

Praćenje koncentracija odabranih elemenata rijetkih zemalja u kosi (ICP-MS)

Rebić, Stella

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:432584>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-23**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Department of Chemistry, Osijek](#)





SVEUČILIŠTE JOSIPA JURJA STROSSMAYERA OSIJEK

ODJEL ZA KEMIJU

Preddiplomski studij kemije

Stella Rebić

Praćenje koncentracija odabranih elemenata rijetkih zemalja u
kosi (ICP-MS)

ZAVRŠNI RAD

Mentor: doc.dr.sc. Vlatka Gvozdić

Osijek, rujan 2020.

Zahvala

Veliku zahvalnost dugujem svojoj mentorici doc.dr.sc. Vlatki Gvozdić koja mi je omogućila svu potrebnu literaturu i koja mi je pomogla svojim savjetima pri izradi ovog završnog rada, i što je uvijek imala strpljenja i vremena za moje brojne upite.

Hvala mojoj majci Ines i teti Karmen na svakoj riječi ohrabrenja, svoj ljubavi koju su mi pružile. Hvala što ste bile uz mene i u lošim i u dobrim trenucima. Činite me boljom i kvalitetnijom osobom. Hvala Vam za sve.

Hvala mojim prijateljima, Ivi, Karlu, Stjepanu, Filipu, Ivani, Tei, Valentinu i Igoru na predivnim trenucima i što ste uvijek bili tu kada mi je to bilo potrebno. Uz vas je bilo tako lako i zabavno studirati.

Posebnu zahvalnost iskazujem cijeloj ekipi Prehrane KBC-a Osijek koji su mi na poseban način uljepšali ovaj period studiranja. Hvala vam na svom razumijevanju, strpljenju i na svakom prefinom veganskom jelu. Hvala vam što ste bili tako divna podrška. Hvala vam što ste se smijali sa mnom.

I sve koje nisam spomenula, a bili su ili su dio moga puta, hvala vam!

Ovo nije smo moj uspjeh!

SAŽETAK

Globalna upotreba elemenata rijetkih zemalja je u porastu kroz industriju, poljoprivredne aktivnosti (gnojiva) i medicinu. Koncentracija elemenata rijetkih zemalja u okolišu nije velika, međutim njihovom upotrebom dolazi do njihove sve veće akumulacije u ljudskom organizmu. Cilj istraživanja bio je ispitati koncentraciju odabranih elemenata rijetkih zemalja: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb. U uzorcima kose stanovnika Osječko- baranjske županije. Uzorci kose 391 ispitanika prikupljeni su na području dva veća mjesta (Osijek i Našice) i 3 naselja u okolini grada Osijeka (Vladislavci, Čepin , Dalj) i analizirani metodom ICP-MS. U usporedbi s uzorcima kose stanovnika koji žive na području sela Dalj, uzorci kose prikupljeni na području Osijeka, Našica Čepina, i Vladislavaca imali su manje koncentracije elemenata rijetkih zemalja. Vrijednosti medijana koncentracija svih analiziranih elemenata bile su u rasponu: 0,00-0,04 $\mu\text{g/g}$, a kretale su se u granicama referentnih vrijednosti pronađenih u literaturi.

Ključne riječi: Elementi rijetkih zemalja, ICP-MS metoda, kosa, Istočna Hrvatska

SUMMARY

The global use of rare earth elements is growing in industry, agriculture (fertilizers) and medicine. The concentration of rare earth elements in the environment is not high, but their use leads to greater accumulation in the human body. The aim of the study was to examine the concentration of rare earth elements: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb. In the hair samples of the inhabitants of Osijek-Baranja County. Hair samples of 391 respondents were collected in two larger places (Osijek and Našice) and 3 settlements around the city of Osijek (Vladislavci, Čepin, Dalj) and analyzed by ICP-MS method. Compared to hair samples of residents living in the village of Dalj, hair samples were collected in the area of Osijek, Našice, Čepin and Vladislavci had lower concentrations of rare earth elements. The values of the median concentration of all analyzed elements were in the range: 0,00-0,04 $\mu\text{g/g}$, and ranged within the reference values from the literature.

Keywords: Rare country elements, ICP-MS method, hair, Eastern Croatia

Sadržaj

1.Uvod	4
1.1 Otkriće i nomenklatura elemenata rijetkih zemalja	5
1.2.Osobine skupine-fizikalna i kemijska svojstva elemenata rijetkih zemalja	6
1.3. Dobivanje elemenata rijetkih zemalja	8
1.4. Biokemijska i farmakološka svojstva elemenata rijetkih zemalja	9
1.4.1. Biokemija elemenata rijetkih zemalja	9
1.4.2. Farmakološka svojstva	10
1.5. Metabolizam i toksikologija elemenata rijetkih zemalja	10
1.5.1. Metabolizam elemenata rijetkih zemalja	10
1.6. Ekotoksikologija-akumulacija elemenata rijetkih zemalja u tlu, biljkama i vodi	14
2. Metode i materijali	15
2.1. Masena spektrometrija s induktivno spregnutom plazmom (eng. Inductively coupled plasma mass spectrometry method, ICP-MS)	15
2.2. Aparatura i kemikalije	16
2.3. Prikupljanje, obrada i analiza uzoraka	16
2.4. Obrada podataka	17
3. Rezultati	17
4. Rasprava	25
5. Zaključak	26
6. Literatura	27

1.Uvod

Elemente rijetkih zemalja (engl. Rare Earth Elements; REEs) čine elementi od rednog broja 57 (lantan, La) do rednog broja 70 (iterbij, Yb). Velika sličnost među ovim elementima posljedica je elektronske konfiguracije. Stvaranje kemijske veze ovisi o broj elektrona koji se mogu angažirati u dva zadnja kvantna stanja ($5d^1 6s^2$ ili $5d^0 6s^2$). Odlikuju se sukcesivnim popunjavanjem 4f-orbitala. Elementi rijetkih zemalja imaju veliki negativni redoks-potencijal pa se stoga dobivaju uz velike poteškoće. Razvijene su mnoge metode s obzirom na njihove osobine te na količini koja se želi dobiti. Elementi rijetkih zemalja zbog svoje strukture, elektronske konfiguracije i ionskog radijusa mogu mijenjati mnoge metalne ione koji sudjeluju u metabolizmu. U nemogućnosti su proći staničnu membranu kao što može ion Ca^{2+} . Međutim zbog njihove sličnosti ipak sudjeluju u nekim fiziološkim procesima. Najviše se inhaliraju sitne čestice spojeva na radnim mjestima kao što je rudarstvo ili kod proizvodnje svjetiljki koje sadrže elemente rijetkih zemalja. Njihova primjena u industriji i poljoprivredi je u stalnom porastu. Dolazi do sve veće bioakumulacije tih elemenata u okolišu. Utječu na ekosustav biljaka i tla uključujući i vodeni okoliš. Duž hranidbenog lanca na kraju dopijevaju u ljudski organizam. Zbog malo podataka i istraživanja utjecaja na čovjeka i okoliš nije moguće predvidjeti njihov utjecaj u budućnosti. Međunarodna udruga za istraživanje ekološke fiziologije rijetkih elemenata bavi se proučavanjem akumulacije elemenata rijetkih zemalja u vodi i biljkama . Zemlje članice su Njemačka, Kina, Brazil, Argentina i Austrija. Istraživanje je usredotočeno na metabolizam, informacije o prirodnim koncentracijama tih elemenata, njihovoj topljivosti i biološkom prijenosu.

Sve veća primjena elemenata rijetkih zemalja u industriji, poljoprivredi, medicini i ostalim djelatnostima zahtjeva poznavanje njihovih koncentracija u okolišu kako bi se osigurala kvaliteta i zaštita ljudskog života. Tema ovog rada je procjena koncentracije dvanaest elemenata rijetkih zemalja u uzorcima kose. Koncentracija u uzorcima se određivala ICP-MS metodom. Istraživanje ovakve vrste po prvi puta je provedeno na prostorima Istočne Hrvatske.

