} je dobro poznat po svojoj intenzivnoj luminescenciji u crvenoj oblasti elektromagnetnog spektra koju karakterišu oštre trake u emisionom spektru; zaista u sintetisanim uzorcima u ovom spektralnom opsegu jon Eu^{3+} pokazuje dve karakteristične emisije trake: na 590 nm (magnetno-dipolni električni prelaz sa $^5\text{D}_0$ na $^7\text{F}_1$) i na 618 nm (hipersenzitivan električno-dipolni prelaz sa $^5\text{D}_0$ na $^7\text{F}_2$). $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ prelaz osetljiv je na lokalnu simetriju oko jona Eu^{3+} i na njegov intenzitet snažno utiče prisustvo hemijskih analita u neposrednom okruženju.

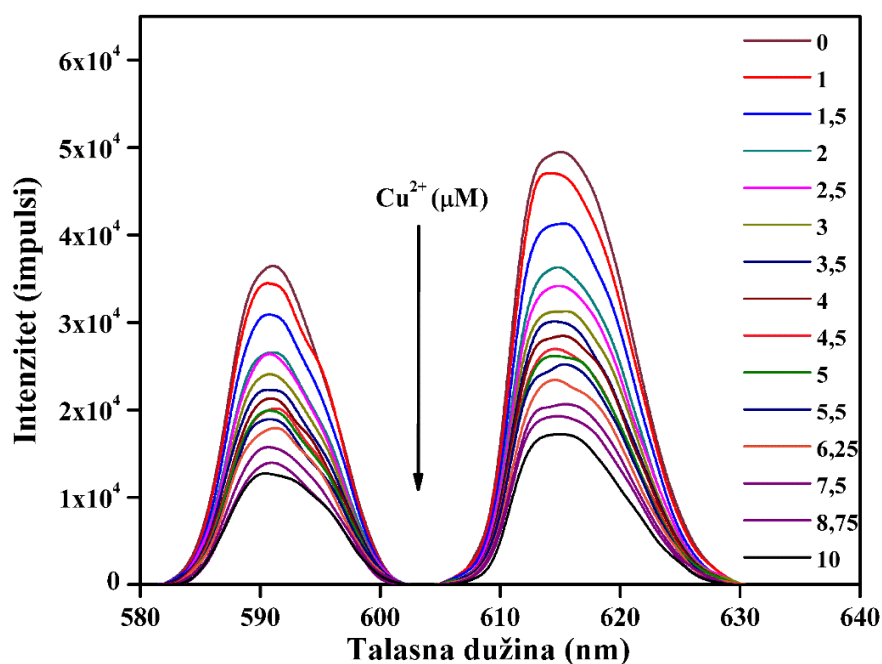
Svi dobijeni spektri su obrađeni i normirani u programu MatLab kako bi se sa spektara uklonila defektna emisija koja potiče od matrice i kako bi se jasno pratila samo promena površine ispod dva dominantna pika jona Eu^{3+} u prisustvu različitih koncentracija gasitelja intenziteta luminescencije.

U spektralnom regionu od 580–630 nm ($\lambda_{\text{ex}} = 393$ nm) u emisionom spektru EuPO_4 vide se dva intenzivna pika: na 590 i na 615 nm (crvena emisija).

4.5.1.1 Emisioni spektri EuPO_4 koloida u prisustvu Cu^{2+} i Stern-Volmer fit eksperimentalnih podataka

Na Slici 36 prikazani su emisioni spektri gašenja intenziteta luminescencije jona Eu^{3+} u uzorku EuPO_4 po dodatku različitih koncentracija jona Cu^{2+} (0–10 μM). Poređenjem emisionih spektara sa Slike 36 sa emisionim spektrima sa Slike 33 može se primetiti da su pikovi blago prošireni što je posledica dispergovanja koloidnih uzoraka u puferu.

Sa povećanjem koncentracije jona Cu^{2+} u sistemu intenzitet emisije jona Eu^{3+} sve više opada, pri čemu koncentracija Cu^{2+} od 5 μM gasi intenzitet emisije 50%, dok najveća dodata koncentracija (10 μM) intenzitet emisije gasi 70%.



Slika 36. Gašenje intenziteta Eu^{3+} u EuPO_4 u prisustvu različitih koncentracija jona Cu^{2+}

Slika 37 predstavlja linearni fit eksperimentalnih podataka za koloid EuPO_4 (integraljena površina ispod emisionog spektra u zavisnosti od koncentracije gasitelja intenziteta emisije – Cu^{2+}) predstavljenih kroz modifikovanu Stern-Volmer jednačinu:

$$A_0/A = 1 + K_{sv} [Q] \quad (25)$$

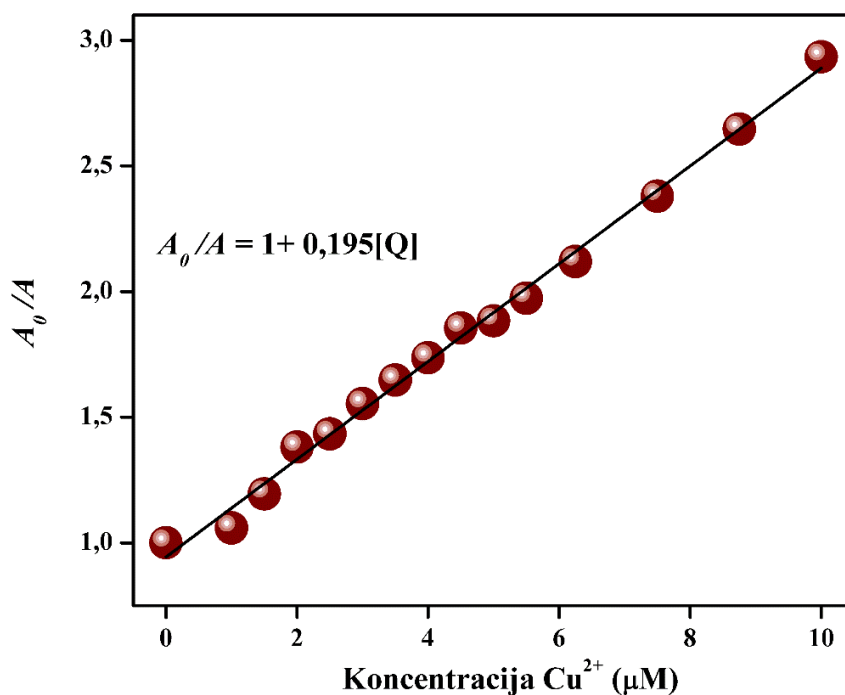
A_0 – integraljena površina ispod emisionog spektra u odsustvu gasitelja intenziteta luminescencije

A – integraljena površina ispod emisionog spektra u prisustvu različitih koncentracija gasitelja intenziteta luminescencije

K_{sv} – Stern-Volmer konstanta

$[Q]$ – koncentracija gasitelja intenziteta luminescencije

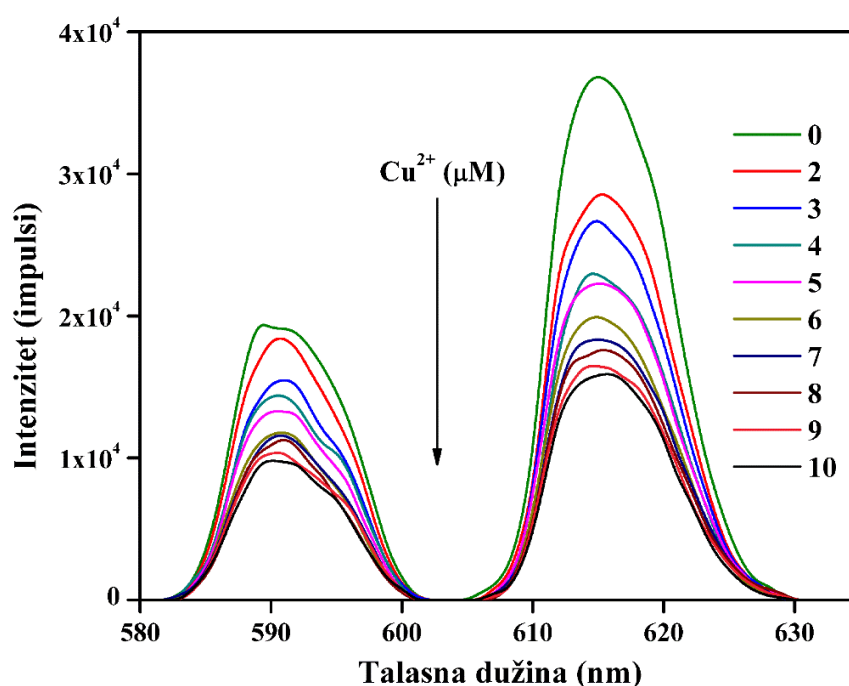
Dobijen je dobar linearni odnos (R^2 je 0,994; Tabela 18) bez odstupanja od linearnog fita što ukazuje da u ovom sistemu dolazi samo do dinamičkog gašenja intenziteta luminescencije i da su sve koloidne nanočestice podjednako dostupne jonima Cu^{2+} .



Slika 37. Stern-Volmer jednačina za Cu^{2+} -izazvano gašenje intenziteta emisije EuPO_4

4.5.1.2 Emisioni spektri $\text{La}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ koloida u prisustvu Cu^{2+} i Stern-Volmer fit eksperimentalnih podataka

Kod $\text{La}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ eksperiment sa gašenjem intenziteta luminescencije u prisustvu Cu^{2+} izveden je kao i u slučaju EuPO_4 u opsegu koncentracija 0–10 μM . Koncentracija Cu^{2+} od 7 μM gasi intenzitet luminescencije 50%, dok najveća dodata koncentracija Cu^{2+} od 10 μM u slučaju $\text{La}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ gasi intenzitet luminescencije 58% (Slika 38).

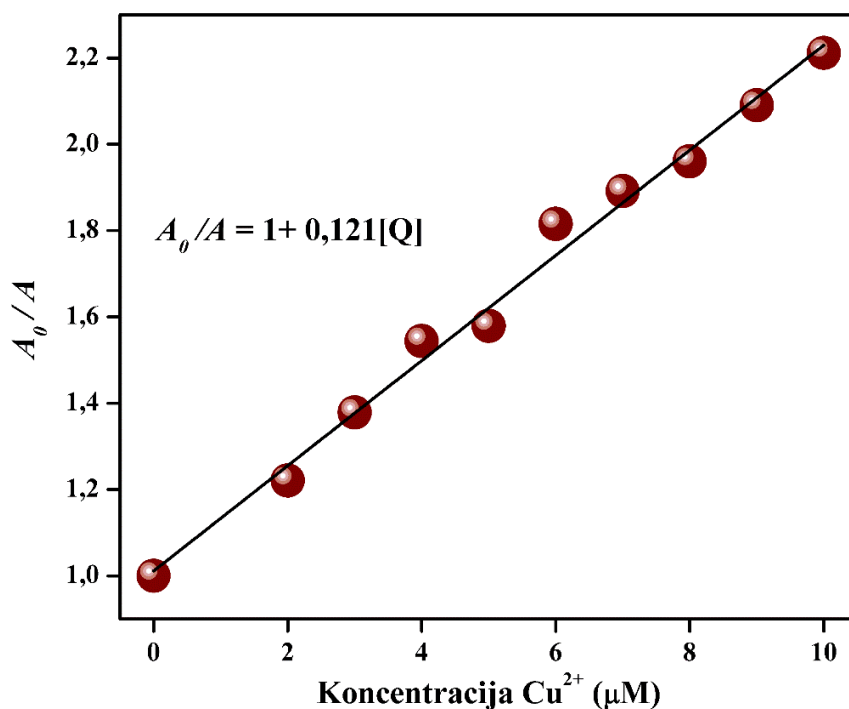


Slika 38. Gašenje intenziteta Eu^{3+} u $\text{La}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ u prisustvu različitih koncentracija jona Cu^{2+}

Slika 39 predstavlja linearni fit eksperimentalnih podataka za $\text{La}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ koloid (integraljena površina ispod emisijonog spektra u zavisnosti od koncentracije gasitelja intenziteta emisije – Cu^{2+}) predstavljenih kroz modifikovanu Stern-Volmer jednačinu.

Dobijen je dobar linearni odnos (R^2 je 0,989; Tabela 18) bez odstupanja od linearnog fita što ukazuje da u ovom sistemu dolazi samo do dinamičkog gašenja intenziteta

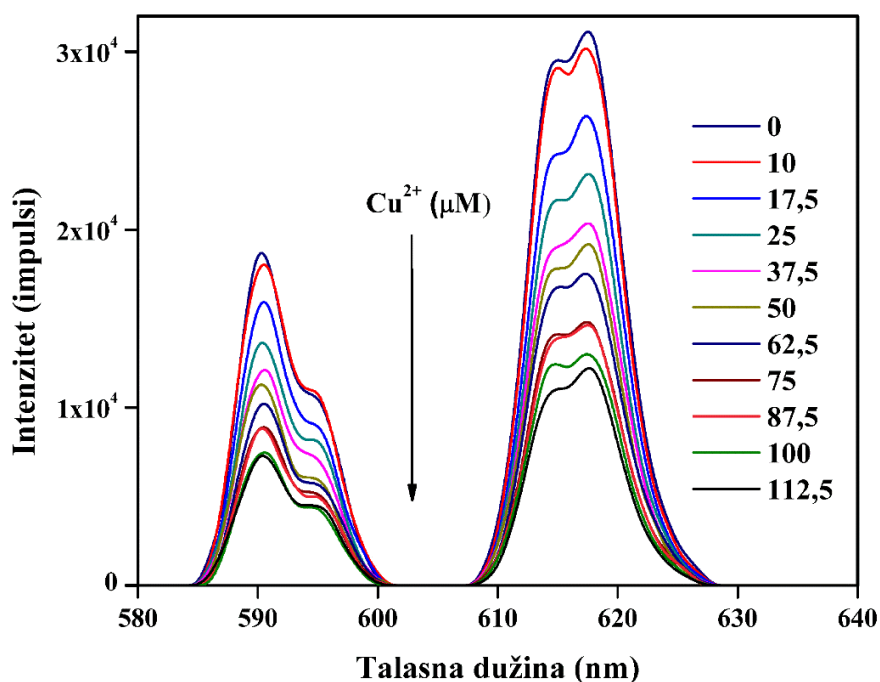
luminescencije i da su sve koloidne nanočestice podjednako dostupne jonima Cu^{2+} .



Slika 39. Stern-Volmer jednačina za Cu^{2+} -izazvano gašenje intenziteta emisije $\text{La}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$

4.5.1.3 Emisioni spektri $\text{Dy}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ koloida u prisustvu Cu^{2+} i Stern-Volmer fit eksperimentalnih podataka

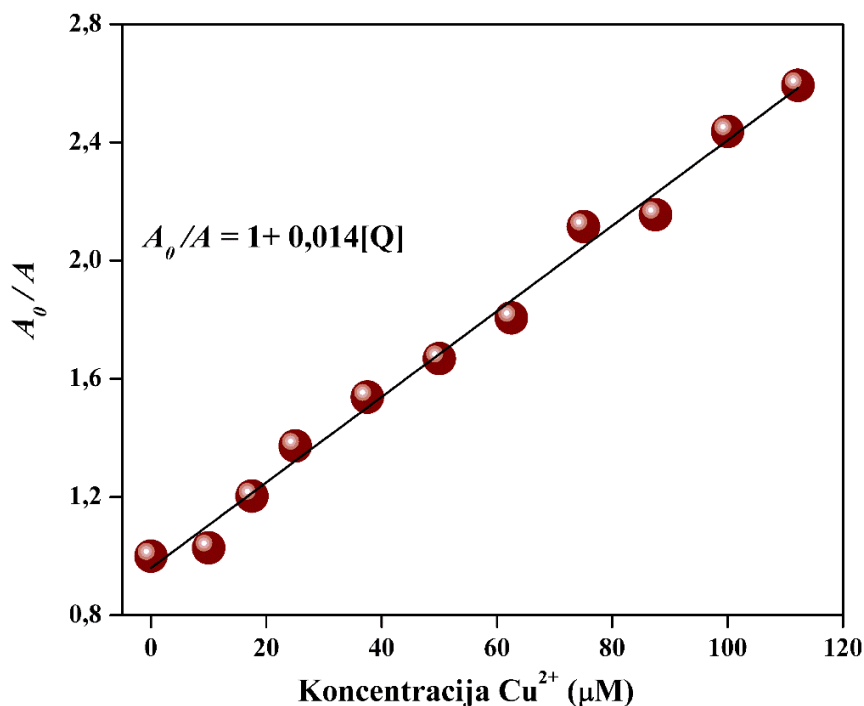
Kod $\text{Dy}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ eksperiment sa gašenjem intenziteta luminescencije u prisustvu Cu^{2+} izveden je u opsegu koncentracija 0–113 μM . Koncentracija Cu^{2+} od 10 μM gasi intenzitet luminescencije u slučaju $\text{Dy}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ svega 3% (u eksperimentima sa EuPO_4 i $\text{La}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ 10 μM je najveća dodata koncentracija gasitelja luminescencije). Koncentracija Cu^{2+} od 37,5 μM gasi intenzitet luminescencije 50%, dok najveća dodata koncentracija Cu^{2+} od 112,5 μM u slučaju $\text{Dy}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ gasi intenzitet luminescencije 62% (Slika 40).



Slika 40. Gašenje intenziteta Eu^{3+} u $\text{Dy}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ u prisustvu različitih koncentracija jona Cu^{2+}

Slika 41 predstavlja linearni fit eksperimentalnih podataka za $\text{Dy}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ koloid (integraljena površina ispod emisivnog spektra u zavisnosti od koncentracije gasitelja intenziteta emisije – Cu^{2+}) predstavljenih kroz modifikovanu Stern-Volmer jednačinu.

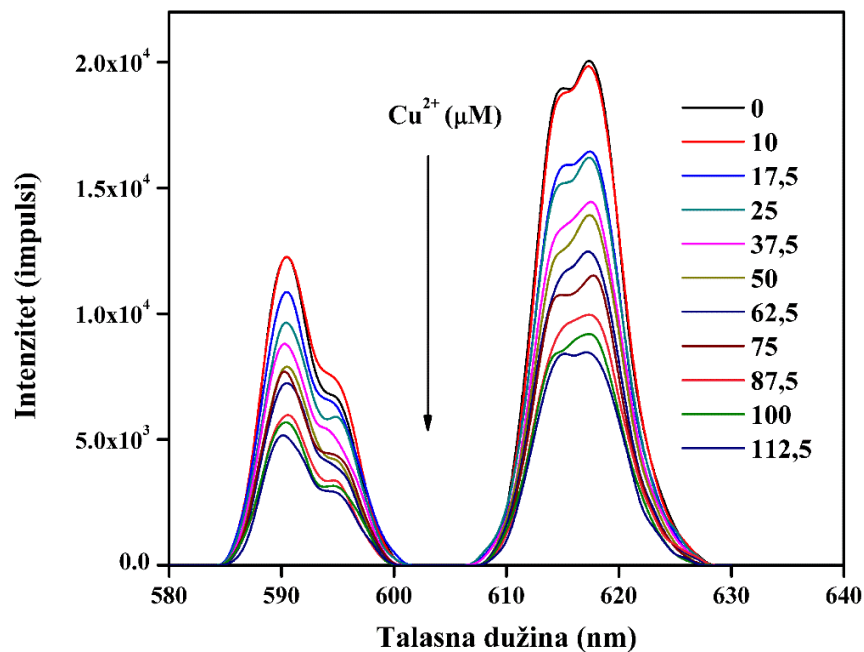
Dobijen je dobar linearni odnos (R^2 je 0,990; Tabela 18) bez odstupanja od linearnog fita što ukazuje da u ovom sistemu dolazi samo do dinamičkog gašenja intenziteta luminescencije i da su sve koloidne nanočestice podjednako dostupne jonima Cu^{2+} .



Slika 41. Stern-Volmer jednačina za Cu²⁺-izazvano gašenje intenziteta emisije Dy_{0,5}Eu_{0,5}PO₄

4.5.1.4 Emisioni spektri Er_{0,5}Eu_{0,5}PO₄ koloida u prisustvu Cu²⁺ i Stern-Volmer fit eksperimentalnih podataka

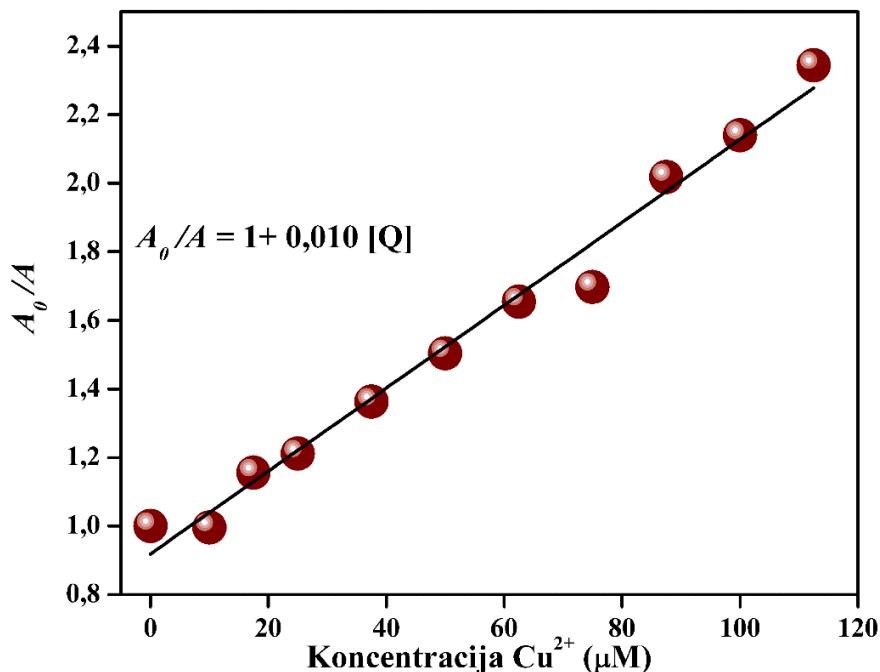
Kod Er_{0,5}Eu_{0,5}PO₄, kao i u slučaju Dy_{0,5}Eu_{0,5}PO₄ eksperiment sa gašenjem intenziteta luminescencije u prisustvu Cu²⁺ izveden je u opsegu koncentracija 0–113 μM. Koncentracija Cu²⁺ od 10 μM gasi intenzitet luminescencije u slučaju Er_{0,5}Eu_{0,5}PO₄ svega 1% (u eksperimentima sa EuPO₄ i La_{0,5}Eu_{0,5}PO₄ 10 μM je najveća dodata koncentracija gasitelja luminescencije). Koncentracija Cu²⁺ od 75 μM gasi intenzitet luminescencije 50%, dok najveća dodata koncentracija Cu²⁺ od 112,5 μM u slučaju Er_{0,5}Eu_{0,5}PO₄ gasi intenzitet luminescencije 56% (Slika 42).



Slika 42. Gašenje intenziteta Eu^{3+} u $\text{Er}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ u prisustvu različitih koncentracija jona Cu^{2+}

Slika 43 predstavlja linearni fit eksperimentalnih podataka za $\text{Er}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ koloid (integraljena površina ispod emisivnog spektra u zavisnosti od koncentracije gasitelja intenziteta emisije – Cu^{2+}) predstavljenih kroz modifikovanu Stern-Volmer jednačinu.

Dobijen je dobar linearni odnos (R^2 je 0,981; Tabela 18) bez odstupanja od linearnog fita što ukazuje da u ovom sistemu dolazi samo do dinamičkog gašenja intenziteta luminescencije i da su sve koloidne nanočestice podjednako dostupne jonima Cu^{2+} .



Slika 43. Stern-Volmerova jednačina za Cu^{2+} -izazvano gašenje intenziteta emisije $\text{Er}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$

Na osnovu prikazanih rezultata može se zaključiti da su sva četiri sintetisana koloidna sistema osetljiva na prisustvo jona Cu^{2+} kao gasitelja intenziteta luminescencije. Analizom Stern-Volmer konstanti gašenja intenziteta luminescencije (K_{sv}) dobijenih na osnovu Stern-Volmer jednačine ustanovljeno je da je stepen gašenja intenziteta luminescencije niži za $\text{RE}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ ($\text{RE} = \text{La}, \text{Dy}, \text{Er}$) koloida u poređenju sa EuPO_4 koloidom. Takođe, dobijeni rezultati pokazuju da su $\text{Dy}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ i $\text{Er}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ koloidne nanočestice manje osetljive na prisustvo jona Cu^{2+} u poređenju sa EuPO_4 i $\text{La}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$; EuPO_4 i $\text{La}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ koloidne nanočestice su osetljivije na 10 puta niže koncentracije Cu^{2+} (Tabela 18).

Tabela 18. Parameteri Stern-Volmer fita (zavisnost odnosa integraljenih površina ispod emisijonog spektra od koncentracije Cu^{2+} za sintetisane koloidne sisteme); K_{sv} – Stern-Volmer konstanta; σ – standardna devijacija merenja; R^2 – parametar koji opisuje kvalitet linearnog fita

Koloid	Linearni opseg (μM)	R^2	σ	K_{sv} (μM^{-1})
EuPO ₄	0–10	0,994	0,004	0,195
La _{0,5} Eu _{0,5} PO ₄	0–10	0,989	0,005	0,121
Dy _{0,5} Eu _{0,5} PO ₄	0–112,5	0,990	0,005	0,014
Er _{0,5} Eu _{0,5} PO ₄	0–112,5	0,981	0,005	0,010

Zamena jona La³⁺ u matrici La_{0,5}Eu_{0,5}PO₄ jonima Dy³⁺/Er³⁺ uticala je najviše na intenzitet samog koloida i na promenu oblika pikova koje potiču od prelaza sa ⁵D₀ na ⁷F₁ nivo i sa ⁵D₀ na ⁷F₂ nivo jona Eu³⁺, ali ne i na njihov položaj (590 nm i 615 nm, redom). Takođe, zamenom La³⁺, dobijeni su koloidni sistemi koji su pokazali manju osetljivost na prisustvo gasitelja intenziteta luminescencije.

4.6 Limit detekcije (LOD)

Limit detekcije (LOD) za sintetisane EuPO₄ i RE_{0,5}Eu_{0,5}PO₄ (RE = La, Dy, Er) koloidne nanočestice izračunat je korišćenjem formule:

$$\text{LOD} = 3\sigma/K_{sv} \quad (1)$$

σ – standardna devijacija merenja; K_{sv} – Stern-Volmer konstanta merenja, odnosno nagib krive (S).

Najniža LOD vrednost dobijena u okviru ove doktorske disertacije iznosi 60 nM i dobijena je za EuPO₄ koloidne nanočestice. Kao što se može videti iz Tabele 19 u kojoj su prikazani limiti detekcije za jon Cu²⁺ korišćenjem različitih fluorescentnih proba pronađenih u literaturi, upotrebom ultra malih EuPO₄ koloidnih nanočestica moguća je detekcija Cu²⁺ sa jednim od najnižih limita detekcije.

