

Наставно-научном већу

Универзитета у Београду - Хемијског факултета

На редовној седници Наставно-научног већа Хемијског факултета одржаној 13. јуна 2019. године одређени смо за чланове Комисије за преглед, оцену и одбрану докторске дисертације Јоване (девојачко Буројевић) Периша, мастер хемичара, под називом:

„Колоидни хемијски наносензори засновани на луминесценцији тровалентних јона еуропијума”

Пошто смо поднету дисертацију прегледали, подносимо Наставно-научном већу Хемијског факултета следећи:

ИЗВЕШТАЈ

А. Приказ садржаја дисертације

Докторска дисертација Јоване Периша написана је на 163 стране А4 формата (проред 1,5) и садржи 86 слика и 24 табеле. Рад обухвата следећа поглавља: Увод (2 стране), Теоријски део (50 стране), Експериментални део (13 страна), Резултате и дискусију (69 страна), Закључак (3 стране), Литературу (26 страна) и Прилог. У оквиру Прилога дата је биографија и библиографија кандидата, Изјава о ауторству, Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторске дисертације и Изјава о

коришћењу. Поред наведеног, дисертација садржи Захвалницу (2 стране), Извод на српском и енглеском језику (по 3 стране) и Садржај (4 стране).

У **Уводу** је описан предмет истраживања и истакнути су циљеви докторске дисертације. Укратко је описан појам сензора и истакнута потреба за њиховом употребом у разним областима, као што је нпр. индустрија где се могу користити у детекцији загађивача.

У оквиру **Теоријског дела** дефинисани су кључни појмови из ове докторске дисертације: нанометеријали за потребе хемијских сензора, хемијски сензори и у оквиру њих као посебна класа сензори која се заснивају на примени оптичких метода – оптички хемијски сензори; детаљно је описан појам флуоресценције која је у оквиру ове дисертације коришћена као метода за детекцију и дефинисан је јон еуропијума (III) чија се промена у интензитету луминесценције прати у присуству гаситеља интензитета луминесценције. Такође, дат је преглед разноврсних гаситеља интензитета луминесценције, као и преглед флуоресцентних проба које се користе за детекцију.

У оквиру поглавља **Експериментални део** су описани материјали и методе које су коришћене приликом израде ове докторске дисертације. Дат је и преглед метода која се уобичајено користе за добијање фосфатних материјала и до детаља је описана синтеза колоидних наночестица коришћених у оквиру ове докторске дисертације – $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{PO}_4$ ($x = 0, 5, 10, 15, 20, 30, 50, 75, 100$ – стехиометријски EuPO_4) и $\text{RE}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ ($\text{RE} = \text{Dy}^{3+}, \text{Er}^{3+}$). Описане су и методе карактеризације: рендгеноструктурна анализа, трансмисиона електронска микроскопија, UV-VIS дифузно-рефлексиона спектроскопија као и фотолуминесцентна спектроскопија. Описан је и начин припреме узорка за фотолуминесцентна мерења.

У оквиру поглавља **Резултати и дискусија** приказане су структурне, морфолошке и оптичке особине синтетисаних материјала, као и резултати фотолуминесцентних

мерења добијени за комбинације различитих материјала и гаситеља интензитета луминесценције. Приказани су добијени лимити детекције, као и поређење резултата добијених за најефикаснији систем са резултатима из литературе. Ради лакшег поређења дат је упоредни приказ свих добијених резултата

У **Закључку** је кандидат сумирао резултате добијене у току израде докторске дисертације.

У поглављу **Литература** (267 цитата) су обухваћене књиге, радови и други релевантни извори из области на коју се односи дисертација.

Б. Кратак опис постигнутих резултата

У оквиру ове докторске дисертације синтетисане су колоидне наночестице засноване на фосфатима ретких земаља ($RE = La^{3+}, Dy^{3+}, Er^{3+}$) активираних јонима тровалентног еуропијума.