1.1 Otkriće i nomenklatura elemenata rijetkih zemalja

Krajem 18-tog stoljeća Šveđanin Karl Axel Arrhenius otkrio je iterbij. Tada jedina dostupna metoda za razdvajanje bila je frakcijska kristalizacija, što nije bio pouzdan način za izdvajanje elemenata i razlikovanje njihovih svojstava. Do 1907. godine svi su bili izolirani iz ruda osim prometija. Prometij je otkriven 1947. godine ionskom kromatografijom gdje je uspješno odvojen od uranija [1].

Elemente rijetkih zemalja čine elementi od rednog broja 57 (lantan, La) do rednog broja 70 (iterbij, Yb). Cijela skupina je dobila naziv „elementi rijetkih zemalja“ zbog činjenice što su slabo zastupljeni u prirodi. Nazivaju se još i lantanidima po lantanu s kojim su smješteni na istom mjestu u periodnom sustavu. Karakteristični su po svojoj neuobičajenoj sličnosti, a mogu se označavati i simbolom Ln [2].

Rare Earth Elements																	
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo
		*	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
		**	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Light Rare Earth Element
 Heavy Rare Earth Element

Slika 1. Elementi rijetkih zemalja u periodnom sustavu elemenata^[3].

1.2. Osobine skupine-fizikalna i kemijska svojstva elemenata rijetkih zemalja

Velika sličnost među ovim elementima posljedica je elektronske konfiguracije. Stvaranje kemijske veze ovisi o broj elektrona koji se mogu angažirati u dva zadnja kvantna stanja ($5d^1 6s^2$ ili $5d^0 6s^2$). Odlikuju se sukcesivnim popunjavanjem 4f-orbitala. Imaju jednaku konfiguraciju O i P-ljuske pa se razlikuju samo po rastućem broju f-elektrona treće ljuske.

Tablica 1. Elektronske konfiguracije atoma i ionski radijusi[2]

Naziv elementa	Simbol	Redni broj	Vjerojatna elektronska konfiguracija	Ionski radijus Ln^{3+} / nm
Lantan	La	57	$5d^1 6s^2$	0,122
Cerij	Ce	58	$4f^1 5d^1 6s^2$	0,107
Praseodimij	Pr	59	$4f^2 5d^1 6s^2$	0,106
Neodimij	Nd	60	$4f^3 5d^1 6s^2$	0,104
Prometij	Pm	61	$4f^4 5d^1 6s^2$	0,106
Samarij	Sm	62	$4f^5 5d^1 6s^2$	0,100
Europij	Eu	63	$4f^6 5d^1 6s^2$	0,098
Gadolinij	Gd	64	$4f^7 5d^1 6s^2$	0,097
Terbij	Tb	65	$4f^8 5d^1 6s^2$	0,093
Disprozij	Dy	66	$4f^9 5d^1 6s^2$	0,091
Holmij	Ho	67	$4f^{10} 5d^1 6s^2$	0,089
Erbij	Er	68	$4f^{11} 5d^1 6s^2$	0,089
Tulij	Tm	69	$4f^{12} 5d^1 6s^2$	0,087
Yterbij	Yb	70	$4f^{14} 6s^2$	0,086

Porastom naboja jezgre dolazi do smanjenja radijusa atoma. To se najbolje opaža kod oksida (Ln_2O_3). Dolazi do mnogih nepravilnosti kod veličine radijusa zbog različitih kristalnih rešetaka. Pojava smanjenja metalnih i ionskih radijusa kod lantanida zove se *kontrakcija lantanida*. To svojstvo je glavna razlika između lantanida i drugih elemenata periodnog sustava elemenata. Naboj iona kojemu je radijus smanjen za posljedicu će imati smanjenje bazičnosti oksida Ln_2O_3 .

Tablica 2. Svojstva atoma i elementarnih tvari elemenata rijetkih zemalja[2]

Simbol elementa	Energija ionizacije/ eV	Koeficijent elektronegativnosti	Molarni volumen cm³ mol⁻¹	Talište/^oC	Standardni redoks- potencijal Ln³⁺/Ln E^o /V
La	5,58	1,1	22,60	921	-2,38
Ce	5,47	1,1	17,0	799	-2,34
Pr	5,42	1,1	20,8	931	-2,35
Nd	5,49	1,2	20,6	1021	-2,32
Pm	5,55	-	20,1	1080	-2,35
Sm	5,63	1,2	20,0	1077	-2,30
Eu	5,67	-	29,0	822	-1,99
Gd	5,85	1,1	19,9	1313	-2,28
Tb	5,85	1,2	19,3	1356	-2,31
Dy	5,93	-	19,0	1412	-2,29
Ho	6,02	1,2	18,8	1474	-2,33
Er	6,11	1,2	18,4	1529	-2,32
Tm	6,18	1,2	18,1	1545	-2,32
Yb	6,26	1,1	24,8	819	-2,22

Vrijednosti tališta pravilno rastu sa iznimkom kod europija i iterbija. Pravila porast tališta imaju elementi sa angažirana tri elektrona u metalnoj vezi ($5d^1 6s^2$) dok kod europija i iterbija u metalnoj vezi sudjeluju samo dva elektrona ($6s^2$). Do takvog popunjavanja dolazi zbog težnje europija i iterbija da 4f-orbitale popune do pola, odnosno kraja. Energija ionizacije kroz periodu ima lagani porast zbog osjetljivosti 4f-orbitala na porast naboja jezgre. f-elektroni zasjenjuju valentne elektrone pa se tako njihova vezivna energija sa jezgrom osobito ne povećava. Imaju male vrijednosti koeficijenta elektronegativnosti pa će zbog toga njihovi spojevi imati ionski karakter [2]. Kovalentni spojevi su slabije zastupljeni zbog visoke energije vanjskih ljuski koje sprječavaju kovalentne interakcije [1]. S lakoćom prave Ln³⁺ ione zbog negativnog redoks-potencijala koji ima

nešto manju vrijednost od redoks potencijala alkalijskih i zemnoalkalijskih elemenata [2]. Elementi rijetkih zemalja su metali niske tvrdoće, lako se kale, provode električnu struju i vrlo su reaktivni. Zbog elektronske konfiguracije pokazuju različita magnetska svojstva, mogu apsorbirati zračenje i luminisciraju. Magnetska svojstva se temelje na činjenici da je svaki elektron mikro-magnet. Nespareni spinovi i orbitalni moment oko jezgre mogu rezultirati dvama magnetskim pojavama. Unutar magnetskog polja tvari mogu biti dijamagnetične ili paramagnetične. Dijamagnetičnim ionima pripadaju La^{3+} , Yb^{3+} , Lu^{3+} i Ce^{3+} , ostali su paramagnetični. Zbog njihovih magnetskih svojstava moguće ih je analizirati NMR metodom i imaju različite primjene u industriji. Zbog vrlo male mogućnosti apsorpcije nije ih moguće analizirati apsorpcijskom spektroskopijom u analitičke svrhe. Luminiscencija je također posljedica gibanja elektrona u f-orbitalama. Luminiscencija se postiže još i ultraljubičastim zračenjem, x-zračenjem, elektronima, neutronima i drugim mehaničkim postupcima [1].

1.3. Dobivanje elemenata rijetkih zemalja

Elementi rijetkih zemalja rijetko su kad koncentrirani na jednom mjestu u Zemljinoj kori. Količine lantana, cerija i neodimija u Zemljinoj kori nešto su veća od količine olova. Nalaze se u mineralima kao što je monacit, gadolinit i ksenotim. Gadolinit je kompleksni silikat i sadrži itrij i teške lantanide dok je ksenotim mineral pretežno itrij-fosfat.