Tabela 19. Poređenje LOD vrednosti fluorescentnih proba iz litetarature sa rezultatima dobijenim u okviru ove doktorske disertacije korišćenjem EuPO₄ i RE_{0,5}Eu_{0,5}PO₄ (RE = La, Dy, Er) koloidnih nanočestica

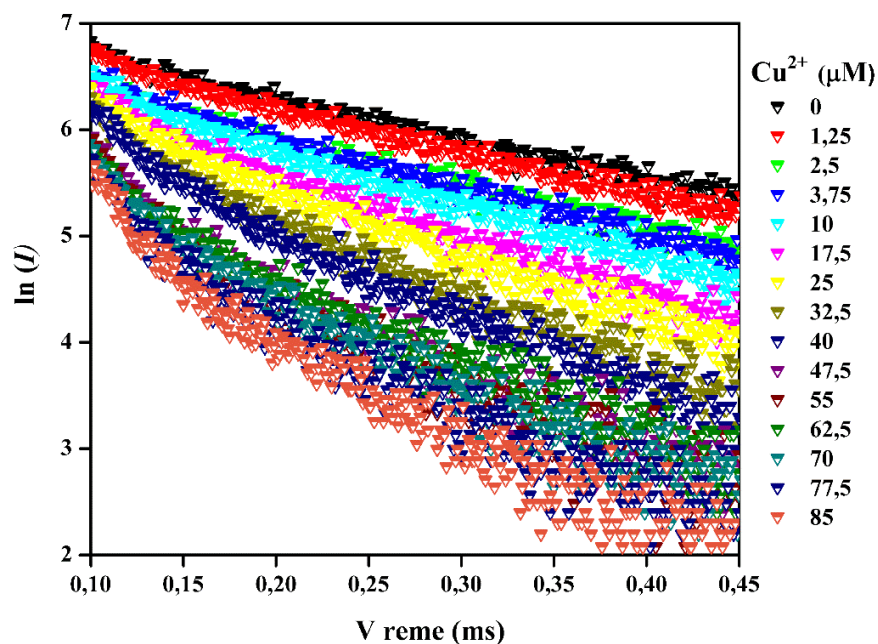
Fluorescente probe za jon Cu²⁺	Linearni opseg	LOD
SiO ₂ @EuTTA@ZIF-8 [262]	0–500 μM	–
CdS-ZnS-DNA-enzim konjugati [263]	0–50 nm	0,50 nM
Au-BT [264]	0–190 μM	–
BCNO NPs [265]	0–50 μM	0,10 μM
Grafenske kvantne tačke [266]	0–300 μM	0,23 μM
NaYF ₄ : Yb ³⁺ , Er ³⁺ [198]	0–10 mM	–
KZnF ₃ : Eu ³⁺ [203]	0–10 μM	0,48 μM
YVO ₄ : Eu ³⁺ [199]	0–10 μM	0,57 μM
YVO ₄ : Eu ³⁺ [200]	0–10 μM	0,15 μM
SrF ₂ : Ce(III)/Tb(III) [201]	0–10 nM	2,20 nM
GdVO ₄ : Eu ³⁺ @SiO ₂ [202]	0–20 μM	80 nM
Koloidni EuPO₄	0–10 μM	60 nM
Koloidni La_{0,5}Eu_{0,5}PO₄	0–10 μM	120 nM
Koloidni Dy_{0,5}Eu_{0,5}PO₄	0–112,5 μM	1,07 μM
Koloidni Er_{0,5}Eu_{0,5}PO₄	0–112,5 μM	1,50 μM

4.7 Dinamičko i statičko gašenje intenziteta luminescencije – merenje vremena života

U slučaju dinamičkog (kolizionog) gašenja intenziteta luminescencije vrednost vremena života pobuđenog stanja (τ) opada sa porastom koncentracije gasitelja intenziteta luminescencije. Razlog za pad u vrednosti vremena života leži u tome što ova vrsta gašenja intenziteta dovodi do depopulacije pobuđenog stanja. Iz navedenog sledi da vreme života pobuđenog stanja pokazuje istu zavisnost od koncentracije gasitelja intenziteta luminescencije kao i integraljena emisija – $A_0/A = \tau_0/\tau$ (τ_0 je vreme života u odsustvu gasitelja intenziteta luminescencije). U slučaju statičkog gašenja intenziteta luminescencije ne dolazi do promene vrednosti vremena života pobuđenog stanja: $\tau_0/\tau = 1$ [8].

Vreme života određeno je za EuPO₄ koloidni sistem koji je pokazao najbolju osetljivost prilikom detekcije jona Cu²⁺. Kako bi se izveo zaključak o vrsti gašenja intenziteta emisije, krive vremena života su snimane u širokom opsegu koncentracija jona Cu²⁺ (0–85 μM).

Na Slici 44 prikazane su krive vremena života ($\lambda_{ex} = 393$ nm, $\lambda_{em} = 615$ nm) na osnovu kojih su izračunate vrednosti vremena života (vreme života je određeno iz nagiba jednodimenzionalne linearne zavisnosti), dok su u Tabeli 20 prikazane dobijene vrednosti za svaku koncentraciju Cu²⁺ dodatu u disperziju EuPO₄ kolodnih nanočestica u TRIS puferu.

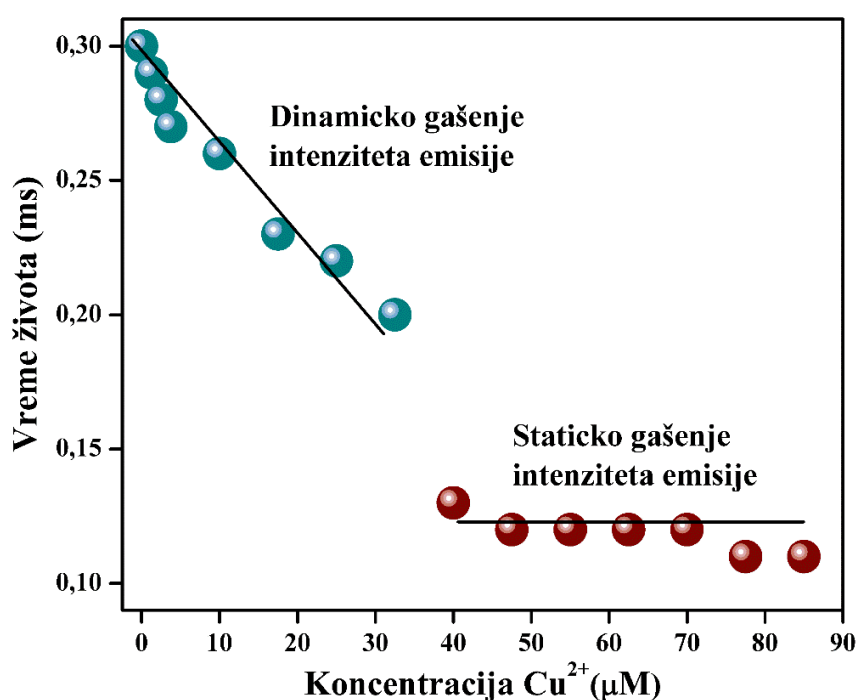


Slika 44. Krive vremena života pobuđenog stanja Eu^{3+} za koloidne nanočestice EuPO_4 u prisustvu različitih koncentracija Cu^{2+}

Tabela 20. Vreme života pobuđenog stanja Eu^{3+} kod EuPO_4 koloidnih nanočestica u prisustvu različitih koncentracija jona Cu^{2+}

Cu^{2+} koncentracija (μM)	Vreme života (ms)
0	0,30
1,25	0,29
2,5	0,28
3,75	0,27
10	0,26
17,5	0,23
25	0,22
32,5	0,20
40	0,13
47,5	0,12
55	0,12
62,5	0,12
70	0,12
77,5	0,11
85	0,11

Oba tipa gašenja intenziteta emisije prisutna su u opsegu koncentracija koji je korišćen u eksperimentu, što se može i videti na osnovu Tabele 20 i Slike 45. Dinamičko gašenje intenziteta emisije koloidnih nanočestica EuPO_4 dešava se u opsegu koncentracija 0–32,5 μM (sa porastom koncentracije gasitelja intenziteta emisije opada vrednost vremena života), dok pri višim koncentracijama jona Cu^{2+} (40–85 μM) vrednosti vremena života postaju praktično konstantne.



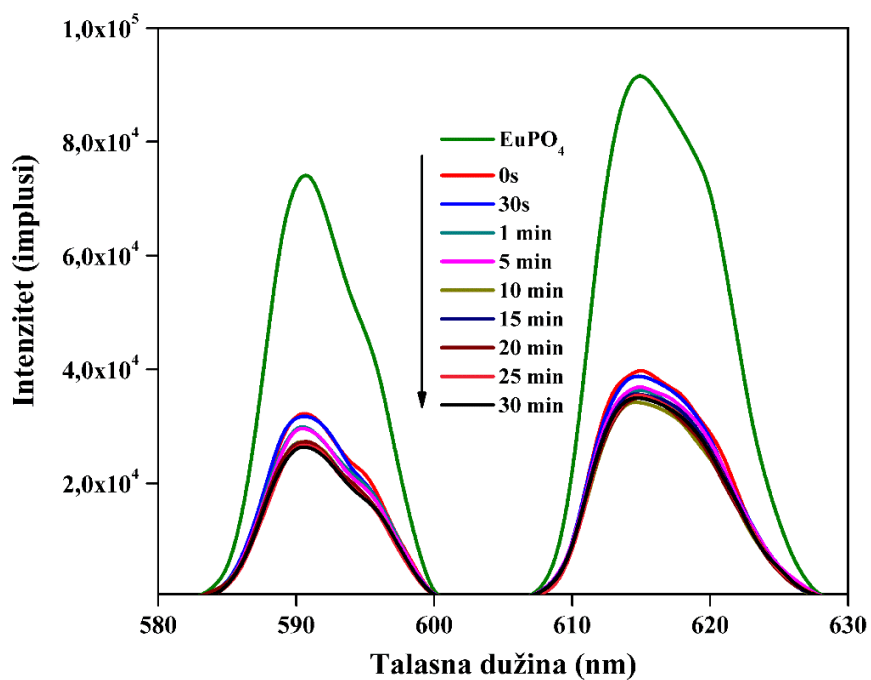
Slika 45. Zavisnost vremena života od različitih koncentracija Cu^{2+}

4.8 Vremenski odgovor emisije EuPO_4 koloida u prisustvu Cu^{2+}

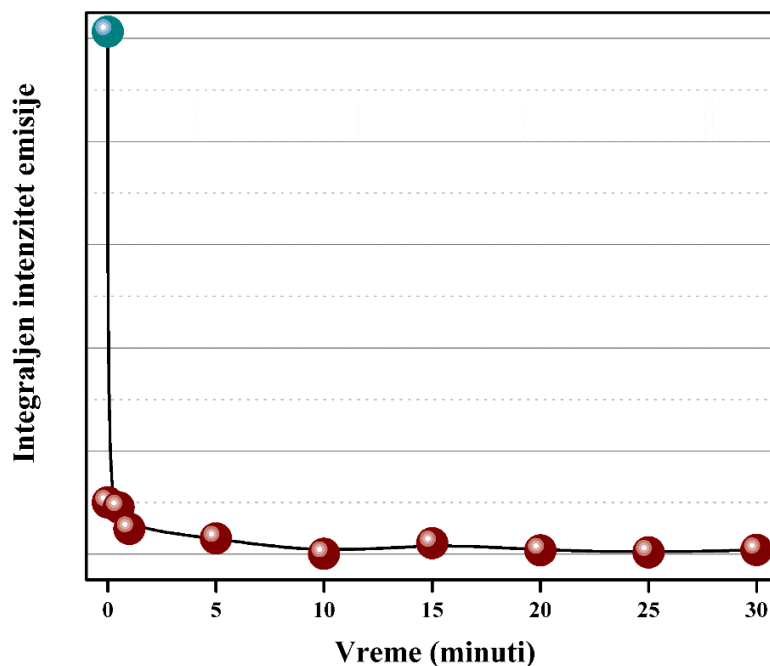
Na Slici 46 prikazani su emisijski spektri koloidnih nanočestica EuPO_4 koji su mereni u različitim vremenskim trenucima (raspon vremena je od 0 sekundi do 30 minuta) po dodatku 10 μM Cu^{2+} . Sa Slike 46, a i sa grafika koji pokazuje zavisnost emisije od vremena (Slika 47) vidi se nagli pad intenziteta emisije koji je posledica prisustva gasitelja. Pet minuta po dodatku Cu^{2+} jona sistem je postigao stabilnu vrednost emisije koja se više nije

menjala sa produžetkom vremena, što ukazuje da je pet minuta dovoljno da se formira stabilna i homogena smeša koloidnih nanočestica i Cu^{2+} jona.

U svim eksperimentima emisijski spektri mereni su pet minuta nakon dodatka odgovarajuće koncentracije željenog gasitelja intenziteta luminescencije.



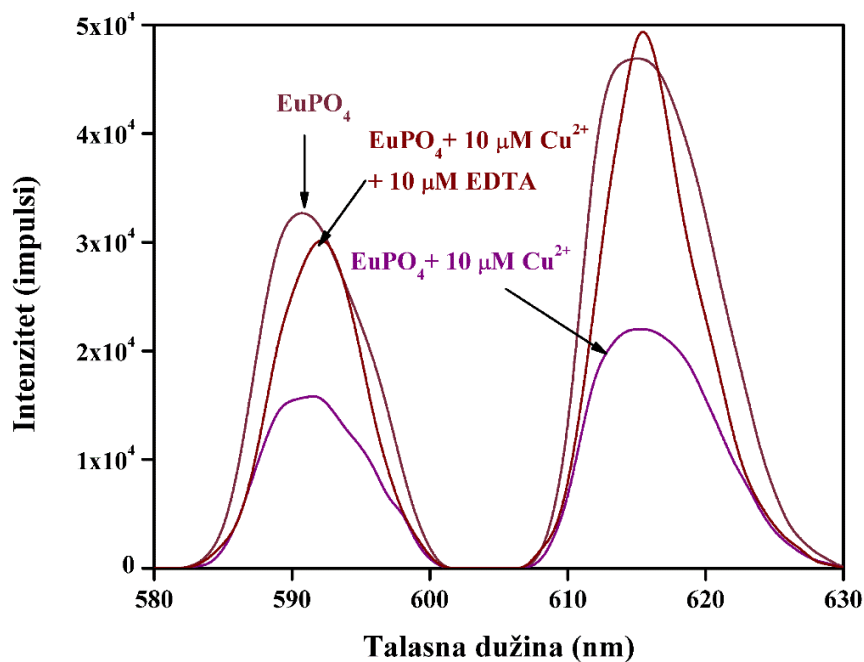
Slika 46. Emisioni spektri EuPO_4 (u vremenu od 0 s – 30 min) po dodatku $10 \mu\text{M}$ Cu^{2+}



Slika 47. Zavisnost integraljenog intenziteta emisije EuPO_4 (po dodatku $10 \mu\text{M Cu}^{2+}$) od vremena

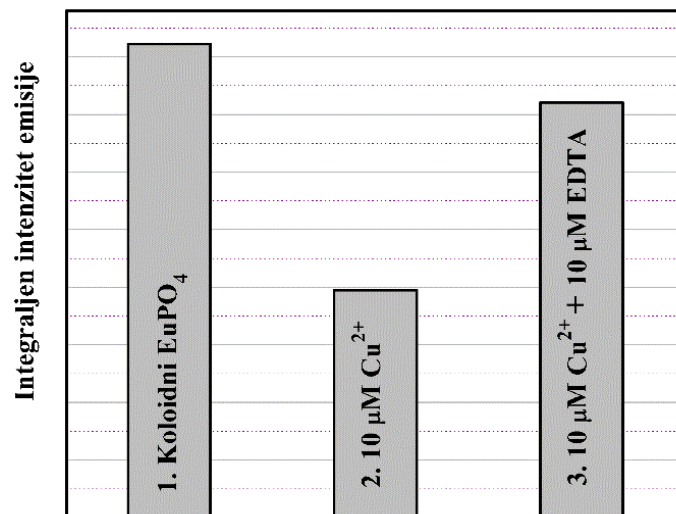
4.9 Vraćanje intenziteta emisije u smeši EuPO_4 koloidnih nanočestica i Cu^{2+}

Mogućnost ponovnog korišćenja senzora od velikog je značaja za praktičnu primenu. Kako bi se testirala mogućnost vraćanja intenziteta emisije u sistemu u kom je intenzitet ugašen prisustvom jona Cu^{2+} , izveden je eksperiment u kome je u smešu koloidnih nanočestica i jona Cu^{2+} dodat EDTA kao kompleksirajuće sredstvo, a potom je meren intenzitet emisije (Slika 48).



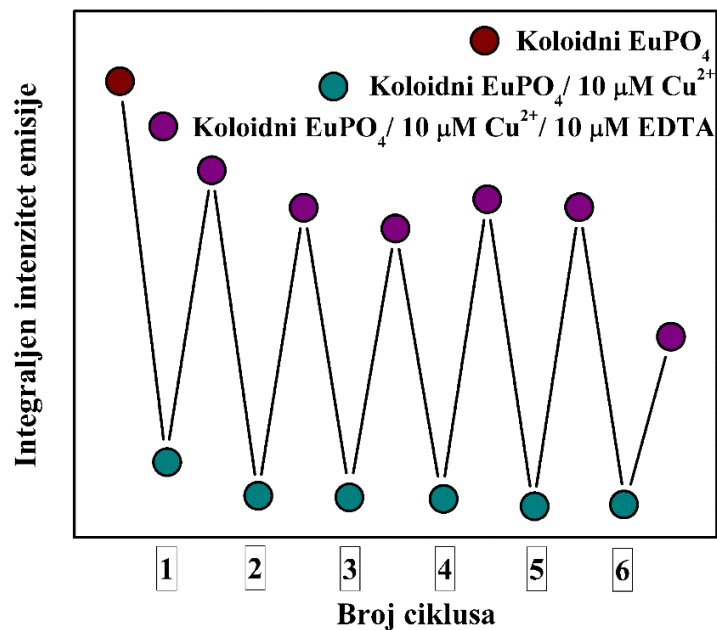
Slika 48. Emisioni spektri EuPO₄, EuPO₄/Cu²⁺, EuPO₄/Cu²⁺/EDTA

Histogram na Slici 49 predstavlja poređenje emisije koloidnih nanočestica EuPO₄, njihove emisije po dodatku 10 μM Cu²⁺, kao i emisije koloidnih nanočestica u prisustvu 10 μM Cu²⁺ po dodatku 10 μM EDTA. Sa slike se može videti da je skoro 90% inicijalnog intenziteta emisije vraćeno što je objašnjeno činjenicom da se formira kompleks između EDTA i jona Cu²⁺.



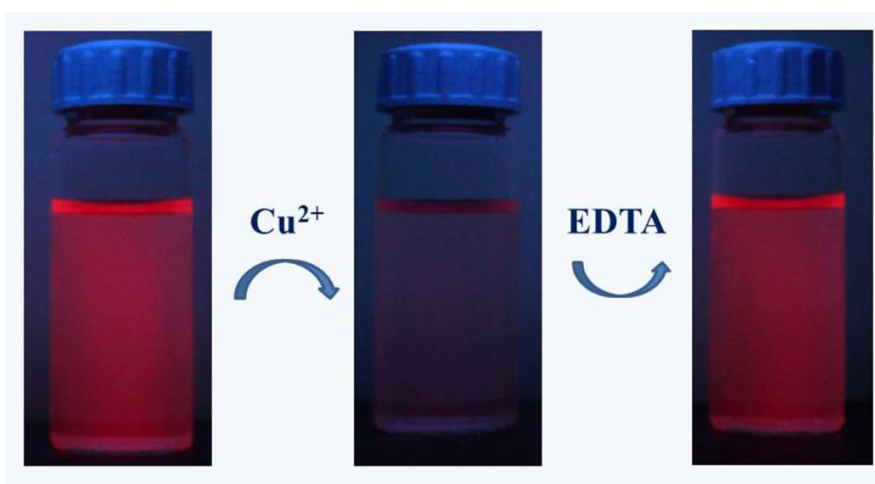
Slika 49. Histogram vraćanja intenziteta emisije u smeši EuPO₄/Cu²⁺ dodatkom EDTA

Izvedeno je šest ciklusa gašenja intenziteta emisije dodatkom Cu²⁺, a potom vraćanja intenziteta emisije dodatkom EDTA i ustanovljeno je da je vraćanje intenziteta nedovoljno nakon petog ciklusa (~60%) (Slika 50). Broj ciklusa gašenja intenziteta emisije/vraćanja intenziteta emisije ostvaren u toku ove doktorske disertacije za sistem Cu²⁺/EDTA/EuPO₄ koloidne nanočestice, sličan je broju ciklusa za Cu²⁺/EDTA dobijenom korišćenjem drugih fluorescentnih proba [173, 200, 267].



Slika 50. Integraljen intenzitet EuPO₄ koloidnih nanočestica nakon 6 ciklusa gašenja intenziteta emisije jonima Cu²⁺ i vraćanja intenziteta emisija dodatkom EDTA

Slikom 51 je prikazano kako u sintetisanim koloidnim nanočesticama EuPO₄ izgleda proces gašenja intenziteta emisije u prisustvu Cu²⁺ jona, a potom vraćanja intenziteta emisije dodatkom EDTA u smešu koloidnih nanočestica i Cu²⁺ jona.



Slika 51. Gašenje intenziteta emisije EuPO_4 koloidnih nanočestica u prisustvu jona Cu^{2+} i vraćanje intenziteta emisije dodatkom EDTA

4.10 Gašenje intenziteta emisije EuPO_4 i $\text{La}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ koloida u prisustvu drugih teških metala (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+}) – proučavanje uticaja ometajućih supstanci

Gašenje intenziteta emisije EuPO_4 i $\text{La}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ koloidnih nanočestica u prisustvu hloridnih soli drugih metalnih jona kao što su: Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} i Zn^{2+} takođe je testirano. U ovom eksperimentu nisu korišćeni $\text{Dy}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ i $\text{Er}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ imajući u vidu da se u eksperimentima sa bakrom pokazalo da ova dva sistema pokazuju mnogo manju osetljivost u poređenju sa EuPO_4 i $\text{La}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$.

Emisioni spektri gašenja intenziteta emisije EuPO_4 u prisustvu Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} i Zn^{2+} prikazani su na Slikama 52 (Pb^{2+}), 54 (Cd^{2+}), 56 (Hg^{2+}), 58 (Zn^{2+}), dok su na Slikama 53 (Pb^{2+}), 55 (Cd^{2+}), 57 (Hg^{2+}), 59 (Zn^{2+}) prikazani fitovi eksperimentalnih podataka za EuPO_4 korišćenjem modifikovane Stern-Volmer jednačine.

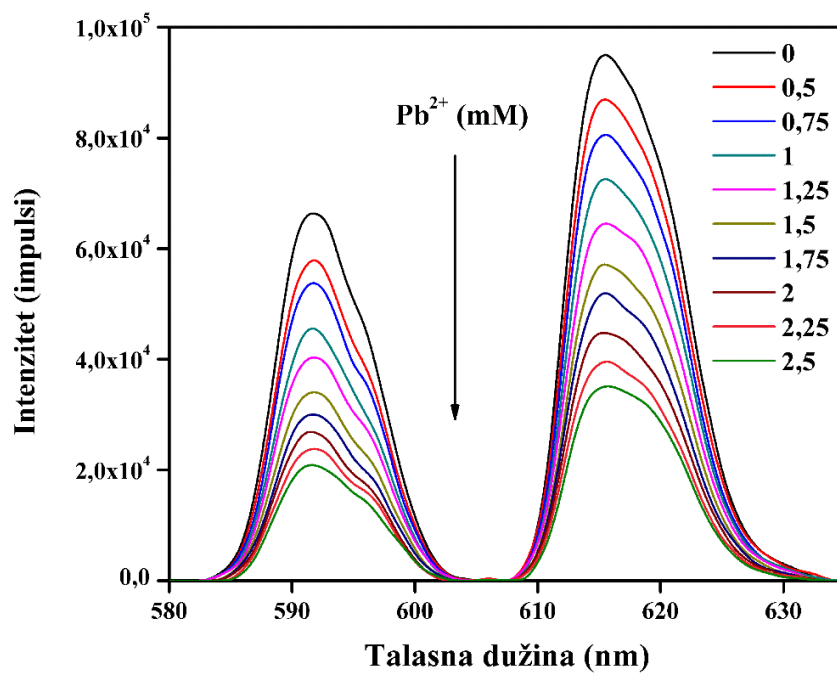
Emisioni spektri gašenja intenziteta emisije $\text{La}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ u prisustvu Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} i Zn^{2+} prikazani su na Slikama 60 (Pb^{2+}), 62 (Cd^{2+}), 64 (Hg^{2+}), 66 (Zn^{2+}), dok su na Slikama 61 (Pb^{2+}), 63 (Cd^{2+}), 65 (Hg^{2+}), 67 (Zn^{2+}) prikazani fitovi eksperimentalnih podataka za $\text{La}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ korišćenjem modifikovane Stern-Volmer jednačine.

Svi emisioni spektri snimljeni su u spektralnom opsegu od 580–630 nm ($\lambda_{\text{ex}} = 393$ nm).

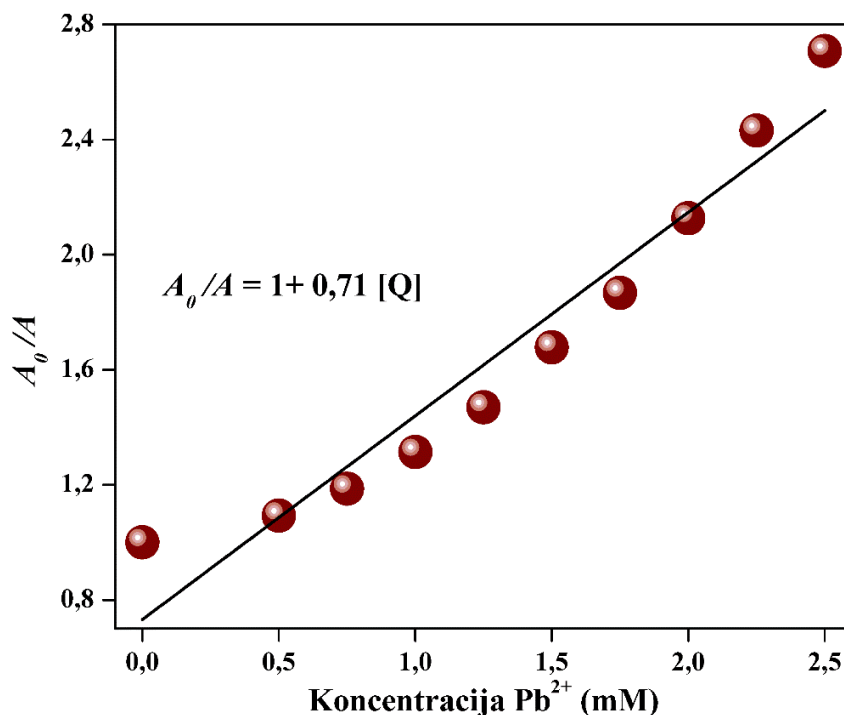
4.10.1 Emisioni spektri EuPO_4 koloida u prisustvu Pb^{2+} i Stern-Volmer fit eksperimentalnih podataka

Na Slici 52 prikazani su emisioni spektri gašenja intenziteta luminescencije jona Eu^{3+} u uzorku EuPO_4 po dodatku različitih koncentracija jona Pb^{2+} (0–2,5 mM). Sa povećanjem koncentracije jona Pb^{2+} u sistemu intenzitet emisije jona Eu^{3+} sve više opada, pri čemu najveća dodata koncentracija (2,5 mM) gasi intenzitet emisije 70%.

Slika 53 predstavlja linearni fit eksperimentalnih podataka (modifikovana Stern-Volmer jednačina). Dobijen je dobar linearni odnos (R^2 je 0,929) bez odstupanja od linearnog fita što ukazuje da dolazi samo do dinamičkog gašenja intenziteta luminescencije.



