



**П Л О В Д И В С К И
У Н И В Е Р С И Т Е Т**
"ПАИСИЙ ХИЛЕНДАРСКИ"

Х И М И Ч Е С К И Ф А К У Л Т Е Т
КАТЕДРА АНАЛИТИЧНА ХИМИЯ

Кирил Костов Симитчиев

**РАЗДЕЛЯНЕ И КОНЦЕНТРИРАНЕ НА
РОДИЙ, ПАЛАДИЙ И ПЛАТИНА ПОСРЕДСТВОМ
ЕКСТРАКЦИЯ ПРИ ТЕМПЕРАТУРА НА КОАГУЛАЦИЯ И
АНАЛИЗ ЧРЕЗ ПЛАЗМЕНА СПЕКТРОМЕТРИЯ**

ДИ С Е Р Т А Ц И Я

за присъждане на образователната и научна степен
"доктор"

Научен ръководител:

проф. дхн Георги Андреев

Консултанти:

гл. ас. д-р Виолета Стефанова

доц. д-р Веселин Кметов

П л о в д и в
2 0 0 9 г.

ИЗПОЛЗВАНИ СЪКРАЩЕНИЯ

ПМ – платинови метали

ПАВ – повърхностно активно вещество

КМК – критична мицеларна концентрация

ТК – температура на коагулация

ЕТК – екстракция при температура на коагулация

2-МБТ – 2-меркаптобензотиазол

N,N'-ДФТ – N,N'-дифенилтиоурея

NH₄-ДЕДФ – амониев диетилдитиофосфат

ТУ – тиоурея

ТХ-100 – Triton X-100

МВ - микровълни

УЗ - ултразвук

ICP-MS – масспектрометър с индуктивно свързана плазма

ICP-QMS – квадруполен масспектрометър с индуктивно свързана плазма

ICP-SFMS – масспектрометър с индуктивно свързана плазма с двойно фокусиране
чрез секторни полета

ICP-OES – оптико-емисионен спектрометър с индуктивно свързана плазма

ETAAS – електротермичен атомно-абсорбционен спектрометър

FAAS – пламъков атомно-абсорбционен спектрометър

NAA – неутронно активационен анализ

ETV – електротермично изпаряване

LA – лазерно изпаряване

ФР – фактор на разреждане

ФО – фактор на обогатяване

DL – граница на откриване

ВЪВЕДЕНИЕ

Родият, паладият и платината принадлежат към група от седем елемента (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt и Au), които са с най-ниско разпространение в земната кора: 0.06 ng.g^{-1} за Rh и 0.4 ng.g^{-1} за Pd и Pt [1]. Въпреки това Rh, Pd и Pt (наричани обобщено в това изследване платинови метали) намират широко техническо приложение поради специфичните им физични и химични свойства. Платиновите метали (ПМ) основно се употребяват при производството на автомобилни катализатори (Rh, Pd и Pt), в химичната и петролната индустрия (Rh, Pd и Pt), електрониката (Pd и Pt), бижутерийното производство (Pd и Pt), зъботехниката (Pd) и фармацията (Rh, Pd и Pt).

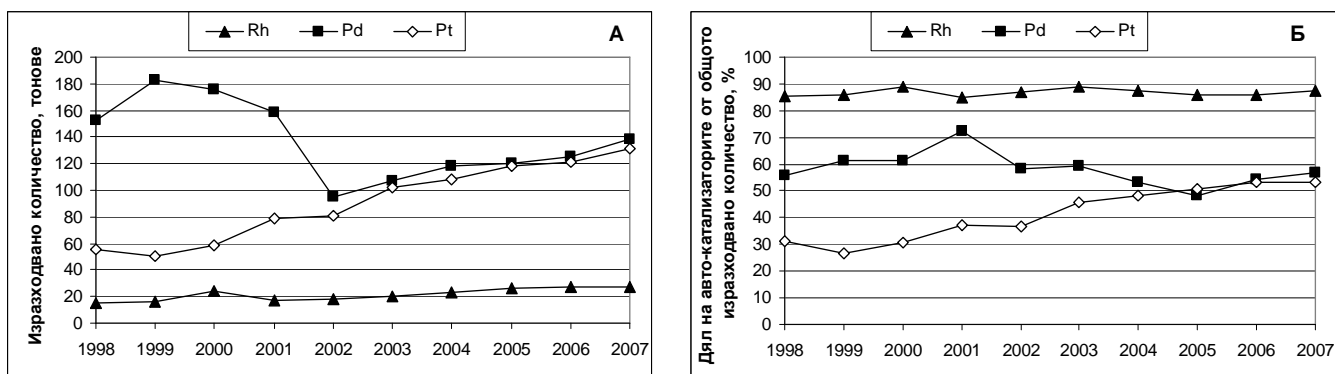
Технологичното развитие води до емисия на елементи, в някои случаи до високи нива, причиняващи антропогенното им натрупване в околната среда или производствените продукти. Затова платиновите метали се определят като техногенни замърсители. Например, използването на паладиеви катализатори във фармацевтичната промишленост преди няколко десетилетия е било съпроводено със значително онечистване на крайните лекарствени продукти [2]. Прилагането на платинови съединения като медикаменти за лечение на онкологични заболявания също представлява емисионен източник на Pt в хидросферата, тъй като $2/3$ от употребените лекарства се екскретират от човешкия организъм в рамките на няколко дена [3]. Към настоящия момент, голяма част от източниците на замърсяване с платинови метали остават слабо проучени и наличната информация за тях е оскъдна.

Разработването на автомобилни катализатори започва преди повече от 30 години с цел да бъдат намалени количествата на CO, NO_x и въглеводороди от изходящите автомобилни газове. Каталитичната функция се базира на използването на активни слоеве от платинови метали (Rh, Pd и Pt), нанесени върху порест носител. Поради въвеждането на строги норми (напр. EURO 4, 2005) за вредните газови емисии от превозните средства, всички новопроизведени автомобили от САЩ (след 1975 г.), Европа (след 1993 г.) и Япония са снабдени с катализатори [4]. Същевременно недостатък на авто-катализаторите се явява абразията на порестия носител, което е свързано с отделяне на ПМ в околната среда.

На Фиг. 1 А е представено количеството от платинови метали, изразходвано за световното производство на автомобилни катализатори през последното десетилетие, а на Фиг. 1 Б е показан относителния дял на тази индустрия, спрямо общото потребление на Rh, Pd и Pt [5].

В световен мащаб автомобилната индустрия трайно се нуждае от значителни количества от Rh, Pd и Pt, като производството на авто-катализатори е консумирало над 80% Rh, 50% Pd и 30% Pt от общото изразходвано количество за всички промишлени отрасли. Това показва, че автомобилите имат съществен принос в емисията на Rh, Pd и Pt в околната среда, а като мобилни средства оказват влияние и върху обширни зони на

интервенция.



Фигура 1 (А) Изразходвано количество и **(Б)** Относителен дял на използваните ПМ при производството на автомобилни катализатори [5]

През 1991 г. Световната здравна организация инициира проучване за влиянието на техногенните замърсявания от ПМ върху човека и околната среда [6]. Въпреки проведените допълнителни изследвания в този аспект [4, 7-9] все още се изяснява въпросът за токсичността на платиновите метали. Към момента се посочва, че емисията на Pt от автокатализаторите не е свързана с остри токсични реакции у човека, но следва да се постави и въпроса за потенциални дългосрочни ефекти – например възможността за проява на каталитична активност в природни условия и свързаните с това последствия. Паладият притежава относително висок алергенен потенциал и трябва да се проследи какво ще бъде следствието от замяната след 1992 г. на Pt-Rh с Pd-Rh базирани катализатори. В допълнение, повечето проучвания са фокусирани върху Pt и информацията за ефекта на Rh върху човека и околната среда е крайно оскъдна.

За да бъде отговорено на поставените въпроси е необходимо да се получат достоверни аналитични данни, а това представлява сериозно предизвикателство за аналитичната химия поради няколко причини: (а) извънредно ниските концентрационни нива на ПМ (обикновено $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$); (б) голямото разнообразие от сложни природни и промишлени матрици, в чието обкръжение се проследяват следови количества от ПМ; (в) липсата на подходящи сертифицирани сравнителни материали.

Следователно, разработването на надеждни и устойчиви методи за анализ на Rh, Pd и Pt в реални обекти е първата важна стъпка при изследване на техногенните замърсявания от платинови метали, необходима за охарактеризиране на тяхното влияние върху човека и природата.

I. ЛИТЕРАТУРЕН ПРЕГЛЕД

I.1. Техногенни източници на замърсяване с платинови метали

I.1.1. Емисия от автомобилни катализатори

Естественото разпространение на платиновите метали в природата е много ниско и повишаването на тяхното съдържание в резултат на антропогенната дейност се разглежда като несвойствено изменение на околната среда [2, 3].

Илюстрация за техногенното акумулиране на Rh, Pd и Pt в природата представлява проучването на Barbante и съавтори [10], които анализират снежни проби от централна Гренландия. Изследвано е географско място, разположено на висока надморска височина (3238 m) и отдалечено от населени области. Въпреки това концентрацията на платиновите метали в съвременен сняг (1991-1995 г.) надвишава 40-120 пъти тяхното ниво спрямо сондажен лед с възраст ~7000 години, което се изтъква като показателен факт за замърсяване на тропосферата на северната хеми-сфера на Земята. Авторите [10] установяват, че отношението между Pt и Rh в най-пресния сняг е много близко до пропорцията на металите в авто-катализаторите, което им дава основание да предположат, че значителна част от натрупаните ПМ произхождат от автомобилния трафик.

Концепцията, че автомобилните катализатори представляват съществен емисионен източник на Rh, Pd и Pt допълнително е подкрепена от различни автори, които отбелязват, че съдържанието на ПМ в крайпътни обекти непрекъснато нараства през последните две десетилетия [4, 11-13]. Нещо повече – към настоящия момент се препоръчва провеждането на системен мониторинг по отношение на ПМ, поради потенциалния екологичен и здравен риск вследствие на тяхната емисия от автомобилните катализатори [7-9].

Отделените чрез отходните автомобилни газове ПМ постъпват в околната среда преимуществено в метално състояние под формата на нано-частици, закрепени върху носител от Al_2O_3 с микрометрови размери [9, 14]. При новите катализатори над 60% от емитираните носещи частици имат размер над 10 μm и не представляват пряка заплаха за човека, тъй като при инхалиране не могат да достигнат до алвеолите. Частиците с размер $\leq 3 \mu m$, които могат да попаднат в терминалните разклонения на бронхиолите съставляват едва ~15%, но се изтъква, че относителният дял на малки частици нараства при стареенето на катализаторите [14, 15].

Проведени са изследвания за проследяване съдържанието на ПМ в биологични флуиди (кръв и урина) на хора с различна интензивност на експозиция с автомобилни газове. Farago и съавтори [16] определят концентрацията на платина и олово в кръвни проби и използват корелацията между двата елемента като средство за доказване произхода на Pt от автомобилния трафик. Измерените нива за Pt в кръвта на обслужващ персонал в колеж (средно - 129 $ng.l^{-1}$) и пътни работници (средно - 145 $ng.l^{-1}$) надвишават физиологичните концентрации (0.3 - 1.3 $ng.l^{-1}$, съгласно източник [17]), но не е установена

корелация между съдържанието на Pt и Pb, поради което причината за нарастване не е отнесена еднозначно към емисиите от автомобилни катализатори.

В две последователни проучвания Caroli и съавтори съпоставят съдържанието на ПМ в урина на граждани от Италия, обитаващи райони с натоварен и слаб автомобилен трафик [18, 19]. През 2001 г. е определена концентрацията на Rh, Pd и Pt в урината на 310 деца (6 - 10 години), посещаващи различни училища и е направено заключението, че нивата на Rh и Pd (но не и на Pt) силно зависят от интензивността на автомобилното движение в района на учебните заведения [18]. През 2004 г. обект на анализ са две групи от възрастни индивиди (23 - 88 години), живеещи съответно в Рим (157) и Фолигно (100 жители) [19]. В този случай, за разлика от предходното проучване, резултатите показват, че съдържанието на Rh и Pt (но не и на Pd) в урината на населението от Рим, съществено надвишава това на хората от района със слаб автомобилен трафик. Авторите не представят тълкование на наблюдаваните разлики, но се изтъква, че (а) емисиите от автомобилните катализатори имат значително влияние върху нивата на ПМ в човешкия организъм и (б) анализът на урина може да се използва за проследяване на експозицията на отделните индивиди, по отношение на ПМ.

Оценка за количествата от ПМ, отделени в природата от превозните средства може да бъде направена на базата на две основни стратегии: (а) директно определяне на ПМ в отходните автомобилни газове и (б) анализиране на съдържанието на елементите в обекти от околната среда, намиращи се в непосредствена близост до пътни артерии [20]. Zereini и съавтори [21] отдават предпочитание на втория подход като посочват, че той води до получаване на по-реалистична оценка за акумулирането на ПМ. В последния случай, за охарактеризиране на емисията на Rh, Pd и Pt от автомобилните катализатори, често изследвани образци са прахови аерозоли, уличен прах, крайпътни почви и растения.

На Табл. 1 е представена извадка от данни за съдържанието на Rh, Pd и Pt в различни образци, изследвани за техногенно натоварване от ПМ.