Monacit je kompleksi ortofosfat koji u svojoj strukturi ima lantan, skandij i ostale elemente rijetkih zemalja do europija (*laki lantanidi*). Monacit se nalazi u monacitnim pijescima koji su glavni izvor elemenata rijetkih zemalja.

Imaju veliki negativni redoks-potencijal pa se stoga dobivaju uz velike poteškoće. Razvijene su mnoge metode s obzirom na osobine lakih i teških lantanida te na količini koja se želi dobiti:

- 1.) Elektroliza taline klorida
- 2.) Elektroliza vodene otopine klorida sa živom kao katodom
- 3.) Redukcija bezvodnih klorida s natrijem
- 4.) Redukcija bezvodnih fluorida s magnezijem

Metoda elektrolize taline klorida koristi se za dobivanje veće količine elementa (cerij i lantan), a elektroliza vodene otopine ako se želi dobiti manja količina metala. Metoda redukcije klorida s natrijem upotrebljava se za dobivanje lakih dok redukcija s magnezijem za dobivanje težih elemenata rijetkih zemalja .

Metalni elementi rijetkih zemalja su srebrnobijele boje. Laki elementi rijetkih zemalja se vrlo brzo prekriju slojem oksida, a teški ostaju duže vrijeme nepromijenjeni [2].

1.4. Biokemijska i farmakološka svojstva elemenata rijetkih zemalja

Elementi rijetkih zemalja pokazuju stupanj oksidacije +3 jer posjeduju tri elektrona u posljednjim energetske nivoima. Postoje odstupanja kod elemenata europija, iterbija i cerija. Kod europija i iterbija stupanj oksidacije +2 proizlazi iz elektronske konfiguracije. Imaju dva valentna elektrona koji sudjeluju u stvaranju veza. Cerij pokazuje i stupanj oksidacije +4 jer se vrlo lako angažira prvi 4f-elektron. Stupanj oksidacije +4 pokazuju još i praseodimij, neodimij, terbij i disprozij. Angažiranje tog jednog elektrona iz 4f-orbitale postaje sve teže s porastom naboja jezgre pa su stoga njihovi spojevi stabilni samo u krutom stanju.

Stupanj oksidacije 2+ bi trebali pokazivati samo elementi europij i iterbij no u tom stupnju oksidacije mogu biti i samarij te tulij.

Veliki potencijal elemenata rijetkih zemalja za mnogobrojne primjene u poljoprivredi i medicini leži u upravo zbog njihovih biokemijskih i farmakoloških svojstava.

1.4.1. Biokemija elemenata rijetkih zemalja

Elementi rijetkih zemalja zbog svoje strukture, elektronske konfiguracije i ionskog radijusa mogu mijenjati mnoge metalne ione koji sudjeluju u metabolizmu. U nemogućnosti su proći staničnu membranu kao što može ion Ca^{2+} . Međutim zbog njihove sličnosti ipak sudjeluju u nekim fiziološkim procesima. Elementi rijetkih zemalja su pokazali aktivnost kod aktiviranja određenih proteina i enzima, dok Ca^{2+} i Mg^{2+} ione inhibiraju. Ioni Ln^{3+} djeluju na vanjske dijelove plazmalema (stanica, tkiva i organa). Utječu na trans membranske procese te na oštećene stanice. Vežu se na membranske proteine uslijed čega fosfolipidni dvosloj mijenja svoj naboj i čvrstoću. Dolazi do povećanja membranskog potencijala što mijenja uvjete za prolaz kalcijevih iona u i iz stanice. Također utječu na oslobađanje inzulina ili amilaze iz gušterače utječući na intracelularne kalcijeve ione preko intercelularne koncentracije kalcijevih iona. Ostale biološke aktivnosti na koje imaju utjecaj su: prijenos živčanog impulsa, oslobađanje neurotransmitera, zgrušavanje krvi, kontrakcije srčanog, glatkih i poprečno-prugastih mišića, oslobađanje histamina iz masnih stanica i izlučivanje hormona. Karbonati vežu fosfor pa se istražuje njihova upotreba u medicinske svrhe, za uklanjanje viška fosfora iz ljudskog organizma kao i za pročišćavanje zagađenih voda.

1.4.2. Farmakološka svojstva

Farmakološko djelovanje elemenata rijetkih zemalja nije u potpunosti istraženo. Pretpostavlja se da na njihovu učinkovitost utječe ionski radijus i koncentracija. Pri niskim koncentracijama (10^{-4} - 10^{-2} mol/L) djeluju kao inhibitori za neke bakterije kao što su E. Coli, Bacillus pyocyaneus, Staphylococcus aureus, Leuconostoc i Staphylococcus faecalis.

Vežu se na površinu bakterija i virusa i tako djeluju na stanične membrane što uzrokuje flokulaciju. Stvaraju i netopljive komplekse s DNA i RNA. Dolazi do inaktivacije bakterijskih stanica i virusa. Stvaraju komplekse i sa fosfatima koji su potrebni u razvoju bakterijske stanice. Manjak fosfora za posljedicu ima smanjenu aktivnost bakterijske stanice. Veće koncentracije elemenata rijetkih zemalja pogoduju razvoju bakterija i virusa jer negativno utječu na imunološki sustav organizma, oslabljuju ga te tako organizam postaje podložniji raznim infekcijama.

1.5. Metabolizam i toksikologija elemenata rijetkih zemalja

Globalna upotreba elemenata rijetkih zemalja je u porastu kroz industriju i agrikulturu te medicinu. Koncentracija u okolišu nije velika, međutim njihovom upotrebom moguća je sve veća akumulacija u ljudskom organizmu. Najviše se inhaliraju sitne čestice spojeva na radnim mjestima kao što je rudarstvo ili kod proizvodnje svjetiljki koje sadrže elemente rijetkih zemalja.

1.5.1. Metabolizam elemenata rijetkih zemalja

Kako će se elementi rijetkih zemalja metabolizirati u organizmu uvelike ovisi o njihovom kemijskom obliku. Unošenjem u organizam njihova kemijska svojstva ostaju nepromijenjena. Za proučavanje metaboličkih puteva elemenata rijetkih zemalja potrebno je stvoriti topljive komplekse koji su sukladni sa optimalnim pH organizma. Problem predstavljaju velike koncentracije fosfata, karbonata i drugih organskih spojeva koji bi stvarali netopljive kompleksne spojeve s elementima rijetkih zemalja i uzrokovali njihovo taloženje. Zato se koriste njihove topljive soli. Konzumacijom soli oralnim putem dolazi do slabe apsorpcije u gastrointestinalnom traktu. U probavnom sustavu zato postoje samo u tragovima. Svi elementi rijetkih zemalja ulaze u krvne žile i akumuliraju se u jetrima, bubrezima, kostima, zubima i masnom tkivu. Najveća

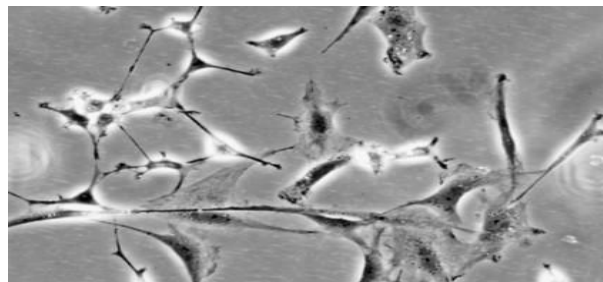
koncentracija akumulacije je u masnom tkivu. Moguć je i prijenos elemenata rijetkih zemalja s majke na potomstvo preko mlijeka no radi se o vrlo malim količinama.

1.5.2. Toksikologija elemenata rijetkih zemalja

Prema Hodge-Sterner klasifikacijskom sistemu se općenito smatraju nisko toksičnim elementima. Njihova toksičnost ovisi o obliku i načinu na koji je unesen u organizam, ali i o tome kolika je mogućnost širenja u različite dijelove tijela.