Slika 52. Gašenje intenziteta Eu^{3+} u EuPO_4 u prisustvu različitih koncentracija jona Pb^{2+}

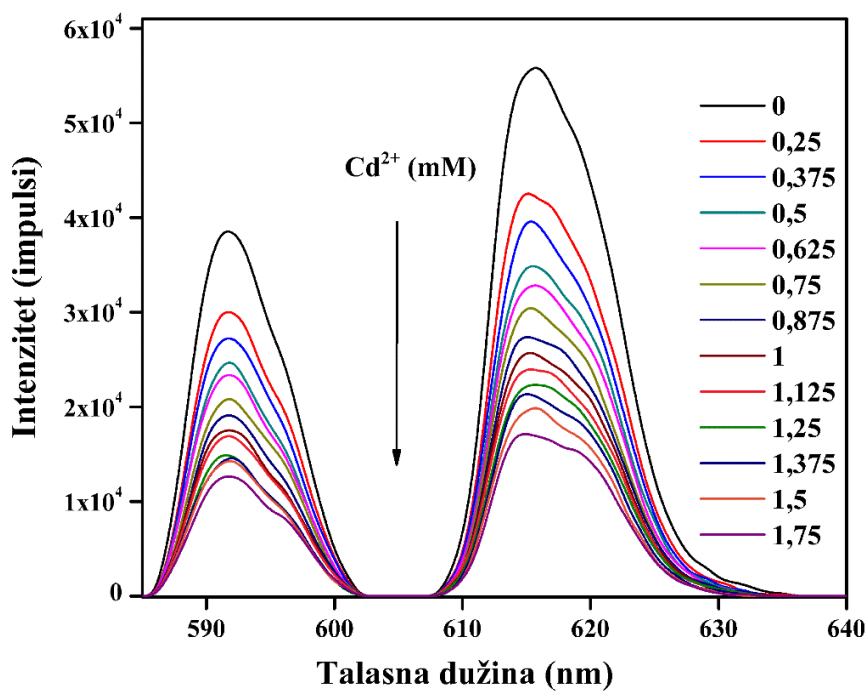


Slika 53. Stern-Volmer jednačina za Pb^{2+} -izazvano gašenje intenziteta emisije $EuPO_4$

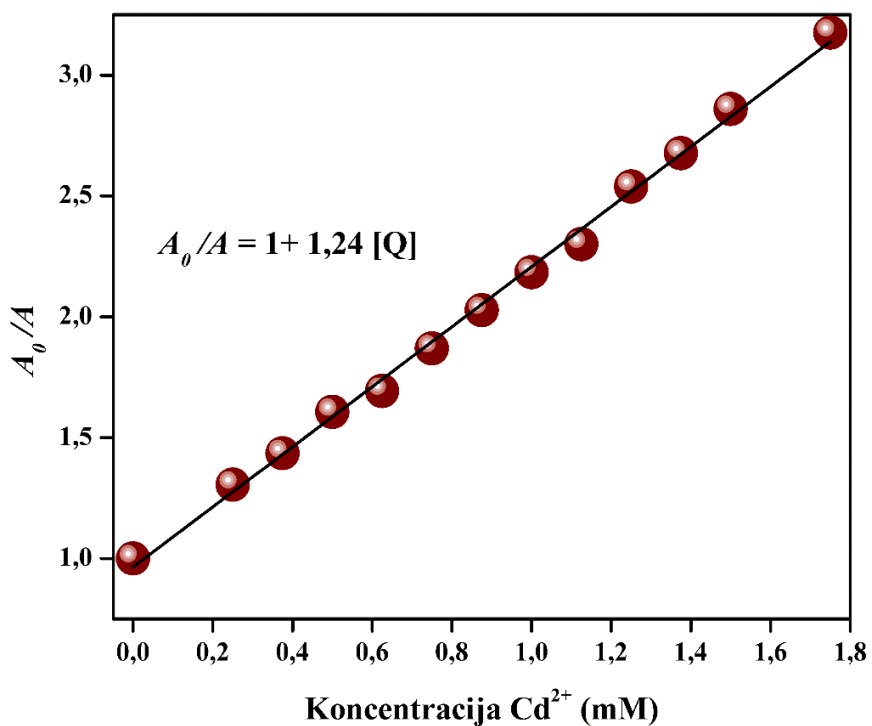
4.10.2 Emisioni spektri $EuPO_4$ koloida u prisustvu Cd^{2+} i Stern-Volmer fit eksperimentalnih podataka

Na Slici 54 prikazani su emisioni spektri gašenja intenziteta luminescencije jona Eu^{3+} u uzorku $EuPO_4$ po dodatku različitih koncentracija jona Cd^{2+} (0–2,5 mM). Sa povećanjem koncentracije jona Cd^{2+} u sistemu intenzitet emisije jona Eu^{3+} sve više opada, pri čemu najveća dodata koncentracija (1,75 mM) intenzitet emisije gasi 80%.

Slika 55 predstavlja linearni fit eksperimentalnih podataka (modifikovana Stern-Volmer jednačina). Dobijen je dobar linearni odnos (R^2 je 0,964) bez odstupanja od linearnog fita što ukazuje da dolazi samo do dinamičkog gašenja intenziteta luminescencije.



Slika 54. Gašenje intenziteta Eu^{3+} u EuPO_4 u prisustvu različitih koncentracija jona Cd^{2+}

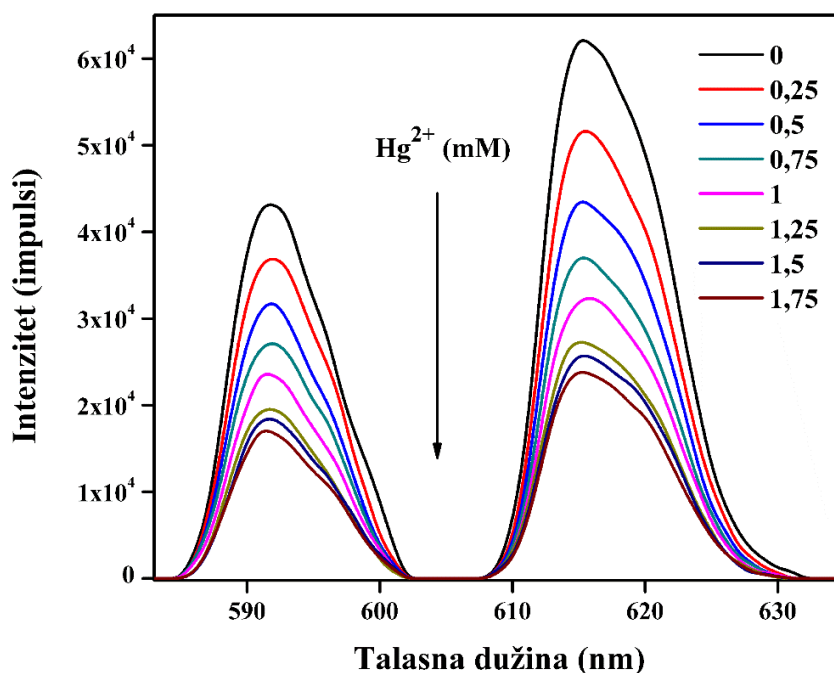


Slika 55. Stern-Volmer jednačina za Cd^{2+} -izazvano gašenje intenziteta emisije EuPO_4

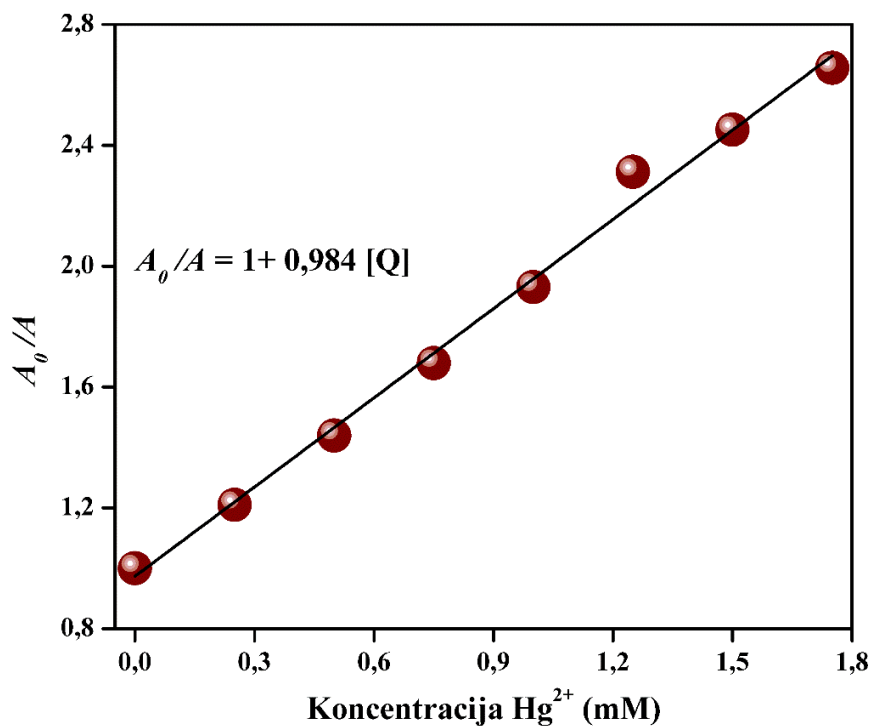
4.10.3 Emisioni spektri EuPO_4 koloida u prisustvu Hg^{2+} i Stern-Volmer fit eksperimentalnih podataka

Na Slici 56 prikazani su emisioni spektri gašenja intenziteta luminescencije jona Eu^{3+} u uzorku EuPO_4 po dodatku različitih koncentracija jona Hg^{2+} (0–2,5 mM). Sa povećanjem koncentracije jona Hg^{2+} u sistemu intenzitet emisije jona Eu^{3+} sve više opada, pri čemu najveća dodata koncentracija (1,75 mM) intenzitet emisije gasi 70%.

Slika 57 predstavljen je linearni fit eksperimentalnih podataka (modifikovana Stern-Volmer jednačina). Dobijen je dobar linearni odnos (R^2 je 0,992) bez odstupanja od linearnog fita što ukazuje da dolazi samo do dinamičkog gašenja intenziteta luminescencije.



Slika 56. Gašenje intenziteta Eu^{3+} u EuPO_4 u prisustvu različitih koncentracija jona Hg^{2+}

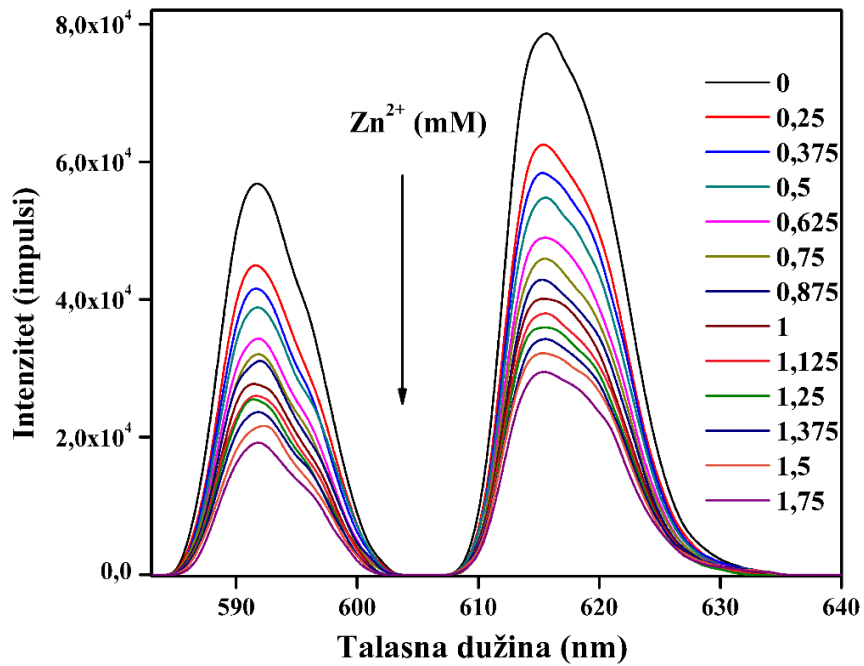


Slika 57. Stern-Volmer jednačina za Hg^{2+} -izazvano gašenje intenziteta emisije $EuPO_4$

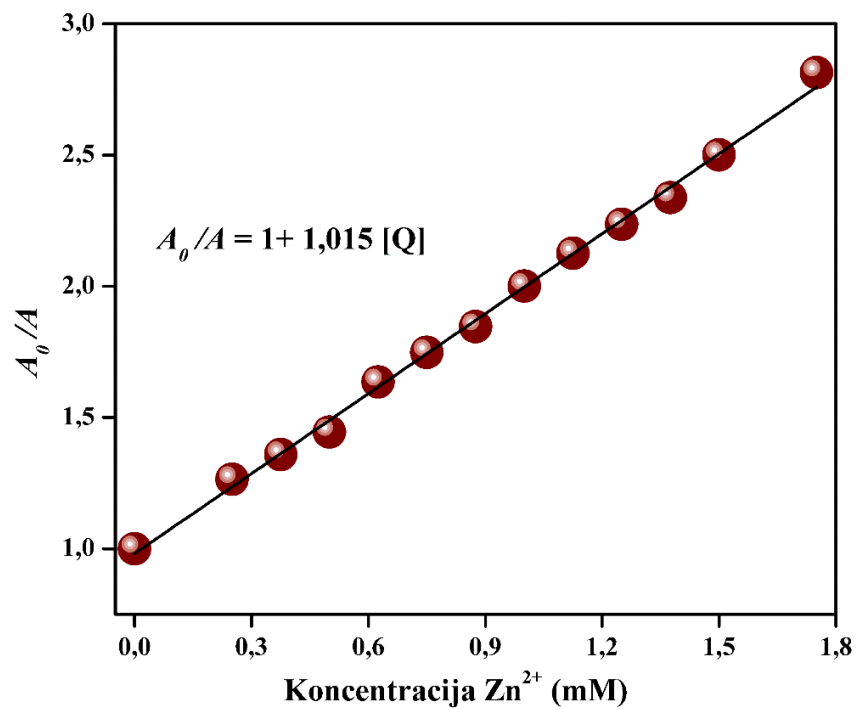
4.10.4 Emisioni spektri $EuPO_4$ koloida u prisustvu Zn^{2+} i Stern-Volmer fit eksperimentalnih podataka

Na Slici 58 prikazani su emisioni spektri gašenja intenziteta luminescencije jona Eu^{3+} u uzorku $EuPO_4$ po dodatku različitih koncentracija jona Zn^{2+} (0–1,75 mM). Sa povećanjem koncentracije jona Zn^{2+} u sistemu intenzitet emisije jona Eu^{3+} sve više opada, pri čemu najveća dodata koncentracija (1,75 mM) intenzitet emisije gasi 80%.

Slika 59 predstavljen je linearni fit eksperimentalnih podataka (modifikovana Stern-Volmer jednačina). Dobijen je dobar linearni odnos (R^2 je 0,997) bez odstupanja od linearnog fita što ukazuje da dolazi samo do dinamičkog gašenja intenziteta luminescencije.



Slika 58. Gašenje intenziteta Eu^{3+} u EuPO_4 u prisustvu različitih koncentracija jona Zn^{2+}

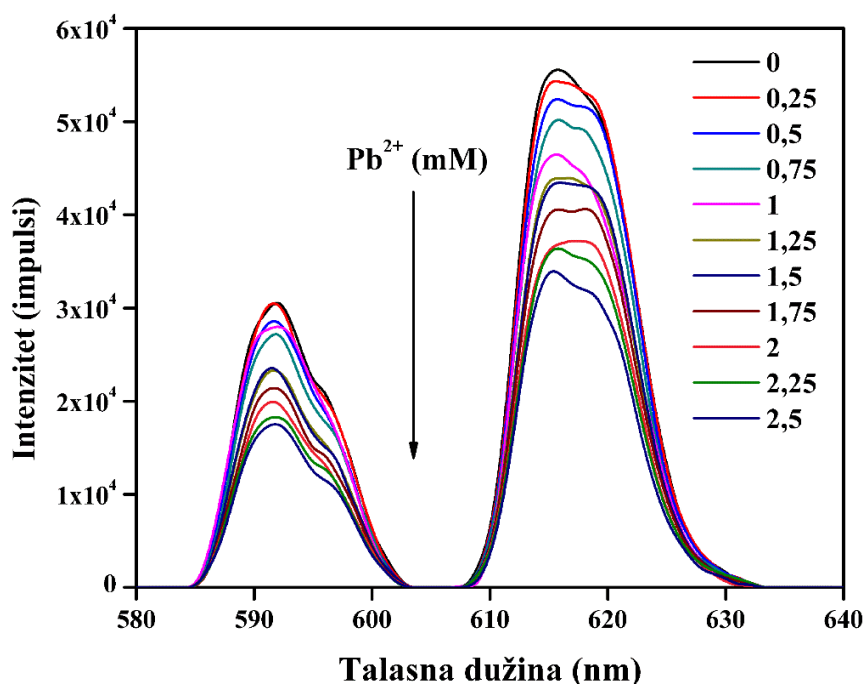


Slika 59. Stern-Volmer jednačina za Zn^{2+} -izazvano gašenje intenziteta emisije EuPO_4

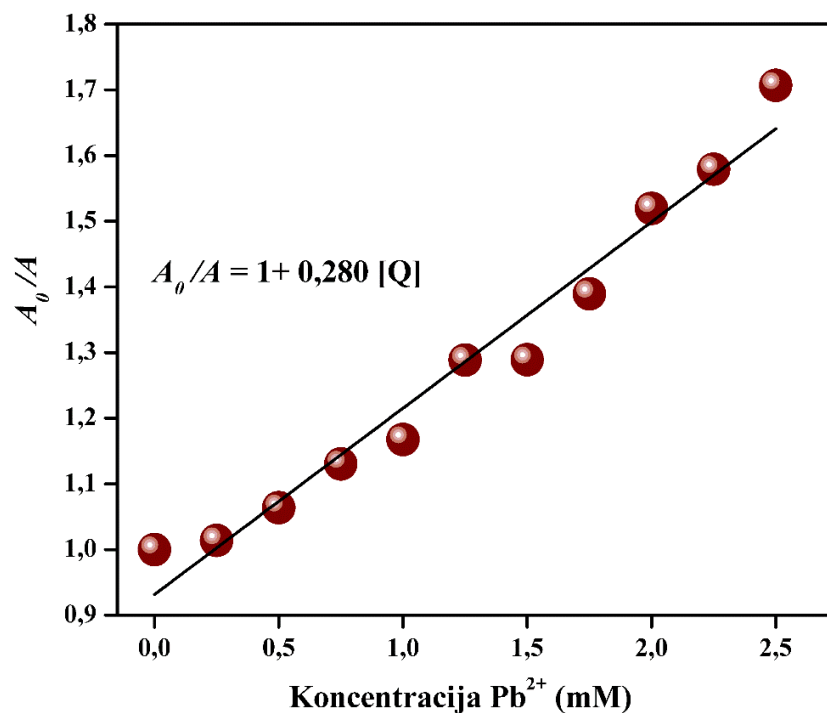
4.10.5 Emisioni spektri $\text{La}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ koloida u prisustvu Pb^{2+} i Stern-Volmer fit eksperimentalnih podataka

Na Slici 60 prikazani su emisioni spektri gašenja intenziteta luminescencije jona Eu^{3+} u uzorku $\text{La}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ po dodatku različitih koncentracija jona Pb^{2+} (0–2,5 mM). Sa povećanjem koncentracije jona Pb^{2+} u sistemu intenzitet emisije jona Eu^{3+} sve više opada, pri čemu najveća dodata koncentracija (2,5 mM) intenzitet emisije gasi 40%.

Slika 61 predstavljen je linearni fit eksperimentalnih podataka (modifikovana Stern-Volmer jednačina). Dobijen je dobar linearni odnos (R^2 je 0,964) bez odstupanja od linearnog fita što ukazuje da dolazi samo do dinamičkog gašenja intenziteta luminescencije.



Slika 60. Gašenje intenziteta Eu^{3+} u $\text{La}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ u prisustvu različitih koncentracija jona Pb^{2+}

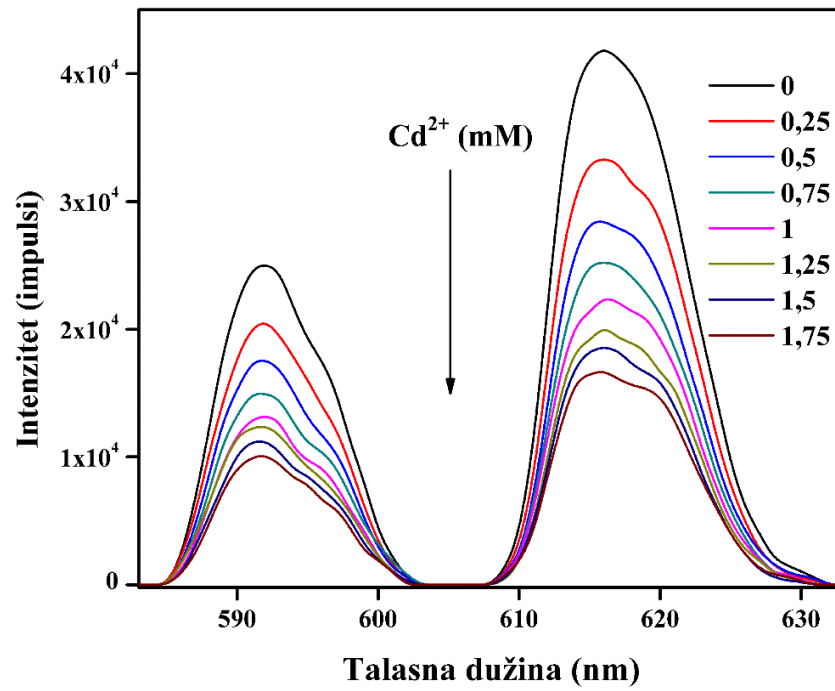


Slika 61. Stern-Volmer jednačina za Pb^{2+} -izazvano gašenje intenziteta emisije $\text{La}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$

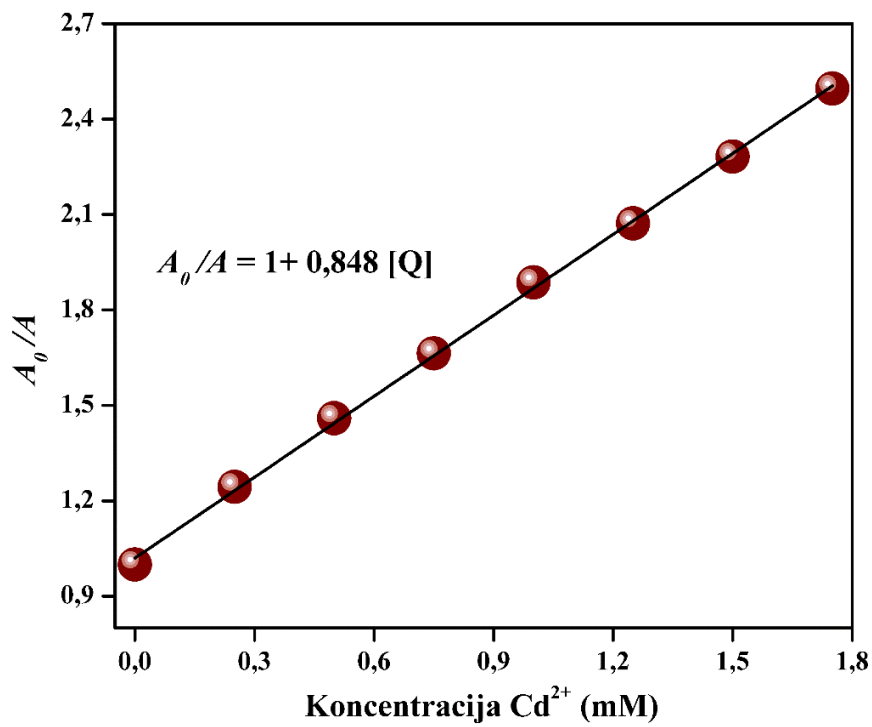
4.10.6 Emisioni spektri $\text{La}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ koloida u prisustvu Cd^{2+} i Stern-Volmer fit eksperimentalnih podataka

Na Slici 62 prikazani su emisioni spektri gašenja intenziteta luminescencije jona Eu^{3+} u uzorku $\text{La}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ po dodatku različitih koncentracija jona Cd^{2+} (0–1,75 mM). Sa povećanjem koncentracije jona Cd^{2+} u sistemu intenzitet emisije jona Eu^{3+} sve više opada, pri čemu najveća dodata koncentracija (1,75 mM) intenzitet emisije gasi 70%.

Slika 63 predstavljen je linearni fit eksperimentalnih podataka (modifikovana Stern-Volmer jednačina). Dobijen je dobar linearni odnos (R^2 je 0,999) bez odstupanja od linearnog fita što ukazuje da dolazi samo do dinamičkog gašenja intenziteta luminescencije.



Slika 62. Gašenje intenziteta Eu^{3+} u $\text{La}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}\text{PO}_4$ u prisustvu različitih koncentracija jona Cd^{2+}



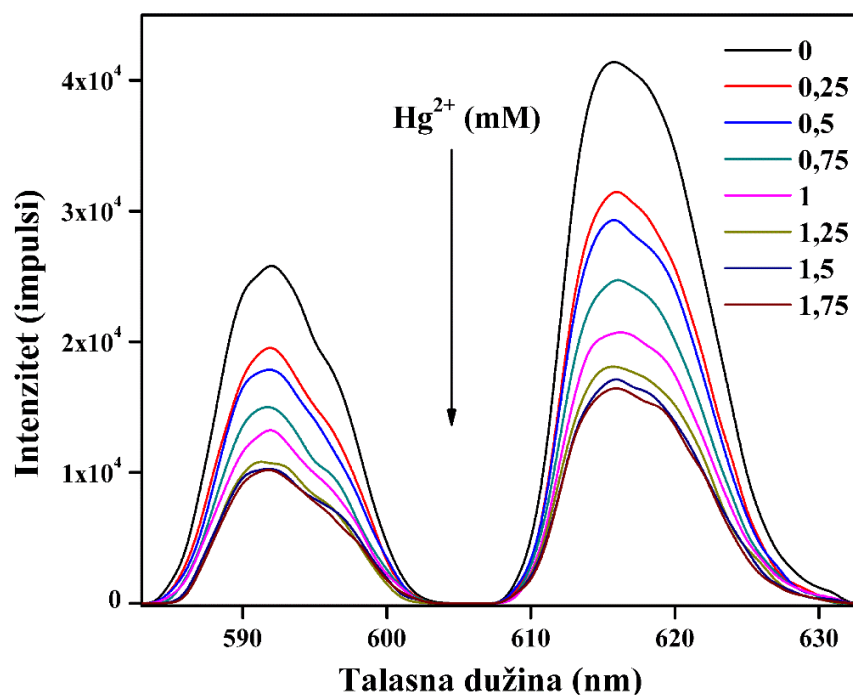
Slika 63. Stern-Volmer jednačina za Cd^{2+} -izazvano gašenje intenziteta emisije



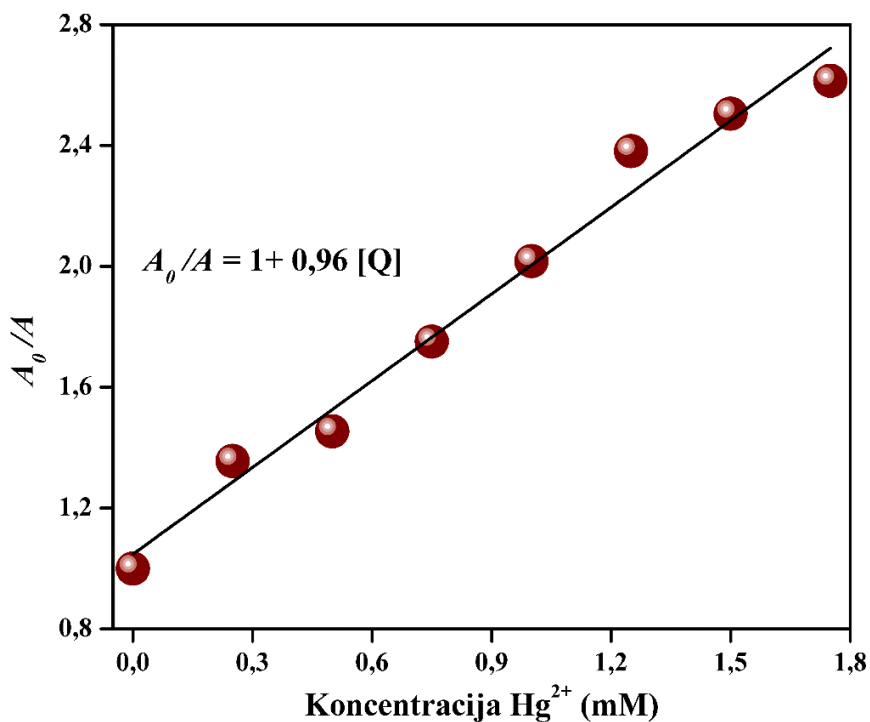
4.10.7 Emisioni spektri $\text{La}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ koloida u prisustvu Hg^{2+} i Stern-Volmer fit eksperimentalnih podataka

Na Slici 64 prikazani su emisioni spektri gašenja intenziteta luminescencije jona Eu^{3+} u uzorku $\text{La}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ po dodatku različitih koncentracija jona Hg^{2+} (0–1,75 mM). Sa povećanjem koncentracije jona Hg^{2+} u sistemu intenzitet emisije jona Eu^{3+} sve više opada, pri čemu najveća dodata koncentracija (1,75 mM) intenzitet emisije gasi 65%.