Анализът на прахови аерозоли от Франкфурт е използван при дългосрочно проучване (10 години), фокусирано върху ефекта на авто-катализаторите след тяхното задължително въвеждане в Германия (1988 г.). Установена е тенденция на непрекъснато увеличаване на концентрациите на ПМ като се отбелязва, че съдържанието на Pt е нараснало 46 пъти, а това на Rh - 27 пъти за периода от 1988 до 1998 г. [21]. Аналогична тенденция се наблюдава в Мексико. Системни проучвания (1991 - 2003 г.) доказват, че след регламентирането на задължителна употреба на катализатори в новопроизведените автомобили, концентрацията на Rh, Pd и Pt в аерозолните частици от Мексико Сити ежегодно нараства [22]. Petrucci и съавтори съпоставят нивата на ПМ в прахови аерозоли, събрани от локализирана зона в Рим през 1991 (преди масовото внедряване на автомобилните катализатори в Италия), с тези на проби от 1998 -1999 г. Установено е, че съдържанието на Rh, Pd и Pt е нараснало

съответно до 14, 36 и 14 пъти в резултат на увеличени брой автомобили с каталитични конвертори [23].

Концентрацията на ПМ в крайпътен прах (от градски улици или междуградски пътища) корелира във висока степен с интензивността на автомобилния трафик [16, 24-26], поради което различни изследователи оценяват акумулацията на Rh, Pd и Pt в локализираните пътни зони чрез определяне на съдържанието на ПМ в проби от прах [23, 27-29]. Schafer [30], Helmers [31] и Rauch [12] анализират проби от крайпътен прах, събрани от едни и същи места (от магистрали в югозападна Германия, Мюнхен и Гьотеборг), но в различни години. Заключениета на всички автори са идентични – с напредване на времето се отчита нарастване в съдържанието на ПМ, в резултат от емисиите на елементите от автомобилните катализатори.

Увеличаването на броя на превозните средства, ползващи каталитични конвертори същевременно води до акумулация на Rh, Pd и Pt в крайпътните почви [24, 30, 32]. За район край магистрала в южна Германия (Пфорзхеим) е отчетено средно четирикратно увеличение на Pt и Rh в повърхностния почвен слой (0 - 2 cm), само за период от две години (1994 - 1996 г.) [30]. Значително увеличение на съдържанието на ПМ в крайпътни почви спрямо техните фонове нива е установено и от други изследователи [31, 33, 34] като най-високи стойности са определени за почвения слой (0 - 2 cm) в непосредствена близост до пътното платно. При нарастване на хоризонталната дистанция на пробовземане, концентрацията на Rh, Pd и Pt в почвата рязко намалява и за по-малко от 20 m достига до фоновите нива за района [24]. Аналогична тенденция е наблюдавана и във вертикална посока – съдържанието на ПМ в почвения слой под 5 cm драстично намалява спрямо повърхностните нива [24, 31]. Формирането на тясна крайпътна зона, обогатена с ПМ показва, че хоризонталната и вертикалната миграция на елементите в почвата е ограничена [35]. Въпреки това, депонирането на емитираните ПМ от авто-катализаторите не е строго локализирано в крайпътните зони поради отмиване на пътното платно при дъждове или миене на градските улици. Преминаването на отделените частици от каталитичните конвертори в хидросферата е илюстрирано чрез доказаното наличие на ПМ в речни седименти [12, 36] и дънни утайки от дренажни басейни или пречиствателни станции [30, 37].

Таблица 1 Оповестени концентрации на Rh, Pd и Pt с техногенен произход в различни класове обекти

Обект на изследване	Концентрация			Единици	Бележка	Източник (година)
	Rh	Pd	Pt			
Прахови аерозоли	1.2 ± 0.9 2.8 ± 0.6	< 2.7 10.2 ± 1.8	< 1.7 9.6 ± 1.8	pg.m ⁻³	Пробовземане от локализиран пункт в Мексико Сити, Мексико през 1991 (горен ред) и 2003 (долен ред)	[22] (2006)
Крайпътен прах	1.9 - 11.1	102 - 504	14.4 - 62.2	ng.g ⁻¹	Диапазон – пробовземане от 6 различни зони с интензивен трафик в Рим, Италия	[23] (2000)
	11 - 182	-	31 - 2252	ng.g ⁻¹	Диапазон – пробовземане от 6 различни зони с интензивен трафик в Мадрид, Испания	[27] (2001)
Крайпътна почва	-	7.2±1.5 1.2±0.3 1.1±0.5	87±17 8.7±1.5 2.5±1.4	ng.g ⁻¹	Пробовземане край магистрала от разстояние 0.6 m, 1.8 m, 3 m (от горе надолу), Германия	[33] (2000)
Крайпътни растения Глухарче	7.0 ± 0.6	3.1 ± 0.4	30 ± 1	ng.g ⁻¹	Пробовземане край магистрала (A1 – Германия)	[38] (2003)
	2.2 ± 0.3	0.83 ± 0.15	5.4 ± 0.4		Пробовземане от градски район (Саарбрюкен, Германия)	
Речни седименти	9.1 ± 0.8	33.7 ± 4.5	54.6 ± 5.3	ng.g ⁻¹	Пробовземане от река, намираща се в близост до магистрала с интензивен трафик (Швеция)	[36] (2001)
Дънни утайки	1.59 - 17.16	5.41 - 58.25	9.03 - 103.8	ng.g ⁻¹	Диапазон – пробовземане от 12 крайпътни дренажни басейна (Перт, Австралия)	[37] (2005)
Човешка кръв	-	-	115-139 152-423 126-158	ng.l ⁻¹	Диапазон – обслужващ персонал в колеж (5 човека) Диапазон - работници в рафинерия за Pt (7 човека) Диапазон – работници, магистрална поддръжка (10 човека)	[16] (1998)
	-	-	0.01 - 10	µg.g ⁻¹	Съдържание на Pt в кръвен серум като функция от времето след инжектиране на <i>Carboplatin</i> (0 - 240 min)	[39] (2003)
Урина	0.21 - 30.6	0.80 - 62.5	0.20 - 13.9	ng.l ⁻¹	Диапазон – население от район с нисък автомобилен трафик (100 човека)	[19] (2004)
	1.95 - 54.0	0.49 - 31.0	0.44 - 17.4		Диапазон – население от район с интензивен автомобилен трафик (157 човека)	
Фармацевтични продукти						
Enalapril maleate	-	1.94	-	ng.g ⁻¹	Търговски продукт на Sigma (Ref. E-6888)	[40] (2003)
Enalapril maleate	-	77	-	ng.g ⁻¹	Няма данни за производителя на лекарствените продукти	[41] (2002)
Calcium folinate	-	-	2.36x10 ³			
Levodopa	27	-	-			

Определянето на съдържанието на ПМ в растителни проби от ареали в близост до пътни артерии е използвано като алтернативен подход за оценка на антропогенните емисии от автомобилните катализатори. Helmers посочва, че концентрацията на ПМ в треви (*graminees Agropyron, Festuca, Lolium u Poa*), събирани в еднакъв вегетационен период, но в различни календарни години и анализирани без очистване на полепналия прах е индикативна при сравнение на нивата на емисиите за отделните години [31, 42]. Авторът също така установява, че съдържанието на Rh и Pt в тревните проби значително намалява с отдалечаване на зоната на растеж (≥ 1 m) от пътното платно.

Джингова и съавтори оценяват способността на различни видове крайпътни растения в качеството им на биомонитори за ПМ и други елементи, които се отделят от автомобилите (Pb, La, Zr, Ce и Nd). Изследването включва следните растителни видове: глухарче (*Taraxacum officinale*), живовляк (*Plantago lanceolata*), мъх (*Rhytidialphus squarrosus*), едногодишен райграс (*Lolium multiflorum*) и гъба (*Vascellum pratense*). Установено е, че в градски условия (Саарбрюкен) концентрацията на всички изследвани елементи е най-висока в мъха, следван от глухарчето. В зоните на пробовземане извън градските райони (край магистрала в Германия) не е намерен мъх и в този случай глухарчето се посочва като растителния вид, който акумулира ПМ в най-висока степен, като същевременно адекватно отразява тяхното ниво в крайпътния прах [38].

Боровите иглички (*Pinus pinea L.*) се посочват като подходящ маркер за акумулиране на прахови аерозоли в ограничен период от време (средния престой на игличките на дървото) и чрез техния анализ е проследено натоварването с Pd и Pt в атмосферата на Палермо (Италия) и околностите на града. Установено е, че съдържанието на елементите е завишено с до два порядъка спрямо фоновите нива [43]. Дългосрочна акумулация на Pt, пренасяна от прахови аерозоли е наблюдавана в кората на различни дървесни видове (явор, бук, топола, кестен, кедър, дъб и бор), растящи непосредствено до автомобилните пътища [8, 44, 45]. Ма и съавтори изказват предположение, че при анализ на слоевете дървесина с различна дълбочина (годишни кръгове) могат да се определят фоновите нива и хронологичното изменение на концентрацията на Pt, разпространяваща се с праховите аерозоли [44].

I.1.2. Фармацевтична промишленост и болнични заведения

При синтеза на лекарствени вещества във фармацевтичната промишленост много често се използват метални катализатори, поради което една от задължителните стъпки в качествения контрол на крайния продукт е определянето на метални онечиствания от състава на катализаторите [46, 47]. От Европейската агенция по лекарствата (ЕМЕА) е издадено упътване за препоръчителните максимално допустими концентрации на метали от остатъчни катализатори в лекарствените продукти [48]. В зависимост от потенциалния риск за човешкото здраве, металите са класифицирани в три групи: (1) с висока степен на риск;

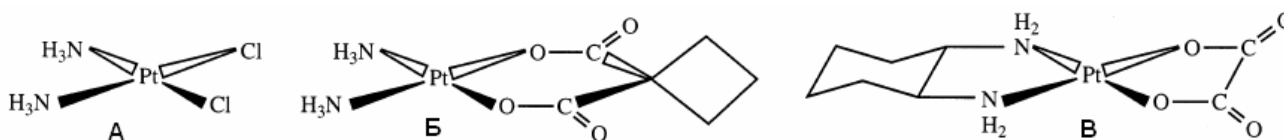
(2) с ниска степен на риск и (3) с минимален риск (Табл. 2). ПМ са класифицирани в първата категория с най-висока степен на риск и препоръчаните за тях пределно допустими концентрации са най-ниски в сравнение с останалите елементи, използвани като катализатори. Последният факт определя Rh, Pd и Pt като метални онечиствания, които трябва да се контролират най-стриктно в лекарствените продукти.

Таблица 2 Класификация и пределно допустима концентрация на метални онечиствания в лекарствени продукти [48]

Класификация	Висок риск			Нисък риск	Мин. риск
	Клас 1A Pt, Pd	Клас 1B Ir, Rh, Ru, Os	Клас 1C Mo, Ni, Cr, V	Клас 2 Cu, Mn	Клас 3 Fe, Zn
Орална употреба, ppm	10	10 ^a	30	250	1300
Парентерална употреба, ppm	1	1 ^a	3	25	130

^a Граница за подклас: тоталното съдържание на изброените метали не трябва да превишава посочената граница.

В друга сфера на фармацевтичната промишленост е застъпено проучването на анти-туморната активност на различни комплексни съединения на Pt, Rh или Ru [49, 50]. Най-рано (от 1970 г.) започва изучаването и прилагането на платинови съединения като медикаменти за лечение на онкологични заболявания [51]. Към настоящия момент около 35 комплекса на платината са подложени на клинични изследвания, но единствените официално одобрени лекарствени продукти в Европейския съюз са *Cisplatin*, *Carboplatin* и *Oxaliplatin* (Фиг. 2) [52, 53].



Фигура 2 Структурни формули на (A) *Cisplatin*, (B) *Carboplatin*, (B) *Oxaliplatin*

Лечението с *Cisplatin* и *Carboplatin* води до частична екскреция на медикаментите от третираните пациенти, поради което отпадните води от болничните заведения се посочват като потенциални емисионни източници на Pt [3]. Kummerer и Helmers оценяват, че количеството на Pt, отделено от всички болници в Германия възлиза на 28.6 kg за година [54]. През 1999 г. е определено съдържанието на Pt в отходните води на 5 европейски болници в Австрия, Белгия, Германия, Италия и Холандия. Установените концентрации на елемента варират в широки граници за отделните здравни заведения (<10 - 3500 ng.l⁻¹), но дори при отчитане на максималните нива се посочва, че приносят на болниците към антропогенната емисия на Pt в природата е значително по-малък от този на автомобилния трафик [55].

I.2. Инструментални методи за анализ на платинови метали

Антропогенните емисии на ПМ водят до нарастване на концентрацията на Rh, Pd и Pt в различни биологични проби и обекти от околната среда, но въпреки това съдържанието на елементите в изследваните образци остава изключително ниско (Табл. 1). Същевременно трябва да се отбележи, че ПМ се намират в комплексни матрици, което допълнително затруднява техния анализ. Изброените обстоятелства показват, че адекватното определяне на Rh, Pd и Pt е подчертано проблематично и изисква използването на високо чувствителни, селективни и устойчиви аналитични методи.