Brojna istraživanja su pokazala kako oralna konzumacija ima minimalan učinak na organizam. Doza od 3 g lantan karbonata po danu tijekom četiri godine nije se pokazala toksičnom za čovjeka.

Za pitku vodu dopuštena koncentracija elemenata rijetkih zemalja je 2 $\mu\text{g/L}$. Inhaliranje sitnih čestica koje traje duže vrijeme uzrokuje emfizem, pneumonitis, bronhitis i plućnu fibrozu. Dokazana je toksičnost za pluća i to za razvoj progresivne plućne fibroze takozvane pneumokokinoze. Progresivnost bolesti ovisi o dozi, fizikalno-kemijskim svojstvima elemenata i izloženosti. Plućna fibroza je dugotrajna plućna bolest sa simptomima zaduhe, umora, kašlja, gubitka apetita i boli u prsima. Izmjerena vrijednost na ruskim radilištima iznose 2,5 mg/m^3 sa koncentracijskim pomacima od 0.5 mg/m^3 . U tkivu jetara pronađeni su laki elementi rijetkih zemalja, koji utječu na koncentraciju određenih enzima u jetrima. Izmjerene su povišene koncentracije enzima GPT i GOT-a koje se vraćaju u normalu nakon šest do deset dana. Kod miševa se nakon oralne konzumacije soli elemenata rijetkih zemalja pojavljuje hipertrofija, retikuloendotelijalna hiperplazija i limfoidne folikule. Elementi rijetkih zemalja stvaraju spojeve sa organskim i anorganskim tvarima u kostima. Iako su kosti druge po redu u akumulaciji elemenata rijetkih zemalja nisu pronađeni nikakvi toksični učinci na kostima. Postoje varijacije u djelovanju na živčani sustav koje su uglavnom povezane sa Ca^{2+} transportom. Nepropusnu barijeru predstavljaju krvne žile mozga pa elementi rijetkih zemalja nemaju nikakav toksičan učinak na središnji živčani sustav [1].



Slika 2. Živčane stanice [5].

Tablica 3. Utjecaj dvanaest elemenata rijetkih zemalja na zdravlje čovjeka i sigurnost na radu

[4].

Z	Simbol elementa	Ime elementa	CAS No.	Utjecaj na zdravlje i sigurnost na radu
57	La	Lantan	7439-91-0	Koristi se u ugljikovim svjetlosnim lukovima. Izloženost RE oksidima i fluoridima može dovesti do pneumokinoze
58	Ce	Cerij	7440-45-1	Radnici izloženi ceriju iskusili su svrab i iritacije na koži.
59	Pr	Praseodimij	7440-10-0	Spojevi praseodimija utječu na metabolizam čovjeka.
60	Nd	Neodimij	7440-00-8	Udisanje prašine neodimija uzrokuje plućni endem , a kod akumulacije u organizmu dolazi do oštećenja jetara. Sa neodimijskim magnetima se mora rukovati oprezno zbog jakih privlačnih sila među njima koje mogu uzrokovati frakture kostiju.
62	Sm	Samarij	7440-19-9	Spojevi samarija utječu na metabolizam čovjeka.
63	Eu	Europij	7440-53-1	Prašina ovog metala je veoma eksplozivna i zapaljiva.
64	Gd	Gadolinij	7440-54-2	Malo je informacija poznato o biološkim putovima gadolinija. Spojevi gadolinija elektronske konfiguracije 3+ koriste se u biomedicinskim istraživanjima.
66	Dy	Disprozij	7429-91-6	Prašina ovog metala je veoma eksplozivna i zapaljiva. Plamen se ne smije gasiti vodom jer se oslobađa vodik koji gori.
67	Ho	Holmij	7440-60-0	Spojevi holmija utječu na metabolizam čovjeka.
68	Er	Erbij	7440-52-0	Metalni erbij u prahu je zapaljiv i eksplozivan.
69	Tm	Tulij	7440-30-4	Spojevi tulija utječu na ljudski metabolizam.
70	Yb	Iterbij	7440-64-4	Čuva se u hermetički zatvorenim posudama kako bi se izbjegao kontakt sa zrakom i vlagom.

Tablica 4. Sažetak toksikoloških podataka o dvanaest elemenata rijetkih zemalja [4].

Z	Simbol elementa	Ime elementa	CAS No.	Toksikološki podaci
57	La	Lantan	7439-91-0	Kod životinja iniciranje otopine lantana uzrokuje hipoglikemiju, nizak tlak, degeneraciju slezene i promjene na jetrima.
58	Ce	Cerij	7440-45-1	Životinje inicirane sa velikim dozama cerija ugibaju od problema sa kardiovaskularnim sustavom.
59	Pr	Praseodimij	7440-10-0	Praseodimij je od niske do umjerene toksičnosti.
60	Nd	Neodimij	7440-00-8	Spojevi neodimija su od niske do umjerene toksičnosti. Čestice neodimija uzrokuju iritacije očiju i kože.
62	Sm	Samarij	7440-19-9	Soli samarija kada se unesu oralnim putem odlaze u krvotok i to samo 0,05%, ostatak odlazi u jetru gdje se razgrađuje i zatim akumulira na površini kostiju gdje ostaju desetak godina.
63	Eu	Europij	7440-53-1	Inicirane soli europija u trbušnu šupljinu pokazuju toksičnost od 550 mg/kg za kloride, a nitrite 320 mg/kg.
64	Gd	Gadolinij	7440-54-2	Kao slobodan ion je visoke toksičnosti pa se zato u uređajima za magnetsku rezonancu koristi keliran.
66	Dy	Disprozij	7429-91-6	Topljive disprozijeve soli kao kloridi i nitriti su umjerene toksičnosti kada se unose oralno. Netopljive soli nisu toksične.
67	Ho	Holmij	7440-60-0	Spojevi holmija kao i kemijski element imaju nizak stupanj toksičnosti.
68	Er	Erbij	7440-52-0	Erbijevi spojevi su niske do umjerene toksičnosti.
69	Tm	Tulij	7440-30-4	Topljive soli tulija su svrstane kao blage toksične ako se uzimaju u velikim količinama. Netopljive soli nisu toksične. Korijen biljaka ne može apsorbirati tulij pa je isključena mogućnost unosa tulija biljnom prehranom.
70	Yb	Iterbij	7440-64-4	Svi spojevi iterbija bi trebali biti svrstani u visoko toksične spojeve jer uzrokuju iritaciju kože i očiju i neki su teratogeni.

1.6. Ekotoksikologija-akumulacija elemenata rijetkih zemalja u tlu, biljkama i vodi

Mali je broj informacija o količini elemenata rijetkih zemalja u tlu. Dostupni podaci ne pokazuju veliku akumuliranost tih elemenata. Podatak za Kinesku zemlju je 196 mg/g zemlje. Njihova prisutnost u tlu utječe na nitrifikaciju tla, ali ipak manje nego utjecaj teških metala. Pri visokim koncentracijama utječu na mikroorganizme tla redoslijedom: bakterije > aktinomicete > gljive. Kritična granica je 30 mg/kg. Učinak na vodeni okoliš varira. Alge su pokazale veliku mogućnost akumulacije elemenata rijetkih zemalja iako nisu bili u velikoj koncentraciji. Niska bioakumulacija zabilježena je kod šarana i tune.