Slika 65 predstavljen je linearni fit eksperimentalnih podataka (modifikovana Stern-Volmer jednačina). Dobijen je dobar linearni odnos (R^2 je 0,979) bez odstupanja od linearnog fita što ukazuje da dolazi samo do dinamičkog gašenja intenziteta luminescencije.



Slika 64. Gašenje intenziteta Eu^{3+} emisije u $\text{La}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ u prisustvu različitih koncentracija jona Hg^{2+}

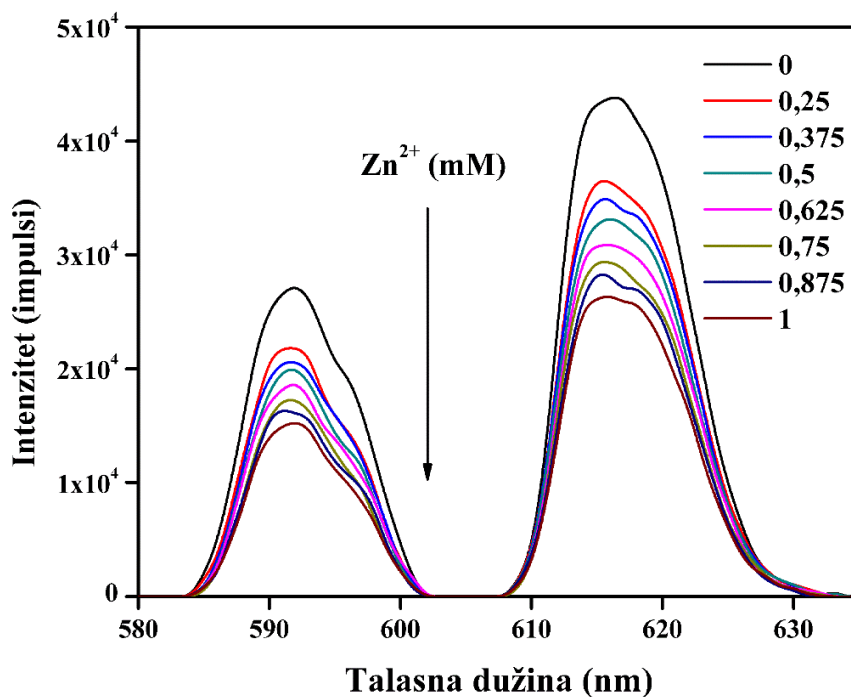


Slika 65. Stern-Volmerjednačina za Hg^{2+} -izazvano gašenje intenziteta emisije $La_{0,5}Eu_{0,5}PO_4$

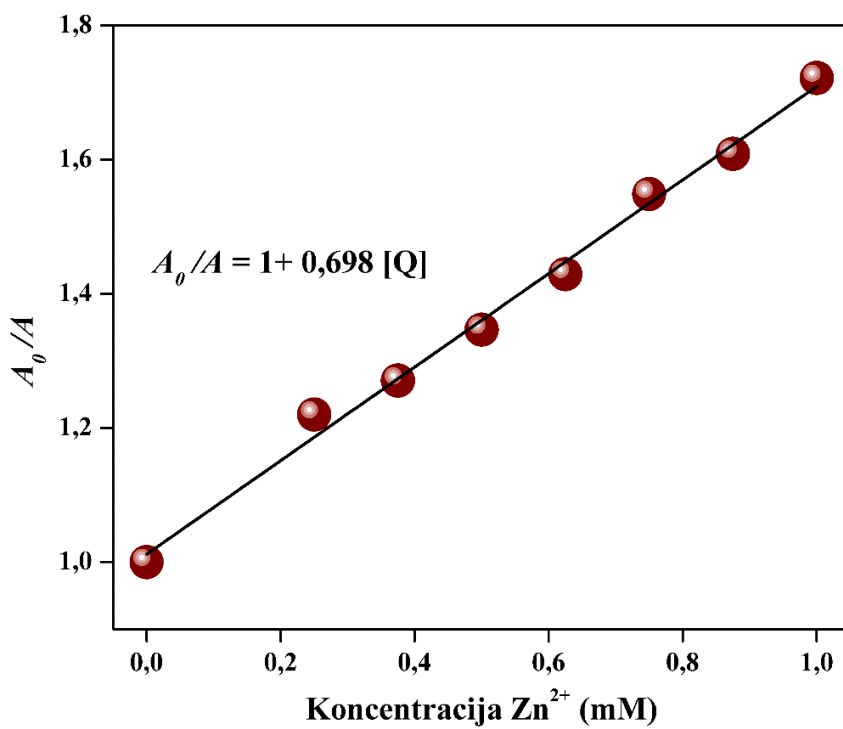
4.10.8 Emisioni spektri $La_{0,5}Eu_{0,5}PO_4$ koloida u prisustvu Zn^{2+} i Stern-Volmer fit eksperimentalnih podataka

Na Slici 66 prikazani su emisioni spektri gašenja intenziteta luminescencije jona Eu^{3+} u uzorku $La_{0,5}Eu_{0,5}PO_4$ po dodatku različitih koncentracija jona Zn^{2+} (0–1 mM). Sa povećanjem koncentracije jona Zn^{2+} u sistemu intenzitet emisije jona Eu^{3+} sve više opada, pri čemu najveća dodata koncentracija (1 mM) intenzitet emisije gasi 40%.

Slika 67 predstavljen je linearni fit eksperimentalnih podataka (modifikovana Stern-Volmer jednačina). Dobijen je dobar linearni odnos (R^2 je 0,979) bez odstupanja od linearnog fita što ukazuje da dolazi samo do dinamičkog gašenja intenziteta luminescencije.



Slika 66. Gašenje intenziteta Eu^{3+} u $La_{0,5}Eu_{0,5}PO_4$ u prisustvu različitih koncentracija jona Zn^{2+}



Slika 67. Stern-Volmer jednačina za Zn^{2+} -izazvano gašenje intenziteta emisije



Prikazani emisijski spektri pokazuju da dolazi do gašenja intenziteta emisije Eu^{3+} u $EuPO_4$ i $La_{0,5}Eu_{0,5}PO_4$ koloidnim sistemima i u prisustvu Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} i Zn^{2+} , a dobijeni rezultati objedinjeni su kroz Tabelu 21 (opsezi koncentracija, K_{sv} , LOD).

Tabela 21. Rezultati gašenja intenziteta emisije $EuPO_4$ i $La_{0,5}Eu_{0,5}PO_4$ u prisustvu Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} i Zn^{2+}

Koloid	Zn^{2+}	Hg^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}
$EuPO_4$				
Linearni opseg(mM)	0–1,75	0–1,75	0–2,5	0–1,75
K_{sv} (mM^{-1})	1,015	0,984	0,710	1,240
LOD (mM)	0,01	0,01	0,02	0,01
$La_{0,5}Eu_{0,5}PO_4$				
Linearni opseg (mM)	0–1	0–1,75	0–2,5	0–1,75
K_{sv} (mM^{-1})	0,698	0,960	0,280	0,848
LOD (mM)	0,02	0,02	0,05	0,02

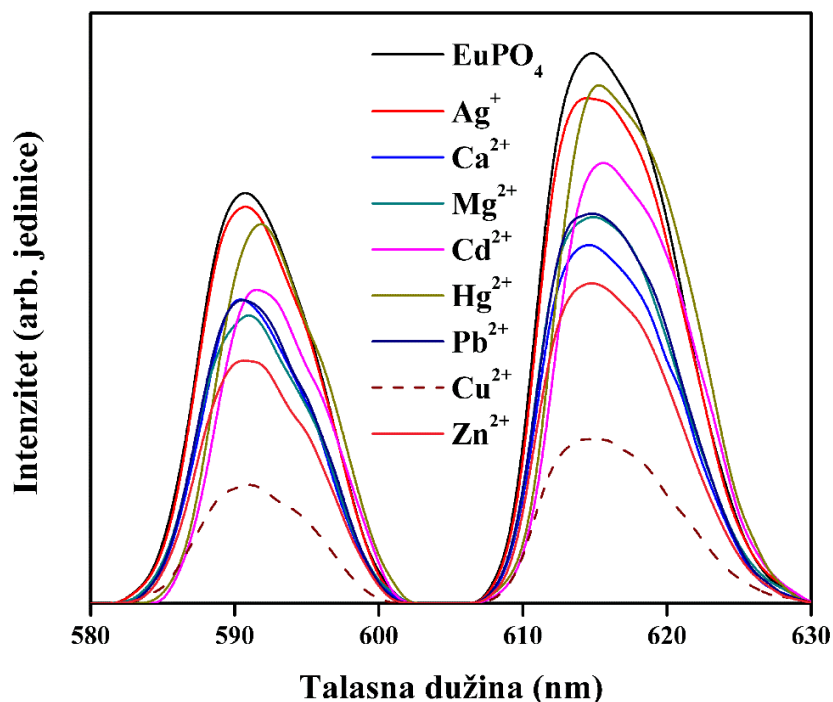
Rezultati pokazuju da $EuPO_4$ i $La_{0,5}Eu_{0,5}PO_4$ koloidne nanočestice pokazuju mnogo manju osetljivost prema Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} i Zn^{2+} (gašenje emisije dešava se u mnogo manjem stepenu u poređenju sa Cu^{2+}) i da su koloidne čestice osetljive na mM opsege koncentracija, za razliku od detekcije Cu^{2+} gde je eksperiment rađen u μM opsegu.

Takođe, opseg koncentracija u kojima su eksperimenti izvedeni sličan je za oba koloidna sistema i dobijene su vrlo slične vrednosti za LOD, što ukazuje da nema značajne razlike između toga da li se koristi $EuPO_4$ ili $La_{0,5}Eu_{0,5}PO_4$ prilikom detekcije pri čemu je nešto veći stepen osetljivosti (K_{sv}) dobijen korišćenjem $EuPO_4$. Dobijeni rezultati pokazuju da koloidni sistemi ne pokazuju selektivnost prema Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} i Zn^{2+} .

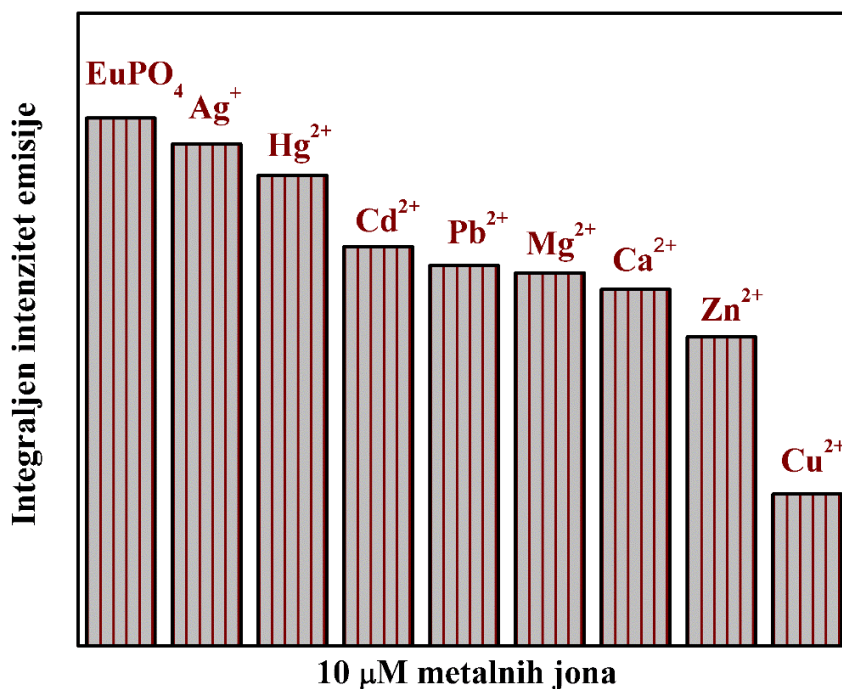
4.10.9 Emisioni spektri $EuPO_4$ koloida u prisustvu Cu^{2+} i drugih metala kao ometajućih supstanci

Kao poslednji eksperiment vezan za detekciju metala izvedena je studija sa ometajućim supstancama. Svrha eksperimenta je da se pokaže selektivnost koloida koji je pokazao najveću selektivnost (EuPO_4) prema jonima Cu^{2+} u prisustvu drugih metala (Zn^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ag^+ , Mg^{2+} i Ca^{2+}). Vodeni rastvori hloridnih soli metala dodavani su u koncentraciji od $10 \mu\text{M}$ u rastvor EuPO_4 koloidnih nanočestica u TRIS puferu na sobnoj temperaturi, uzastopno, na svakih pet minuta, a potom su mereni emisijski spektri ($\lambda_{\text{ex}} = 393 \text{ nm}$).

Kao što se vidi na emisijskim spektrima na Slici 68 i na histogramu na Slici 69 svi joni metala izazivaju pad u intenzitetu luminescencije EuPO_4 koloidnih nanočestica, pri čemu je stepen gašenja intenziteta luminescencije značajno manji u poređenju sa efektom koji je ostvaren u detekciji Cu^{2+} ; Cu^{2+} pokazuje najveći efekat gašenja intenziteta luminescencije: $> 60\%$ čak i u prisustvu drugih metalnih jona.



Slika 68. Emisijski spektri EuPO_4 koloida u prisustvu $10 \mu\text{M}$ Cu^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ag^+ , Mg^{2+} i Ca^{2+}



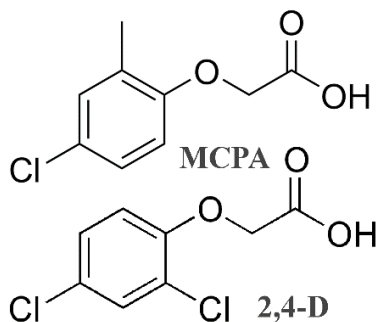
Slika 69. Histogram dobijen kao rezultat merenja osetljivosti EuPO₄ koloida na Cu²⁺ jone u prisustvu ometajućih supstanci – Zn²⁺, Hg²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Ag⁺, Mg²⁺ i Ca²⁺

Sarkar i saradnici dali su predlog mehanizma kojim joni bakra gase intenzitet emisije europijuma. Joni Eu³⁺ se ekscitacionom talasnom dužinom od 393 nm pobuđuju u ⁵L₆ nivo (⁷F₀ → ⁵L₆); potom se energija sa ovog nivoa transferuje se na ¹D₂ nivo bakra (koji je blizu ⁵L₆ nivoa i sa kojim se preklapa za nekoliko fonona). De-ekscitacija Cu²⁺ i vraćanje iz pobuđenog u osnovno stanje dešava se neradijativnim procesima. Svoju pretpostavku autori potvrđuju dodatkom Cu⁺ jona, umesto Cu²⁺ jona, pri čemu ne dolazi do promene intenziteta emisije Eu³⁺ jona (Cu⁺ joni nemaju energetske nivoe koji se preklapaju sa energetskim nivoima Eu³⁺). Ovo je ujedno i objašnjenje zašto sintetisane koloidne nanočestice, korišćenjem λ_{ex} = 393 nm, pokazuju mnogo manji stepen osetljivosti na prisustvo drugih metala – Zn²⁺, Hg²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺ [174].

4.11 Emisioni spektri EuPO_4 i $\text{Re}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ ($\text{RE} = \text{La}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$) koloida u prisustvu pesticida – MCPA ili 2,4-D

Nanočestice aktivirane jonima retkih zemalja, kao fluorescentne probe, korišćene su najčešće u detekciji teških metala, H_2O_2 ili glukoze. Pesticidi predstavljaju globalni problem i pronalaženje novih načina za njihovu detekciju od velikog je značaja. U literaturi se mogu pronaći radovi o korišćenju kvantnih tačaka, dopiranih kvantnih tačaka, grafenskih kvantnih tačaka i drugih funkcionalnih nanomaterijala kao fluorescentnih proba za detekciju pesticida. Nanočestice aktivirane jonima retkih zemalja nisu ekstenzivno korišćene; jedan od ciljeva bio je i da se ispita mogućnost detekcije pesticida koloidnim nanočesticama sintetisanim u okviru ove doktorske disertacije. Za eksperimente su odabrana dva pesticida koja su jako dugo u upotrebi širom sveta (Slika 70):

- 2,4-D – (2,4-dihlor-fenoksisirćetna kiselina)
- MCPA – (2-metil-4-hlorfenoksisirćetna kiselina)



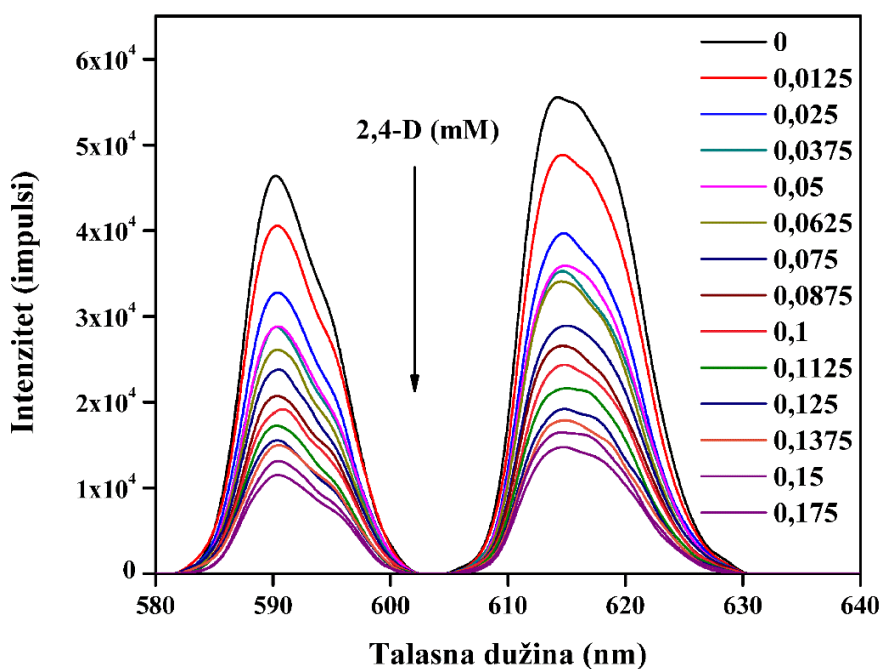
Slika 70. Hemijska struktura 2,4-D i MCPA pesticida

Svi emisioni spektri sintetisanih koloidnih nanočestica snimani su u spektralnom opsegu 580–630 nm ($\lambda_{\text{ex}} = 393$ nm) na sobnoj temperaturi i pet minuta po dodatku vodenog rastvora pesticida odgovarajuće koncentracije.

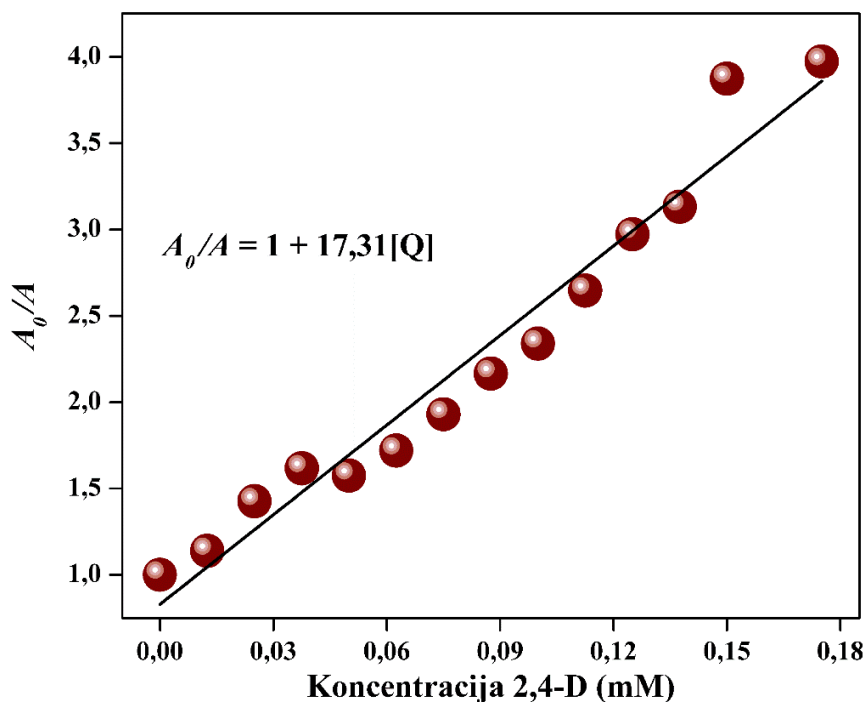
4.11.1 Emisioni spektri EuPO_4 koloida u 2,4-D pesticida i Stern-Volmer fit eksperimentalnih podataka

Na Slici 71 prikazani su emisioni spektri gašenja intenziteta luminescencije jona Eu^{3+} u uzorku EuPO_4 po dodatku različitih koncentracija jona 2,4-D pesticida (0–0,175 mM). Sa povećanjem koncentracije 2,4-D pesticida u sistemu intenzitet emisije jona Eu^{3+} sve više opada; koncentracija od 0,0875 mM izaziva gašenje intenziteta emisije za 50% pri čemu najveća dodata koncentracija (0,175 mM) intenzitet emisije gasi 75%.

Slika 72 predstavljen je linearni fit eksperimentalnih podataka (modifikovana Stern-Volmer jednačina). Dobijen je dobar linearni odnos (R^2 je 0,955) bez odstupanja od linearnog fita što ukazuje da dolazi samo do dinamičkog gašenja intenziteta luminescencije.



Slika 71. Gašenje intenziteta Eu^{3+} u EuPO_4 u prisustvu različitih koncentracija 2,4-D pesticida

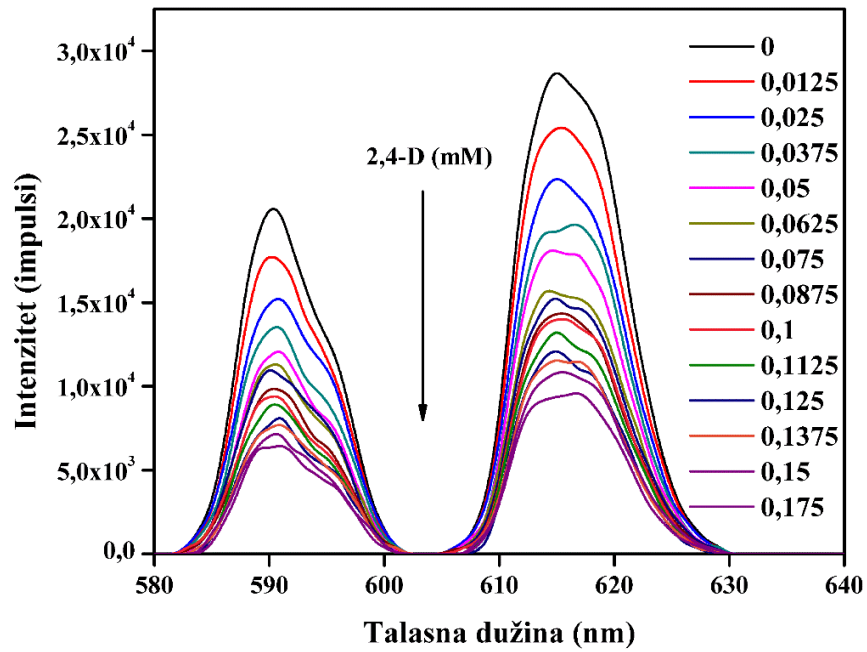


Slika 72. Stern-Volmer jednačina za 2,4-D izazvano gašenje intenziteta emisije EuPO₄

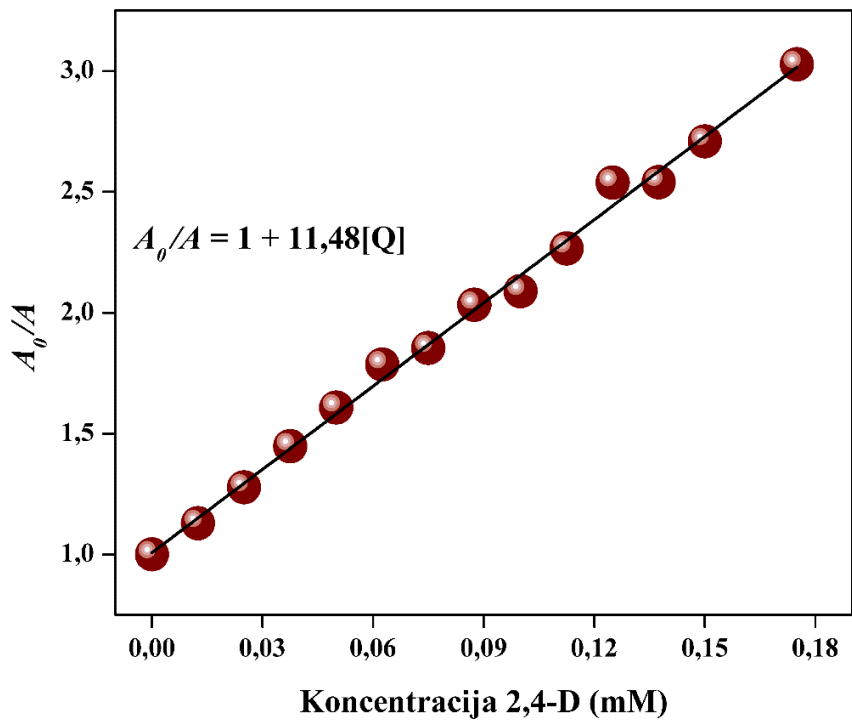
4.11.2 Emisioni spektri La_{0,5}Eu_{0,5}PO₄ koloida u prisustvu 2,4-D pesticida i Stern-Volmer fit eksperimentalnih podataka

Na Slici 73 prikazani su emisioni spektri gašenja intenziteta luminescencije jona Eu³⁺ u uzorku La_{0,5}Eu_{0,5}PO₄ po dodatku različitih koncentracija jona 2,4-D pesticida (0–0,175 mM). Sa povećanjem koncentracije 2,4-D pesticida u sistemu intenzitet emisije jona Eu³⁺ sve više opada; koncentracija od 0,0875 mM izaziva gašenje intenziteta emisije za 50% pri čemu najveća dodata koncentracija (0,175 mM) intenzitet emisije gasi 67%.

Slika 74 predstavljen je linearni fit eksperimentalnih podataka (modifikovana Stern-Volmer jednačina). Dobijen je dobar linearni odnos (R^2 je 0,995) bez odstupanja od linearnog fita što ukazuje da dolazi samo do dinamičkog gašenja intenziteta luminescencije.