Испитивање је започетом синтезом серије узорак $LaPO_4: xmol\% Eu^{3+}$ ($x = 0, 5, 10, 15, 20, 30, 50, 75$ и 100 – стехиометријски $EuPO_4$) чије су особине окарактерисане структурно (рендгено-структурна анализа), морфолошки (трансмисиона електронска микроскопија) и оптички (дифузно-рефлексиона спектроскопија, фотолуминесцентна спектроскопија – мерење емисионих и ексцитационих спектра и времена живота). Остварени резултати везани за структурну карактеризацију указују да су добијени кристали јако малих димензија (резултати су у складу са резултатима морфолошке карактеризације).

Дифузно-рефлексионски спектри снимљени као део оптичке карактеризације потврђују постојање карактеристичних трака које потичу од прелаза ретких земаља ($Eu^{3+}, Er^{3+}, Dy^{3+}$). Мерењем ексцитационог спектра Eu^{3+} активираниог $LaPO_4$ колоида ($\lambda_{em} = 615$ nm) одређена је таласна дужина побуде – 393 nm. Коришћењем таласне дужине ексцитације од 393 nm добијени су емисиони спектри серије узорак $LaPO_4: xmol\% Eu^{3+}$ ($x = 0, 5, 10, 15, 20, 30, 50, 75$ и 100 – стехиометријски $EuPO_4$) у опсегу од 425 до

725 nm. У овом опсегу виде се четири карактеристична прелаза Eu^{3+} (доминантни емисиони пикови на положајима 592 nm и 618 nm и две траке слабијег интензитета на 652 nm и на 684 nm).

Из серије синтетисаних узорака, за даље експерименте везане за њихову употребу као флуоресцентних проба у детекцији тешких метала (Cu^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}) и пестицида (2,4-D и МСРА), одабрана су два узорка: $\text{La}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ и EuPO_4 . Након одабира $\text{La}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ синтетисана су још два система: $\text{Er}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ и $\text{Dy}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ како би се проучио утицај замене јона ретке земље у матрици на интензитет емисионих спектра, при чему је установљено да се промена у емисионим спектрима огледа у благој промени облика пикова. Добијене колоидне наночестице (EuPO_4 , $\text{La}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$, $\text{Er}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ и $\text{Dy}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$), коришћене у експериментима везаним за детекцију горе наведених анализа, дисперговане су у ТРИС пуферу (од важности за потенцијалну биолошку примену).

Најбољи резултати за сва четири синтетисана система остварени су у експериментима са јонима Cu^{2+} који су показали осетљивост у микроларном опсегу (колоидне наночестице EuPO_4 и $\text{La}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ показале су већу осетљивост у поређењу са $\text{Er}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ и $\text{Dy}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$). Коришћењем модификоване Стерн-Волмер једначине одређене су константе гашења интензитета луминесценције, као и тип гашења који је потврђен експериментом који се односи на одређивање времена живота.

За све системе одређен је лимит детекције (ЛОД) при чему је најнижа вредност од 60 nM добијена коришћењем EuPO_4 колоидних наночестица.

Изведен је и експеримент чија је сврха била да се утврди време неопходно да мерена смеша постигне стабилан интензитет емисије (емисиони спектри мерени су у временском интервалу 0s–30 min, а време неопходно да се постигне стабилна емисија је 5 минута).

Како је за употребу неког материјала као сензора неопходно да може бити искоришћен више пута изведени су експерименти са додатком ЕДТА (комплексирајуће средство Cu^{2+} јона) у смешу колоидних наночестица и јона Cu^{2+} .

Иницијалним додатком ЕДТА интензитет емисије враћен је 90% и овај експеримент је било могуће извести у 6 циклуса (гашење интензитета/враћање интензитета).

Показано је да EuPO_4 и $\text{La}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{PO}_4$ колидне наночестице показују осетљивост на присуство других тешких метала (Cd^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} и Pb^{2+}), међутим у много мањем проценту у односу на Cu^{2+} (Cu^{2+} чак и у присуству ових јона као ометајућих супстанци гаси интензитет емисије 60%).