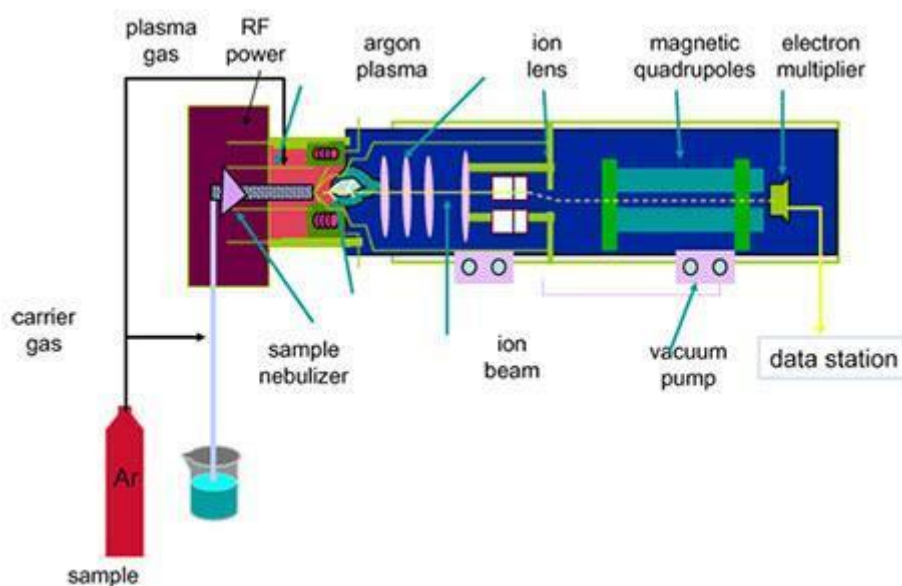
Koncentracija elemenata rijetkih zemalja u biljkama iznosi oko 0,5-2 mg/kg što je prihvatljiv unos kroz hranu. U organizam tim putem unose se nitrati elemenata rijetkih zemalja. Međunarodna udruga za istraživanje ekološke fiziologije rijetkih elemenata bavi se proučavanjem akumulacije elemenata rijetkih zemalja u vodi i biljkama. Zemlje članice su Njemačka, Kina, Brazil, Argentina i Austrija. Istraživanje je usredotočeno na metabolizam, informacijama o prirodnim koncentracijama tih elemenata, njihovoj topljivosti i biološkom prijenosu [1].

2. Metode i materijali

2.1. Masena spektrometrija s induktivno spregnutom plazmom (eng. Inductively coupled plasma mass spectrometry method, ICP-MS)

Korištena metoda za procjenu elemenata je induktivno spregnuta plazma-masena spektroskopija (ICP-MS). Bazira se na atomizaciji i ionizaciji uzorka u plazmi visoke temperature. Uređaj se sastoji od sustava za uvođenje uzorka, sučelja sa dva otvora, plazme argona, serije leća, kvadrupolskog masenog spektrometra, detektora koji je povezan sa računalom. Uzorak je najčešće u tekućem obliku koji se pumpa kroz sustav za uvođenje uzorka gdje prelazi u aerosol, a potom putuje kroz plazmu argona (10000K). Plazma argona nastaje djelovanjem jakog magnetskog polja na tangencijalni protok plina argona. Plin se ionizira, a izložen je izvoru elektrona pri čemu nastaje plazma temperature 10000K. Plazma argona se nalazi u vodoravnoj cijevi i služi za stvaranje iona, a ne fotona. Uzorak koji pri atmosferskom tlaku putuje plazmom suši se, isparava te na kraju atomizira i ionizira. Kada uzorak dođe do tzv. analitičke plazme (6000-7000K) uzorak se sastoji od iona važnih za analizu. Takvi ioni prolaze kroz sustav leća gdje su usmjereni i odvojeni od ostalih čestica i fotona. Dolaze do kvadrupolskog spektrometra gdje su odvojeni na temelju mase.

Svaki element ima barem jedan izotop koji ima jedinstvenu masu te na temelju te jedinstvene mase se mogu raditi kvalitativne i kvantitativne analize. Metoda omogućuje detekciju vrlo male količine određenog elementa [1].



Slika 3. ICP-MS (Induktivno spregnuta plazma-masena spektroskopija)[6].

2.2. Aparatura i kemikalije

- maseni spektrometar s induktivno spregnutom plazmom ICP-MS ELAN DRC Perkin Elmer SCIEX, 2008.

-analitička vaga EP 214, O'Haus, New Jersey, 2005.

mikrovalna pećnica za spaljivanje uzoraka Ethos D Microwave Labstation, Milestone, Brøndby, 1996.

- automatski uzorkivač- autosampler AS 93 plus, Perkin Elmer, 2008.

Reagensi koji su se koristili pri analizi uzoraka:

- 65%-tna dušična kiselina (HNO₃), Ultraapur, Merck KGaA, Darmstadt; Njemačka

- aceton pro analysi, Kemika d.d. Zagreb

- deionizirana voda, 27 MΩ, Milli-Q System, Millipore, USA

2.3. Prikupljanje, obrada i analiza uzoraka

Uzorci kose prikupljali su se od stanovnika na sljedećim lokacijama: Vladislavci, Dalj, Čepin, Našice, Osijek. Uzorak se uzimao pomoću škara od nehrđajućeg čelika sa zatiljka 390 ispitanika (3 cm dužine i oko 1 cm širine) te su stavljene u polietilenske vrećice. Uzorci kose su pripremani tako da su prvo isprani destiliranom vodom, a potom namočeni sat vremena u aceton. Zatim su ponovno ispirani destiliranom vodom deset puta. Uzorci su se sušili na filter papiru na zraku 24 sata. 1 ml 65% HNO₃ dodavao se na svakih 0,1 g uzorka. Uzorak se namakao dva sata. Nakon zagrijavanja i hlađenja, razrijeđen je do volumena od 12 ml te je nakon toga prebačen u kivetu automatskog uzorkivača (AS 93 plus, Perkin Elmer, 2008) i stavljen u mikrovalnu pećnicu (Ethos D Microwave Labstation, Milestone, Brøndby, 1996). Uvjeti rada pećnice za mikrovalno spaljivanje uzoraka: 5 min 250W; 5 min 400W; 5 min 500W; 10 min ventiliranje.

Analiza uzoraka provodila se metodom masene spektrometrije s induktivno spregnutom plazmom (ICP-MS; ELAN DRC-e, Perkin Elmer, Waltham, MA, USA).

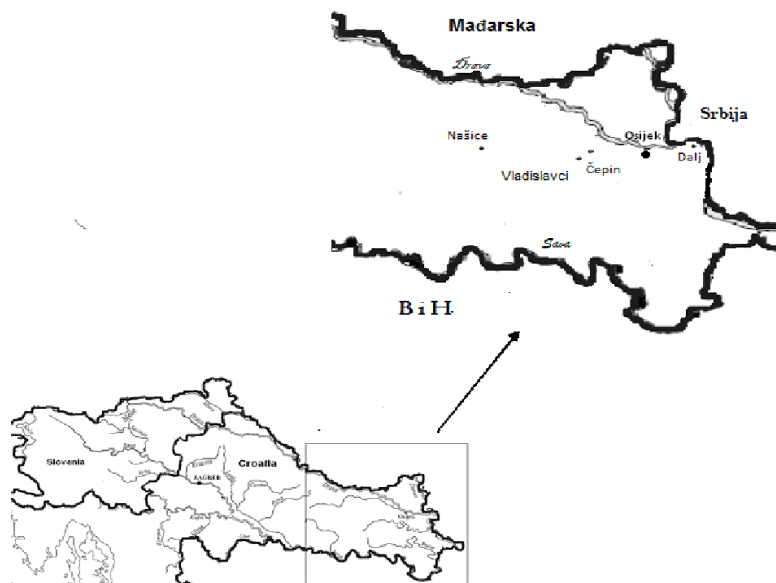
Uvjeti rada ICP-MS-a: napon struje (RF)-1050W; argon, >99,99 % (Messer, Sulzbach, Njemačka).

Faze i brzine protoka argona kroz tzv. torch:

1. faza protoka - plazma protok između vanjske i srednje kolone - brzina protoka 15,00 L/min.

2. faza protoka - pomoćni (engl. auxiliary) protok plina - brzina protoka 1,20 L/min.

3. faza protoka plina argona - rashladni (engl. nebulizer) protok kroz indukcijsku kolonu - brzina protoka 0,88 L/min [7].



Slika 4. Karta mjesta gdje su se uzorci prikupljali.