Slika 73. Gašenje intenziteta Eu^{3+} u $\text{La}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}\text{PO}_4$ u prisustvu različitih koncentracija 2,4-D pesticida



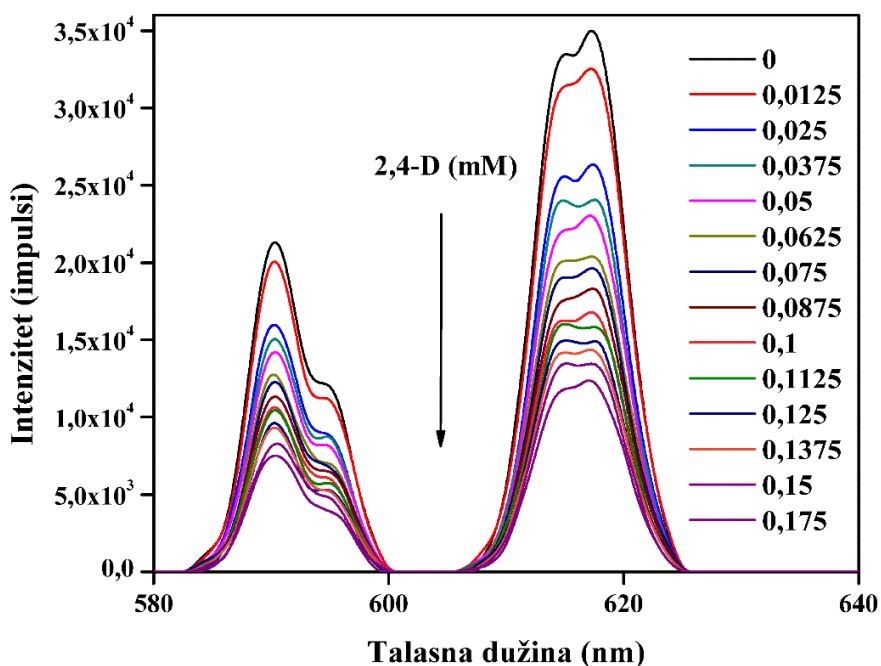
Slika 74. Stern-Volmer jednačina za 2,4-D izazvano gašenje intenziteta emisije



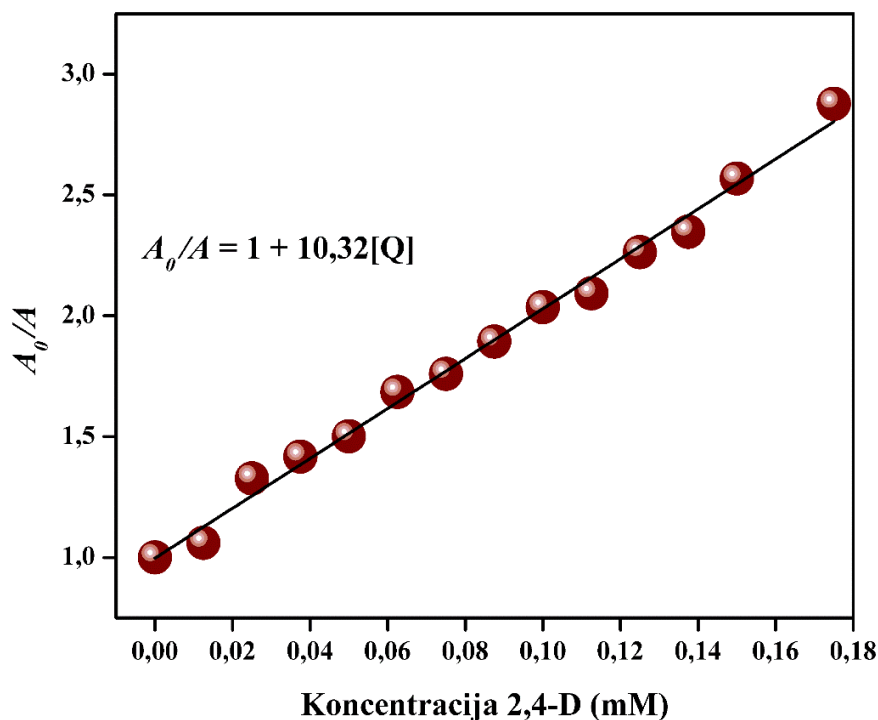
4.11.3 Emisioni spektri $\text{Er}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ koloida u prisustvu 2,4-D pesticida i Stern-Volmer fit eksperimentalnih podataka

Na Slici 75 prikazani su emisioni spektri gašenja intenziteta luminescencije jona Eu^{3+} u uzorku $\text{Er}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ po dodatku različitih koncentracija jona 2,4-D pesticida (0–0,175 mM). Sa povećanjem koncentracije 2,4-D pesticida u sistemu intenzitet emisije jona Eu^{3+} sve više opada; koncentracija od 0,1 mM izaziva gašenje intenziteta emisije za 50% pri čemu najveća dodata koncentracija (0,175 mM) intenzitet emisije gasi 65%.

Slika 76 predstavljen je linearni fit eksperimentalnih podataka (modifikovana Stern-Volmer jednačina). Dobijen je dobar linearni odnos (R^2 je 0,992) bez odstupanja od linearnog fita što ukazuje da dolazi samo do dinamičkog gašenja intenziteta luminescencije.



Slika 75. Gašenje intenziteta Eu^{3+} u $\text{Er}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ u prisustvu različitih koncentracija 2,4-D pesticida

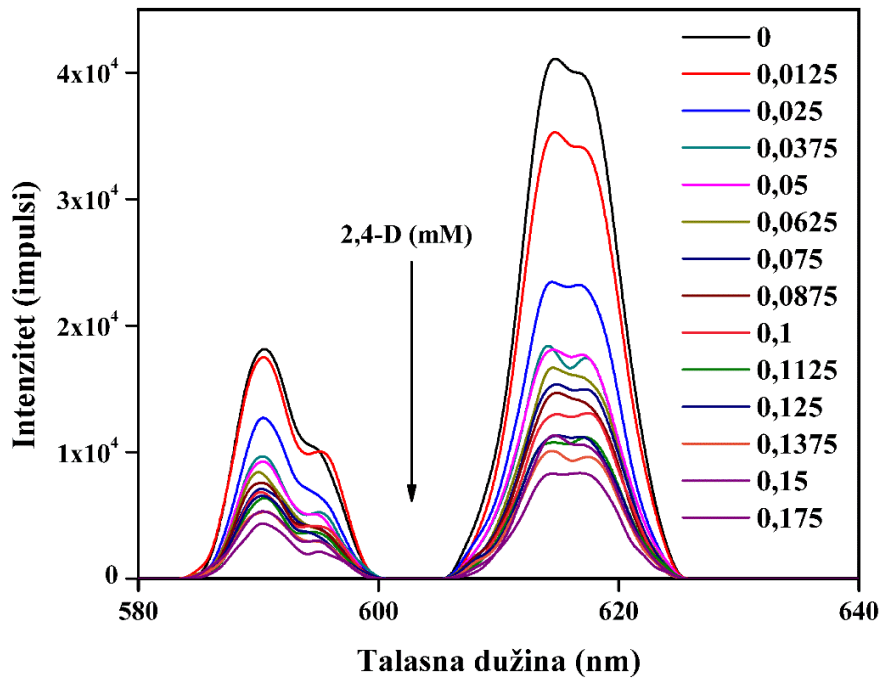


Slika 76. Stern-Volmer jednačina za 2,4-D izazvano gašenje intenziteta emisije $\text{Er}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$

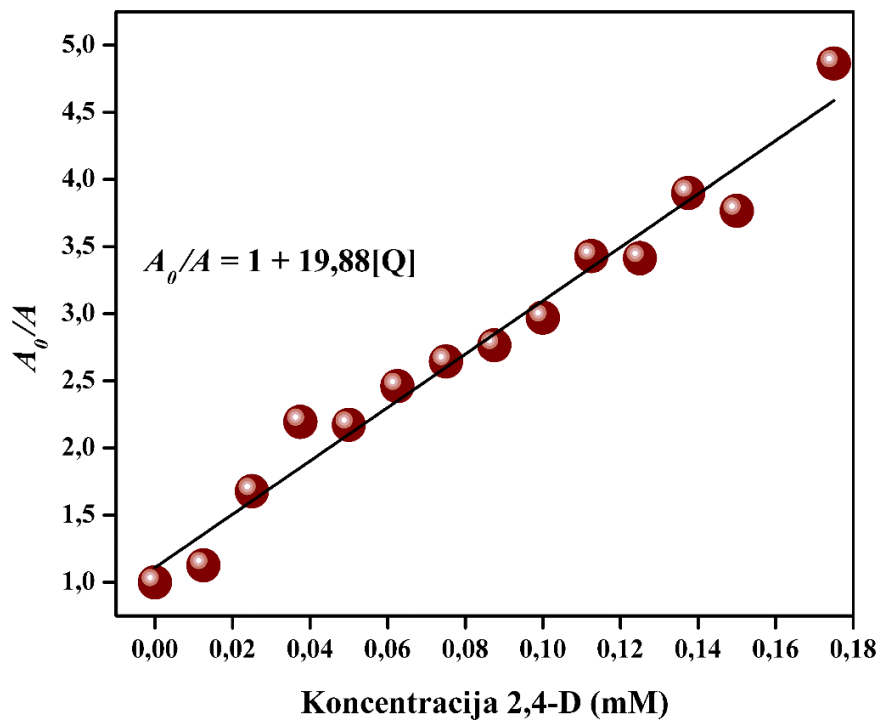
4.11.4 Emisioni spektri $\text{Dy}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ koloida u prisustvu 2,4-D pesticida i Stern-Volmer fit eksperimentalnih podataka

Na Slici 77 prikazani su emisioni spektri gašenja intenziteta luminescencije jona Eu^{3+} u uzorku $\text{Dy}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ po dodatku različitih koncentracija jona 2,4-D pesticida (0–0,175 mM). Sa povećanjem koncentracije 2,4-D pesticida u sistemu intenzitet emisije jona Eu^{3+} sve više opada; koncentracija od 0,05 mM izaziva gašenje intenziteta emisije za 50% pri čemu najveća dodata koncentracija (0,175 mM) intenzitet emisije gasi 75%.

Slika 78 predstavljen je linearni fit eksperimentalnih podataka (modifikovana Stern-Volmer jednačina). Dobijen je dobar linearni odnos (R^2 je 0,990) bez odstupanja od linearnog fita što ukazuje da dolazi samo do dinamičkog gašenja intenziteta luminescencije.



Slika 77. Gašenje intenziteta Eu^{3+} u $\text{Dy}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ u prisustvu različitih koncentracija 2,4-D pesticida



Slika 78. Stern-Volmer jednačina za 2,4-D izazvano gašenje intenziteta emisije



Tabela 22 prikazuje objedinjenje rezultate za sva četiri koloidna sistema aktivirana jonima Eu^{3+} u prisustvu 2,4-D pesticida – limite detekcije, određene Stern-Volmer konstante gašenja intenziteta emisije (K_{sv}), kao i limit detekcije (LOD).

Tabela 22. Rezultati gašenja intenziteta emisije EuPO_4 i $\text{Re}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ ($\text{RE} = \text{La}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$) u prisustvu 2,4-D pesticide; K_{sv} – Stern–Volmer konstanta; σ – standardna devijacija merenja; R^2 – parametar kvaliteta fita; LOD – limit detekcije

Nanočestice	Linearni opseg za 2,4-D (mM)	R^2	σ	$S=K_{sv}$ (mM^{-1})	LOD (μM)
EuPO_4	0–0,175	0,955	0,004	17,31	0,7
$\text{La}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$	0–0,175	0,995	0,005	11,48	1
$\text{Dy}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$	0–0,175	0,990	0,005	19,88	0,7
$\text{Er}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$	0–0,175	0,992	0,005	10,32	1

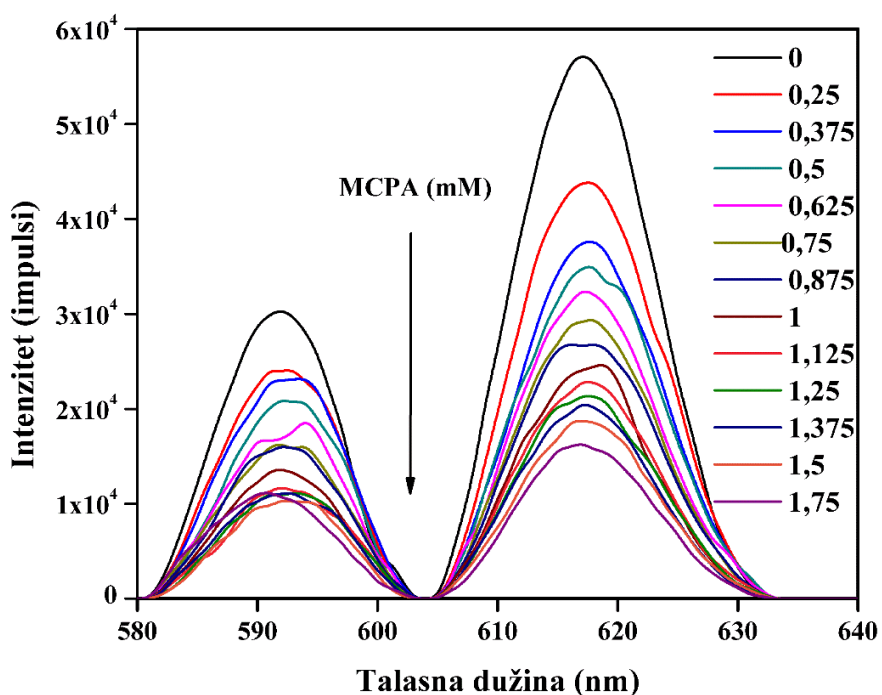
Limit detekcije izračunat je kao i u eksperimentima sa teškim metalima na osnovu $3\sigma/S$ formule. Eksperiment pokazuje da u detekciji 2,4-D pesticida nema značajne razlike u zavisnosti od toga koje su koloidne nanočestice upotrebljene. Maksimalan pad u intenzitetu emisije jona Eu^{3+} do kojeg dovodi 0,175 Mm 2,4-D pesticida je u opsegu od 65-75%, pri čemu EuPO_4 i $\text{Dy}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ imaju nešto veći stepen gašenja intenziteta emisije i niži LOD (0,7 μM) u poređenju sa $\text{Er}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ i $\text{La}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ (1 μM).

4.11.5 Emisioni spektri EuPO_4 koloida u prisustvu MCPA pesticida i Stern-Volmer fit eksperimentalnih podataka

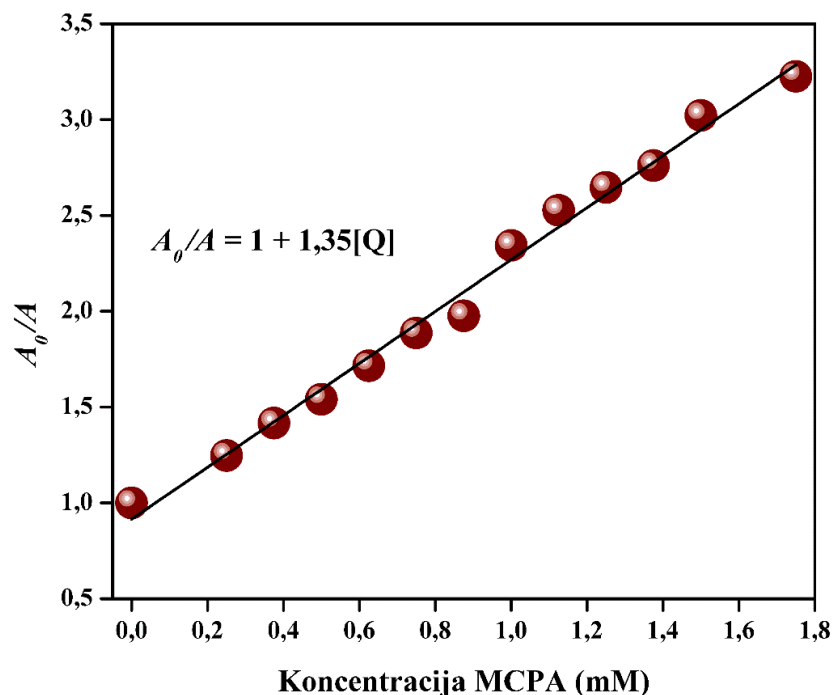
Na Slici 79 prikazani su emisioni spektri gašenja intenziteta luminescencije jona Eu^{3+} u uzorku EuPO_4 po dodatku različitih koncentracija jona MCPA pesticida (0–1,75 mM). Sa povećanjem koncentracije MCPA pesticida u sistemu intenzitet emisije jona Eu^{3+} sve više

opada; koncentracija od 0,875 mM izaziva gašenje intenziteta emisije za 50% pri čemu najveća dodata koncentracija (1,75 mM) intenzitet emisije gasi 70%.

Slika 80 predstavljen je linearni fit eksperimentalnih podataka (modifikovana Stern-Volmer jednačina). Dobijen je dobar linearni odnos (R^2 je 0,993) bez odstupanja od linearnog fita što ukazuje da dolazi samo do dinamičkog gašenja intenziteta luminescencije.



Slika 79. Gašenje intenziteta Eu^{3+} u EuPO_4 u prisustvu različitih koncentracija MCPA pesticida

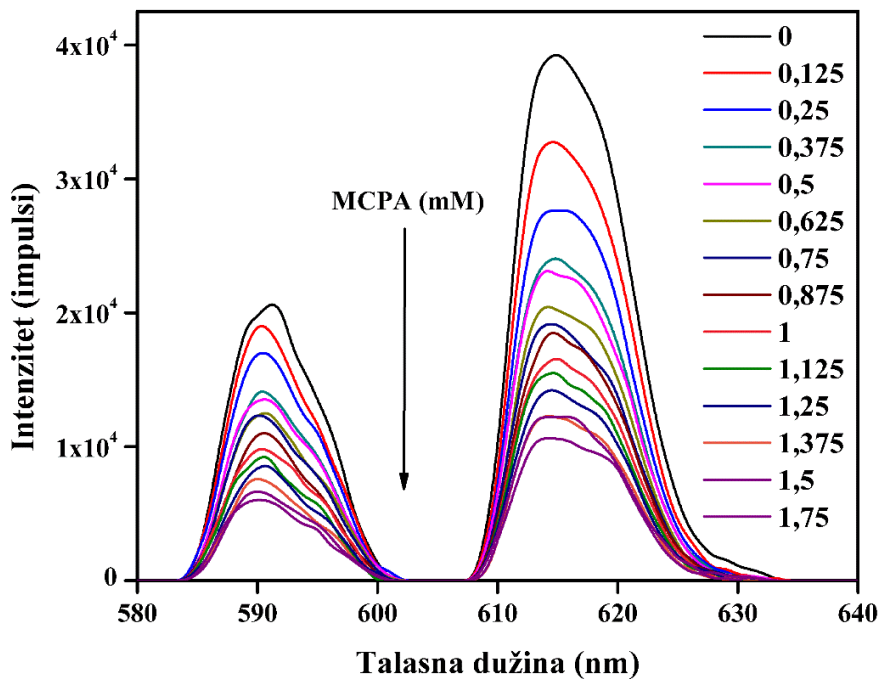


Slika 80. Stern-Volmer jednačina za MCPA izazvano gašenje intenziteta emisije EuPO_4

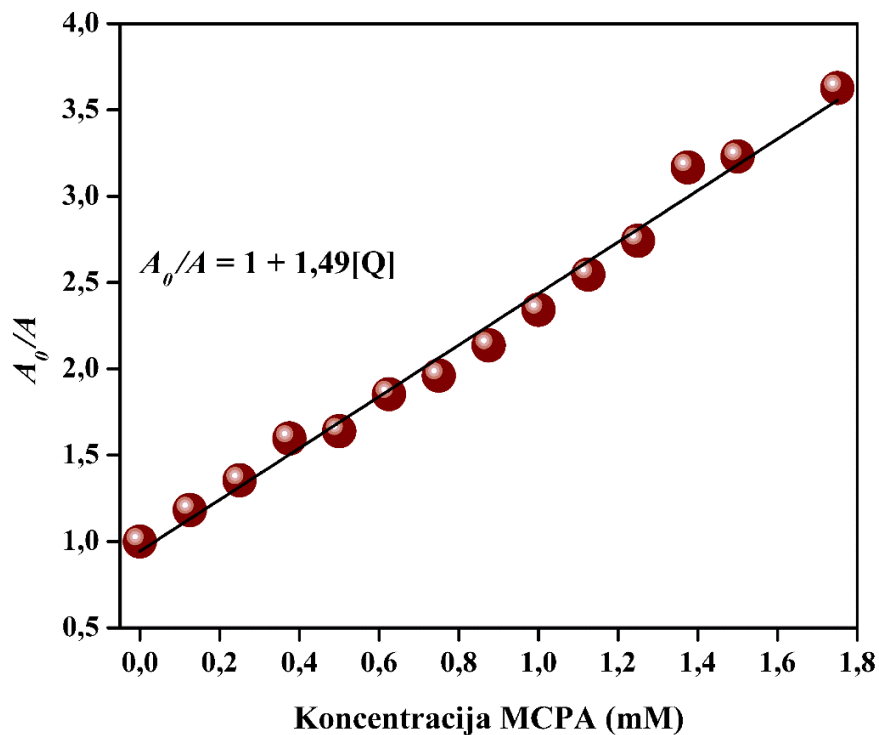
4.11.6 Emisioni spektri $\text{La}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ koloida u prisustvu MCPA pesticida i Stern-Volmer fit eksperimentalnih podataka

Na slici 81 prikazani su emisioni spektri gašenja intenziteta luminescencije jona Eu^{3+} u uzorku $\text{La}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ po dodatku različitih koncentracija jona MCPA pesticida (0–1,75 mM). Sa povećanjem koncentracije MCPA pesticida u sistemu intenzitet emisije jona Eu^{3+} sve više opada; koncentracija od 0,875 mM izaziva gašenje intenziteta emisije za 50% pri čemu najveća dodata koncentracija (1,75 mM) intenzitet emisije gasi 70%.

Slika 82 predstavljen je linearni fit eksperimentalnih podataka (modifikovana Stern-Volmer jednačina). Dobijen je dobar linearni odnos (R^2 je 0,987) bez odstupanja od linearnog fita što ukazuje da dolazi samo do dinamičkog gašenja intenziteta luminescencije.



Slika 81. Gašenje intenziteta Eu^{3+} u $\text{La}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ u prisustvu različitih koncentracija MCPA pesticida



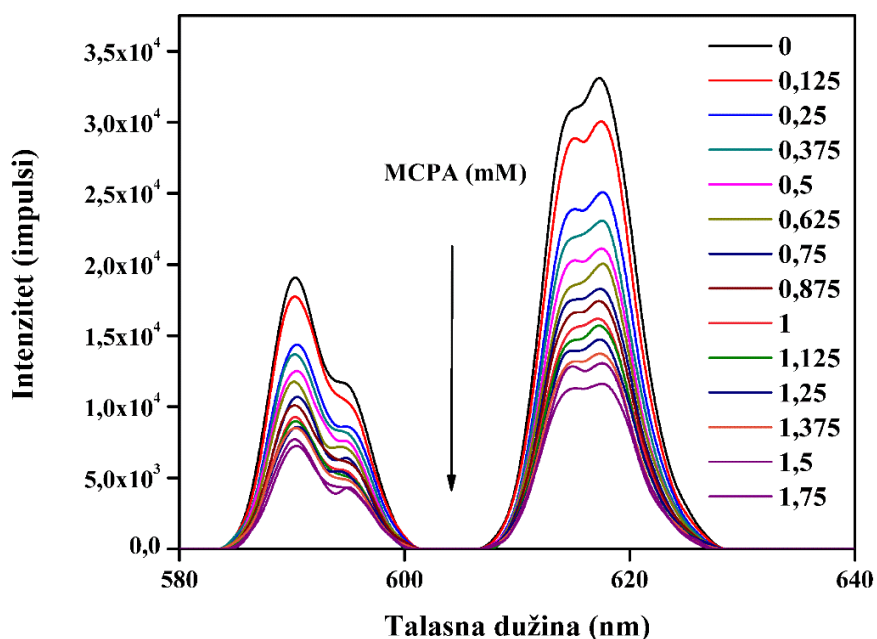
Slika 82. Stern-Volmer jednačina za MCPA izazvano gašenje intenziteta emisije



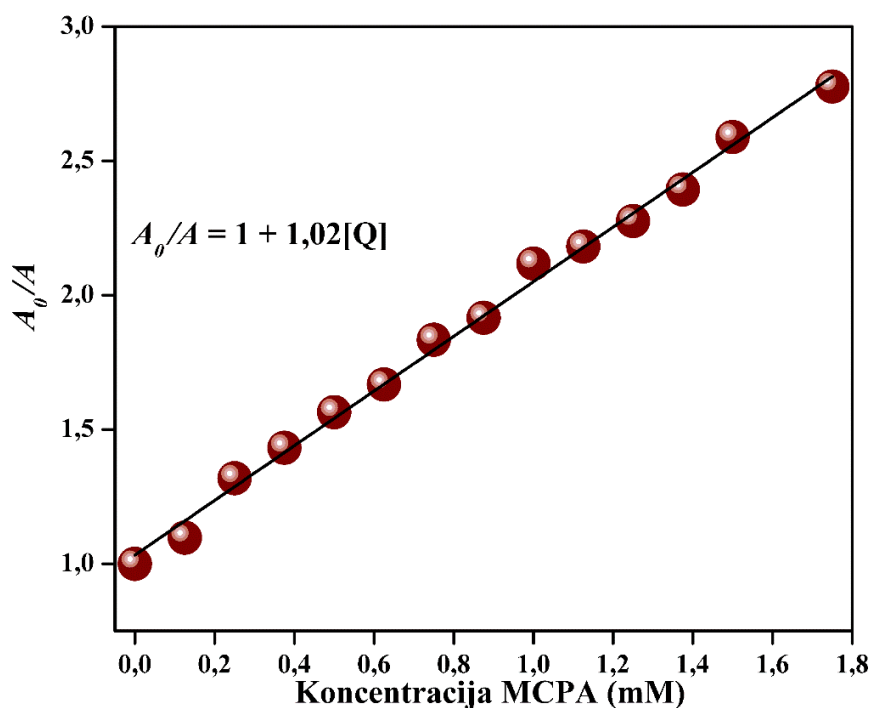
4.11.7 Emisioni spektri $\text{Er}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ koloida u prisustvu MCPA pesticida i Stern-Volmer fit eksperimentalnih podataka

Na Slici 83 prikazani su emisioni spektri gašenja intenziteta luminescencije jona Eu^{3+} u uzorku $\text{Er}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ po dodatku različitih koncentracija jona MCPA pesticida (0–1,75 mM). Sa povećanjem koncentracije MCPA pesticida u sistemu intenzitet emisije jona Eu^{3+} sve više opada; koncentracija od 0,875 mM izaziva gašenje intenziteta emisije za 50% pri čemu najveća dodata koncentracija (1,75 mM) intenzitet emisije gasi 65%.

Slika 84 predstavljen je linearni fit eksperimentalnih podataka (modifikovana Stern-Volmer jednačina). Dobijen je dobar linearni odnos (R^2 je 0,995) bez odstupanja od linearnog fita što ukazuje da dolazi samo do dinamičkog gašenja intenziteta luminescencije.