Како пестициди представљају потенцијалне загађиваче животне средине, а оваква врста материјала није коришћена до сада за њихову детекцију, за експерименте су одабрана и два комерцијално доступна пестицида (МСРА и 2,4-D). Остварени резултати показују да су сва четири система осетљива на присуство пестицида, с тим што је боља осетљивост остварена у експериментима са 2,4-D пестицидом у поређењу са МСРА, док генерално сви синтетисани системи најбољу осетљивост показују на присуство јона Cu^{2+} .

В. Упоредна анализа резултата кандидата са резултатима из литературе

Истраживања у оквиру ове докторске дисертације изведена су на основу дефинисаних циљева и анализе литературе из области синтезе материјала заснованих на фосфатима. Током израде докторске дисертације кандидат је анализирао научну и стручну литературу из предметне области, а у докторској дисертацији су дата 267 литературна навода. На основу прегледане литературе, кандидат је анализирао до сада позната сазнања о методама синтезе чистог LaPO_4 као и LaPO_4 активираних јонима ретких земаља, као и о свеобухватном пољу хемијских сензора са освртом на оптичке сензоре засноване на флуоресценцији као техници детекције.

Лантан-фосфатни материјали активирани јонима ретких земаља представља значајну класу луминесцентних материјала, услед атрактивних особина као што су слаба растворљивост у води, висока хемијска, термална и фото стабилност, као и висок индекс рефракције. Лако се могу активирати јонима ретких земаља због исте валенце и сличног јонског радијуса лантана и јона других ретких земаља. У литератури се могу наћи различите методе за синтезу LaPO_4 : ко-преципитација, метода сагоревања, сол

гел техника, хидротермална метода. Овим методама могуће је добити честице различите морфологије и величине. У оквиру ове дисертације применом колоидне технике синтезе, модификоване на основу постојеће колоидне синтезе за добијање гадолинијум-ванадата развијене од стране наше групе, добијене су ултра мале наночестице (приближно 2 nm). Добијене наночестице карактерише присуство трака у емисионом спектру које се не виде у емисионом спектру већих честица добијених методама ко-преципитације, инверзних мицела и реакцијом у чврстом стању. Такође, код ових ултра-малих наночестица не долази до концентрационог гашења интензитета емисије што омогућава њихово активирање јонима еуропијума у широком опсегу концентрација све до стехиометријског EuPO_4 .

Хемијски сензори се користе у многим областима као што су аеродинамика, медицина, хемија, биологија, заштита животне средине... Могу се користити и за детекцију металних јона важних за биолошке процесе или нпр. H_2O_2 који осим велике примене коју има у индустрији може бити и споредни производ експлозива као што је триацетон-трипероксид.

У оквиру постојећих метода које се користе у детекцији разноврсних анализата флуоресцентне технике показују предности као што су: висока селективност чак и у детекцији појединачних молекула, брзина, једноставност и не-деструктивност. Флуоресцентне пробе које се користе за индиректно одређивање жељених анализата на основу промена у интензитету луминесценције углавном се заснивају на органским молекулима, бојама и квантним тачакама, и у литератури се може наћи доста радова који се баве овом тематиком. У поређењу са наведеним материјалима наночестице активирне јонима ретких земаља поседују добро дефинисане оптичке прелазе, оштре емисионе траке, одличну фотостабилност и дуга времена живота која олакшавају дискриминацију добијених сигнала од аутофлуоресценције ћелија и ткива.

У литератури се не може наћи велики број радова који се односи на коришћење неорганских луминесцентних материјала активираних јонима Eu^{3+} као флуоресцентних проба за детекцију тешких метала и пестицида, што чини резултате проистекле из ове тезе доприносом области неорганских луминесцентних материјала

и отвара могућност за њихов даљи развој и нове примене у оквиру науке о материјалима и прогресивном пољу хемијских сензора.