Сред най-често прилаганите инструментални техники за определяне на ПМ в биологични проби и обекти от околната са: NAA, електрохимични методи (волтамперометрия), ETAAS, ICP-OES и ICP-MS [3, 56, 57].

I.2.1. Неутронно активационен анализ

Неутронно активационният анализ (NAA) се отличава с ниски граници на откриване по отношение на ПМ (ppt нива) [57], но рутинното приложение на метода е силно затруднено поради необходимостта от ядрен реактор за получаването на активирани нуклеиди [58]. NAA преимуществено е използван при анализ на ПМ в геологични обекти [59, 60] и сравнително по-рядко при определянето им в биологични проби и обекти от околната среда. Instrumental NAA (INAA) е приложен за групов анализ на Rh, Pd и Pt в крайпътна почва [34] и за определяне на Pt в прахови аерозоли [61, 62] и уличен прах [63]. Появата на спектрални пречения при INAA анализа е преодоляна чрез математична корекция [61, 62] или разделяне на анализите от матрицата на пробите преди неутронното облъчване [34, 63].

Радиохимичния неутронно активационен анализ (RNAA) е използван като вариант за премахване на матричното влияние чрез разделяне и/или концентриране на активираните нуклеиди. Посредством този подход е реализиран анализа на Pt в прахови аерозоли [64], уличен прах [65] и биологични проби [66-68]. RNAA е неприложим за определянето на Rh поради краткото време на полуразпад на дъщерните нуклеиди на елемента [69].

I.2.2. Волтамперометрични методи

Волтамперометричните методи най-често са използвани при определяне на Pt, като проведените директни анализи се характеризират с много ниски методични граници на откриване: $0.5 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$ за прахови аерозоли [70], $50 - 55 \text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$ за почви и растения [31, 32], $\sim 20 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$ за природни води [71], $10 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$ за отпадни води [55], $\sim 1 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$ за урина [70, 72], $17 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$ за кръв [73] и $7 - 20 \text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$ за биологични тъкани [74, 75].

Определянето на ниски съдържания от Rh успешно е реализирано в почви и треви (DL = $33 \text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$) [31], биологични тъкани (DL = $200 \text{ pg}\cdot\text{g}^{-1}$) [74], природни води (DL = $12 - 23 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$) [71] и езерни миди (*Dreissena polymorpha*) [76].

За Pd е разработен волтамперометричен метод, при който са постигнати граници на

откриване от 50 ng.l^{-1} за течни и 50 ng.g^{-1} за твърди проби [77], но методът е окачествен като неприложим за анализ на Pd в обекти от околната среда, поради недостатъчна чувствителност [12, 78].

Волтамперометричните методи, се характеризират с много ниски граници на откриване за Pt и Rh, но същевременно значително се влияят от присъствието на органични съединения (особено повърхностно активни вещества) в анализираните разтвори. Това налага постигане на пълна деструкция на органичната материя в етапа на пробоподготовка, като за целта сухото опепеляване се посочва като най-надеждния подход [12, 58].

I.2.3. Електротермична атомно-абсорбционна спектроскопия

Електротермичната атомно-абсорбционна спектроскопия (ETAAS) успешно е използвана за определяне на ПМ в крайпътен прах [79-83], прахови аерозоли [80, 83-85], почви [82, 86-88], кръв [81, 89, 90], урина [91], растителни проби [86, 87, 92, 93], природни води [86, 87] и фармацевтични продукти [40, 41, 94]. Поради ниските съдържания на Rh, Pd и Pt в изследваните обекти, в повечето случаи инструменталния анализ е възможен едва след прилагане на подходящи методи за предварителното им разделяне и концентриране (Табл. 6). Изолирането на анализите от съпътстващи елементи същевременно води до облекчаване на матричните ефекти. König и съавтори изследват влиянието на Si, S, Zn, P, Fe, Ca, Pb и Al при анализ на Pt в отходни автомобилни газове [95]. Zn, Ca и Pb (при излишък от $10^5 : 1$ спрямо Pt) и Al и Si ($10^6 : 1$) предизвикват подтискане на чувствителността, докато фосфорът слабо повишава сигнала за анализа. Kubrakova и съавтори съобщават, че големи количества от Al ($1 \mu\text{g}$), предизвикват спектрално пречене върху линията на Pt при 265.945 nm , което може да се отчете само чрез Зеemanов коректор [96]. Други автори изтъкват, че дори използването на Зеemanов коректор не е ефективно за преодоляване на посоченото спектрално пречене от близката линия на Al (266.039 nm) [97]. Негативно влияние при ETAAS анализ на Pd и Pt е установено и от Co, Cu, Fe и K [98, 99]. Установено е, че определянето на Rh се влияе от сравнително малък излишък (100-кратен) от Co, Cu, Fe и Ni [100].

Важно е да се отбележи, че химичните реагенти използвани при процедурите за разделяне и/или предварително концентриране на ПМ също могат да оказват влияние върху ETAAS анализа на елементите. Например използването на KSCN като елуент след йонообменно концентриране на ПМ води до появата на значителна неселективна абсорбция при определянето на Pd и Pt. Замяната на елуента с глицин или тиоурея премахва този недостатък [98]. Авторите [98, 99] също така посочват, че тиоуреята проявява положителен мултипликативен ефект върху сигналите на Pd и Pt (за Pd е отчетено нарастване на чувствителността до 160% спрямо водна калибрация). Същевременно използването на разтвори на амониев хидроксид или солна киселина като елуенти в йонната хроматография води до подтискане на чувствителността за Pt при ETAAS анализа [101].

Алтернатива на методите за концентриране в комбинация с ETAAS, представлява възможността за анализ на твърди проби, директно внесени в графитната кювета. По този начин се избягва необходимостта от разтваряне на пробата, като същевременно се постигат достатъчно ниски методични граници на откриване, позволяващи анализа на следови съдържания от ПМ. Подходът е използван от Resano и съавтори за определянето на Pd във фармацевтичен продукт, полимер и материал от автомобилен катализатор [40]. Разработени са температурни програми, които позволяват да се извърши калибрация по водни стандарти за всеки от обектите. Анализът на Pd във всяка проба е проведен паралелно в 4 различни дни като постигнатата възпроизводимост, оценена чрез RSD, възлиза на 3 - 15%.

Чрез атомна флуоресценция с електротермична атомизация и лазерно възбуждане (ETA-LEAFS) са изследвани условията за изпарение и атомизация на Pt в графитната кювета. Направена е съпоставка между използването на пиролитна кювета с платформа на Л'вов и изпарение от стената на тръбичката, като последния вариант е посочен за по-удачен [102]. Използването на пиролитна кювета без платформа при анализа на Pt чрез ETAAS е препоръчано и от Хавезов и Цалев [103]. Изпарението и атомизацията на всички ПМ в графитна кювета е изучено детайлно чрез ETV-ICP-MS. Вероятният механизъм на атомизация на Rh, Pd и Pt е редукция на елементите до метално състояние с последваща сублимация от графитната повърхност [104].

1.2.4. Оптична емисия с индуктивно свързана плазма

Оптичната емисия с индуктивно свързана аргонска плазма (ICP-OES) притежава достатъчно висока чувствителност за директния мониторинг на Pt в кръв [105] и урина [106], след въвеждане в човешкия организъм на Pt-базирани анти-туморни лекарства. Методът е намерил приложение и при директния анализ на сравнително високи съдържания от Rh ($135 \mu\text{g.g}^{-1}$), Pd ($233 \mu\text{g.g}^{-1}$) и Pt ($1131 \mu\text{g.g}^{-1}$) в автомобилни катализатори [107]. Въпреки това използването на ICP-OES за определяне на ПМ в обекти от околната среда без предварително концентриране на аналитите е силно затруднено, поради ниските нива на елементите в изследваните образци [57, 58]. Допълнително, наличието на голям брой преходни метали, чиято концентрация често надвишава с порядъци съдържанието на ПМ, може да доведе до появата на значителни спектрални пречения. Ковачева и съавтори изследват спектралните пречения, които възникват при определяне на Pd и Pt в почва [56, 108]. Авторите доказват, че прилагането на директен ICP-OES анализ е невъзможно, поради запречването на резонансните линии на Pt от Ba, Co, Cu, Fe, Ni, Zn, Al, Cd, Ni, а тези на Pd от Ce, Zr, Ti.

След предварително разделяне и концентриране (Табл. 6), ICP-OES успешно е приложен за определянето на ПМ в уличен прах [108, 109], почви [109, 110], прахови аерозоли [111], автомобилни катализатори [112, 113], растителни материали [92] и води [113-116]. Алтернативно понижаване на границите на откриване на инструменталния метод е постигнато чрез съчетаване на електротермично изпаряване с оптично емисионна спектрометрия (ETV-ICP-OES). Комбинацията е използвана за определяне на ПМ в биологични проби [117, 118], води [118], дънни утайки [119] и автомобилни катализатори [118, 119].

В поредица от публикации, Даскалова и съавтори развиват комбиниран подход за избор на най-подходяща спектрална линия за ICP-OES анализ на следови елементи в комплексни матрици, чрез математичен модел основан на Q-концепцията за спектрални пречения $Q_i(\lambda_a)$ и $Q_w(\Delta\lambda_a)$ и критерий за истинската граница на откриване ($C_{L, true}$). Критерият предлага компромис между максимална чувствителност и минимални спектрални пречения в конкретни обекти с матрици, генериращи богати или слабо изучени емисионни спектри [120-122].

1.2.5. Масспектрометрия с индуктивно свързана плазма

Масспектрометрията с индуктивно свързана плазма (ICP-MS) се посочва като една от най-подходящите и широко използвани инструментални техники за групов анализ на следови съдържания от ПМ [11, 58, 59]. Това се обуславя от характерните особености на метода: (а) ниски граници на откриване ($ng.l^{-1}$ - $pg.l^{-1}$); (б) възможност за бърз многоелементен анализ и (в) способност за определяне на изотопни отношения. Поради високата чувствителност на ICP-MS (Табл. 4), методът предоставя добри възможности за определяне на ПМ в обекти от околната среда и биологични проби, но в много случаи анализът е затруднен от адитивни и мултипликативни матрични ефекти [57, 58, 78].

1.2.5.1. Спектрални матрични ефекти

Появата на спектрални пречения от изобарни, двойно зарядни и поли-атомни йони с близко отношение маса/заряд до това на аналитите, се посочва като особено проблематична при следовия анализ на Rh, Pd и Pt [12, 57, 123-126]. Спектралните пречения възникват в резултат на ограничената разделителна способност на мас-филтъра, която за конвенционалните квадруполни масспектрометри (ICP-QMS) възлиза средно на 300 m/Δm [57].

Съществено спектрално припокриване на сигналите на ПМ (в скоби са обозначени запрещените елементи) е регистрирано при анализи на: прахови аерозоли - (Rh, Pd, Pt) [23, 27, 124, 127, 128]; уличен прах - (Rh, Pd, Pt) [12, 23, 27, 127, 129, 130]; отходни автомобилни газове - (Rh, Pd, Pt) [20]; крайпътна почва - (Pd, Pt) [33]; растителни материали - (Pt) [131], (Pd) [130]; кръв - (Pd) [17], (Rh, Pd) [132] и урина - (Rh, Pd) [19, 125].

В Табл. 3 са систематизирани данни от научната периодика за най-често срещаните източници на спектрално пречене и необходимата разделителна способност на масспектрометъра за разграничаване на запречващия сигнал от този на определяемия елемент [12, 57, 123].

Факторите, от които зависи степента на запречване на даден аналитичен изотоп са: (а) концентрация на аналита; (б) концентрация на елементите, формиращи запречващия йон; (в) изотопно разпространение на запречващия йон; (г) броя на запречващите йони, които предизвикват значимо спектрално пречене и (д) условията за образуване на полиатомни или двойно зарядни йони в плазмения разряд.

От данните в Табл. 3 се вижда, че основните изотопи на Pt се припокриват единствено от оксидните йони на Hf, докато изотопите на Rh и Pd потенциално могат да бъдат запречени от множество йонни форми, в състава на които влизат елементи от пробния разтвор и плазмообразуващия газ.

В научната периодика могат да се разграничат няколко различни подхода за редуциране на спектралните пречения при ICP-MS. Класически вариант представлява разделянето на аналитите от матричните компоненти (Табл. 6) и този начин на работа е успешно приложен при анализ на ПМ в: прахови аерозоли [22, 30, 111, 127, 133]; уличен прах [26, 30, 127, 130, 133-135]; крайпътни почви [24, 30, 33, 136]; дънни утайки [30]; речни седименти [36]; автомобилни катализатори [137, 138]; растителни проби [43, 93] и биологични материали [139, 140]. Изолирането на ПМ обикновено е съпроводено с концентриране и рефлектира върху понижението на методичните граници на откриване, което е допълнителен стимул за прилагането на този подход. От друга страна, разработването на методи за разделяне и концентриране е свързано с няколко основни недостатъка: (а) опасност от замърсяване или загуба на анализираните елементи; (б) нарастване на нивата на аналитите в празната проба, поради използването на допълнителни реагенти; (в) увеличено време за пробоподготовка и (г) нарастване на себестойността на анализа. Последните аргументи провокират прилагането на алтернативни подходи за отстраняване на спектралните пречения. Систематизация на методите, различни от химичното разделяне на ПМ от матрицата на пробата, е представено в точки I.2.5.1.1 – I.2.5.1.4 и на Табл. 4.