Slika 83. Gašenje intenziteta Eu^{3+} u $\text{Er}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ u prisustvu različitih koncentracija MCPA pesticida

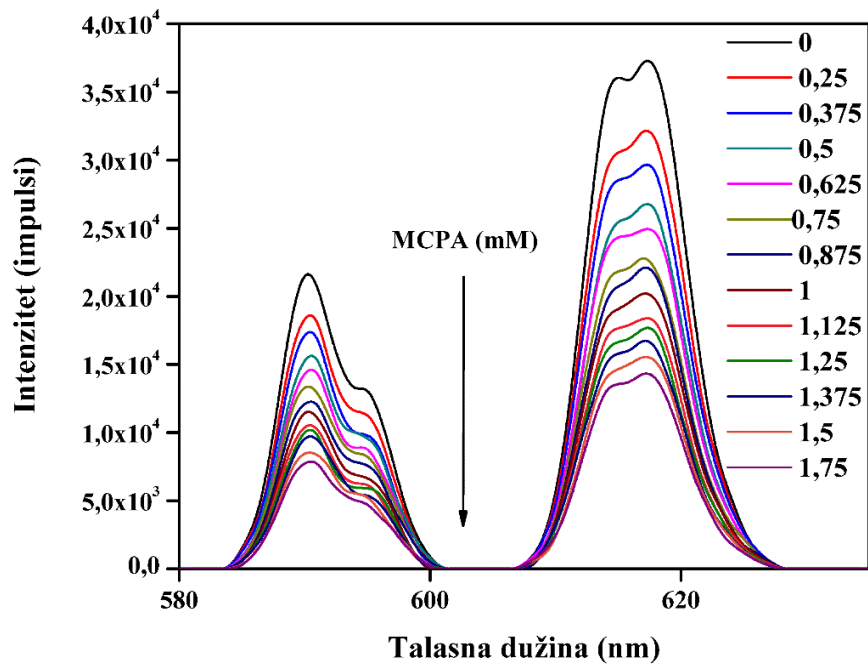


Slika 84. Stern-Volmer jednačina za MCPA izazvano gašenje intenziteta emisije $\text{Er}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$

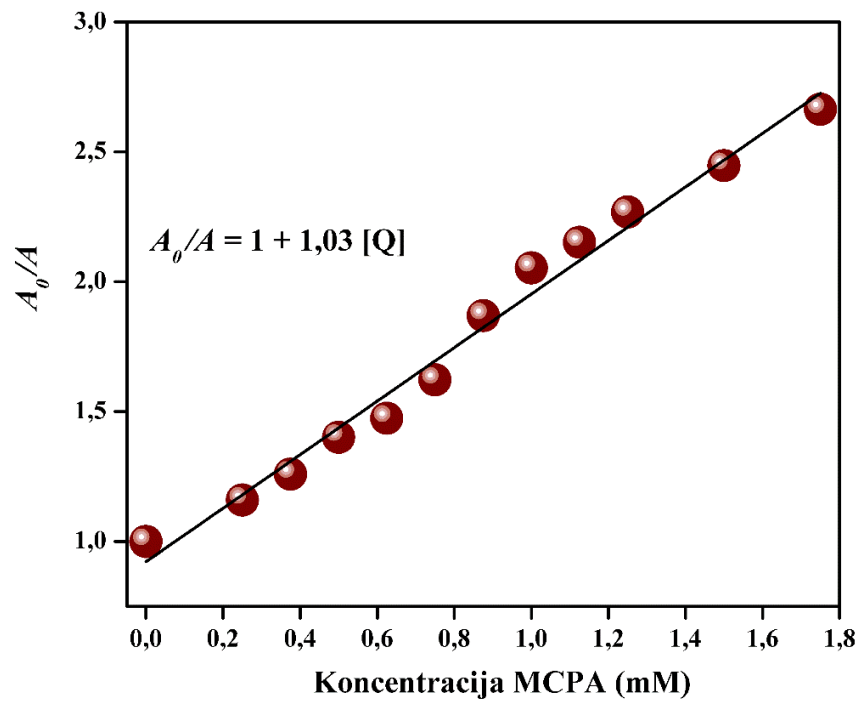
4.11.8 Emisioni spektri $\text{Dy}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ koloida u prisustvu MCPA pesticida i Stern-Volmer fit eksperimentalnih podataka

Na Slici 85 prikazani su emisioni spektri gašenja intenziteta luminescencije jona Eu^{3+} u uzorku $\text{Dy}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ po dodatku različitih koncentracija jona MCPA pesticida (0–1,75 mM). Sa povećanjem koncentracije MCPA pesticida u sistemu intenzitet emisije jona Eu^{3+} sve više opada; koncentracija od 1 mM izaziva gašenje intenziteta emisije za 50% pri čemu najveća dodata koncentracija (1,75 mM) intenzitet emisije gasi 65%.

Slika 86 predstavljen je linearni fit eksperimentalnih podataka (modifikovana Stern-Volmer jednačina). Dobijen je dobar linearni odnos (R^2 je 0,983) bez odstupanja od linearnog fita što ukazuje da dolazi samo do dinamičkog gašenja intenziteta luminescencije.



Slika 85. Gašenje intenziteta Eu^{3+} u $\text{Dy}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}\text{PO}_4$ u prisustvu različitih koncentracija MCPA pesticida



Slika 86. Stern-Volmer jednačina za MCPA izazvano gašenje intenziteta emisije



Tabela 23 prikazuje objedinjenje rezultate za sva četiri koloidna sistema aktivirana jonima Eu^{3+} u prisustvu MCPA pesticida -limite detekcije, određene Stern-Volmerove konstante gašenja intenziteta emisije (K_{sv}), kao i limit detekcije (LOD).

Tabela 23. Rezultati gašenja intenziteta emisije EuPO_4 and $\text{RE}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ ($\text{RE} = \text{La}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$) u prisustvu MCPA pesticide; K_{sv} – Stern-Volmer konstanta; σ – standardna devijacija merenja; R^2 – parametar kvaliteta fita; LOD – limit detekcije

Nanočestice	Linearni opseg za MCPA (mM)	R^2	σ	$S=K_{sv}$ (mM^{-1})	LOD (μM)
EuPO_4	0–1,75	0,993	0,004	1,35	10
$\text{La}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$	0–1,75	0,987	0,005	1,49	10
$\text{Dy}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$	0–1,75	0,983	0,005	1,02	10
$\text{Er}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$	0–1,75	0,995	0,005	1,03	10

Limit detekcije izračunat je kao i u eksperimentima sa teškim metalima na osnovu $3\sigma/S$ formule. Eksperiment pokazuje da u detekciji MCPA, kao i u detekciji 2,4-D pesticida nema značajne razlike u zavisnosti od toga koje su koloidne nanočestice upotrebljene. Maksimalan pad u intenzitetu jona Eu^{3+} do kojeg dovodi 1,75 mM MCPA pesticida je u opsegu od 65–70%, pri čemu EuPO_4 i $\text{La}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ imaju nešto veći stepen gašenja emisije u poređenju sa $\text{Dy}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ i $\text{Er}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$, dok je izračunata LOD vrednost (10 μM).

Rezultati dobijeni u eksperimentima sa MCPA i 2,4-D pesticidima (Tabela 22 i Tabela 23), pokazuju da EuPO_4 i Eu^{3+} aktivirane REPO_4 koloidne nanočestice pokazuju veću osetljivost na prisustvo 2,4-D u poređenju sa MCPA pesticidom. Vidi se značajan pad u intenzitetu luminescencije jona Eu^{3+} već po dodatku 0,0125 mM 2,4-D pesticida, dok je koncentracija MCPA neophodna da izazove isti efekat 20 puta veća – 0,25 mM. Dobijene LOD vrednosti za 2,4-D pesticid 10 puta su niže od vrednosti izračunatih za MCPA pesticid.

Po hemijskoj strukturi, MCPA i 2,4-D klasifikuju se kao derivati fenoksisirćetne kiseline, pri čemu jedina razlika u njihovoj strukturi potiče od supstituenta u položaju dva na benzenovom jezgru (2,4-D u položajima 2 i 4 ima hlor, dok MCPA u položaju 2 ima metil grupu, a u položaju 4 hlor kao supstituent). Kao što je više puta istaknuto kod dobijenih nanočestica, veliki broj jona Eu^{3+} nalazi se na površini same čestice i izložen je dejstvu okolnih liganada; moguće je da je dodatni hlor u 2,4-D strukturi razlog zbog kog dolazi do većeg gašenja intenziteta emisije u poređenju sa MCPA pesticidom.

4.12 Uporedni prikaz dobijenih rezultata

Tabelom 24 radi olakšanog prikaza rezultata objedinjene su sve kombinacije sintetisanih EuPO_4 i $\text{RE}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ ($\text{RE} = \text{La}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$) koloidnih nanočestica kao hemijskih senzora i različitih analita koji su u okviru ove doktorske disertacije korišćeni u eksperimentima kao gasitelji intenziteta emisije jona Eu^{3+} (istaknuti su linearani opsezi i LOD kao parametar osetljivosti dobijenih sistema na prisustvo gasitelja intenziteta emisije). Iz tabele je evidentno da su najbolji rezultati i najniži LOD dobijeni u eksperimentima sa jonima Cu^{2+} korišćenjem EuPO_4 (60 nM) i $\text{La}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ (80 nm) kao koloidnih hemijskih nanosenzora.

Tabela 24. Uporedni prikaz kombinacija EuPO_4 i $\text{RE}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ ($\text{RE} = \text{La}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$) koloidnih nanočestica sa različitim kvenčerima

Koloid	Gasitelji intenziteta emisije Eu^{3+} jona						
	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Hg^{2+}	Zn^{2+}	MCPA	2,4-D
EuPO_4							
Linearni opseg	0–10 μM	0–2,5 mM	0–1,75 mM	0–1,75 mM	0–1,75 mM	0–1,75 mM	0–0,175 mM
LOD	60 nm	0,02 mM	0,01 mM	0,01 mM	0,01 mM	10 μM	0,7 μM
$\text{La}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$							
Linearni opseg	0–10 μM	0–2,5 mM	0–1,75 mM	0–1,75 mM	0–1,75 mM	0–1,75 mM	0–0,175 mM
LOD	120 nm	0,05 mM	0,02 mM	0,02 mM	0,02 mM	10 μM	1 μM
$\text{Er}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$							
Linearni opseg	0–112,5 μM		X			0–1,75 mM	0–0,175 mM
LOD	1,07 μM		X			10 μM	1 μM
$\text{Dy}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$							
Linearni opseg	0–112,5 μM		X			0–1,75 mM	0–0,175 mM
LOD	1,50 μM		X			10 μM	0,7 μM

5. ZAKLJUČAK

U okviru ove doktorske disertacije koloidnom tehnikom, korišćenjem citratnih jona kao kompleksirajućeg sredstva, sintetisane su koloidne čestice zasnovane na fosfatima retkih zemalja ($RE = La^{3+}, Dy^{3+}, Er^{3+}$) aktiviranih jonima Eu^{3+} .

Istraživanje je započeto sintezom serije uzoraka $LaPO_4: xmol\% Eu^{3+}$ ($x = 0, 5, 10, 15, 20, 30, 50, 75$ i 100 – stehiometrijski $EuPO_4$). Dobijeni uzorci okarakterisani su strukturno (difrakcijom X-zraka, XRD), morfološki (transmissionom elektronskom mikroskopijom, TEM) i optički (merenje difuzne refleksije, emisionih i ekscitacionih spektara). Rezultati dobijeni strukturnom karakterizacijom ukazuju da su dobijeni kristaliti jako malih dimenzija ($1,397$ – $2,297$ nm), što je u skladu sa rezultatima morfološke karakterizacije ($\sim 2,1$ nm) i ukazuje da se čestice sastoje od monokristala.

Kao deo optičke karakterizacije snimljeni su difuzno-refleksioni spektri u širokom opsegu (220 – 1350 nm) kojima je potvrđeno postojanje karakterističnih traka koje potiču od prelaza jona retkih zemalja ($Eu^{3+}, Er^{3+}, Dy^{3+}$). Merenjem ekscitacionog spektra Eu^{3+} aktiviranog $LaPO_4$ koloida ($\lambda_{em} = 615$ nm) određena je talasna dužina pobude – 393 nm (odgovara prelazu sa 7F_0 na 5L_6). Korišćenjem ekscitacione talasne dužine od 393 nm dobijeni su emisioni spektri serije uzoraka $LaPO_4: xmol\% Eu^{3+}$ ($x = 0, 5, 10, 15, 20, 30, 50, 75$ i 100 – stehiometrijski $EuPO_4$) u opsegu od 425 do 725 nm. U ovom opsegu vide se četiri karakteristična prelaza Eu^{3+} – dominantni emisioni pikovi na položajima 592 nm i 618 nm (prelaz sa nivoa 5D_0 na 7F_1 nivo i prelaz sa nivoa 5D_0 na 7F_2 nivo, redom) i dve trake slabijeg intenziteta: na 652 nm (prelaz sa 5D_0 na 7F_3) i na 684 nm (prelaz sa 5D_0 na 7F_4).

Iz serije sintetisanih uzoraka za dalje eksperimente vezane za upotrebu dobijenih koloidnih nanočestica kao fluorescentnih proba za detekciju analita (teških metala $Cu^{2+}, Hg^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}$ i pesticida 2,4-D i MCPA) odabrana su dva uzorka: $La_{0,5}Eu_{0,5}PO_4$ i $EuPO_4$. Jedan od parametara koji je iskorišćen za odabir sistema je intenzitet emisije jona Eu^{3+} u TRIS puferu u kome su koloidne čestice dispergovane. Nakon odabira $La_{0,5}Eu_{0,5}PO_4$ sintetisana su još dva sistema: $Er_{0,5}Eu_{0,5}PO_4$ i $Dy_{0,5}Eu_{0,5}PO_4$ kako bi se proučilo da li

promena jona retke zemlje u fosfatnoj matrici utiče na intenzitet emisije i detekciju analita, pri čemu je zaključeno da zamena jona ne utiče značajno na intenzitet jona Eu^{3+} i ne dovodi do promene položaja pikova Eu^{3+} , već da se glavna promena ogleda u blagoj promeni oblika pikova. Nakon karakterizacije dobijenih koloidnih nanočestica (EuPO_4 , $\text{La}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$, $\text{Er}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ i $\text{Dy}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$), izvedeni su eksperimenti u kojima su dobijeni sistemi korišćeni za detekciju raznovrsnih analita.

U detekciji teških metala najbolji rezultati ostvareni su u detekciji jona Cu^{2+} . Sva četiri uzorka pokazuju osetljivost na mikromolarne koncentracije jona bakra, pri čemu su koloidne nanočestice EuPO_4 , $\text{La}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ pokazale veću osetljivost u odnosu na $\text{Er}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ i $\text{Dy}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$.

Za sve sisteme je korišćenjem modifikovane Stern-Volmerove jednačine određena konstanta gašenja intenziteta luminescencije i tip gašenja (dobijen linearni fit ukazuje na dinamičko gašenje intenziteta luminescencije). Za određivanje vrste gašenja intenziteta luminescencije iskorišćen je i eksperiment sa merenjem vremena života (dobijene vrednosti ukazuju da se pri nižim koncentracijama gasitelja zaista dešava dinamičko gašenje intenziteta).

Za sve sisteme određen je limit detekcije (LOD) kojim je zaključeno da je najniža vrednost od 60 nM dobijena korišćenjem EuPO_4 koloidnih nanočestica, što je ujedno i najbolji rezultat dobijen u okviru ove disertacije.

Urađen je i eksperiment u kom je merenjem intenziteta emisije koloidnih nanočestica u prisustvu gasitelja u vremenskom intervalu od 0s–30 min utvrđeno koliko je vremena neophodno da smeša postigne stabilan intenzitet emisije (5 min). Svaki emisioni spektar meren je 5 minuta po dodatku odgovarajuće koncentracije željenog gasitelja.

Kako je za korišćenje materijala kao senzora neophodno da poseduju mogućnost ponovne upotrebe, dodatkom EDTA (kao kompleksirajućeg sredstva) u smešu koloidnih nanočestica i bakarnih jona, izveden je eksperiment sa vraćenjem intenziteta emisije europijuma. Inicijalnim dodatkom EDTA, intenzitet emisije vraćen je 90% i ovaj eksperiment je bilo

moгуće izvesti u 6 ciklusa (gašenje intenziteta/vraćanje intenziteta) nakon čega procenat vraćanja intenziteta nije bio zadovoljavajući.

Takođe, pokušana je detekcija i Cd^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} korišćenjem EuPO_4 i $\text{La}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ kao fluorescentnih proba. Dobijeni rezultati pokazuju da su sintetisani sistemi osetljivi na prisustvo ovih jona, ali u mnogo manjem procentu nego na prisustvo Cu^{2+} i da Cu^{2+} čak i u njihovom prisustvu kao ometajućih supstanci gasi intenzitet emisije 60%.

Kako pesticidi predstavljaju značajnu stavku u zagađenju životne sredine, a ovakva vrsta fluorescentnih proba do sada nije korišćena u njihovoj detekciji, odabrana su i dva komercijalno dostupna pesticida korišćena širom sveta (MCPA i 2,4-D) za moguću detekciju. Ostvareni rezultati pokazuju da su sva četiri koloidna sistema osetljiva na prisustvo ova dva pesticida, s time što je bolja osetljivost ostvarena u eksperimentima sa 2,4-D pesticidom (2 puta niža koncentracija ovog pesticida u poređenju sa MCPA pesticidom izaziva isti efekat u gašenju intenziteta emisije jona Eu^{3+}).

Rezultati ove doktorske disertacije pokazuju da je jednostavnom i brzom koloidnom sintezom moguće dobiti biokompatibilne fosfate (aktivirane jonima Eu^{3+}) nanodimenzija. Kod ovako dobijenih jako malih čestica veliki je odnos površina/zapremina i pruža se mogućnost iskoristivosti te osobine u detekciji – veliki broj jona Eu^{3+} nalazi se na samoj površini čestice, a njihovi hipersenzitivni prelazi izuzetno su osetljivi na prisustvo analita u okolini čestice. Kombinacija jednostavnosti i ekonomičnosti fluorescencije kao tehnike za detekciju i intenzivnih, hipersenzitivnih prelaza jona europijuma kao aktivatora dobijenih fosfatnih matrica čini sintetisane koloidne nanočestice aktivirane jonima europijuma potencijalnim hemijskim sensorima čiji bi dalji razvoj i optimizacija bio od značaja u detekciji zagađivača životne sredine, biomedicini i ostalim oblastima primene senzorskih materijala.

6. LITERATURA

[1] ScopusTM baza podataka

[2] A. Hulanicki, S. Glab, F. Ingman, Chemical sensors: definitions and classification IUPAC, Pure Appl. Chem. 63 (1991) 1247–1250.

[3] O. Wolfbeis, Chemical sensors - survey and trends, Fresenius J. Anal. Chem. 337 (1990) 522–527.

[4] P. Gründler, Chemical sensors: An introduction for scientists and engineers, 1st Ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2007).

[5] A.P. Demchenko, Introduction to fluorescence sensing, 2nd Ed., Springer International Publishing (2015).

[6] M. Güemes, S.A. Rahman, K. Hussain, What is a normal blood glucose?, Arch. Dis. Child. (2015) 1–6.

[7] S. J. Lin, L. Guarente, Nicotinamide adenine dinucleotide, a metabolic regulator of transcription, longevity and disease, Curr. Opin. in Cell Bioll. 15 (2003) 241–246.

[8] S.R. Adams SR, A.T. Harootunian, Y.J. Buechler, S.S. Taylor, R.Y. Tsien, Fluorescence ratio imaging of cyclic AMP in single cells, Nature, 349 (1991) 694–697.

[9] A. Shrivastava, V.B. Gupta, Methods for the determination of limit of detection and limit of quantification of the analytical methods, Chron. Young Sci. 2 (2011) 21–25.

[10]. R. Kellner, J.M. Merme, M. Otto, M. Valcarcei, H.M. Widmer, Analytical chemistry: A modern approach to analytical science, 2nd Ed., Wiley-VCH, New York (2004).

[11] D. MacDougall, W.B. Crummett, Guidelines for data acquisition and data quality evaluation in environmental chemistry, Anal. Chem. 52 (1980) 2242–2249.

[12] P. Wang, Q. Liu, Biomedical sensors and measurement, 1st Ed., Springer, Berlin, Heidelberg (2011).

- [13] W. Wen, Progress in chemical sensors, Introductory Chapter: What is Chemical Sensor? IntechOpen (2016).
- [14] D.R. Theavenot, R.P. Buck, K. Cammann, R.A. Durst, K. Toth, G.S. Wilson, Electrochemical biosensors: recommended definitions and classification, IUPAC Pure Appl. Chem. 71 (1999) 2333–2348.
- [15] V.L. Colvin, The potential environmental impact of engineered nanomaterials, Nat. Biotechnol. 21 (2003) 1166–1170.
- [16] C.R. Martin, Nanomaterials: a membrane-based synthetic approach, Science, 266 (1994) 1961–1966.
- [17] C.R. Martin, Membrane-based synthesis of nanomaterials, Chem. Mater. 8 (1996) 1739–1746.
- [18] A. Nel, T. Xia, L. Mudler, Toxic potential of materials at the nanolevel, Science, 311 (2006) 622–627.
- [19] G. Oberdarster, E. Oberdarster, J. Oberdarster, Nanotoxicology: an emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles, Environ. Health Perspect. 113 (2005) 823–839.
- [20] A. Tuantranont, Nanomaterials for sensing applications: Introduction and perspective, Springer, Berlin, Heidelberg, 1st Ed., (2012).
- [21] a) http://ec.europa.eu/environment/chemicals/nanotech/faq/definition_en.htm, European Commission: recommendation on the definition of nanomaterial, Offic. J. of the European Union L275, (2011) 38–40; b) <https://www.nano.gov/node/242>, The National Nanotechnology Initiative-Strategic Plan, (2004).
- [22] G. Cao, Nanostructures and nanomaterials, synthesis, properties, and applications, Imperial College Press, London, UK (2004).
- [23] D. Roy, K. D. Sattler, Handbook of nanophysics: Functional nanomaterials, 1st Ed., Taylor and Francis Group, Boca Raton, Florida (2011).

- [24] Z. Guo, L. Tan, Fundamentals and applications of nanomaterials, Artech House, Canton Street, Norwood MA (2009).
- [25] M. Sopicka-Lizer, High-energy ball milling: Mechanochemical processing of nanopowders, Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, UK (2010).
- [26] B.J.J. Zelinski, D.R. Uhlmann, Gel technology in ceramics, *Phys. Chem. Solids*, 45 (1984) 1069–1090.
- [27] W.J. Dawson, Hydrothermal synthesis of advanced ceramic powders, *Ceram. Bull.* 67 (1988) 1673-1678.
- [28] Ph. Colomban, Gel technology in ceramics, glass-ceramics and ceramic-ceramic composites, *Ceram. Int.* 15 (1989) 23-50.
- [29] L.M. Sheppard, International trends in powder technology, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 68 (1989) 979–985.
- [30] L.L. Hench, J.K. West, The sol-gel process, *Chem. Rev.* 90 (1990) 33–72.
- [31] G.L. Messing, S.C. Zhang, G.V. Jayanthi, Ceramic powder synthesis by spray pyrolysis, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 2707- 2726.
- [32] C.D. Chandler, C. Roger, M.J. Hampden-Smith, Chemical aspects of solution routes to perovskite-phase mixed-metal oxides from metal-organic precursors, *Chem. Rev.* 93 (1993) 1205–1241.
- [33] C.N.R. Rao, P. Nagarajan, R. Vijayaraghavan, Synthesis of cuprate superconductors, *Super-cond. Sci. Technol.* 6 (1993).
- [34] Y.G. Metlin, Y.D. Tretyakov, Chemical routes for preparation of oxide high-temperature superconducting powders and precursors for superconductive ceramics, coatings and composites, *J. Mater. Chem.* 4 (1994) 1659–1665.
- [35] M. Kakihana, Invited review “Sol-gel” preparation of high temperature superconducting oxides, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 6 (1996) 7–55.

- [36] D. Segal, Chemical synthesis of ceramic materials, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 1297–1305.
- [37] V.V. Pokropivny, V.V. Skorokhod, New dimensionality classifications of nanostructures, *Physica E*, 40 (2008) 2521–2525.
- [38] C. Ngo, M. van de Voorde, *Nanotechnology in a nutshell*, 1st Ed., Atlantis Press, (2014).
- [39] S. Basu, P.K. Basu PK, Nanomaterials and chemical sensors. *Sens Transducers*, 134 (2011) 1–31.
- [40] G. Jimenez-Cadena, J. Riu, F.X. Rius, Gas sensors based on nanostructured materials, *Analyst*, 132 (2007) 1083–1099.
- [41] Y.M. Lin, K.A. Jenkins, V.G. Alberto, Operation of graphene transistors at gigahertz frequencies. *Nano Lett.* 9 (2009) 422–426.
- [42] J. Lu, L.T. Drzal, R.M. Worden RM, I. Lee, Simple fabrication of a highly sensitive glucose biosensor using enzymes immobilized in exfoliated graphite nanoplatelets nafion membrane, *Chem. Mater.* 19 (2007) 6240–6246.
- [43] H. Xu, L. Zeng, S. Xing, Y. Xian, G. Shi, L. Yin, Ultrasensitive voltammetric detection of trace lead(II) and cadmium(II) using MWCNTs-nafion/bismuth composite electrodes, *Electroanalysis*, 20 (2008) 2655–2662.
- [44] S. N. Shtykov, T.Yu. Rusanova, *Nanomaterials and Nanotechnologies in Chemical and Biochemical Sensors: Capabilities and applications*, *Russ. J. Gen. Chem.* 78 (2008) 2521–2531.
- [45] J. Riu, A. Maroto, F.X. Rius, Nanosensors in environmental analysis, *Talanta*, 69 (2006) 288–301.
- [46] J.M. Costa-Fernandez, R.Pereiro, A. Sanz-Medel, The use of luminescent quantum dots for optical sensing, *Trends Anal. Chem.* 25 (2006) 207–218.

- [47] N.C. Tansil, Z. Gao, Nanomaterials for lithium ion batteries, *Nanotoday*, 1 (2006) 28–33.
- [48] A.Vaseashta, D. Dimova-Malinovska, Nanostructured and nanoscale devices, sensors and detectors, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 6 (2005) 312–318.
- [49] P.K. Jain., I.H El-Sayed, M.A. El-Sayed, Au nanoparticles target cancer, *Nanotoday*, 2 (2007) 18–29.
- [50] J.Yan, C.M. Esteves, J.E. Smith, K. Wang, X. He, L. Wang, W. Tan, Dye-doped nanoparticles for bioanalysis, *Nanotoday*, 2 (2007) 44–50.
- [51] J. Wang, Carbon-nanotube based electrochemical biosensors: a review, *Electroanalysis*, 17 (2005) 7–14.
- [52] L. Colaianni, S.C. Kung, D. Taggart, Gold nanowires: deposition, characterization and application to the mass spectrometry detection of low-molecular weight analytes. In: 3rd international workshop on advances in sensors and interfaces (IWASI 2009), 20–24.
- [53] H. Arami, Y. Z. Stephen, O. Veisheh O, M. Zhang, Chitosan-coated iron oxide nanoparticles for molecular imaging and drug delivery, *Adv. Polym. Sci.* 243 (2011) 169–184.
- [54] C. Tsai, R.J. Tseng, Y. Yang Y, C. Ozkan Quantum dot functionalized one dimensional virus templates for nanoelectronics. *J Nanoelectron. Optoelectron.* 3 (2008) 133–136.
- [55] A.B. Kaul, K. Megerian, L. Bagge, Carbon-based nanodevices for electronic and optical applications. In: *Nanotechnology 2010: electronics, devices, fabrication, MEMS, Fluidics and computational – technical proceedings of the 2010 NSTI nanotechnology conference and expo (NSTI-Nanotech 2010)* 304–307.
- [56] S.P Ravindiran, Nanoelectronics approach based on nano structures & nanomaterial. In: *IET conference publications*, (2011) 721–726.