2.4. Obrada podataka

Podaci dobiveni analizom uzoraka kose obrađeni su metodom osnovne statistike i multivarijantnom metodom: klaster analizom. Korišten je program Statistica 13.3.

3. Rezultati

Rezultati analiza prikazani su u tablicama 5-9. U tablicama su prikazani: broj uzoraka, vrijednosti medijana i referentne vrijednosti pronađene u literaturi. Vrijednosti koncentracija uspoređene su jednim od neparametrijskih testova, Kruskal Wallis testom. Upotrijebljena je razina značajnosti $p < 0,05$.

Vladislavci

Tablica 5. Podaci analize uzoraka kose stanovnika Vladislavaca ($\mu\text{g/g}$)

Element	(Vladislavci)		
	N	Medijan	Ref. Vrijednost ⁸
Ce	88	0,056	0,007-0,164
Dy	88	0,003	**
Er	88	0,002	**
Eu	88	0,002	0,00024-0,013
Gd	88	0,004	0,0083-0,0064
Ho	88	0,000	**
La	88	0,000	0,0045-0,106
Nd	88	0,020	0,04-0.32
Pr	88	0,006	**
Sm	88	0,005	0,00017-0,057
Tm	88	0,000	**
Yb	88	0,002	**

**nisu pronađene referentne vrijednosti u literaturi

U tablici 5. prikazane su vrijednosti koncentracija 12 elemenata u kosi stanovnika Vladislavaca. Iz tablice je vidljivo da se vrijednosti medijana nalaze u rasponu referentnih vrijednosti dostupnih u literaturi.

Dalj

Tablica 6. Podaci analize uzoraka kose stanovnika Dalja ($\mu\text{g/g}$)

Element	(Dalj)		
	N	Medijan	Ref. Vrijednost ^s
Ce	106	0,000	0,007-0,164
Dy	106	0,016	**
Er	106	0,008	**
Eu	106	0,009	0,00024-0,013
Gd	106	0,000	0,0083-0,0064
Ho	106	0,005	**
La	106	0,000	0,0045-0,106
Nd	106	0,000	0,04-0,32
Pr	106	0,041	**
Sm	106	0,004	0,00017-0,057
Tm	106	0,002	**
Yb	106	0,008	**

**nisu pronađene referentne vrijednosti u literaturi

Iz tablice je vidljivo da se vrijednosti medijana nalaze u rasponu referentnih vrijednosti koje su bile dostupne u literaturi.

Čepin

Tablica 7. Podaci analize uzoraka kose stanovnika Čepina ($\mu\text{g/g}$)

Element	(Čepin)		
	N	Medijan	Ref. Vrijednost ^s
Ce	52	0,00	0,007-0,164
Dy	52	0,00	**
Er	52	0,00	**
Eu	52	0,00	0,00024-0,013
Gd	52	0,00	0,0083-0,0064
Ho	52	0,00	**
La	52	0,00	0,0045-0,106
Nd	52	0,00	0,04-0,32
Pr	52	0,00	**
Sm	52	0,00	0,00017-0,057
Tm	52	0,00	**
Yb	52	0,00	**

**nisu pronađene referentne vrijednosti u literaturi

U tablici 7. prikazane su vrijednosti koncentracija 12 elemenata u kosi stanovnika Čepina. Iz tablice je vidljivo da su se vrijednosti medijana za sve istraživane elemente nalazile ispod granice osjetljivosti instrumenta.

Našice

Tablica 8. Podaci analize uzoraka kose stanovnika Našica ($\mu\text{g/g}$)

Element	(Našice)		
	N	Medijan	Ref. Vrijednost ^s
Ce	81	0,009	0,007-0,164
Dy	81	0,000	**
Er	81	0,000	**
Eu	81	0,000	0,00024-0,013
Gd	81	0,000	0,0083-0,0064
Ho	81	0,000	**
La	81	0,003	0,0045-0,106
Nd	81	0,001	0,04-0,32
Pr	81	0,001	**
Sm	81	0,000	0,00017-0,057
Tm	81	0,000	**
Yb	81	0,000	**

**nisu pronađene referentne vrijednosti u literaturi

U tablici 8. prikazane su vrijednosti koncentracija 12 elemenata u kosi stanovnika Našice. Iz tablice je vidljivo da se vrijednosti medijana nalaze u rasponu referentnih vrijednosti koje su bile dostupne u literaturi.

Osijek

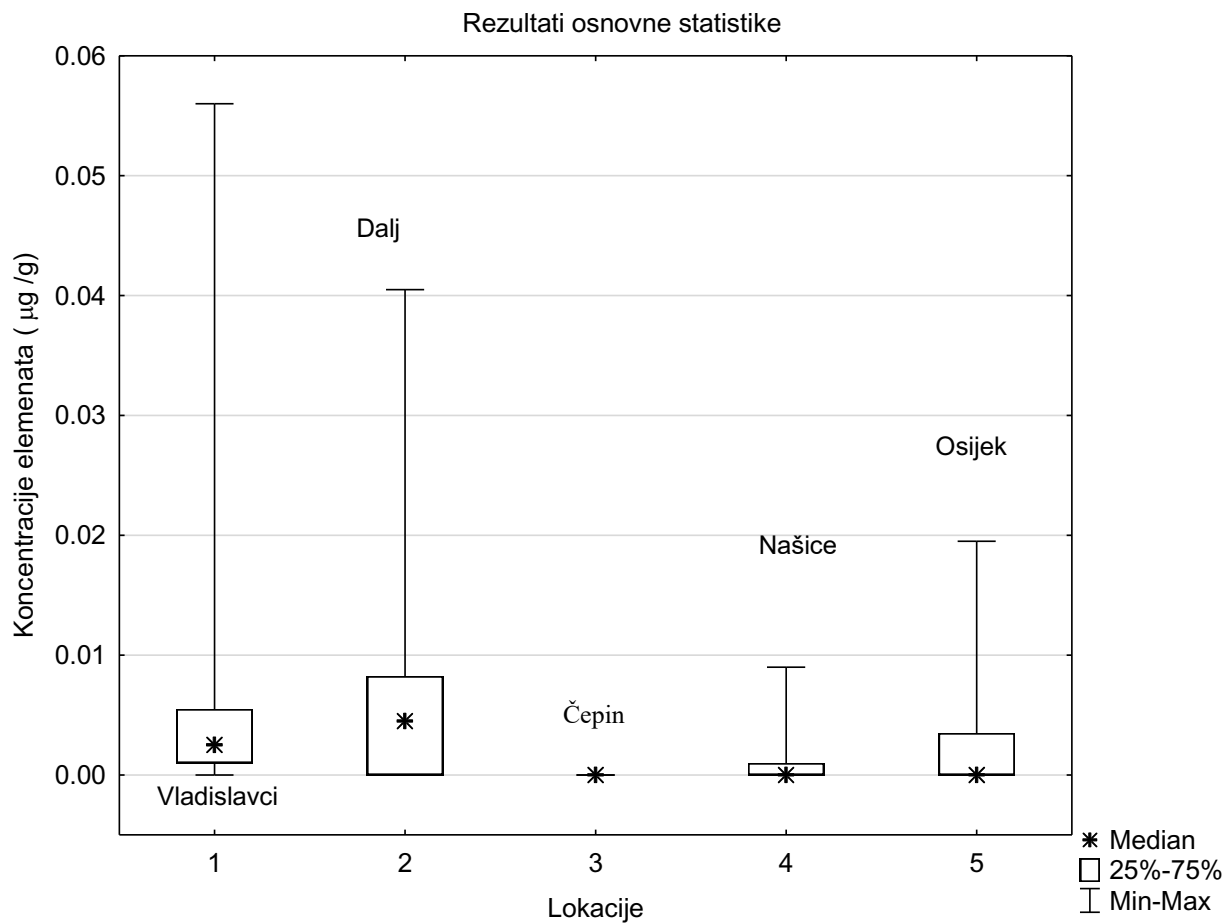
Tablica 9. Podaci analize uzoraka kose stanovnika Osijeka ($\mu\text{g/g}$)