Таблица 3 Потенциални поли-атомни, изобарни и двойно зарядни йони, припокриващи ICP-MS сигналите на ПМ

Изотоп ^a	Потенциално спектрално пречене от йонни частици	Изотопно разпространение на запрещащия йон, (%) ^b	минимална разделителна способност - m/Δm)
¹⁰³ Rh (100)	⁶³ Cu ⁴⁰ Ar ⁺	68.89	7609
	⁸⁶ Sr ¹⁷ O ⁺	7.00	60603
	⁸⁶ Sr ¹⁶ O ¹ H ⁺	-	-
	⁸⁷ Sr ¹⁶ O ⁺	6.99	102900
	⁸⁷ Rb ¹⁶ O ⁺	27.78	73241
	⁶⁶ Zn ³⁷ Cl ⁺	6.7	7587
	⁶⁸ Zn ³⁵ Cl ⁺	14.2	8719
	²⁰⁶ Pb ²⁺	25.15	1260
¹⁰⁵ Pd (22.33)	⁶⁵ Cu ⁴⁰ Ar ⁺	30.71	7042
	⁸⁹ Y ¹⁶ O ⁺	99.76	24373
	⁸⁸ Sr ¹⁷ O ⁺	0.03	328855
	⁸⁸ Sr ¹⁶ O ¹ H ⁺	82.37	31984
	⁸⁷ Sr ¹⁸ O ⁺	0.01	35263
	⁶⁸ Zn ³⁷ Cl ⁺	4.5	7319
	⁷⁰ Zn ³⁵ Cl ⁺	0.45	9615
¹⁰⁶ Pd (27.33)	⁹⁰ Zr ¹⁶ O ⁺	51.34	27492
	⁸⁹ Y ¹⁶ O ¹ H ⁺	-	-
	⁶⁶ Zn ⁴⁰ Ar ⁺	27.79	7033
	¹⁰⁶ Cd ⁺	1.25	35468
¹⁰⁸ Pd (26.46)	⁹² Zr ¹⁶ O ⁺	17.07	27386
	⁹² Mo ¹⁶ O ⁺	15.01	49724
	⁶⁸ Zn ⁴⁰ Ar ⁺	18.72	6474
	¹⁰⁸ Cd ⁺	0.89	369535
¹¹⁰ Pd (11.72)	⁹⁴ Zr ¹⁶ O ⁺	17.36	27929
	⁹⁴ Mo ¹⁶ O ⁺	9.33	21265
	⁷⁰ Zn ⁴⁰ Ar ⁺	0.62	6300
	¹¹⁰ Cd ⁺	12.49	50834
¹⁹⁴ Pt (32.90)	¹⁷⁸ Hf ¹⁶ O ⁺	27.17	8063
	¹⁷⁷ Hf ¹⁷ O ⁺	0.01	9544
	¹⁷⁶ Hf ¹⁸ O ⁺	0.01	8775
¹⁹⁵ Pt (33.80)	¹⁷⁹ Hf ¹⁶ O ⁺	13.76	8108
	¹⁷⁸ Hf ¹⁷ O ⁺	0.01	8881
	¹⁷⁷ Hf ¹⁸ O ⁺	0.04	8702
¹⁹⁶ Pt (25.30)	¹⁸⁰ Hf ¹⁶ O ⁺	34.99	8348

^a В скоби е представено естественото изотопно разпространение в проценти.

^b За поли-атомните йони изчислен като произведение от естественото разпространение (%) на всеки изотоп, разделено на 100.

Таблица 4 Подходи за редуциране на спектрални пречения при ICP-MS анализ на Rh, Pd и Pt, без предварително химично разделяне

Обект на изследване	Аналити	Методични граници на откриване	Използвана ICP-MS техника	Бележка	Източник (година)	
Уличен прах	¹⁰³ Rh ¹⁰⁵ Pd ¹⁹⁵ Pt ¹⁹⁵ Pt	0.13 0.54 0.55 0.35	ng.g ⁻¹	USN-ICP-SFMS (8500 m/Δm) USN-ICP-SFMS (400 m/Δm)	Използването на система за десолватация, позволява определянето на Pt при ниска разделителна способност и на Rh при висока. Анализът на Pd е възможен след математична корекция по SrO ⁺ и SrOH ⁺ .	[123] (2000)
	¹⁰³ Rh ¹⁰⁵ Pd ¹⁰⁶ Pd ¹⁹⁵ Pt	0.02 0.30 0.25 0.15	ng.g ⁻¹	USN-ICP-SFMS (10102 m/Δm)	При висока разделителна способност е отстранено преченето от HfO ⁺ върху Pt. Представени са резултати за Rh, но пречене от SrO ⁺ и RbO ⁺ не може да бъде разграничено. Анализът на Pd е невъзможен при резолюция от 10102 m/Δm.	[12] (2000)
	¹⁹⁴ Pt ¹⁹⁵ Pt ¹⁹⁶ Pt	8-10	ng.g ⁻¹	DRC-ICP-QMS с реакционен газ NH ₃	Постигнато е пълно отстраняване на преченето от HfO ⁺ .	[25] (2004)
	¹⁰³ Rh ^{105, 106} Pd ^{194, 195} Pt	3-6	ng.g ⁻¹	LA-ICP-QMS	Използването на IR и UV лазери води до получаването на сходни резултати за ПМ. Постигнат е коректен анализ за Rh и Pt. Паладият остава запречен. Методът е валидиран чрез сравнение с ICP-SFMS.	[141] (2001)
	¹⁰³ Rh ¹⁰⁵ Pd ¹⁹⁵ Pt	0.14 0.08 0.06	ng.g ⁻¹	LA-ICP-SFMS (300 m/Δm)	Приготвена е празна проба от кварц с висока чистота, към който са дотирани пречещи елементи – Zn, Cu, Ni, Sr, Co, Zr, Rb, Y, Mo, Hf. Постигнат е коректен анализ за Rh, Pd и Pt. Методът е валидиран чрез анализ на сертифициран сравнителен материал (BCR – 723).	[142] (2005)
	¹⁰³ Rh ¹⁰⁵ Pd ¹⁹⁵ Pt	НО ^a		ICP-QMS, ICP-SFMS (10102 m/Δm), LA-ICP-QMS	Направена е съпоставка между резултатите за Rh, Pd и Pt, получени след математична корекция (конвенционален ICP-QMS), работа при висока разделителна способност и лазерно изпарение. За Rh и Pt е получено добро съответствие между отделните методи, но анализа на Pd е неуспешен.	[129] (2000)
Уличен прах / прахови аерозоли	¹⁰³ Rh ¹⁰⁵ Pd ¹⁹⁵ Pt	0.5 ng.g ⁻¹ /0.2 pg.m ⁻³ 2.5 ng.g ⁻¹ /1.0 pg.m ⁻³ 1.5 ng.g ⁻¹ /0.5 pg.m ⁻³	USN-ICP-SFMS (300 m/Δm)	Приложени са математични корекции за Rh, Pd и Pt и са представени резултати за всички анализирани елементи.	[23] (2000)	

Таблица 4 (продължение)

Уличен прах, прахови аерозоли, трева	¹⁰³ Rh ¹⁹⁵ Pt	0.05 0.35	ng.g ⁻¹	ETV-ICP-QMS	Проведен е анализ на твърди проби. Разработена е температурна програма, чрез която в етапа на опепеляване е постигнато селективно разделяне на ПМ от Cu, Pb, Zn, Sr, Rb и Hf. Транспортната ефективност на платиновите метали е подобрена чрез химичен модификатор – смес от 12 M HCl и 23 M HF.	[143] (2002)
Прахови аерозоли	¹⁰³ Rh ¹⁰⁵ Pd ¹⁹⁵ Pt	НО ^a		ICP-QMS, LA-ICP-QMS	Приложени са математични корекции: за Rh – ArCu ⁺ , Pb ²⁺ , SrO ⁺ , RbO ⁺ ; за Pd – ArCu ⁺ , YO ⁺ , SrO ⁺ , RbO ⁺ ; за Pt – HfO ⁺ . Адекватността на корекцията за Pd се поставя под съмнение и получените стойности се разглеждат като индикативни.	[128] (2001)
Автомобилни газове	¹⁰³ Rh ¹⁰⁵ Pd ¹⁹⁵ Pt	НО ^a		ICP-QMS	Реализиран е успешен анализ на всички ПМ след прилагането на математични корекции: за Rh – ArCu ⁺ , Pb ²⁺ , SrO ⁺ , RbO ⁺ ; за Pd – ArCu ⁺ , YO ⁺ ; за Pt – HfO ⁺ . Корекции съгласно ур. 2 и ур. 3 водят до статистически еквивалентни резултати.	[20] (1999)
Полярен и алпийски сняг	¹⁰³ Rh ¹⁰⁶ Pd ¹⁹⁵ Pt	0.02 0.08 0.008	pg.g ⁻¹	ICP-SFMS (300 m/Δm) с микроконцентричен пулверизатор	За Rh не е установено спектрално пречене. При необходимост е приложена математична корекция за ¹⁰⁶ Pd по ¹⁰⁶ Cd ⁺ и ZrO ⁺ , а за Pt по HfO ⁺ .	[126] (1999)
Кора на дърво	¹⁹⁵ Pt	0.2 0.03	ng.g ⁻¹	ICP-QMS ICP-SFMS (300 m/Δm)	Чрез ICP-SFMS в режим на ниска разделителна способност е постигнато понижение (с 1 порядък) в методичната граница на откриване на Pt спрямо ICP-QMS. Не е наблюдавано спектрално пречене за елемента.	[45] (2000)
	¹⁹⁵ Pt ¹⁹⁵ Pt	0.8 ^b НО ^a	ng.l ⁻¹	USN-ICP-QMS LA-ICP-QMS	Използването на мембранна десолватация при USN-ICP-QMS води до отстраняване на спектралното пречене от HfO ⁺ . Чрез LA-ICP-QMS е установено хетерогенно разпределение на Pt в дървесната кора.	[44] (2001)
Урина	¹⁰³ Rh ¹⁰⁶ Pd ¹⁹⁵ Pt	0.6 3.3 3.1	ng.l ⁻¹	USN-ICP-QMS	С ICP-SFMS в режим на ниска разделителна способност е постигнато значително понижение на методичните граници на откриване спрямо ICP-QMS. За Pt не е установено спектрално пречене. Приложени са математични корекции за Rh (спрямо Pb ²⁺ , SrO ⁺ , ArCu ⁺) и за Pd (спрямо Cd ⁺ , ArZn ⁺).	[125] (1998)
	¹⁰³ Rh ¹⁰⁶ Pd ¹⁹⁵ Pt	0.03 0.10 0.04	ng.l ⁻¹	USN-ICP-SFMS (300 m/Δm)		

^a НО: границата на откриване не е оповестена. ^b Инструментална граница на откриване.

1.2.5.1.1. Оптимизация на инструменталните условия при пулверизация

Пулверизацията на хомогенни разтвори чрез система от пулверизатор и аерозолна камера е конвенционален подход за въвеждане на проби в ICP-спектрометрите [144, 145]. В плазмения разряд постъпва фино дисперсен аерозол, чийто физични параметри зависят както от матрицата на пробния разтвор, така и от конкретния вариант и работните условия на системата за въвеждане на проби.

В ICP-MS най-широко са използвани пневматичните пулверизатори поради тяхната простота, надеждност, устойчивост и сравнително ниска цена. От тях най-популярни са два основни типа - с концентрични (Meinhard) и кръстосани потоци (Cross-Flow, Babington, V-groove) [145].

При анализ на Pt в растителни материали, Lustig и съавтори установяват, че формирането на HfO^+ в плазмения разряд намалява 5-10 пъти при използването на Cross-Flow (gem-type), спрямо Meinhard пулверизатор в съчетание с циклона аерозолна камера [131]. Авторите обобщават, че (а) образуването на оксидния йон силно зависи от големината на аерозолните капки, навлизащи в плазмата и (б) изборът на пулверизатор е съществен за редуциране на спектралното пречене върху Pt.

Намаление на спектралните пречения при пневматичната пулверизация може да се постигне чрез фиксиране на пулверизиращия газов поток при стойност, за която максимума на сигнала на анализа не съвпада с този на запречващия йон. Gomez и съавтори [124] изследват влиянието на пулверизиращия газов поток върху отношението аналит/запречващ йон за системата Meinhard пулверизатор и Scott-type аерозолна камера. Наблюдавани са спектралните пречения за ^{103}Rh (SrO^+ , Pb^{2+}), ^{105}Pd (YO^+ , ArCu^+) и ^{195}Pt (HfO^+). Във всички случаи максимумите на сигнала на анализа и неговите запречващи йони се регистрират при една и съща стойност на пулверизиращия газов поток, поради което е установено, че неговата вариация не може да доведе до намаляване на спектралните пречения за ПМ [124]. В опит да се минимизира пречене от HfO^+ при определяне на Pt в материал от автомобилен катализатор е достигнато до идентично заключение [137].