- [57] M. Botey, J. Martorell, G. Lozano G, Anomalous group velocity at the high energy range of real 3d photonic nanostructures. In: Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering (2010).
- [58] Y.W. Chung, I.C. Leu, J.H. Lee, M.H. Hon, Fabrication and characterization of photonic crystals from colloidal processes, *J Cryst Growth*, 275 (2005) e2389–e2394.
- [59] M. Botey, G. Lozano, H. Marguez, Anomalous light propagation, finite size-effects and losses in real 3d photonic nanostructures. In: International conference on transparent optical networks (2011).
- [60] P. Jiang, C.H. Sun, N.C. Linn, B.J. Ho, S. Venkatesh, Self-assembled photonic crystals and template nanomaterial, *Curr. Nanosci.* 3 (2007) 296–305.
- [61] B.E. Kratochvil, L. Dong, L. Zhang, Automatic nanorobotic characterization of anomalously rolled-up sige/si helical nanobelts through vision-based force measurement. In: Proceedings of the 3rd IEEE international conference on automation science and engineering (IEEE CASE 2007) 57–62.
- [62] J. Kim, B.C. Kim, D. Lopez-Ferrer, K. Petritis, R.D. Smiths, Nanobiocatalysis for protein digestion in proteomic analysis, *Proteomics*, 10 (2010) 687–699
- [63] L.E. Eulis, J.A. DuPont, S. Gratton, J. DeSimone, Imparting size, shape, and composition control of materials for nanomedicine. *Chem. Soc. Rev.* 35 (2006) 1095–1104.
- [64] C.M. Soto, B.R. Ratna, Virus hybrids as nanomaterials for biotechnology, *Curr. Opin. Biotechnol.* 21 (2010) 426–438
- [65] C.L. Stender, P. Sekar, T.W. Odom, Solid-state chemistry on a surface and in a beaker: unconventional routes to transition metal chalcogenide nanomaterials, *J. Solid State Chem.* 181 (2008) 1621–1627.
- [66] L. Geng, P. Jiang, J. Xu, B. Che, Applications of nanotechnology in capillary electrophoresis and microfluidic chip electrophoresis for biomolecular separations, *Prog. Chem.* 21 (2009) 1905–1921.

- [67] J. Vicens, Q. Vicens, Emergences of supramolecular chemistry: from supramolecular chemistry to supramolecular science, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 71 (2011) 251–274.
- [68] Z.L. Petrović, M. Radmilović-Radenović, P. Maguire, Application of nonequilibrium plasmas in top-down and bottom-up nanotechnologies and biomedicine. In: Proceedings of the 27th international conference on microelectronics (MIEL 2010) 29–36.
- [69] E. Pierstorff, D. Ho, Monitoring, diagnostic, and therapeutic technologies for nanoscale medicine, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 7 (2007) 2949–2968.
- [70] S. Verma, A.J. Domb, N. Kumar, Nanomaterials for regenerative medicine, *Nanomedicine*, 6 (2011) 157–181.
- [71] D. Chen, Y. Gao, G. Wang, H. Zhang, W. Lu, J. Li, Surface tailoring for controlled photoelectrochemical properties: effect of patterned TiO₂ microarrays, *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 13163–13169.
- [72] C. Ji, H.S. Park, Characterizing the elasticity of hollow metal nanowires, *Nanotechnology*, 18 (2007) 115707.
- [73] H.S. Park, W. Cai, H.D. Espinosa, H. Huang, Mechanics of crystalline nanowires. *MRS Bull.* 34 (2009) 178–183.
- [74] M. Yu, Y.Z. Long, B. Sun, Z. Fan, Recent advances in solar cells based on one-dimensional nanostructure arrays, *Nanoscale*, 4 (2012) 2783–2796.
- [75] M. Bernardi, M. Giulianini J.C Grossman, Self-assembly and its impact on interfacial charge transfer in carbon nanotube/p3ht solar cells, *ACS Nano*, 4 (2010) 6599–6606.
- [76] A. Jakhmola, R. Bhandari, D.B. Pacardo, M.R. Knecht, Peptide template effects for the synthesis and catalytic application of Pd nanoparticle networks, *J. Mater. Chem.* 20 (2009) 1522–1531.

- [77] H. Jiao, Recent developments and applications of iron oxide nanomaterials, *Fenmo Yejin Cailiao Kexue yu Gongcheng/Mater. Sci. Eng. Powder Metallurgy*, 14 (2009) 131–137.
- [78] M. Baikous, A.B. Bourlinos, A. Douvalis, T. Bakas, D.F. Anagnostopoulos, J. Tucek, K. Safarova, R. Zboril, M.A. Karakassides, Synthesis and characterization of g-Fe₂O₃/carbon hybrids and their application in removal of hexavalent chromium ions from aqueous solutions, *Langmuir*, 28 (2012) 3918–3930
- [79] A.N. Banerjee, The design, fabrication, and photocatalytic utility of nanostructured semiconductors: focus on TiO₂-based nanostructures, *Nanotechnol. Sci. Appl.* 4 (2011) 35–65.
- [80] E. Antolini, Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts, *Appl. Catal. Environ.* 88 (2009) 1–24.
- [81] S. Guo, E. Wang, Functional micro/nanostructures: simple synthesis and application in sensors, fuel cells, and gene delivery, *Acc. Chem. Res.* 44 (2011) 491–500.
- [82] N.A. Ochekepe, P.O. Olorunfemi, N.C. Ngwuluka, Nanotechnology and drug delivery. Part 1: background and applications, *Trop. J. Pharm. Res.* 8 (2009) 265–274.
- [83] G. Di Francia, B. Alfano, V. La Ferrara Conductometric gas nanosensors, *J. Sensors* 2009 (2009) 659275:1-659275:18.
- [84] S. Sugiyama, T. Toriyama, K. Nakamura, D. V. Dao Evaluation and analysis of physical properties of nanomaterials for highly sensitive mechanical sensing devices., *IEEJ Trans. Sens. Micromach.* 130 (2010) 146–151.
- [85] L.J. Blum, Bio- and chemi-luminescent sensors, World Scientific Publishing Company, Singapore (1997).
- [86] S. Nagl, O.S. Wolfbeis, Classification of optical chemical sensors and biosensors based on fluorescence and phosphorescence. *Springer Ser. Fluoresc.* 5 (2008) 325–346.

- [87] P.C.A Jerónimo, A.N Araújo, M.C.B.S.M Montenegro, Optical sensors and biosensors based on sol-gel films, *Talanta*, 72 (2007) 13–27.
- [88] A. Lukowiak, W.Strek, Sensing abilities of materials prepared by sol-gel technology, *J. Sol-gel Sci. Technol.* 50 (2009) 201–215.
- [89] W.R Seitz, Chemical sensors based on immobilized indicators and fiber optics, *Crit. Rev. Anal. Chem.* 19 (1988) 135–173.
- [90] A. Lobnik M. Turel, Š.K. Urek, Optical chemical sensors: Design and applications, advances in chemical sensors, IntechOpen (2012).
- [91] G. Guilbault, Practical Fluorescence- theory, methods and techniques, 2nd Ed, Marcel Dekker Inc., New York, (1990).
- [92] S.G Schulman, Molecular luminescence spectroscopy, methods and applications, part 2, John Wiley & Sons Inc., USA (1988).
- [93] O.S. Wolfbeis, Materials for fluorescence-based optical chemical sensors. *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 2657–2669.
- [94] C. McDonagh, C.S. Burke, B.D.MacCraith,. Optical chemical sensors, *Chem. Rev.*, Vol.108, (2008) 400–422.
- [95] A.P. Demchenko, Design and properties of fluorescence reporters, In: introduction to fluorescence sensing, Springer, Netherlands (2009) 119–196.
- [96] A. Lobnik, Absorption-based sensors. In: Optical chemical sensors, Ed. by F. Baldini; A.N. Chester, J. Homola, S. Martellucci, Springer, Netherlands (2006) 77–98.
- [97] D.M. Jameson, Introduction to fluorescence, CRC Press, Taylor & Francis group, Boca Raton, Florida, (2014).
- [98] A.P. Demchenko, Advanced fluorescence reporters in chemistry and biology II, Springer, Germany (2010).

- [99] L. Basabe-Desmonts, D.N. Reinhoudt, M.Crego-Calama, Design of fluorescent materials for chemical sensing, *Chem. Soc. Rev.* 36 (2007) 993–1017.
- [100] S.M. Borisov, T. Mayr, A.A. Karasyov, I. Klimant, P. Chojnacki, C. Moser, S. Nagl, M. Schaeferling, M. Stich, A.S. Kocincova, O.S. Wolfbeis, New plastic microparticles and nano-particles for fluorescent sensing and encoding, *Springer Ser. Fluoresc.* 4, (2008b) 431–463.
- [101] S.M. Borisov, T. Mayr, I. Klimant, Poly(styrene-block-vinylpyrrolidone) beads as a versatile material for simple fabrication of optical nanosensors. *Anal Chem.* 80, (2008a) 573–582.
- [102] M.H. Keefe, K. D. Benkstein, J.T. Hupp, *Coord. Chem. Rev.* 205 (2000) 201–228.
- [103] P.A. Gale, C. Caltagirone, Fluorescent and colorimetric sensors for anionic species, *Coord. Chem. Rev.* 354 (2018) 2–27.
- [104] Q. Wang, S. Wu, Y. Tan, Y. Yan, L. Guo, X. Tang, A highly selective, fast-response and fluorescent turn on chemosensor for the detection of Cu^{2+} ions and its potential applications, *J. Photoch. Photobio. A* 357 (2018) 149–155.
- [105] S.M. Ng, M. Koneswaran, R. Narayanaswamy, A review on fluorescent inorganic nanoparticles for optical sensing applications *RSC Adv.* 6 (2016) 21624–21661.
- [106] P. Zhang, Y. Qiao, C. Wang, L. Ma, M. Su, Enhanced radiation therapy with internalized polyelectrolyte modified nanoparticles, *Nanoscale*, 6 (2014) 10095–10099.
- [107] S. S. Wee, Y. H. Ng, S. M. Ng, Synthesis of fluorescent carbon dots via simple acid hydrolysis of bovine serum albumin and its potential as sensitive sensing probe for lead(II) ions, *Talanta*, 116 (2013) 71–76.
- [108] E. Wiedemann, On fluorescence and phosphorescence, *Annalen der Physik* 34 (1888) 446–463.

- [109] B. Valeur, *Molecular fluorescence, principles and applications*, Wiley-VCH, Verlag GmbH (2002).
- [110] M. Dramićanin, *Luminescence thermometry*, Woodhead Publishing series in electronic and optical materials, (2018) 33–60.
- [111] V. Đorđević, *Sinteza i optička karakterizacija sistema $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ dopiranog jonima europijuma i samarijuma*, doktorska disertacija, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, (2014).
- [112] A. Jabłoński, Efficiency of Anti-Stokes fluorescence in dyes, *Nature* 131 (1933) 839–840.
- [113] J. Lakowicz *Principles of fluorescence spectroscopy*, 3rd Ed., Springer-Verlag US, (2006).
- [114] A. Meijerink, R. Wegh, P. Vergeer, T. Vlucht, Photon management with lanthanides, *Opt. Mater.* 28 (2006) 575–581.
- [115] *Phosphor handbook*, 2nd Ed., Ed. by W.M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto, CRC Press, Boca Raton, Florida (2007).
- [116] The Russel Saunders coupling scheme, <http://wwwchem.uwimona.edu.jm/courses/RScoupling.html> (poslednji put pristupljeno-maj 2019).
- [117] W. H. Zachariasen, E. L. Hill, The theory of X-ray diffraction in crystals, *J. Phys. Chem.* 50 (1946) 289–290.
- [118] G. Brauer, Structural and solid state chemistry of pure rare earth oxides, In: *progress in the science and solid state chemistry of the rare earth*, Oxford, London, Pergamon Press, (1966) 312–340.
- [119] L. Pauling, M. D. Shappell, *Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie* 75 (1930) 128–142.

- [120] S. Petoud, S.M. Cohen, J.C.G. Bünzli, K.N. Raymond, Stable lanthanide luminescence agents highly emissive in aqueous solution: Multidentate 2-hydroxyisophthalamide complexes of Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 13324–13325.
- [121] P. Lenaerts, K. Driesen, R. Van Deun, K. Binnemans, Covalent coupling of luminescent tris (2-thenoyltrifluoroacetato) lanthanide(III) complexes on a Merrifield resin, *Chem. Mater.* 17 (2005) 2148–2154.
- [122] L.R. Matthews, E.T. Knobbe, Luminescence behavior of europium complexes in sol-gel derived host materials, *Chem. Mater.* 5 (1993) 1697–1700.
- [123] Y.J. Cui, Y.F. Yue, G.D. Qian, B.L. Chen, Luminescent functional metal–organic frameworks, *Chem. Rev.* 112 (2012) 1126–1162.
- [124] J. Feng, H.J. Zhang, Hybrid materials based on lanthanide organic complexes: a review, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 387–410.
- [125] B. Yan, Recent progress in photofunctional lanthanide hybrid materials, *RSC Adv.* 2 (2012) 9304–9324.
- [126] M.H.V. Werts, R.T.F. Jukes, J.W. Verhoeven, The emission spectrum and the radiative lifetime of Eu^{3+} in luminescent lanthanide complexes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 1542–1548.
- [127] A. Abdelkader, M.M. Elkholy, Cathodoluminescence emission spectra of trivalent europium-doped yttrium oxysulphide, *J. Mater. Sci.* 27 (1992) 2887–2895.
- [128] E. Zych, M. Wojtowicz, A. Dobrowolska, L. Kepinski, *Opt. Mater.* 31 (2009) 1764–1767.
- [129] F.F. Chen, Z.Q. Bian, C.H. Huang, Progresses in electroluminescence based on europium(III) complexes, *J. Rare Earths* 27 (2009) 345–355.
- [130] M. Elbanowski, B. Makowska, K. Staninski, M. Kaczmarek, *J. Photochem. Photobiol. A* 130 (2000) 75–81.

- [131] J.F. Suyver, A. Meijerink, Europium safeguards the euro, *Chemisch Weekblad* 98 (2002) 12–13.
- [132] A.J. Freeman, R.E. Watson, Theoretical investigation of some magnetic and spectroscopic properties of rare-earth ions, *Phys. Rev.* 127 (1962) 2058–2075.
- [133] W.C. Martin, R. Zalubas, L. Hagan, Atomic energy levels – the rare-earth elements; Nat. Stand. Ref. Data Ser., NSRDS-NBS 60, National Bureau of Standards, Gaithersburg, MD, (1978).
- [134] C.W. Nielson, G.F. Koster, Spectroscopic coefficients for the p^n , d^n , and f^n configurations, MIT Press, Cambridge, MA (1963).
- [135] K. Binnemans, Interpretation of europium(III) spectra, *Coord. Chem. Rev.* 295 (2015) 1–45.
- [136] H. Gobrecht, Über die Absorptions- und fluoreszenzspektren der ionen der seltenen erden in festen körpern, insbesondere im ultrarot, *Ann. Phys.* 28 (1937) 673–700.
- [137] C. Görller-Walrand, K. Binnemans, in: K.A. Gschneidner Jr., L. Eyring (Eds.), Handbook on the physics and chemistry of rare earths, Elsevier 25 (1998) 101–264.
- [138] C. Görller-Walrand, L. Fluyt, A. Ceulemans, W.T. Carnall, Magnetic dipole transitions as standards for Judd–Ofelt parametrization in lanthanide spectra, *J. Chem. Phys.* 95 (1991) 3099–3106.
- [139] P.A. Tanner, Some misconceptions concerning the electronic spectra of tri-positive europium and cerium, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 5090–5101.
- [140] D.E. Henrie, R.L. Fellows, G.R. Choppin, Hypersensitivity in the electronic transitions of lanthanide and actinide complexes, *Coord. Chem. Rev.* 18 (1976) 199–224.
- [141] R.D. Peacock, The intensities of lanthanide f – f transitions, *Struct. Bond.* 22 (1975) 83–122.
- [142] C.K. Jorgensen, B.R. Judd, Hypersensitive pseudoquadrupole transitions in lanthanides, *Mol. Phys.* 8 (1964) 281–290.

- [143] S.P. Sinha, in: S.P. Sinha (Ed.), Systematics and properties of the lanthanides, Reidel, Dordrecht 109 (1983) 451–500.
- [144] Kautsky H, Quenching of luminescence by oxygen, *Trans Faraday Soc.* 35 (1939) 216–219.
- [145] T. Medinger, F. Wilkinson, Mechanism of fluorescence quenching in solution, I: quenching of bromobenzene. *Trans Faraday Soc.* 61 (1965) 620–630.
- [146] K. Washington, M.M. Sarasua, L.S. Koehler, K.A. Koehler, J.A. Schultz, L.G. Pedersen, R.G. Hiskey, Utilization of heavy-atom effect quenching of pyrene fluorescence to determine the intramembrane distribution of halothane, *Photochem. Photobiol.* 40 (1984) 693–701.
- [147] M. Mae, A. Wach, J. Najbar, Solvent effects on the fluorescence quenching of anthracene by iodide ions, *Chem. Phys. Lett.* 176 (1991) 167–172.
- [148] S. Su, W. Wu, J. Gao, J. Lu, C. Fan, Nanomaterials-based sensors for applications in environmental monitoring, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 18101–18110.
- [149] International Zinc Association, Zinc in Health. <http://www.zinc.org/health/>, (poslednji put pristupljeno- maj 2019).
- [150] J. Gutknecht, Inorganic mercury (Hg^{2+}) transport through lipid bilayer membranes, *J. Membr. Biol.* 61 (1981) 61–66.
- [151] M.R. Hopkins, A.S. Ettinger, M.H. Avila, J. Schwartz, M.M.T. Rojo, H.L. Figueroa, D. Bellinger, H. Hu, R.O. Wright, Variants in iron metabolism genes predict higher blood lead levels in young children, *Environ. Health Perspect.* 116 (2008) 1261–1266.
- [152] D.I. Bannon, C. Murashchik, C.R. Zapf, M.R. Farfel, J.J. Chisolm, Graphite furnace atomic absorption spectroscopic measurement of blood lead in matrix-matched standards, *Clin. Chem.* 40 (1994) 1730–1734.
- [153] M.R. Rahimzadeh, M.R. Rahimzadeh, S. Kazemi, A. Moghadamnia, PharmD, Cadmium toxicity and treatment: An update, *Caspian J Intern Med.* 8 (2017) 135–145.

- [154] J. Lin, M. Zahurak, T.M. Beer, C.J. Ryan, G. Wilding, P. Mathew, M. Morris, J.A. Callahan, G. Gordon, S.D. Reich, M.A. Carducci, E.S. Antonarakis, A noncomparative randomized phase II study of 2 doses of ATN-224, a copper/zinc superoxide dismutase inhibitor, in patients with biochemically recurrent hormone-naïve prostate cancer, *Urol. Oncol. Semin. Orig.* 31 (2013) 581–588.
- [155] S. Valsami, K. Stamoulis, E. Lydataki, L. Fountoulaki-Paparizos, Acute copper sulphate poisoning: a forgotten cause of severe intravascular haemolysis, *Brit. J Haematol.* 156 (2012) 294.
- [156] J. Liu, Y. Lu, A DNAzyme catalytic beacon sensor for paramagnetic Cu^{2+} ions in aqueous solution with high sensitivity and selectivity, *Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 9838–9839.
- [157]. United States Environmental Protection Agency. Ground Water & Drinking water, Fact Sheets, Copper. <https://safewater.zendesk.com/hc/en-us/articles/211402978-4-What-are-EPA-s-drinking-water-regulations-for-copper->, (poslednji put pristupljeno- maj 2019).
- [158] World Health Organization, Pesticides residues in food. <http://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/pesticide-residues-in-food>, (poslednji put pristupljeno- maj 2019).
- [159] G. Arragay, F. Pino, A. Merkoci, Nanomaterials for Sensing and destroying pesticides, *Chem.Rev.* 112 (2012) 5317–5338.
- [160] C.A. Edwards, *Environmental Pollution by Pesticides*, 1st Ed., Springer US (2004).
- [161] R.C. Gilden, K. Huffling, B.Sattler Pesticides and health risks, *J Obs. Gynecol Neonatal. Nurs* 39 (2010) 103–110.
- [162]. O. S. Wolfbeis, Materials for fluorescence-based optical chemical sensors, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 2657–2669.
- [163] J. P. Desvergne, A. W. Czarnik, *Chemosensors of ion and molecule recognition* (NATO science series, serie C: Mathematical and physical sciences), Kluwer Academic, London (1997).

- [164] Fluorescent chemosensors for ion and molecule recognition, Ed. A. W. Czarnik, Am. Chem. Soc., Washington DC 538 (1993).
- [165] a) M. Schaferling, The art of fluorescence imaging with chemical sensors, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (2012) 3532–3554; b) W. Chyan, R. T. Raines, Enzyme-activated fluorogenic probes for live-cell and in vivo imaging, *ACS Chem. Biol.*, 13 (2018) 1810–1823.
- [166] H. Tan, Y. Zhang and Y. Chen, Detection of mercury ions (Hg^{2+}) in urine using a terbium chelate fluorescent probe, *Sens. Actuat. B-Chem.* 156 (2011) 120–125.
- [167] L. J. Charbonniere, R. Ziessel, M. Montalti, L. Prodi, N. Zaccheroni, C. Boehme and G. Wipff, Luminescent lanthanide complexes of a bis-bipyridine-phosphine-oxide ligand as tools for anion detection, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 7779–7788.
- [168] B. Song, G. L. Wang, M. Q. Tan and J. L. Yuan, A europium(III) complex as an efficient singlet oxygen luminescence probe, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 13442–13450.
- [169]. Y. Chen, Y. M. Chi, H. M. Wen and Z. H. Lu, Sensitized luminescent terbium nanoparticles: preparation and time-resolved fluorescence assay for DNA, *Anal. Chem.* 79 (2007) 960–965.
- [170] H. Tan and Y. Chen, Detection of biothiols in cells by a terbium chelate-Hg (II) system, *J. Biomed. Opt.* 17 (2012) 017001–017008.
- [171] Z. Dai, L. Tian, Z. Ye, B. Song, R. Zhang and J. Yuan, A lanthanide complex-based ratiometric luminescence probe for time-gated luminescence detection of intracellular thiols, *Anal. Chem.* 85 (2013) 11658–11664.
- [172] J. Periša, L.L. Acković, D.J. Jovanović, M.D. Dramićanin, Detection of Cu^{2+} ions in aqueous solution via emission quenching of colloidal EuPO_4 ultrasmall nanoparticles, *Opt. Mater.* 89 (2019) 142–148.
- [173] S. Sarkar, M. Chatti, V. Mahalingam, Highly luminescent colloidal Eu^{3+} -doped KZnF_3 nanoparticles for the selective and sensitive detection of Cu^{II} ions, *Chem. Eur. J.* 20 (2014) 3311–3316.

- [174] F. Xie, H. Tan, Z. Li, H. Yang, A europium-based fluorescence probe for detection of thiols in urine, *Anal. Methods* 6 (2014) 6990–6996.
- [175] I. Hemmilä, V. Laitala, Progress in lanthanides as luminescent probes, *J. Fluoresc.* 15 (2005) 529–542.
- [176] D. Geißler, N. Hildebrandt, Lanthanide complexes in FRET applications, *Curr. Inorg. Chem.* 1 (2011) 17–35.
- [177] P. Kirchner, B. Li, H. Spelthahn, H. Henkel, A. Schneider, P. Friedrich, J. Kolstad, M. Keusgen, M.J. Schoning, Thin-film calorimetric H₂O₂ gas sensor for the validation of germicidal effectivity in aseptic filling processes, *Sens. Actuat. B* 154 (2011) 257–263.
- [178] L. Campanella, R. Roversi, M.P. Sammartino, M. Tomassetti, Hydrogen peroxide determination in pharmaceutical formulations and cosmetics using a new catalase biosensor, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 18 (1998) 105–116.
- [179] Y. Usui, K. Sato, M. Tanaka, Catalytic dihydroxylation of olefins with hydrogen peroxide: An organic-solvent- and metal-free system, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (2003) 5623–5625.
- [180] T. Wang, H. Zhu, J. Zhuo, Z. Zhu, P. Papakonstantinou, G. Lubarsky, J. Lin, M. Li, Biosensor based on ultrasmall MoS₂ nanoparticles for electrochemical detection of H₂O₂ released by cells at the nanomolar level, *Anal. Chem.* 85 (2013) 10289–10295.
- [181] P. Niethammer, C. Grabher, A.T. Look, T.J. Mitchison, A tissue-scale gradient of hydrogen peroxide mediates rapid wound detection in zebrafish, *Nature* 459 (2009) 996–999.
- [182] N. Duée, C. Ambard, F. Pereira, D. Portehault, B. Viana, K. Vallé, D. Autissier, C. Sanchez, New synthesis strategies for luminescent YVO₄:Eu and EuVO₄ nanoparticles with H₂O₂ selective sensing properties, *Chem. Mater.* 27 (2015) 5198–5205.
- [183] V. Muhra, M. Buchnera, T. Hirsch, D. J. Jovanović, S.D. Dolić, M.D. Dramićanin, O.S. Wolfbeis, Europium-doped GdVO₄ nanocrystals as a luminescent probe for hydrogen

peroxide and for enzymatic sensing of glucose, *Sens. Actuat. B: Chem.* 241 (2017) 349–356.

[184] O.S. Wolfbeis, A. Durkop, M. Wu, Z. Lin, A europium-ion-based luminescent sensing probe for hydrogen peroxide, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 (2002) 4495–4498.

[185] Z. Li, H. Zhang, J. Shen, Preparation of stable luminescent poly(methyl methacrylate)–europium complex nanospheres and application in the detection of hydrogen peroxide with the biocatalytic growth of gold nanoparticles, *J. Appl. Polym. Sci.* 128 (2013) 845–850.

[186] F. Luo, J. Yin, F. Gao, L. Wang, A non-enzyme hydrogen peroxide sensor based on core/shell silica nanoparticles using synchronous fluorescence spectroscopy, *Microchim. Acta* 165 (2008) 23–28.

[187] S. Simon, D. Roy, M. Schindler, Intracellular pH and the control of multidrug resistance, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 91 (1994) 1128–1132

[188] H. Izumi, T. Torigoe, H. Ishiguchi, H. Uramoto, Y. Yoshida, M. Tanabe, T. Ise, T. Murakami, T. Yoshida, M. Nomoto, K. Kohno, Cellular pH regulators: potentially promising molecular targets for cancer chemotherapy, *Cancer Treat. Rev.* 29 (2003) 541–549.

[189] T. Gunlaugsson, J.P. Leonard, K. Sénéchal, A.J. Harte, pH responsive Eu(III)–phenanthroline supramolecular conjugate: Novel “Off–On–Off” luminescent signaling in the physiological pH range, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 12062–12063.

[190]. D.G. Smith, B.K. McMahon, R. Pal, D. Parker, Live cell imaging of lysosomal pH changes with pH responsive ratiometric lanthanide probes, *Chem. Commun.* 48 (2012) 8520–8522.

[191] C. Bazzicalupi, A. Bencini, A. Bianchi, C. Giogi, V. Fusi, A. Masotti, B. Valtancoli, A. Roque, F. Pina, pH modulation of the luminescence emission of a new europium cryptate complex, *Chem. Commun.* 7 (2000) 61–562.