Element	(Osijek)		
	N	Medijan	Ref. Vrijednost ⁸
Ce	64	0,020	0,007-0,164
Dy	64	0,000	**
Er	64	0,000	**
Eu	64	0,000	0,00024-0,013
Gd	64	0,000	0,0083-0,0064
Ho	64	0,000	**
La	64	0,008	0,0045-0,106
Nd	64	0,005	0,04-0,32
Pr	64	0,002	**
Sm	64	0,000	0,00017-0,057
Tm	64	0,000	**
Yb	64	0,000	**

**nisu pronađene referentne vrijednosti u literaturi

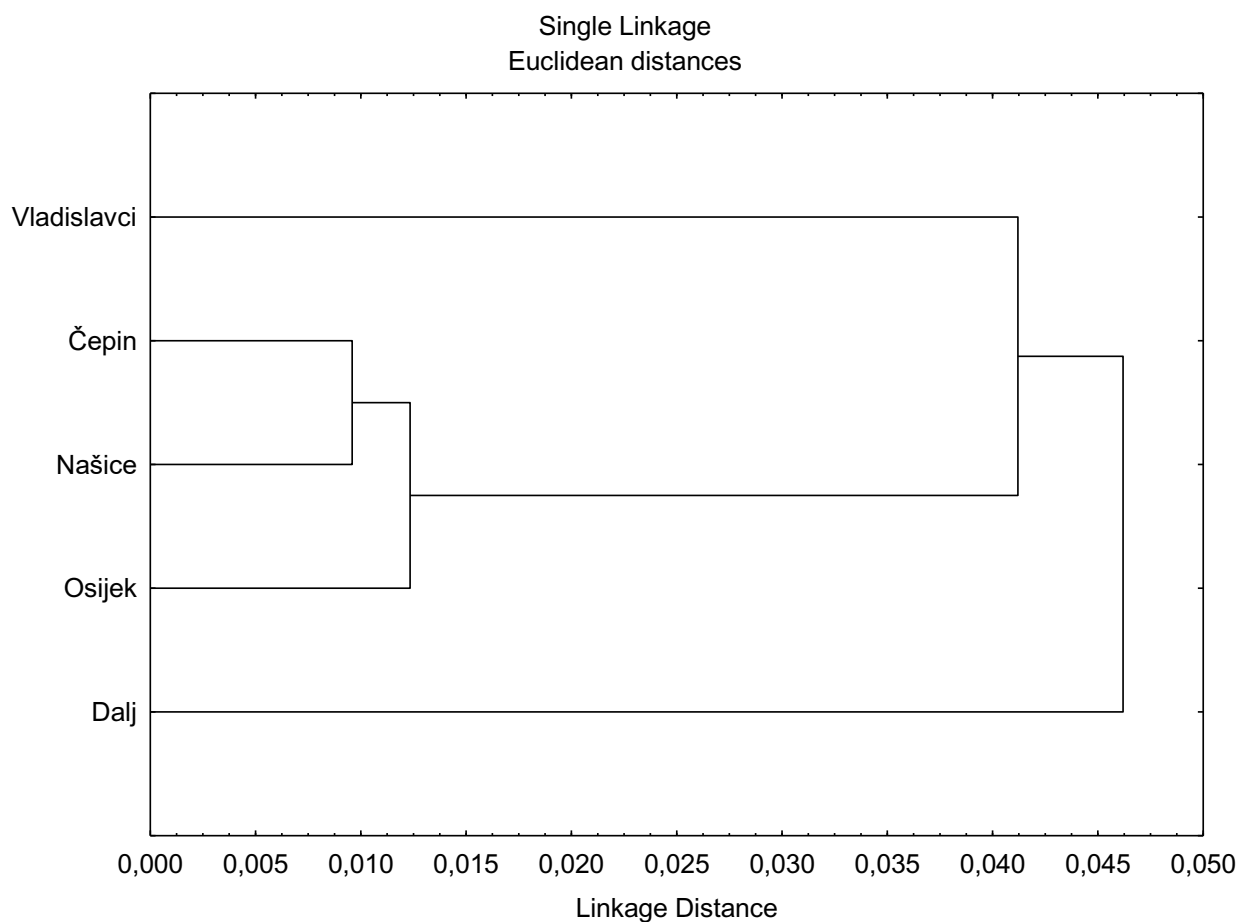
U tablici 9. prikazane su vrijednosti koncentracija 12 elemenata u kosi stanovnika Osijeka. Iz tablice je vidljivo da su vrijednosti medijana bliske rasponima referentnih vrijednosti koje su bile dostupne u literaturi.

Na vrijednosti medijana koncentracija svih analiziranih elemenata na svih 5 istraživanih lokacija primijenjen je Kruskal Wallis test, a rezultat testa prikazan je na slici 5 u obliku Box and Whiskers dijagrama. Kako bi se potvrdile međusobne različitosti /sličnosti, rezultati su dodatno obrađeni i metodom klaster analize. Pri obradi podataka korišteni su : Euklidska udaljenost i metoda najbližih susjeda (Single Linkage). Rezultat klaster analize prikazan je na slikama 1. i 2. u obliku dendrograma.



Slika 5. Rezultat Kruskal Wallis testa.

Na slici br. 5 prikazan je rezultat Kruskal Wallis testa u obliku Box and Whiskers dijagrama. Pronađene su statistički značajne razlike vrijednosti medijana koncentracija između Čepina i Vladislavaca ($p=0,017686$), ali i između Čepina i Dalja ($p=0,018779$).



Slika 6. Rezultat klaster analize za koncentracije istraživanih elemenata u kosi na pet lokacija.

Rezultat primijenjene klaster analize ukazao je na veliku sličnost među uzorcima kose prikupljenim na području mjesta (Čepin, Vladislavci, Našice, Osijek). Uzorci kose prikupljeni na području Dalja razvrstali su se u zaseban jednočlani klaster.

4. Rasprava

Primjena elemenata rijetkih zemalja u industriji i poljoprivredi je u stalnom porastu. Prisutna je sve veća bioakumulacije tih elemenata u okolišu. Elementi rijetkih zemalja utječu na ekosustav biljaka i tla uključujući i vodeni okoliš. Duž hranidbenog lanca na kraju dopijevaju u ljudski organizam. Zbog malog broja podataka i istraživanja utjecaja na čovjeka i okoliš nije moguće predvidjeti njihov utjecaj u budućnosti. Dosadašnja istraživanja na području Istočne Hrvatske odnosila su se na istraživanje odabranih metala i metaloida u okolišu i biološkim uzorcima (urin, serum, kosa) [8][9][10][11][12][13][14]. Radovi o elementima rijetkih zemalja u okolišu na području Hrvatske iznimno su rijetki i uglavnom se odnose na analizu voda ili tla [15][16], a na biološkim uzorcima praktično nepostojeći. Uspoređujući izmjerene vrijednosti elemenata u kosi s relevantnim istraživanjima u literaturi, provedenim na lokacijama koje nisu bile izložene utjecaju elemenata rijetkih zemalja napose radovima Rodushkin-a [17][18][19] moguće je zaključiti da su vrijednosti medijana svih analiziranih elemenata u granicama referentnih vrijednosti koncentracija objavljenih u rijetkim radovima. Kod ispitanika iz naselja Dalj pronađene su nešto više vrijednosti Dy (0,016 $\mu\text{g/g}$), Er (0,008 $\mu\text{g/g}$), Eu (0,008 $\mu\text{g/g}$), Ho (0,005 $\mu\text{g/g}$), Pr (0,045 $\mu\text{g/g}$), Sm (0,008 $\mu\text{g/g}$), Tm (0,002 $\mu\text{g/g}$), Yb (0,0075 $\mu\text{g/g}$) u odnosu na ostala ispitivana mjesta. Budući da su pronađene vrijednosti u okviru referentnih vrijednosti objavljenih u literaturi, ove vrijednosti *ne* upućuju na povećano opterećenje elementima rijetkih zemalja u populaciji. Također, veće koncentracije Ce, Gd, i Nd u odnosu na ostala ispitivana mjesta pronađene su u Vladislavcima (0,056 $\mu\text{g/g}$, 0,004 $\mu\text{g/g}$, 0,02 $\mu\text{g/g}$), ali kao i u prethodnom slučaju njihove su vrijednosti niske i u okviru su referentnih vrijednosti. Kod ispitanika iz Osijeka u odnosu na ostala ispitivana mjesta zabilježene su nešto više vrijednosti La (0,008 $\mu\text{g/g}$), međutim i one se nalaze na donjoj granici referentnih vrijednosti pronađenih u literaturi (0,0045 $\mu\text{g/g}$, – 0,106 $\mu\text{g/g}$). U rijetkim radovima autora koji su se bavili određivanjima elemenata rijetkih zemalja u kosi na područjima oko rudnika u Kini, koncentracije nekih od elemenata rijetkih zemalja bile su i do 1000 puta više od koncentracija pronađenih u ovome radu [20].