Намаляване на спектралните пречения от оксидни и хидроксидни йони може да се постигне чрез понижено натоварване на плазмения разряд с водни пари [146]. За целта при анализа на ПМ е използвано охлаждане на аерозолната камера [10, 126] или система за десолватация на генерирания аерозол [44, 123, 137, 147, 148]. Спрямо пневматична пулверизация (Meinhard пулверизатор и Scott-type аерозолна камера), комбинирането на термоструйно пулверизиране и лабораторно конструирана система за десолватация води до двукратно намаление на преченето от HfO^+ при определяне на Pt, но това се оказва недостатъчно за пълното отстраняване на спектралния ефект [137]. Използването на търговска система за ултразвукова пулверизация с мембранна десолватация (U6000AT⁺, CETAC) повишава чувствителността на ICP-QMS до 20 пъти, спрямо V-groove пулверизатор и същевременно напълно отстранява преченето от HfO^+ . Ефективността на мембрания

десолвататор е валидирана чрез анализ на референтен материал NIES No 8 (автомобилни сажди) и методът е успешно приложен при определяне на Pt в дървесна кора [44].

За разлика от изотопите на Pt, които се припокриват единствено от оксидни йони, изотопите на Rh и Pd допълнително са запрещени от изобарни, двойно зарядни, аргидни и хлоридни поли-атомни йони (Табл. 3). При работа със солно-кисели пробни разтвори системите с мембранна десолватация също намаляват хлоридните поли-атомни йони, но въпреки това пълно отстраняване на спектралните пречения върху изотопите на Rh и Pd чрез десолватация на третичния аерозол е невъзможно [147].

1.2.5.1.2. Математични корекции

При наличие на спектрално пречене, наблюдаваният сигнал при отношението маса/заряд на анализа ($Sig_{A,s}$), представлява съвкупност от сигнала, генериран от самия анализит и този на запрещащия йон. Математичните корекции на спектралните пречения водят до получаването на коригиран сигнал за анализа (Sig_A) чрез определяне на величината на запрещащия сигнал (Sig_{I-ion}) и нейното изваждане от експериментално измерената стойност $Sig_{A,s}$ (ур. 1):

$$Sig_A = Sig_{A,s} - Sig_{I-ion} \quad (\text{ур. 1})$$

В присъствие на няколко източника на спектрално пречене (I_1, I_2, \dots, I_n), математичната корекция включва последователното изваждане на приноса на всеки един от тях ($Sig_{I_1-ion}, Sig_{I_2-ion}, \dots, Sig_{I_n-ion}$) от наблюдавания сигнал ($Sig_{A,s}$).

Определянето на Sig_{I-ion} при изобарно пречене може да се извърши чрез утвърдена математична схема, ползваща реално измерен сигнал на спектрално свободен изотоп на пречещия елемент и отчитаща неговото естественото изотопно разпространение [146, 149].

За установяване на величината на запрещащия сигнал от поли-атомни или двойно зарядни йони, генерирани от даден елемент I при анализ на реална проба е предложен следният подход: (а) чрез въвеждане на едноелементен стандартен разтвор на пречещия елемент в ICP-MS се определя степента на формиране ($R_{I-ion/I}$) на запрещащата йонна форма, дефинирана като отношение на сигналите на $I-ion$ и I , (б) в конкретния пробен разтвор се регистрира сигнала за изотопа на I , участващ в поли-атомния (или двойно зарядния) йон ($Sig_{I,s}$) и Sig_{I-ion} се изчислява съгласно ур. 2 [20, 130, 137].

$$Sig_{I-ion} = Sig_{I,s} R_{I-ion/I} \quad (\text{ур. 2})$$

Спектрална корекция чрез комбинация на ур.1 и ур. 2 е приложена при анализа на ПМ в уличен прах [130, 150], прахови аерозоли [128], почва [150], автомобилни газове [20] и растителни материали [130, 151].

Степента на формиране на поли-атомни и двойно зарядни йони зависи от матричния състав и основен недостатък при определянето на Sig_{I-ion} (чрез ур. 2) е възможността за промяна на $R_{I-ion/I}$ в реалната проба, спрямо стандартния разтвор, използван за нейното охарактеризиране. Поради тази причина Zechmeister и съавтори [151] определят $R_{I-ion/I}$ от стандартен разтвор с имитирана пробна матрица.

За отчитане на ефекта на матричния състав при определянето на Sig_{I-ion} е предложен подход, при който към аликвот от пробния разтвор се дотира добавка на стандартно количество от пречещия елемент (ур. 3). От разликата между сигналите за анализа, измерени в разтвора с добавка ($Sig_{A+I,s}$) и изходния разтвор ($Sig_{A,s}$) може да се определи сигнала, генериран от добавеното количество на пречещия елемент. $C_{I,a}$ представлява концентрацията на пречещия елемент, съответстваща на направената добавка, а $C_{I,s}$ е първоначалната концентрация на пречещия елемент в разтвора на пробата [20, 137].

$$Sig_{I-ion} = \frac{C_{I,s} (Sig_{A+I,s} - Sig_{A,s})}{C_{I,a}} \quad (\text{ур. 3})$$

Уравнения 2 и 3 са в сила при наличието на линейна зависимост между Sig_{I-ion} и концентрацията на пречещия елемент (I).

Прилагането на математични корекции на спектралните пречения при анализа на ПМ позволява използването на конвенционалните ICP-QMS при минимална пробоподготовка. Основното ограничение на подхода, при анализ на обекти от околната среда, произтича от високата степен на запречване на сигналите (особено за Pd и Rh), присъстващи в концентрации близки до границите на определяне, съпътствани от значителни нива на пречещите елементи [12, 27, 130].

Rauch и съавтори посочват (но без аргументация), че адекватна математична корекция може да се извърши само когато приносът на анализа е над 25% от общия сигнал. Съгласно постулираната граница, използването на математична корекция е надеждно само за Rh и Pt, но не и за Pd при анализа на прахови аерозоли [128]. За този вид обекти Gomez и съавтори установяват, че спектралните пречения възлизат на ~10% (^{195}Pt), 50-75% (^{103}Rh) и ~650% (^{105}Pd), спрямо сигналите на съответните анализи. Поради значителното припокриване на ^{105}Pd , авторите прилагат математични корекции само за Pt и Rh [124]. Предвид високата степен на спектрално пречене върху ^{103}Rh , в последната работа може да се очаква значително нарастване на неопределеността на коригирания сигнал, но изследователите не правят оценка на този фактор.

Оценяването на неопределеността на коригираните сигнали е от първостепенно значение за валидиране на извършваните математични корекции, но от направената литературна справка е намерен един единствен източник, касаещ тази проблематика [134].

1.2.5.1.3. Инструментални решения

След 1994 г. в аналитичната практика навлизат масспектрометрите с индуктивно свързана плазма с двойно фокусиране на йонния лъч (ICP-SFMS), при които мас-филтърът представлява комбинация от секторни полета [152]. За разлика от ICP-QMS чрез ICP-SFMS може да се достигне до значително по-висока спектрална резолюция, която за съвременните инструменти достига до 7500 - 11000 m/Δm [57], но увеличаването на разделителната способност е свързано с намаление на йонната пропускливост през масспектрометъра и съответно със загуба на чувствителност [152, 153].

При прилагане на максималната разделителна способност на съвременните ICP-SFMS може да се постигне пълно отстраняване на спектралните пречения единствено за Pt (Табл. 3). Чрез ICP-SFMS в режим на висока разделителна способност е постигнато разграничаване на сигналите за Pt от тези на HfO⁺ при анализа на растителни материали (~ 9000 m/Δm) [131] и уличен прах (10102 m/Δm) [12, 129, 141].

В серия от публикации Rauch и съавтори [12, 129, 141] съобщават за съдържанието на Rh в уличен прах, определено при директен анализ чрез ICP-SFMS (10102 m/Δm). Въпреки това авторите посочват, че има риск резултатите да са повлияни от спектрално пречене (SrO⁺, RbO⁺), което не може да се премахне при използваната разделителна способност. При аналогични инструментални условия, определянето на паладий (¹⁰⁵Pd и ¹⁰⁶Pd) е обект на множество остатъчни пречения от поли-атомни йони и анализът на елемента е практически невъзможен [12, 129, 141]. Понижението на чувствителността при работа в режим на висока разделителна способност е компенсирано чрез използване на ултразвуков пулверизатор и постигнатите граници на откриване са достатъчно ниски за прилагане на метода при анализ на ПМ в обекти от околната среда (Табл. 4) [12].

Включването на система за мембранна десолватация към комбинацията от ултразвуков пулверизатор и ICP-SFMS води до няколко предимства при анализа на ПМ в уличен прах: (а) степента на оксидо-образуване на Hf намалява с един порядък (от 0.2 на 0.02%), при което спектралното пречене върху Pt се отстранява и определянето на елемента може да се извърши при 400 m/Δm; (б) отстраняват се спектралните пречения, които не могат да се премахнат в режим на висока разделителна способност (SrO⁺, RbO⁺ за ¹⁰³Rh и YO⁺ за ¹⁰⁵Pd), което позволява при 8500 m/Δm да се проведе анализ на Rh и определяне на Pd след математична корекция по SrO⁺ и SrOH⁺ [123]. Същата изследователска група прилага инструменталния подход и при определянето на Rh и Pt в прахови аерозоли [147]. Същевременно чрез комбинация от система за мембранна десолватация и ICP-SFMS при ниска разделителна способност (300 m/Δm) е постигнато премахване на спектралното пречене от HfO⁺ при анализа на Pt в уличен прах, почви, растителни материали и урина [148].

В режим на ниска разделителна способност (~ 300 m/ Δ m), ICP-SFMS е приложен при анализа на Rh, Pd и Pt в човешка кръв [132] и урина [18, 19, 125], прахови аерозоли [23], уличен прах [23], полярен и алпийски сняг [10, 126]; на Pt в кора от дърво [45]; на Pd в уличен прах [147, 154] и прахови аерозоли [147]. Постигнатите граници на откриване са с 1-2 порядъка по-ниски спрямо ICP-QMS [17, 45, 125, 132]. Наличието на спектрални пречения е отстранено чрез математични корекции за Rh, Pd и Pt [18, 19, 23, 125, 126], използването на система за десолватация при анализа на Pt [123, 147] и предварително разделяне на Pd от матричните компоненти [147, 154].

Масспектрометрите с Collision Cell (CC) или Dynamic Reaction Cell (DRC) са други съвременни инструментални решения за отстраняване на спектралните пречения чрез йон-молекулни взаимодействия с инертен и/или реакционен газ. Недостатъци на тези решения са получаване на нови спектрални линии с участието на реакционния газ и относителната загуба на чувствителност за анализа [155-159].

CC-ICP-QMS с използването на инертен газ (He) е приложен за намаляване на спектралните пречения при анализа на Rh, Pd и Pt в уличен прах и почви, но крайното определяне на Rh и Pd е постигнато едва след математична корекция [150]. В друга работа [160] е изследвано отстраняването на спектрални пречения от оксидни йони в колизионна клетка чрез използването на газова смес от He и H₂. За ZrO⁺, запречващ сигналите на Pd (Табл. 3), е постигнато намаление в степента на формиране на оксидния йон (MO⁺/M⁺) от 0.03 до 0.008.

Прилагането на NH₃ като реакционен газ при DRC-ICP-QMS анализ на Pt в уличен прах води до пълно отстраняване на спектралното пречене от HfO⁺ [25]. При използването на DRC-технологията с реакционен газ кислород е проведено проучване за намаляване на спектралните пречения от ZrO⁺ и HfO⁺, съответно върху изотопите на Pd и Pt [161]. Установено е че, ПМ не образуват оксидни йон в DRC, докато за Zr и Hf е постигнато селективно образуване на поли-оксидни форми (напр. ZrO_x⁺, x = 2, 3, 4, 5, 6), при което са регистрирани незапречени сигнали на анализите.

1.2.5.1.4. Работа със “суха плазма”

Приложението на електротермично (ETV) или лазерно изпаряване (LA) като техники за въвеждане на проби в ICP-MS води до значително намаление на спектралните пречения от оксидни и хидроксидни йони, спрямо конвенционалната пулверизация на водни разтвори. Това се дължи на работните условия при “суха плазма”, поради непосредственото внасяне на пари или сух аерозол от пробата в плазмения разряд в поток от инертен газ [145, 146, 162, 163]. Допълнително предимство на ETV и LA е възможността за директен анализ на хомогенни твърди проби. Двата подхода са приложени за анализ на ПМ в обекти от околната среда (Табл. 4), но могат да бъдат посочени няколко недостатъка при тяхното използване: (а) в условията на “суха плазма” се постига само частично отстраняване на

оксидните йони, поради дифузия на кислород от атмосферата в ICP, като същевременно образуването на други поли-атомни (аргиди-, хлориди-) и двойно зарядни йони се запазва; (б) влошаване на възпроизводимостта и затруднена калибрация при анализа на твърди проби; (в) паралелната повишена транспортна ефективност на матричните компоненти може да доведе до нарастване на спектралните пречения и (г) опасност от ефекти на памет за труднотопимите ПМ.

1.2.5.2. Неспектрални матрични ефекти

Величината на аналитичния сигнал в ICP-MS зависи от ефективността на пренос на определяемия елемент през всички етапи от неговото придвижване до детектора. Три етапа от преноса на аналит са повлияни от матричното обкръжение в ICP-MS: (а) транспорт на пробата до плазмения разряд (включващ генериране и пренос на аерозол); (б) ефективност на йонизация в плазма и (в) пренос на йони през интерфейса, йонната оптика и мас-филтъра.