Г. Научни радови објављени у међународним часописима и саопштења са скупова који су део докторске дисертације

Резултати истраживања проистекли из ове докторске дисертације објављени су у раду штампаном у врхунском међународном часопису (M21); раду штампаном у међународном часопису истакнутих вредности (M22); три саопштења са међународних скупова штампаних у изводу (M34) и једном саопштењу са националног скупа штампаног у изводу (M64).

Рад у врхунском међународном часопису (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 Eu^{3+} : LaPO_4 and EuPO_4 phosphors, Journal of Luminescence, 2018, 195, 420-429. IF₂₀₁₈= 2,961. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.12.002>.

Рад у истакнутом међународном часопису (M22):

1. **Jovana Periša**, Lea Lenhardt Acković, Dragana J. Jovanović, Miroslav D. Dramićanin, Detection of Cu^{2+} ions in aqueous solution via emission quenching of colloidal EuPO_4 ultrasmall nanoparticles, Optical Materials, 2019, 89, 142–148. IF₂₀₁₈= 2,687. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.12.059>.

Саопштење са међународног скупа штампано у изводу (M34):

1. 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.

2. 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 LaPO_4 : Eu

systems, Spectral shaping for biomedical and energy application Conference, 13–17 November, 2017, Tenerife, Canary Islands, Spain.

3. 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.

Саопштење са националног скупа штампано у изводу (M64):

1. **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.

Д. Провера оригиналности докторске дисертације

Оригиналност ове докторске дисертације је проверена 16. јула 2019. године на начин прописан Правилником о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду (Гласник Универзитета у Београду, бр. 204/22.06.2018.). Помоћу програма iThenticate, утврђено је да количина подударана текста износи 25 %. Овај степен подударности последица је цитата, личних имена, библиографских података коришћених у литератури, тзв. општих места и података у вези са темом дисертације, као и претходно публикованих резултата истраживања проистеклих из дисертације, што је у складу са чланом 9. овог правилника.

Стога сматрамо да је докторска дисертација Јоване Периша у потпуности оригинална, као и да су у потпуности поштована академска правила цитирања.

Ђ. Закључак

Комисија је на основу детаљног прегледа докторске дисертације кандидата Јоване Периша под насловом: „Колоидни хемијски наносензори засновани на луминесценцији тровалентних јона еуропијума“, закључила да резултати објављени у оквиру ове докторске дисертације представљају оригиналан и значајан научни допринос хемији материјала и аналитичкој хемији.

У приложеној докторској дисертацији кандидат је успешно одговорио на постављене задатке који се односе на синтезу жељених материјала, њихову карактеризацију, као и на експерименте везане за потенцијалну примену добијених материјала као наносензора. Резултати истраживачког рада кандидата публиковани су у оквиру два научна рада, која су проистекла директно из докторске дисертације (један рад у часопису категорије M21, један рад у часопису категорије M22), док је један рад на рецензији у часопису категорије M21a. Додатно, резултати истраживања проистекли из ове докторске дисертације су саопштени и на четири научна скупа (три од међународног значаја и један од националног значаја). На основу свега изложеног Комисија предлаже Научно-наставном већу Хемијског факултета Универзитета у Београду да поднету докторску дисертацију Јоване Периша под насловом „Колоидни хемијски наносензори засновани на луминесценцији тровалентних јона еуропијума” прихвати и одобри њену одбрану за стицање академског звања доктора хемијских наука.

У Београду, _____

Комисија

Проф. др Живослав Тешић,
редовни професор у пензији Хемијског факултета Универзитета у Београду (ментор)

Проф. др Мирослав Драмићанин,

научни саветник Института за нуклеарне науке „Винча” и редовни професор
Физичког факултета Универзитета у Београду (ментор)

Др Жељка Антић,
виши научни сарадник Института за нуклеарне науке „Винча”

Др Александар Николић,
научни саветник Хемијског факултета Универзитета у Београду

Проф. др Драган Манојловић,
редовни професор Хемијског факултета Универзитета у Београду