Niske koncentracije istraživanih elemenata i vrlo male razlike među odabranim lokacijama (urbano/ruralno) upućuju na to da stanovništvo nije bilo izloženo povišenim koncentracijama elemenata rijetkih zemalja. Budući da ne postoje referentne vrijednosti za populaciju u Hrvatskoj, rezultati ovoga rada svakako mogu pridonijeti stvaranju referentne baze podataka na nacionalnoj razini.

5. Zaključak

Izmjerene vrijednosti odabranih elemenata rijetkih zemalja u uzorcima kose ispitanika s područja Istočne Hrvatske nalaze se u granicama referentnih vrijednosti objavljenih u literaturi. Iako su koncentracije svih elemenata bile vrlo niske, postoji potreba za dodatnim istraživanjima koja bi bila usmjerena ka stvaranju nacionalnih referentnih vrijednosti uz dodatne analize većeg broja ispitanika u drugim dijelovima Hrvatske.

Unatoč niskim koncentracijama elementi rijetkih zemalja svejedno zahtijevaju dodatna intenzivna istraživanja kroz analizi vode, tla, biljaka i bioloških uzoraka.

6. Literatura

- [1] Redling K. Rare Earth Elements in Agriculture with Emphasis on Animal Husbandry; Veterinarski fakultet Ludwig-Maximilians-Sveučilište u München-u: München, 2006, 66-67.
- [2] Filipović, I., Lipanović S. Opća i anorganska kemija II. DIO, Kemijski elementi i njihovi spojevi; Školska knjiga: Zagreb, 1995, 945-951.
- [3] <https://sciencenotes.org/rare-earth-elements/> (Pristupljeno 09.09.2018.).
- [4] Taek K., Ho K., Sun J., Toxicological Evaluations of Rare Earths and Their Health Impacts to Workers:A Literature Review; Safety and Health at Work: Korea, 2013, 16, 22.
- [5].<http://m.metro-portal.rtl.hr/mozak-treba-nove-zivcane-stanice-da-bi-funkcionirao/11244> (Pristupljeno 09.09.2018.).
- [6]https://www.merckmillipore.com/INTL/en/water-purification/learning-centers/applications/inorganic-analysis/icp-ms/_e2b.qB.s7QAAAFAniQQWTtN.nav?ReferrerURL=https%3A%2F%2Fwww.google.hr%2F (Pristupljeno 09.09.2018.)
- [7] Vidosavljević D., Metali i metaloidi u populaciji, vodi i tlu istočne Hrvatske kao moguća posljedica dugotrajnih ratnih djelovanja, Disertacija, Medicinski fakultet Osijek: Osijek, 2014, 22-27.
- [8] Puntarić, D., Gvozdić, V., Vidosavljević, D., Puntarić, A., Pukleš, I., Praćenje koncentracija platinskih metala i elemenata rijetkih zemalja u okolišu istočne Hrvatske, Sveučilište u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet, Tehnološki fakultet u Tuzli, Osijek i Tuzla, 2019., str. 123-123.
- [9] Gvozdić, V., Puntarić, D., Vidosavljević, D., Puntarić, A., Petrović, A., Venus, M., Amić, A., Praćenje koncentracija elemenata platinske grupe i elemenata rijetkih zemalja u vodi, Javna ustanova "Park Prirode Kopački rit", Tikveš, 2019., str. 46-46.
- [10] Gvozdić, V., Puntarić, D., Vidosavljević, D., Bijelić, L., Puntarić, A., Petrović, A., Venus, M., Determination of rare Earth Elements in the Cabbage (*Brassica oleracea* var. *capitata*) and Dandelion (*Taraxacum officinale*) of Eastern Croatia, Society of Chemists and Technologists, Canton Sarajevo, Faculty of Science, University of Sarajevo, Sarajevo, 2018., str. 13-13.

- [11] Gvozdić, V., Puntarić D., Vidosavljević, D., Vidosavljević, M., Puntarić, A., Petrović, A., Venus, M., Bijelić, L., Elementi rijetkih zemalja u tlima istočne Hrvatske, Javna ustanova "Park Prirode Kopački rit", 2018. str. 38-39.
- [12] Gvozdić, V., Puntarić, D., Vidosavljević, D., Vidosavljević, M., Puntarić, A., Petrović, A., Venus, M., Određivanje koncentracija elemenata rijetkih zemalja u tlu i maslačku (*Taraxacum officinale*), Josip Juraj Strossmayer University Osijek, Faculty of food technology, 2018. str. 102-102.
- [13] Puntarić, D., Vidosavljević, D., Gvozdić, V., Puntarić, A., Puntarić, E., Elementi rijetkih zemalja (ree) u urinu i serumu stanovnika istočne Hrvatske, Hrvatsko epidemiološko društvo, Korčula, 2018., str. 13-13.
- [14] Puntarić, A., Jergović, M., Puntarić, D., Vidosavljević, D., Petrović, A., Gvozdić, V., Determination of rare earth elements in urine and serum by ICP-MS, Zagreb, 2017.
- [15] Fiket, Ž., Mlakar M., Kniewald G., Distribution of Rare Earth Elements in Sediments of the Marine Lake Mir (Dugi Otok, Croatia) Ruđer Bošković Institute, Division for Marine and Environmental Research, Zagreb, 2018.
- [16] Fiket, Ž., Rožmarić, M., Krmpotić, M., Petrincec, B., Trace and Rare Earth Element Geochemistry of Croatian Thermal Waters, Division for Marine and Environmental Research, Ruđer Bošković Institute, Zagreb, Environment Laboratories, International Atomic Energy Agency, Monaco, Institute for Medical Research and Occupational Health, Zagreb, 2014.
- [17] Rodushkin I., Axelsson M.D., Application of double focusing sector field ICP-MS for multielemental characterization of human hair and nails. Part I. Analytical methodology, *Sci. Tot. Environ.* 2000, 250/1-3, 83-100.
- [18] Rodushkin I., Axelsson M.D., Application of double focusing sector field ICP-MS for multielemental characterization of human hair and nails. Part II. A study of the inhabitants of northern Sweden, *Sci. Tot. Environ.* 2000, 262/1-2, 21-36.
- [19] Rodushkin I., Axelsson M. D., Application of double focusing sector field ICP-MS for multielemental characterization of human hair and nails. Part III. Direct analysis by laser ablation, *The Science of the Total Environment*, 2003, 305, 23-39.

[20] Tong S., L., Zhu, W., Z., Gao Z., H., Meng, Y., Distribution characteristics of Rare Earth Elements in Children's Scalp Hair from a Rare Earths Mining Area in Southern China, J. Environ. Sci. Heal. A., 2004, 39, 2517-2532.