Изолирането на аналитите от матрицата на изследваните проби представлява конвенционален подход за отстраняване на матричните ефекти (I. 3). Алтернативно, за отчитане на неспектралните пречения при ICP-MS анализ на ПМ са приложени калибрация по имитирана матрица, методите на стандартната добавка, вътрешния стандарт и изотопното разреждане (Табл. 5). Последният подход е характерен за ICP-MS и може да се реализира благодарение на способността за изотопен анализ на инструменталния метод. Трябва да се отбележи, че изотопното разреждане е приложимо като калибрационна стратегия за Pd и Pt, но не и за моно-изотопния Rh.

1.2.6. Валидиране на методите за анализ и неопределеност на крайния резултат

Съществено затруднение при валидирането на методите за анализ на ПМ в обекти от околната среда и биологични материали възниква от липсата на сертифицирани сравнителни материали – към настоящия момент, единственият наличен такъв образец е BCR - 723 (уличен прах) [164, 165]. В някои изследвания, предложените методи за анализ на ПМ са валидирани чрез сравнение на получените резултати с алтернативен подход за определяне на аналитите, включващ различна инструментална техника за крайна детекция [30, 31, 33, 41, 91, 111, 130] или различна процедура на предварителна обработка на пробата [92, 134, 137, 138].

Неопределеността на крайния резултат, представлява друга важна метрологична характеристика на разработваните методи за анализ. Въпреки това, от прегледа на научната периодика се забелязва, че само в ограничен брой изследвания е направен анализ на бюджета на неопределеност на предложените процедури за определяне на ПМ [134, 154, 166-171].

Таблица 5 Методи за корекция на неспектрални матрични ефекти при ICP-MS анализ на Rh, Pd и Pt

Обект на изследване	Анализирани елементи	Калибрационна стратегия ^а (Бележки) ^б	Източник (година)
Човешка кръв	Pd, Pt	МСД, директен анализ (ICP-SFMS)	[17] (1997)
Урина	Rh, Pd, Pt	МСД, директен анализ (ICP-SFMS). Инструменталният дрейф на чувствителността се отчита чрез периодично измерване на проба с добавка на аналитите.	[19] (2004)
		Калибрация по имитирана матрица, директен анализ (ICP-SFMS). Инструменталният дрейф на чувствителността се отчита чрез дотиране на вътрешен стандарт – In.	[125] (1998)
Уличен прах	Pt	МИР, отчитане на загуби при предварително концентриране с катионит	[26] (2002)
	Rh, Pd, Pt	МВС, директен анализ (ICP-SFMS). Re е подходящ вътрешен стандарт за всички аналити (In е неподходящ, поради изобарно пречене от Cd и Sn, присъстващи в уличния прах).	[123] (2000)
	Pt	МИР, директен анализ (ICP-SFMS).	
	Pd, Pt	МИР, предварително концентриране с катионит. Възможност за подбор на част от площта от елуирания пик, в която сигналите на аналитите са свободни от спектрални пречения.	[172] (2003)
Прахови аерозоли, уличен прах	Rh, Pd, Pt	МСД, директен анализ (ICP-SFMS). Инструменталният дрейф на чувствителността се отчита чрез вътрешни стандарти – In и Au.	[23] (2000)
	Rh Pd	МВС (вътрешен стандарт Re), директен анализ	
	Pt	МИР, отчитане на загуби при предварително концентриране с анионит	[147] (2003)
	Pd, Pt Rh, Pd Pt	МИР, отчитане на загуби при предварително концентриране чрез съутаяване с Te. МВС, концентриране чрез съутаяване с Te. Ru е подходящ вътрешен стандарт МВС, директен анализ (ICP-QMS). Ir е подходящ вътрешен стандарт.	[127] (2003)
Прахови аерозоли	Rh, Pd, Pt	МВС, директен анализ (ICP-QMS). Използвани са вътрешни стандарти: In за Rh, Pd и Ir за Pt.	[124] (2000)
Почви	Pd, Pt	МИР, отчитане на загуби при предварително концентриране с анионит.	[33] (2000)
Автомобилни газове	Rh, Pd, Pt	МВС, директен анализ (ICP-QMS). Използвани са вътрешни стандарти: In за Rh, Pd и Ir за Pt.	[20] (1999)
Автомобилен катализатор	Pt	МИР, отчитане на загуби при предварително концентриране чрез твърдофазна екстракция.	[137] (1997)
Фармацевтични продукти	Pd	Калибрация по имитирана матрица при директен анализ на органични разтвори (25% v/v 2-butoxyethanol във вода) чрез ICP-QMS с охладена аерозолна камера (5 °C).	[173] (1995)

^а **МСД** – метод на стандартната добавка; **МВС** – метод на вътрешния стандарт; **МИР** – метод на изотопното разреждане.

^б Чрез “директен анализ” са обозначени методиките без предварително разделяне и концентриране.

I.3. Методи за разделяне и концентриране на Rh, Pd и Pt

Възникващите затруднения при директния инструментален анализ (ETAAS, ICP-OES, ICP-MS) на следови съдържания от ПМ в обекти от околната среда и биологични проби е довело до разработването на различни методики за предварителното изолиране и концентриране на анализите (Табл. 6). Най-широко са използвани йонния обмен, течнотечната екстракция, твърдофазната екстракция и съутаяването, като се предпочитат солнокисели изходни разтвори, в които платиновите метали се намират под формата на хлорокомплекси: $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ [58, 78, 174].

I.3.1. Йонен обмен

Анионните хлоро-комплекси на платиновите метали могат да бъдат отделени от основните матрични елементи посредством анионен или катионен обмен. От разтвори на разрежена HCl, хлоридните комплекси се задържат количествено върху силно основни анионити [110, 154, 175-178] или преминават през катионити, докато съпътстващите елементите под формата на катиони се задържат и разделят от ПМ [26, 140, 172, 179]. В последния случай трябва да се използва колона със значително количество катионит или система от няколко последователни колони, осигуряващи достатъчен капацитет за отстраняване на високи съдържания от матрични елементи [78, 174]. Определянето на паладий чрез комбинация от катионен обмен и ICP-MS е затруднено, тъй като не се постига разделяне на Zr и Mo от анализа и това води до появата на спектрални пречения върху изотопите на Pd [179].

За силно основните анионити се посочва, че проявяват относително висока селективност по отношение на хлоро-комплексите на ПМ [174] и притежават предимството, че се работи с по-малки колони, в сравнение с използваните при катионитите [56]. Затруднение възниква при количественото елуиране на ПМ от силно основните анионити поради стабилното задържане на техните хлоро-комплекси. Пълно извличане на анализите е постигнато чрез елуиране при повишена температура с (а) амониев хидроксид - 65 °C за Pt [177]; (б) тиоурея - 50 °C за Rh, Pd и Pt [176] и 60 °C за Pd и Pt [108] или (в) гореща азотна киселина [154, 178, 180, 181]. В някои случаи за достигане на количествени аналитични добиви на ПМ се прибегва до пълното разтваряне на анионита [97, 182].

Слабо основните анионити (Cellex D, Cellex T) проявяват умерен афинитет към хлоро-комплексите на ПМ, поради което елуирането може да се постигне значително по-лесно с разрежена солна киселина [183] или тиоурея [101, 135, 184].

Ефективността на йонообменното разделяне на ПМ от матричните елементи зависи от средата в изходния пробен разтвор. При ниска концентрация на хлоридните йони е възможно формирането на смесени аква-хлоро комплекси на ПМ (особено за Rh), което намалява отрицателния заряд на комплексните йони на анализите и оказва съществено влияние върху йонообменното разпределение [96, 185, 186].

I.3.2. Течно-течна екстракция

Течно-течната екстракция е добре изучен и често прилаган метод за разделяне и концентриране на ПМ [78, 185]. Анионните комплекси на ПМ могат да бъдат екстрахирани в органични разтворители под формата на йонни двойки с протонирани амини [187-189], но поради съображения за повишена селективност в повечето научни разработки е предложено екстрахиране на анализите под формата на неутрални комплекси с органични лиганди, съдържащи S-, N-, P- или O-атом. Успешно са използвани лиганди като дитиокарбамати [91, 118, 130, 190, 191], трибутил фосфат [192], р-нитрозодиметиланилин [190, 192], 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол [193], трифенилфосфин [194, 195], производни на тиоуреята [194, 196, 197], 2-меркаптобензотиазол [198-200], дитизон [92] и диметилглиоксим [196, 199, 201].

Скоростта на обмяна на хлоридни йони от изходните $[M^{x+}Cl_m]^{(x-m)}$ комплекси е различна за отделните ПМ и зависи от степента им на окисление – инертността на хлоро-комплексите нараства в реда: Pd (II) < Pt (II) < Pt (IV) < Rh (III) [185]. Различната инертност на хлоро-комплексите е използвана като база за разделяне на платиновите метали един от друг, в случаите когато те взаимно си пречат при крайния метод на определяне (напр. спектрофотометричен [190]). От друга страна, с оглед използването на съвременните атомно-спектрометрични методи за краен анализ, преодоляването на кинетичните затруднения е наложително при разработването на метод за групова екстракция на ПМ [194]. Обмяната на хлоридни йони от координационната сфера на хлоро-комплексите с органични лиганди е ускорена чрез загряване [194, 198], употребата на промотори като калаен дихлорид [198, 200] или комбинация от тези два фактора [194, 195, 197]. Действието на SnCl₂ се състои в редуциране на Pt (IV) до Pt (II) и Rh (III) до Rh (II) и формирането на лабилни междинни комплекси от вида $[MCl_m(SnCl_3)_n]^{x-(m+n)}$, където x е заряда на комплексообразувателя [83, 185, 202]. За лабилизиране на хлоро-комплексите на Pt (IV) са използвани също натриев сулфит [191] и калиев йодид [190, 196, 199], които редуцират Pt (IV) до Pt (II). В последния случай се получава междинен комплекс $[PtI_4]^{2-}$, в който йодидните йони от координационната сфера могат сравнително бързо да бъдат заменени от органични лиганди [185].

I.3.3. Твърдофазна екстракция

Твърдофазната екстракция се възприема като високо ефективен подход за изолиране и концентриране, който може да се комбинира с краен спектрометричен анализ, както в “off-line” така и в “on-line” режим на работа [203-205]. Обикновено методът се прилага при използването на малки колони, запълнени с подходяща неподвижна фаза, към която са поставени следните основни изисквания: (а) да притежава висока селективност и капацитет спрямо анализите и (б) да осигурява бързо протичане на процесите на сорбция. Замяната на микро-колони с капилярен навързан реактор (knotted reactor) позволява пропускането на пробни разтвори с по-високи обемни скорости и съкращаване на процедурното време [203].

Способността на ПМ да образуват комплекси с различни органични лиганди позволява да бъде реализирана твърдофазна екстракция по следните начини: (а) комплексообразуващите агенти се внасят директно в пробния разтвор и образуватите неутрални комплекси (или йонни двойки) се задържат на колона с хидрофобна неподвижна фаза: С18-силикагел [111], стирен-дивинилбензен съполимер [92, 137] или активен въглен [206]; (б) пропускане на пробния разтвор през неподвижна фаза, модифицирана чрез химично свързване на комплексообразуващи функционални групи, съдържащи S-, N- или O-атом [116, 207-209]; (в) задържане на ПМ от пробния разтвор от колона, върху чийто пълнеж предварително е адсорбиран лиганд [80, 83, 86, 94, 210] или (г) използване на капилярна навързан реактор с хидрофобна повърхност, върху която се адсорбират комплекси или йонни двойки на ПМ [81, 90, 211]. Следва елуиране на анализите с органични разтворители [80, 83, 90, 94, 111, 116, 208] или минерални киселини, разрушаващи образуватите комплекси [86, 87].

Предимства на твърдофазната екстракция спрямо течна-течната екстракция са намаляване количеството на използваните органични разтворители, постигане на по-високи фактори на обогатяване и възможност за прилагане на автоматизирани "on-line" системи [78, 203]. Същевременно, при разработването на "on-line" методи за твърдофазна екстракция на Pt и особено Rh, възникват затруднения поради бавното протичане на комплексообразуващите процеси. Задоволителни резултати при концентрирането на Pt (IV) са постигнати само когато преди натоварване на колоната, пробните разтвори са третирани с KI [90, 92, 94], SnCl₂ [83, 92, 137] или Na₂SO₃ [94]. Количествен аналитичен добив за Rh е получен при предварителна обработка с SnCl₂ [92].

I.3.4. Съутаяване

Поради ниското съдържание на ПМ в обектите от околната среда и биологичните материали, изолирането на анализите под формата на малко разтворими вещества се осъществява чрез съутаяване. Най-често се прилага редуциционно съутаяване, при което ПМ и подходящ колектор (Te, As, Se) се редуцират до елементно състояние с SnCl₂ [30, 36, 93, 127, 138]. Чрез съутаяване с телур е постигнато над 95% отстраняване на спектрално пречещите елементи при ICP-MS анализа на Rh, Pd и Pt в прахови аерозоли, но въпреки това сигналите за Pd остават запрещени и допълнително трябва да се приложи математична корекция [127].