- [192] N. Cedergreen, J. C. Streibig, The toxicity of herbicides to non-target aquatic plants and algae: Assessment of predictive factors and hazard, *Pest Manage. Sci.* 61 (2005) 1152–1160.
- [193] M. Guy, L. Singh, P. Mineau, Using field data to assess the effects of pesticides on crustacea in fresh water aquatic ecosystems and verifying the level of protection provided by water quality guidelines, *Integr. Environ. Assess. Manage.* 7 (2011) 426–436.
- [194]. Liu, J.; Liu, Y.; Liu, Q.; Li, C.; Sun, L.; Li, F. Iridium(III) complex-coated nanosystem for ratiometric upconversion luminescence bioimaging of cyanide anions, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 15276–15279.
- [195] L Yao, J. Zhou, J. Liu, W. Feng, F. Li, Iridium-complex modified upconversion nanophosphors for effective LRET detection of cyanide anions in pure water, *Adv. Funct. Mater.* 22 (2012) 2667–2672.
- [196] Y. Zhou, W. Chen, J. Zhu, W. Pei, C. Wang, L. Huang, C. Yao, Q. Yan, W. Huang, J.S.C Loo, Q. Zhang, Inorganic–organic hybrid nanoprobe for NIR-excited imaging of hydrogen sulfide in cell cultures and inflammation in a mouse model, *Small* 10 (2014) 4874–4885.
- [197] M. Wang, H. Ye, L. You, X. Chen, A supramolecular sensor array using lanthanide-doped nanoparticles for sensitive detection of glyphosate and proteins, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (2016) 574–581.
- [198] S. M. Saleh, R. Ali. O.S. Wolfbeis, Quenching of the luminescence of upconverting luminescent nanoparticles by heavy metal ions, *Chem. Eur. J.* 17 (2011) 14611–14617.
- [199]. C. Chen, J. Li, C. Li, H. Huang, C. Liang, Y. Lou, D. Liu, Z. Wang, Z. Shi, S. Feng, Facile synthesis of water-soluble YVO₄: Eu nanoparticles for Cu²⁺ detection in aqueous solution, *Chem. Select* 1 (2016) 1417–1420.
- [200] R. Wangkhem, N.S. Singha, N.P. Singhb, S.D. Singh, L.R. Singh, Facile synthesis of re-dispersible YVO₄:Ln³⁺ (Ln³⁺ = Dy³⁺, Eu³⁺, Sm³⁺) nanocrystals: Luminescence studies and sensing of Cu²⁺ ions, *J. Lumin.* 203 (2018) 341–348.

- [201] S. Sarkar, M. Chatti, V.N.K.B. Adusumalli, V. Magalingam, Highly selective and sensitive detection of Cu^{2+} ions using Ce(III)/Tb(III)-doped SrF_2 nanocrystals as fluorescent probe, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015) 25702–25708.
- [202] Y. Liang, H.M. Noh, S.H. Park, B.C. Choi, J.H. Jeong, Colloidal $\text{GdVO}_4:\text{Eu}^{3+}@\text{SiO}_2$ nanocrystals for highly selective and sensitive detection of Cu^{2+} ions, *Appl. Surf. Sci.* 433 (2018) 381–387.
- [203] S. Sarkar, M. Chatti, V. Mahalingam, Highly luminescent colloidal Eu^{3+} -doped KZnF_3 nanoparticles for the selective and sensitive detection of Cu^{2+} ions, *Chem. Eur. J.* 20 (2014) 3311–3316.
- [204] Y. Zhu, Y. Ni, E. Sheng, Mixed-solvothermal synthesis and applications in sensing for Cu^{2+} and Fe^{3+} ions of flowerlike $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ nanostructures, *Mater. Res. Bull.* 83 (2016) 41–47.
- [205] H. Chen, J. Ren, Sensitive determination of chromium (VI) based on the inner filter effect of upconversion luminescent nanoparticles ($\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$), *Talanta* 99 (2012) 404–408.
- [206] S. Liua, Y. Li, C. Zhang, L. Yang, T. Zhao, R. Zhang, C. Jiang, Upconversion color tuning in Ce^{3+} -doped $\text{LiYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}@\text{LiYF}_4$ nanoparticles towards ratiometric fluorescence detection of chromium(III), *J. Colloid Interface Sci.* 493 (2017) 10–16.
- [207] C. Hazra, V. Mahalingam, Water dispersible Eu^{3+} -doped $\text{NaGd}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nanorods for selective Fe^{3+} sensing applications, *RSC Advances* 3 (2013) 9197–91200.
- [208] X. Yang, Y. Zhanga, P. Zhang, N. He, Q. Yang, H. Peng, B. Zhai, J. Gui, pH modulations of fluorescence $\text{LaVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ materials with different morphologies and structures for rapidly and sensitively detecting Fe^{3+} ions, *Sens. Actuat. B: Chem.* 267 (2018) 608–616.
- [209] L. Wang, N. Wang, S. Wang, D. Liang, X. Cai, D. Wang, Y. Han, G. Jia, Preparation of lanthanide ions-doped BiPO_4 nanoparticles and Fe^{3+} ions assay, *J. Nanosci. Nanotech.* 18 (2018) 4000–4005.

- [210] M. Chatti, S. Sarkar, V. Mahalingam, Glutathione-modified ultrasmall Ce³⁺ and Tb³⁺-doped SrF₂ nanocrystals for fluorescent determination of Hg(II) and Pb(II) ions, *Microchim. Acta* 183 (2016) 133–140.
- [211] H. Li, L. Wang, NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺ nanoparticle-based upconversion luminescence resonance energy transfer sensor for mercury (II) quantification, *Analyst* 138 (2013) 1589–1595.
- [212] H.Q. Chen, F. Yuan, S.Z. Wang, J. Xu, Y.Y Zhang, L. Wang, Near-infrared to near-infrared upconverting NaYF₄:Yb³⁺, Tm³⁺ nanoparticles-aptamer-Au nanorods light resonance energy transfer system for the detection of mercuric (II) ions in solution, *Analyst* 138 (2013) 2392–2397.
- [213] Combinatorial methods for chemical and biological sensors, Ed. R.A. Potyrailo, V.M. Mirsky, 1st Ed., Springer-Verlag New York (2009).
- [214] Global Information, Inc., market research report: Nanosensors - global market Outlook (2016-2022), <https://www.giiresearch.com/report/smrc521529-nanosensors-global-market-outlook.html> (poslednji put pristupljeno- maj 2019)
- [215] Fredonia group, Industry studies, chemical sensors, <https://www.fredoniagroup.com/industry-study/chemical-sensors-3058.html> (poslednji put pristupljeno- maj 2019).
- [216] F.H. Firsching, S.N. Brune, Solubility products of the trivalent rare-earth phosphates, *J. Chem. Eng. Data* 36 (1991) 93–95.
- [217] A. Rouanel, J.J. Serra, K. Allaf, V.P. Orlovskii, Rare-earth orthophosphates at high temperatures, *Inorg. Mater.* 17 (1981) 76–81.
- [218] N. Saltmarsh, G.A. Kumar, M. Kailasnath, Vittal Shenoy, C. Santhosh, D. K. Sardar, Spectroscopic characterizations of Er doped LaPO₄ submicron phosphors prepared by homogeneous precipitation method, *Opt. Mater.* 53 (2016) 24–29.

- [219] Y. Guo, P. Woznicki, A. Barkatt, E. E. Saad, I. G. Talmy, Sol-gel synthesis of microcrystalline rare earth orthophosphates, *J. Mater. Res.* 11 (1996) 639–649.
- [220] C.R. Kesavulu, C. Basavapoornima, C.S.D. Viswanath, C.K. Jayasankar, Structural and NIR to visible upconversion properties of Er^{3+} -doped LaPO_4 phosphors, *J. Lumin.* 171 (2016) 51–57.
- [221] E.E. Boakye, P. Mogilevsky, R.S. Hay, Synthesis of nanosized spherical rhabdophane particles, *J. Am. Ceram. Soc.* 88 (2005) 2740–2746.
- [222] S. Gallini, J.R. Jurado, M.T. Colomer, Synthesis and characterization of monazite-type $\text{Sr}:\text{LaPO}_4$ prepared through coprecipitation, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 2003–2007.
- [223] C.C. Yu, M. Yu, C.X. Li, X.M. Liu, J. Yang, P.M. Yang, J. Lin, Facile sonochemical synthesis and photoluminescent properties of lanthanide orthophosphate nanoparticles, *J. Solid State Chem.* 182 (2009) 339–347.
- [224] S. Gallini, J.R. Jurado, M.T. Colomer, Combustion synthesis of nanometric powders of LaPO_4 and Sr-substituted LaPO_4 , *Chem. Mater.* 17 (2005) 4154–4161.
- [225] M.T. Colomer, J.A. Diaz-Guillén, A.F. Fuentes, Nanometric Sr-doped LaPO_4 monazite: Synthesis by mechanical milling, characterization, and water incorporation on its structure, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 393–398.
- [226] L. Xu, H. Wei, B. Dong, Y. Wang, X. Bal, G. L. Wang, Q. Liu, Electrospinning preparation and photoluminescence properties of lanthanum phosphate nanowires and nanotubes, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 9609–9615.
- [227] R. Zhou, M. Lv, X. Li, The effect of HNO_3 on morphology, phase transformation, and luminescence properties of $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ phosphors, *Opt. Mater.* 51 (2016) 89–93.
- [228] H. Meyssamy, K. Riwotzki, A. Kornowski, S. Naused, M. Haase, Wet-chemical synthesis of doped colloidal nanomaterials: particles and fibers of $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$, $\text{LaPO}_4:\text{Ce}$, and $\text{LaPO}_4:\text{Ce,Tb}$, *Adv. Mater.* 11 (1999) 840–844.

- [229] M. Yang, H. You, Y. Liang, J. Xu, F. Lu, L. Dai, Y. Liu, Morphology controllable and highly luminescent monoclinic $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ microspheres, *J. Alloys Compd.* 582 (2014) 603–608.
- [230] L. Peng, L. Yun, S. Xiaolei, G. Yaxin, Z. Gangqiang, Synthesis, characterization and luminescence properties of rod-like $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ nanostructures, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 16 (2016) 4012–4015.
- [231] M. Ferhi, K.H. Naifer, M. Ferid, Combustion synthesis and luminescence properties of $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$ (5%), *J. Rare Earths* 27 (2009) 182–186.
- [232] H. Chen, Y. Ni, X. Ma, J. Hong, Pure monoclinic $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{PO}_4$ micro-/nano-structures: Fast synthesis, shape evolution and optical properties, *J. Coll. Interface Sci.* 428 (2014) 141–145.
- [233] M.J. Fisher, W. Wang, P.K. Dorhout, E.R. Fisher, Synthesis of $\text{LaPO}_4:\text{Eu}$ nanostructures using the sol–gel template method, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 1901–1907.
- [234] X. Huang, Preparation and luminescence characteristics of monazite $\text{Eu}^{3+}:\text{LaPO}_4$ nanocrystals in NH_4NO_3 molten salt, *Opt. Mater.* 50 (2015) 81–86.
- [235] D. Wang, Q. Shun, Y. Wang, Z. Zhang, Synthesis and VUV luminescent properties of $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ nanowires, *Mater. Chem. Phys.* 147 (2014) 831–835.
- [236] L.V. Vu, D.T.M. Huong, V.T.H. Yen, N.N.Long, Synthesis and optical characterization of samarium doped lanthanum orthophosphate nanowires, *Mater. Trans.* 56 (2015) 1422–1424.
- [237] Z.J. Zhang, X.D. Zheng, Z.C. Shi, X. Wang, Effect of Sm^{3+} concentration on the vibrational and luminescent properties of LaPO_4 , *Mater. Sci. Forum* 848 (2016) 482–488.
- [238] D.M. Pimpalshende, S.J. Dhoble, Synthesis and luminescent performance of $\text{LaPO}_4:\text{Dy}$ nanophosphor, *Adv. Mat. Lett.* 5 (2014) 688–691.
- [239] J. Dexpert-Ghys, R. Mauricot, M.D. Faucher, Spectroscopy of Eu^{3+} ions in monazite type lanthanide orthophosphates LnPO_4 , $\text{Ln} = \text{La}$ or Eu , *J. Lumin.* 69 (1996) 203–215.

- [240] D.T. Lien, D.T.M. Huong, L.V.Vu, N.N. Long, Structure and photoluminescence characterization of Tb³⁺-doped LaPO₄ nanorods prepared via the microwave-assisted method, *J. Lumin.* 161 (2015) 389–394.
- [241] D. Hou, X. Guo, C. Liu, T.-K. Sham, H. Liang, J. Gao, X. Sun, B. Zhang, F. Zhan, Y. Huan, Y. Tao, Hydrothermal synthesis, X-ray absorption and luminescence properties of Tb³⁺ doped LaPO₄, *J. Lumin.* 165 (2015) 23–29.
- [242] D.T.M. Huong, L.T. Trang, L.V. Vu, N.N. Long, Structural and optical properties of terbium doped lanthanum orthophosphate nanowires synthesized by hydrothermal method, *J. Alloys Compd.* 602 (2014) 306–311.
- [243] H. Dong, Y. Liu, P. Yang, W. Wang, J. Lin, Controlled synthesis and characterization of LaPO₄, LaPO₄:Ce³⁺ and LaPO₄:Ce³⁺, Tb³⁺ by EDTA assisted hydrothermal method, *Solid State Sci.* 12 (2010) 1652–1660.
- [244] W.L. Dong, X.Y. Zhang, H. Shi, X.Y. Mi, N.L. Wang, K.X. Han, Synthesis and photoluminescence properties of LaPO₄:Ce³⁺, Tb³⁺ nanophosphors by microwave-assisted co-precipitation method at low temperature, *Funct. Mater. Lett.* 8 (2015) 1550078–1550081.
- [245] C. C. Alves, J. Demoucron, B. Caillier, P. Guillot, R. Mauricot, J. Dexpert-Ghys, J. M.A. Caiut, Amino acid coupled to Pr³⁺ doped lanthanum orthophosphate (LaPO₄) nanoparticles, *Mater. Lett.* 137 (2014) 435–439.
- [246] A.O. Chauhan, A.B. Gawande, S.K. Omanwar, Narrow band UVB emitting phosphor LaPO₄:Gd³⁺ for phototherapy lamp, *Optik* 127 (2016) 6647–6652.
- [247] N.P. Shaik, N.V.P. Rao, K.V.R. Murthy, Photoluminescent properties of LaPO₄: Gd³⁺ phosphor, *Adv. Appl. Sci. Res.* 5 (2014) 260–266.
- [248] D. Wang, Y. Wang, Luminescence properties of LaPO₄:Tb³⁺, Me³⁺ (Me = Gd, Bi, Ce) under VUV excitation, *Mater. Res. Bull.* 42 (2007) 2163–2169.

- [249] J. Cybinska, M. Guzik, C. Lorbeer, E. Zych, Y. Guyot, G. Boulon, A.V. Mudring, Design of $\text{LaPO}_4:\text{Nd}^{3+}$ materials by using ionic liquids, *Opt.Mater.* 63 (2017) 76–87.
- [250] T. Grzyb, A. Gruszczyńska, S. Lis, Up-conversion luminescence of Yb^{3+} and Er^{3+} doped YPO_4 , LaPO_4 and GdPO_4 nanocrystals, *J. Lumin.* 175 (2016) 21–27.
- [251] S.H. Yang, J.H. Yan, C.K. Yang, C.M. Lin, Luminescence of CNT coated $\text{LaPO}_4:\text{Tm}$ phosphors and their field emission lamp application, *J. Alloys Compd.* 612 (2014) 210–214.
- [252] Nanoparticles, workhorses of nanoscience, 1st Ed., Ed. C. de Mello Donegá, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2014).
- [253] B. del Rosal, A. Pérez-Delgado, M. Misiak, A. Bednarkiewicz, A. S. Vanetsev, Y. Orlovskii, D. J. Jovanović, M. D. Dramićanin, U. Rocha, K. U. Kumar, C. Jacinto, E. Navarro, E.M. Rodriguez, M. Pedroni, A. Speghini, G.A. Hirata, I.R. Martin, D. Jacque, Neodymium-doped nanoparticles for infrared fluorescence bioimaging: The role of the host, *J. Appl. Phys.* 118 (2015) 143104–143114.
- [254] L. Labrador-Páez, D.J. Jovanović, M.I. Marqués, K. Smits, S.D. Dolić, F. Jaque, H.E. Stanley, M.D. Dramićanin, J. García-Solé, P. Haro-González, D. Jaque, Unveiling molecular changes in water by small luminescent nanoparticles. *Small* 13 (2017) 1700968–1700974.
- [255] Basic X-ray Powder Diffraction (XRPD), <http://xray.tamu.edu/pdf/notes/intro2xrd.pdf> (poslednji put pristupljeno- maj 2019).
- [256] H. Toby, R factors in Rietveld analysis: How good is good enough?, *Powder Diffraction* 21 (2006) 67–70.
- [257] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.* A32 (1976) 751–767.
- [258] J. Shang, G. Xiaohu, Nanoparticle counting: towards accurate determination of the molar concentration, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 7267–7278.

- [259] B. Milićević, Modifikacija strukturnih, morfoloških i optičkih svojstava anatas TiO₂ nanočestica dopiranjem trovalentnim jonima retkih zemalja, doktorska disertacija, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd (2017).
- [260] K. Riwozki, H. Meyssamy, A. Kornowski, M. Haase, Liquid-phase synthesis of doped nanoparticles: colloids of luminescing LaPO₄:Eu and CePO₄:Tb particles with a narrow size distribution, *J. Phys. Chem. B* 104 (200) 2824–2828.
- [261] A. Phuruangrat, N. Ekthammathat, S. Thongtem, T. Thongtem, Preparation of LaPO₄ nanowires with high aspect ratio by a facile hydrothermal method and their photoluminescence, *Res. Chem. Intermed.* 39 (2012) 1363–1371
- [262] C. Liu, B. Yan, Highly effective chemosensor of a luminescent silica@lanthanide complex@MOF heterostructured composite for metal ion sensing, *RSC Adv.* 5 (2015) 101982–101988.
- [263] S. Silvi, A. Credi, Luminescent sensors based on quantum dot-molecule conjugates, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 4275-4289.
- [264] B.I. Ipe, K. Yoosaf, K.G. Thomas, Functionalized gold nanoparticles as phosphorescent nanomaterials and sensors, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 1907–1913.
- [265] Q. Liu, P. Jiang, Z. Pu, A.M. Asiri, A.O. Al-Youbi, X. Sun, BCNO nanoparticles: A novel highly efficient fluorosensor for ultrarapid detection of Cu²⁺, *Sens. Actuat. B-Chem.* 194 (2014) 492–497.
- [266] F. Wang, Z. Gu, W. Lei, W. Wang, X. Xia, Q. Hao, Graphene quantum dots as a fluorescent sensing platform for highly efficient detection of copper (II) ions, *Sens. Actuat. B-Chem.* 190 (2014) 516–522.
- [267] Q. Wang, S. Wu, Y. Tan, Y. Yan, L. Guo, X. Tang, A highly selective, fast-response and fluorescent turn on chemosensor for the detection of Cu²⁺ ions and its potential applications, *J Photochem. Photobiol. A* 357 (2018) 149–155.

7. PRILOG

BIOGRAFSKI PODACI

Jovana V. Periša (devojačko Burojević)

Jovana Periša je rođena 19.02.1989. u Beogradu, Republika Srbija. Srednju „Farmaceutsko-fizioterapeutsku” školu u Beogradu, smer farmaceutski tehničar, je završila 2008. godine. Osnovne studije na Hemijskom fakultetu, Univerziteta u Beogradu, je upisala školske 2008/2009. Završni rad je odbranila 2012. godine sa ocenom 10 i prosečnom ocenom studija 8,58. Master studije na Hemijskom fakultetu, Univerziteta u Beogradu, je upisala školske 2012/2013. Master rad je odbranila 2013. godine sa ocenom 10 i prosečnom ocenom studija 9,00.

Doktorske akademske studije je upisala u novembru 2013. godine na Hemijskom fakultetu, Univerziteta u Beogradu. Od 2016–2017. bila je zaposlena kao istraživač-pripravnik u Laboratoriji za radijacionu hemiju i fiziku „Gama“, Institut za nuklearne nauke „Vinča”, a od 2017. godine zaposlena je kao istraživač saradnik u Laboratoriji za radijacionu hemiju i fiziku „Gama”, Institut za nuklearne nauke „Vinča”.

Od prijema u radni odnos angažovana je na projektima Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije pod nazivima: „Uticaj veličine, oblika i strukture nanočestica na njihova svojstva i svojstva nanokompozita” (OI 172056) i „Materijali redukovane dimenzijalnosti za efikasnu apsorpciju svetlosti i konverziju energije” (III 45020). Takođe, bila je angažovana i na bilateralnom projektu sa Francuskom (Luminescentna termometrija na nano-nivou, Bilateral Project Serbia-France 2016-2017).

Kandidatkinja je koautor 6 naučnih radova u međunarodnim časopisima sa SCI liste, od kojih je 3 objavljeno u međunarodnim časopisima izuzetnih vrednosti M21a, 1 je objavljen u vrhunskom međunarodnom časopisu M21, a 2 u istaknutom međunarodnom časopisu M22. Takođe, kandidatkinja je koautor 12 saopštenja iznetih na domaćim i međunarodnim skupovima štampanih u izvodu.

BIBLIOGRAFIJA**Rad u međunarodnom časopisu izuzetnih vrednosti (M21a)**

1. N. Terzić, J. Konstantinović, M. Tot, **J. Burojević**, O. Djurković-Djaković, J. Srbljanović, T. Štajner, T. Verbić, M. Zlatović, M. Machado, I. S. Albuquerque, Miguel Prudêncio, R. J. Sciotti, S. Pecic, S. D'Alessandro, D. Taramelli, B. A. Šolaja, Reinvestigating Old Pharmacophores: Are 4-Aminoquinolines and Tetraoxanes Potential Two-Stage Antimalarials?, *Journal of Medicinal Chemistry*, 59, 2016, 264–281. IF₂₀₁₈ = 6,054.
2. Lea Lenhardt, Ivana Zeković, Tatjana Dramićanin, Bojana Milićević, **Jovana Burojević**, Miroslav D. Dramićanin, Characterization of cereal flours by fluorescence spectroscopy coupled with PARAFAC, *Food Chemistry*, 229, 2017, 165-171. IF₂₀₁₈=5,399.
3. **Jovana Periša**, Jelena Papan, Slobodan D. Dolić, Dragana J. Jovanović, Miroslav D. Dramićanin, Multicolor-tunable emissions of YOF: Ln³⁺/Yb³⁺ (Ln³⁺ = Ho³⁺, Er³⁺, Tm³⁺) nanophosphors, *Dyes and Pigments*, 155, 2018, 233-240. IF₂₀₁₈= 4,018.

Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu (M21)

1. Tamara Gavrilović, **Jovana Periša**, Jelena Papan, Katarina Vuković, Krisjanis Smits, Dragana J. Jovanović, Miroslav D. Dramićanin, Particle size effects on the structure and emission of Eu³⁺:LaPO₄ and EuPO₄ phosphors, *Journal of Luminescence*, 195, 2018, 420-429. IF₂₀₁₈=2,961.

Rad u međunarodnom časopisu istaknutih vrednosti (M22)

1. **Jovana Periša**, Lea Lenhardt Acković, Dragana J. Jovanović, Miroslav D. Dramićanin, Detection of Cu²⁺ ions in aqueous solution via emission quenching of colloidal EuPO₄ ultrasmall nanoparticles, *Optical Materials*, 2019, 89, 142–148. IF₂₀₁₈= 2,687.
2. Tatjana Dramićanin, Ivana Zeković, **Jovana Periša**, Miroslav D. Dramićanin, The parallel factor analysis of beer fluorescence, *Journal of Fluorescence*, 2019, 1–9. IF₂₀₁₇= 1,665.

Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u izvodu (M34)

1. L.L. Acković, I. Zeković, T. Dramićanin, B. Milićević, **J. Burojević**, M.D. Dramićanin Authentication of Serbian fruit brandies using optical and synchronous fluorescence spectroscopy coupled with chemometric tools, The 1st Food Chemistry Conference (30th October–1st November 2016), Amsterdam, Netherlands.
2. I. Zeković, L.L. Acković, T. Dramićanin, B. Milićević, **J. Burojević**, M.D. Dramićanin Fluorescence spectroscopy coupled with multivariate analysis for authentication of beer, The 1st Food Chemistry Conference (30th October–1st November 2016), Amsterdam, Netherlands.
3. M. D. Dramićanin, D. J. Jovanović, S. Dolić, T. Gavrilović, **J. Burojević**, J. Papan, Multifunction applications of lanthanide doped ultrasmall vanadate and phosphate nanoparticles, The Phosphor Safari and The Sixth International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials, 9–14 July 2017, Gdańsk, Poland.
4. L.L. Acković, I. Zeković, T. Dramićanin, B. Milićević, **J. Periša**, M.D. Dramićanin, Parafac modelling combined with fluorescence spectroscopy for beer characterization, 8th International Symposium on Recent Advances in Food Analysis (RAFA 2017), 7 - 10 November 2017, Prague, Czech Republic.
5. T. Gavrilović, J. Papan, **J. Periša**, K. Vuković, K. Smits, D. J. Jovanović, M.D. Dramićanin, The effects of nanoparticles size on luminescent properties of LaPO₄: Eu systems, Spectral shaping for biomedical and energy application Conference, 13–17 November, 2017, Tenerife, Canary Islands, Spain.
6. **Jovana Periša**, Jelena Papan, Slobodan D. Dolić, Scott P. Ahrenkiel, Dragana J. Jovanović, Miroslav D. Dramićanin, Color-tunable upconversion and downshifting emissions of YOF:Ln³⁺/Yb³⁺ nanophosphors, 2nd Conference and spring School on properties, design and applications of upconversion nanomaterials, 2 - 6 April 2018, Valencia, Spain.

7. **Jovana Periša**, Slobodan D. Dolić, Dragana J. Jovanović, Miroslav D. Dramićanin, Colloidal EuVO_4 and $\text{GdVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ nanoparticles as fluorescent probes for pesticide detection, ICOM 2018, 27-31 August 2018.
8. L. Lenhardt Acković, I. Zeković, **J. Periša**, T. Dramićanin and M. D. Dramićanin, Dissolved organic matter (DOM) in Danube river identified using EEM fluorescence and parafac: before and after gamma irradiation, ICOM 2018, 27-31 August 2018.
9. T.V. Gavrilović, D.J. Jovanović, S.Dolić, J. Papan, **J. Periša**, K. Smits, and M.D. Dramićanin, Room-temperature synthesis of ultra-small colloidal $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ and $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ doped- REVO_4 ($\text{RE} = \text{Gd}^{3+}$, Y^{3+} , Lu^{3+}) multifunctional down-converting and up-converting nanoparticles, European Colloid and Interface Society (ECIS), 2–7 September 2018, Ljubljana, Slovenia.

Saopštenje sa nacionalnog skupa štampano u izvodu (M64)

1. Nataša V. Terzić-Jovanović, **Jovana V. Burojević**, Olgica Đurković-Đaković, Jelena Srbljanović, Bogdan A. Šolaja, New adamantane 4-aminoquinoline derivatives: synthesis, in vitro and in vivo antimalarial activity, 52. savetovanje Srpskog hemijskog društva, str 126, Novi Sad, Srbija (29. i 30 maj 2015), ISBN 978-86-7132-056-6.
2. S. D. Dolić, **J. V. Burojević**, D. J. Jovanović, M. D. Dramićanin, Sinteza i fotokatalitičke osobine koloidnih čestica BiVO_4 , Četvrta konferencija mladih hemičara Srbije, 5/11/2016, Beograd, Srbija. (ISBN: 978-86-7132-064-1).
3. **J. Periša**, D. J. Jovanović, M. D. Dramićanin, Ultrasmall phosphate based nanoparticles as fluorescent probes for pesticide detection, Dvanaesta radionica fotonike, 10–14.03.2019, Kopaonik.

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Јована Периша

Број индекса ДХ04/2013

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Колоидни хемијски наносензори засновани на луминесценцији

травалентних јона еуропијума

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

Потпис аутора

У Београду, _____

Јована Периша

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Јована Периша

Број индекса ДХ04/2013

Студијски програм доктор хемијских наука

Наслов рада Колоидни хемијски наносензори засновани на луминесценцији тровалентних јона еуропијума

Ментор Проф. др Живослав Тешић и проф. др Мирослав Драмићанин

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис аутора

У Београду, _____

Jovana Periša

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Колоидни хемијски наносензори засновани на луминесценцији

травалентних јона еуропијума

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

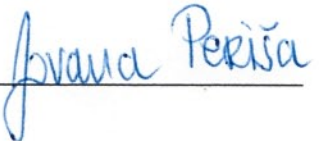
Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.
Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис аутора

У Београду, _____



1. **Ауторство.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.