I.3.5. Стапяне с никелов сулфид или олово

Стапянето на пробите с никелов сулфид или олово е утвърден подход за извличане и изолиране на ПМ при анализа на геологични образци [59, 69], но методите успешно са приложени и при определянето на Rh, Pd и Pt в обекти от околната среда (Табл. 6). Стапянето с NiS или Pb осигурява ефективно разделяне на ПМ от матричните елементи, но подходите изискват използването на големи количества проба, възможно е внасянето на замърсявания от използваните реактиви и отнемат дълго време.

Таблица 6 Методи за разделяне и концентриране на ПМ, приложени при анализ на обекти от околната среда и биологични материали

Обект на изследване	Анализирани елементи	Краен метод за анализ	Бележка	Източник (година)
Йонен обмен				
Уличен прах	Pt	ICP-QMS	Pt е разделена от Hf чрез задържане на пречещия елемент с катионит (HiCHROM, 1x4) от 0.5 M HCl.	[26] (2002)
Уличен прах	Pd, Pt	ICP-OES	Аналитите са изолирани от матричните компоненти на анионит Dowex 1x10. Количествено елуиране на Pd и Pt е постигнато чрез последователно пропускане през колоната (10 пъти) на една и съща порция 0.1 M тиоурея в 0.1 M HCl, загрята до 60 °C.	[108] (2002)
Уличен прах	Pd, Pt	ICP-QMS	Изследвани са различни катионни смоли - най-подходяща е Dowex 50 WX-8 спрямо Dowex 50 WX-2, Dowex HCR-S, Varion KS, Cellex-P. Pt се изолира алтернативно с анионит Cellex-T.	[135] (2006)
Уличен прах, Почва	Pd, Pt	ICP-QMS	На анионит Dowex AG1-X8 е постигнато ефективно разделяне на аналитите от Zn, Ni, Cu, Rb, Hf и Y. За елуент е използвана конц. HNO ₃ (без загряване), но не се постига количествено извличане на Pd и Pt от анионита.	[33] (2000)
Уличен прах, Прахови аерозоли	Pd, Pt	ICP-QMS	Реализирана е "on-line" комбинация между хроматограф (анионен обмен) и ICP-MS. Най-подходяща е AG11 IonPac колона спрямо AG4A-SC, AG10, AG15 и AG16. Постигнато е изолиране на Pd и Pt от пречещи елементи при градиентно елуиране от 0.14 M до 1.5 M HNO ₃ в присъствието на 18 mM оксалова к-на.	[133] (2003)
Почва	Pt	ICP-OES / ETAAS	Разделяне на PtCl ₄ ²⁻ / PtCl ₆ ²⁻ на анионит (Dowex 1x10). На колоната е проведено селективно комплексообразуване на Pt (II) с DDTC и елуиране с MIBK. Остатъчната Pt (IV) се елуира с тиоурея (60 °C). Елуатите с MIBK се минерализират киселинно преди ICP-MS анализ.	[110] (2008)
Урина	Pd	ICP-QMS	"On-line" разделяне и концентриране на Pd чрез катионен обмен и автоматизирана поточно-инжекционна система.	[140] (2007)
Течно-течна екстракция				
Почва	Pd	ETAAS	Реализирана е количествена екстракция на Pd (II)/SnCl ₃ ⁻ /N-butyl-acetamide от солно-кисела среда в 1-пентанол. В ETAAS е внесен аликвот от екстракта.	[88] (2000)
Уличен прах	Pd	ICP-QMS	Аналитът е екстрахиран с DBS в толуен. Орган. р-л е изпарен и остатъка е минерализиран с царска вода преди ICP-MS анализа.	[134] (2006)
Уличен прах	Pd	ICP-QMS	Комплексообразуване с DDTC в присъствие на KI, следва екстракция в хлороформ. Орган. р-л е изпарен и остатъка е минерализиран с 37% HCl + 65 % HNO ₃ преди ICP-MS определяне.	[130] (2003)

Таблица 6 (продължение)

Природни води, Автомобилен катализатор	Rh, Pd, Pt	ETV-ICP-OES	Комплексообразуване с DDTC при загряване, следва екстракция в хлороформ. Орган. фаза се внася директно в ETV.	[118] (2004)
Растителни материали	Pt	ETAAS	Към водната фаза е внесен SnCl_2 и Pt е екстрахирана в MIBK, съдържащ дитизон.	[92] (1993)
Урина	Pd, Pt	ETAAS	Аналитите са екстрахирани с APDC в MIBK. Орган. фаза се внася директно в ETAAS. След три последователни екстракции се постига количествено извличане на Pd и Pt.	[91] (1997)
Твърдофазна екстракция				
Моделни р-ри, Растителни материали	Rh, Pd, Pt	ICP-OES / ETAAS	Комплексообразуване с CMDTC в присъствие на SnCl_2 , следва задържане на комплексите на колона Amberlite XAD-4. Елуиране с 0.5M амониев хидроксид и 1.2% CMDTC. Постигнати са количествени аналитични добиви за Rh, Pd и Pt.	[92] (1993)
Прахови аерозоли	Rh, Pd, Pt	ICP-QMS / ICP-OES	Концентриране чрез образуване на йонни двойки между хлоро-комплексите на Pd и Pt с кватернерен амониев йон (Septonex) и задържане на C18 колона. Елуиране с етанол, който се изпарява преди ICP-MS или ICP-OES анализ. Аналитичният добив за Rh е под 10%.	[111] (1999)
Уличен прах, Почви	Pd	ETAAS	“On-line” концентриране чрез заместване на мед от паладий в предварително образувани и натоварени на колона Cu-PDC комплекси. Минимизирано е преченето от елементи, образувачи по-малко стабилни комплекси от Cu-PDC.	[82] (2005)
Уличен прах, Прахови аерозоли	Pd	ETAAS	“On-line” пропускане на пробния разтвор през C18 колона, на която предварително е адсорбиран DEBT. Pd се задържа поради селективно комплексообразуване, следва елуиране с етанол и директен анализ на елуата.	[80] (2003)
Уличен прах, Прахови аерозоли	Pt	ETAAS	Разделяне и концентриране чрез системата описана в [80]. Pt се задържа на колоната с DEBT след предварително третиране на пробния разтвор с SnCl_2 .	[83] (2004)
Растителни материали, Почва, Води	Pt	ETAAS	Използвана е колона, запълнена със силикагел, химично функционализиран с DPTH. Синтезирания пълнеж е устойчив в диапазона 0-13 pH.	[87] (2003)
Води	Pd	ICP-OES	Pd е концентриран и изолиран от пречещи елементи чрез колона запълнена със силикагел, функционализиран с химично свързан thiophene-2-carbal-dehyde.	[116] (2007)
Уличен прах, Кръвен серум, урина	Rh, Pd, Pt	ICP-TOFMS	“On line” концентриране и разделяне чрез образуване на комплекси на Rh, Pd, Pt с диетилтиоурея и тяхната адсорбция върху стените на PTFE навързан реактор. За елуент е използван метанол, съдържащ 1% HNO_3 , като разтворителя се отстранява чрез мембранна десолвация преди въвеждане в ICP.	[211] (2003)

Таблица 6 (продължение)

Уличен прах, Кръвен серум, Животинска кръв	Pd	ETAAS	“On-line” образуване на йонна двойка между Pd(SCN) ₄ ²⁻ от пробния разтвор и предварително задържан катион (K ⁺ 18-crown-6) върху стените на PTFE навързан реактор.	[81] (2004)
Животинска кръв	Pt	ETAAS	Комплексообразуване между Pt ²⁺ /Pt ⁴⁺ и APDC за 120 min (Pt ⁴⁺ предварително е редуцирана с KI). Следва “on-line” адсорбция на комплексите върху стените на PTFE навързан реактор и последващо елуиране с метанол.	[90] (1998)
Съутаяване; Стапяне с NiS или Pb				
Прахови аерозоли, Уличен прах	Rh, Pd, Pt	ICP-QMS	Съутаяване с телур. Постигнати са частични аналитични добиви (80-90% Rh, 70-80% Pd и 40-60% Pt) като спектралните пречения от ArCu ⁺ и YO ⁺ не са отстранени напълно.	[127] (2003)
Речни седименти	Rh, Pd	ICP-QMS	Съутаяване с телур, съгласно [127].	[36] (2001)
Автомобилен катализатор	Rh, Pd, Pt	ICP-QMS	Изследвано е утаяването на ПМ чрез редукция с SnCl ₂ , но задоволителни резултат са получени само за Pd. Арсен и селен са проучени като колектори. Съутаяването със Se е по-удачно.	[138] (1995)
Уличен прах, Почви, Дънни утайки, Прахови аерозоли	Rh, Pd, Pt	ICP-QMS	Съутаяване с телур (за прахови аерозоли) и стапяне с NiS за останалите проби. Отстранени са спектралните пречения от Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Mo, Hf и Pb.	[30] (1999)
Прахови аерозоли	Rh, Pd, Pt	ICP-MS	Стапяне с NiS, при което е постигнато селективно групово извличане на ПМ.	[22] (2006)
Уличен прах, Почви	Rh, Pd, Pt	ICP-MS	Стапянето с NiS премахва всички спектрални пречения: MO ⁺ , MOH ⁺ , MeAr ⁺ .	[136] (2001)
Уличен прах, Почви	Pt	ICP-OES	Стапяне с Pb и извличане на платината в Ag колектор.	[109] (2003)
Растителни материали	Pd, Pt	ICP-QMS	Стапяне с Pb и извличане на анализите в Ag колектор.	[43] (2003)

Съкращения: DDTС - diethyldithiocarbamate; DBS – dibutyl sulfide; APDC - ammonium pyrrolidinedithiocarbamate; PDC - pyrrolidinedithiocarbamate; DEBT - N,N-diethyl-N'-benzoylthiourea; K⁺18-crown-6 - катионен комплекс на калий с 1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadecane; CMDTC - bis(carboxymethyl)-dithiocarbamate; DPTH - 1,5-bis(di-2-pyridyl)methylene thiocarbonylhydrazide; Septonex - N(1-carbaethoxy-pentadecyl)-trimethylammonium bromide; MIBK – methyl isobutyl ketone.

I.3.6. Анализ на ПМ в органична фаза чрез ICP-спектрометри

Прилагането на методите за разделяне и концентриране в много случаи води до изолиране на ПМ в органична фаза. Непосредственият анализ на органични разтвори чрез ICP-OES и ICP-MS е възпрепятстван поради ниска толерантност на индуктивно свързаната плазма към органични разтворители и влошени метрологични характеристики на регистрираните сигнали [212-214]. Възможни решения за определяне на анализите чрез ICP-спектрометрите са: (а) предварително отстраняване на органичния разтворител чрез пулверизация със система за десолватация; (б) минерализация на обогатената органична фаза или (в) въвеждане на пробата чрез електротермично изпаряване (Табл. 6).

I.4. Екстракция при температура на коагулация

I.4.1. Водни разтвори на повърхностно активни вещества

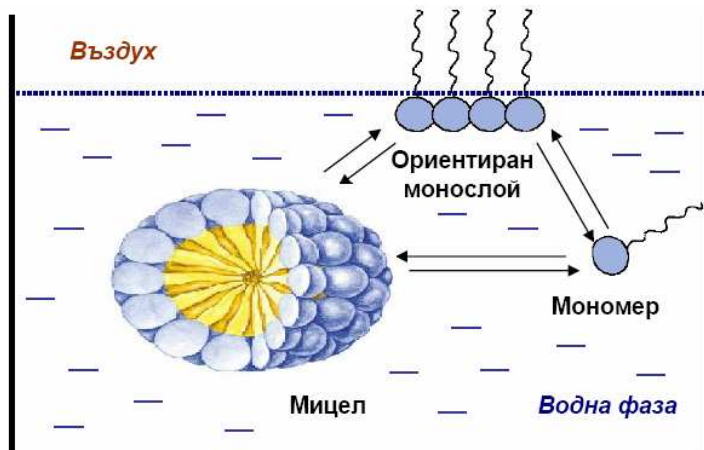
Способността на повърхностно активните вещества (ПАВ) да се разтварят във вода се обуславя от тяхната специфична молекулна структура, съдържаща хидрофобна (R) и хидрофилна (X) групи [215]. ПАВ молекулата може формално да се обозначи като R–X, където R е въглеводородна верига, съдържаща от 8 до 18 въглеродни атома (нар. опашка), а X е йонна или полярна група (нар. глава) [216, 217]. Най-често използваната класификация на повърхностно активни вещества се основава на природата на хидрофилната група и включва четири основни типа: *анионни* ($\text{RCOO}^- \text{Na}^+$ - сапуни; $\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_3^- \text{Na}^+$ - алкилбензен-сулфонати), *катионни* ($\text{RNH}_3^+ \text{Cl}^-$, $\text{RN}(\text{CH}_3)_3^+ \text{Cl}^-$ - високо-молекулни кватернерни амониеви соли), *нейонни* ($\text{RC}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_4)_x\text{OH}$ - алкилфенокси-полиоксиетилен, $\text{R}(\text{OC}_2\text{H}_4)_x\text{OH}$ - полиоксиетиленирани алкохоли) и *цвитерйонни* ($\text{RN}^+\text{H}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ - високомолекулни аминокиселини, $\text{RN}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$ - сулфобетаин) [215-217].

I.4.1.1. Образуване на мицели

Във воден разтвор хидрофобните групи на ПАВ нарушават структурата на водата чрез разкъсване на водородните връзки между водните молекули. Тъй като това повишава свободната енергия на системата (ΔG), в нея възникват спонтанни процеси, водещи до ограничаване на контакта между хидрофобните опашки и разтворителя [215, 216]. Част от ПАВ молекулите образуват монослой на граничната повърхност вода-въздух, като хидрофобните групи се ориентират към въздушната среда (Фиг. 3). Същевременно наличието на хидрофилни групи предотвратява пълното отделяне на ПАВ молекулите от разтворителя в обособена фаза, тъй като това би било свързано с извършването на допълнителна работа за тяхната дехидратация. Алтернативен механизъм за преминаване на системата ПАВ-вода в по-стабилно термодинамично състояние е спонтанната ориентация на ПАВ молекулите в клъстери (мицели) с насочено подреждане на хидрофобните групи към вътрешността на клъстера (ограничаване на техния контакт с разтворителя), докато хидрофилните групи са насочени към водната фаза [217-219] (Фиг. 3). От друга страна, формирането на подредени структури е свързано с намаляване на ентропията, а в случая на йонни ПАВ и с взаимно отблъскване на близко разположените хидрофилни групи с едноименен заряд [220, 221]. Последните две обстоятелства водят до нарастване на свободната енергия на системата от което следва, че образуването на мицели е равновесен процес, а стабилното състояние на системата ще се определя от баланса на факторите благоприятстващи, и тези възпрепятстващи изграждането на мицели.

Формирането на мицели е възможно само когато концентрацията на повърхностно активното вещество е над определена гранична стойност, наречена критична мицеларна концентрация (КМК) [216, 218-220, 222]. В много разреждени разтвори (под КМК), ПАВ

молекулите се намират във водната фаза под формата на отделни молекули (мономери). Когато ПАВ концентрацията се увеличава над КМК в системата се образуват нови мицели, докато концентрацията на мономера във водната фаза при дадени условия се запазва относително постоянна и приблизително равна на КМК [216, 218, 223]. Мицелите имат колоидни размери [216, 219, 222, 224] и се намират в динамично равновесие със свободните мономерни (Фиг. 3). Протичащият обмен на ПАВ молекули се осъществява за сравнително кратко време ($10^{-6} - 10^{-3}$ s) [217, 218]. При тези условия системата ПАВ-вода е изотропна и нано-хетерофазна т.е. псевдо-хомогенна [204, 216, 219, 223].



Фигура 3 Образуване на повърхностен монослой и мицели във воден разтвор на ПАВ

Стойността на КМК зависи от структурата на повърхностно активното вещество, температурата и присъствието в разтвора на електролити или странични органични вещества [219, 220, 225]. Във водна среда КМК намалява при засилване на хидрофобните свойства на ПАВ молекулите. Йонните ПАВ, притежават значително по-висока КМК спрямо техните нейонни аналози със същата хидрофобна група: за молекули с права въглеродна верига от 12 атома, КМК възлиза на $\sim 10^{-2}$ mol.l⁻¹ за йонните ПАВ, което е с два порядъка по-високо спрямо характерните стойности за нейонните молекули ($\sim 10^{-4}$ mol.l⁻¹) [220]. Цвистерийонните ПАВ имат леко понижена стойност на КМК спрямо йонните ПАВ със същия брой въглеродни атоми [220].

Присъствието на електролити във водната фаза води до най-съществени промени на КМК за катионните и анионните ПАВ като ефекта намалява за цвистерийонните и се проявява в най-малка степен за нейонните ПАВ. Електролитите понижават КМК на йонните ПАВ в резултат на електростатично неутрализиране на йонните групи от ПАВ молекулите, което води до намаляване на тяхното взаимно отблъскване в състава на мицелите [220, 221]. Промяната на КМК за цвистерийонните и нейонните ПАВ в присъствие на електролити се обяснява с промяна на състава на водната фаза, при което се намалява или повишава разтворимостта на хидрофобната група от ПАВ молекулата [226, 227]. Ефектът на странични органични вещества върху КМК е резултат от модифициране на водната фаза (напр. промяна на диелектричната константа) или включване на органичните вещества в

състава на мицелите [220].

Геометричната форма на мицелите (сферична, елипсоидална, пръчковидна или плоско-ламеларна), както и тяхната големина, определена от броя на мономерите изграждащи един мицел (агрегационно число), зависят от структурата и концентрацията на повърхностно активното вещество, температурата и присъствието в системата на органични вещества или електролити [219, 220]. Йонните ПАВ формират мицели, съдържащи 50-100 мономера, като агрегационното число рязко нараства при добавяне на електролит (напр. NaCl над концентрация от 0.3 mol.l^{-1}) [220, 221]. Повърхността на мицелите на нейонните ПАВ е електронейтрална и ефекта на електролитите върху агрегационното число е незначителен, но в този случай увеличението на температурата води до драстично нарастване на големината на мицелите [220, 221]. Илюстрация на последният ефект е нарастването на агрегационното число на нейонния ПАВ - $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_6\text{H}$ от 400 на 1400 при повишение на температурата от 25 на 35 °C [228]. Агрегационното число на нейонните ПАВ с полиоксиетиленова хидрофилна група нараства съществено при увеличение на ПАВ концентрацията до стойности с ~3 порядъка над КМК като се достига до формиране на мицели, включващи няколко стотици мономера [220].

1.4.1.2. Разпределение на хидрофобни вещества в системата ПАВ-вода

Мицелите формално могат да се разглеждат като пространствени обекти, изградени от хидрофобно ядро и външна хидрофилна обвивка, осигуряваща тяхното равномерно разпределение във водна среда като стабилни колоидни частици. Неполярната вътрешност наподобява органичен разтворител с тази разлика, че в ядрото на мицела съществува висока степен на подреденост [221]. При наличие на неполярни или слабо полярни вещества в системата ПАВ-вода, те се разпределят между водната фаза и мицелите като при нарастване на хидрофобността на веществата се благоприятства тяхното проникване във вътрешността на мицелите [216, 221, 224, 229]. Последният фактор измества разпределителното равновесие към извличане на хидрофобните вещества в мицелите, като абсолютното количество вещество, което може да бъде извлечено, зависи от броя и големината на мицелите т.е. от вида и концентрацията на ПАВ, състава на водната фаза и температурата [229]. При увеличаване концентрацията на ПАВ над КМК, поради едновременно нарастване на размера на мицелите и техния брой в единица обем, способността за акумулиране на хидрофобни съединения в ядрата им нараства [220, 221]. Rosen посочва, че ефективността на извличане на хидрофобни и слабо полярни молекули в мицелите на различните типове ПАВ, при еднаква въглеродна верига, намалява в реда: нейонни, катионни, анионни [229]. Поради най-ниските стойности на КМК за нейонните ПАВ [220], техните разтвори притежават най-висок потенциал за акумулиране на хидрофобни молекули в мицели. Последният факт е предпоставка за предпочитане на нейонни ПАВ, спрямо йонните аналози, когато се цели в мицелите на системата да бъдат извлечени

вещества с малка разтворимост във вода [219].

От нейонните ПАВ най-широко приложение са намерили видовете, при които хидрофилната група е съставена от нагъната полиоксиетиленова верига [215, 225, 230]. Последната се хидратира във воден разтвор, поради възможността за образуване на водородни връзки между О-атоми от оксиетиленовите сегменти и Н-атоми от водните молекули [216, 230]. На Табл. 7 са посочени търговски продукти, представители на алкилфенокси-полиоксиетилените и са обозначени свойства на техните водни разтвори.

Таблица 7 Представители на търговски продукти - нейонни ПАВ и свойства на техните водни разтвори (КМК - критична мицеларна концентрация; N - агрегационно число; ТК - температура на коагулация)

Структурна формула	Търговски продукт	КМК, mM	N	ТК, °C (ПАВ конц, %)	Мицели ^д
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	n=7-8	Triton X-114	0.25 – 0.28 ^а	-	23.6 (0.1) ^б 25 (5.0) ^б 30 (10) ^б
	n=9-10	Triton X-100	0.30 – 0.33 ^а	120 – 140 ^б	64 (0.25) ^г 65 (7.0) ^г
$\text{C}_9\text{H}_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$	n=7-8	PONPE 7.5	0.085 ^б	-	1 (0.1) ^б 6 (5.0) ^б
	n=10	PONPE 10	0.075 ^а	276 ^а	62-65 ^б

^а При 25 °C съгласно [220]; ^б Източник [219]; ^в Източник [231]; ^г Източник [223]; ^д Граф. визуализация [229].

1.4.1.3. Феномен на коагулация и фазово разделяне на разтвори на нейонни ПАВ

При загряване на водните разтвори на нейонни ПАВ с полиоксиетиленова верига, над определена температура (нар. *Cloud Point* - температура на коагулация - ТК) се инициира образуването на големи агломерати от коагулирани мицели, поради което изходния псевдо-хомогенен мицеларен разтвор преминава в двуфазна система [216, 219, 222, 225, 229, 232]. Фазовото разделяне настъпва в тесен температурен интервал, който е относително постоянен при концентрации на ПАВ от порядъка на няколко процента (Табл. 7). При достигане на ТК първоначално се наблюдава помътняване на разтвора, поради разсейване на преминалата видима светлина от ПАВ агломератите, след което разликата в плътностите на двете фази води до тяхното физично разделяне. Образува се водна фаза, която съдържа разтворени ПАВ молекули (предимно в мономерна форма) с концентрация приблизително равна на КМК при съответната температура. Втората фаза е вискозна течност, съставена от коагулиралите и седиментирани ПАВ агломерати, нар. ПАВ-обогатена фаза (surfactant-rich phase). В състава на ПАВ-обогатената фаза е включено и известно количество вода. Разделянето на фазите е обратимо и при охлаждане на системата под ТК отново се получава псевдо-хомогенен мицеларен разтвор.

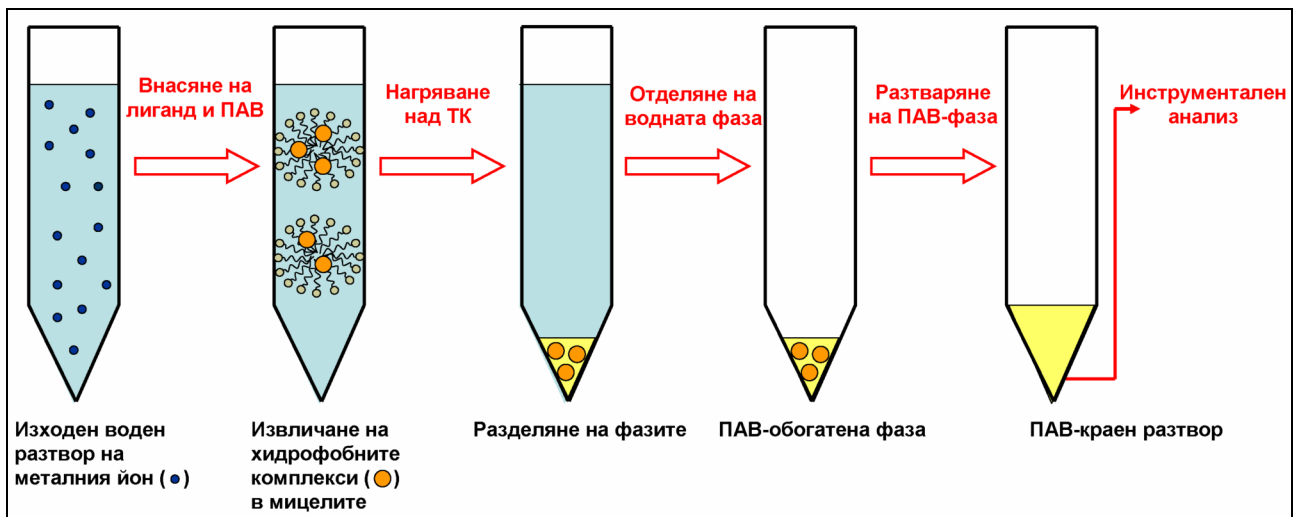
Обяснението на феномена на фазово разделяне на нейонните ПАВ над ТК е дискуссионна тема в научната литература [216, 222, 230]. Разделянето на фазите при висока температура може да се обясни с: (а) разкъсване на водородните връзки между оксиетиленовите сегменти и водните молекули [233, 234] или (б) конформационна промяна в оксиетиленовата верига, намаляваща полярността на (-OCH₂CH₂-) групите и понижаваща тяхната хидрофилност [235, 236].

За хомоложните серии от полиоксиетиленови нейонни ПАВ е известно, че ТК нараства с намаляване дължината на въглеродородната верига или с увеличаване на оксиетиленовата част в молекулата [219, 221, 230] (Табл. 7).

Температурата на коагулация на системата ПАВ-вода зависи от концентрацията на повърхностно активното вещество (Табл. 7). Стойността на ТК може да бъде променена и от присъствие във водната фаза на: втори тип ПАВ, киселини или основи, електролити и различни органични вещества [216, 219, 225, 229, 230, 237]. Ефектът на органичните съединения се обяснява с промяна в състава на мицелите, поради извличане на веществата или формирането на смесени мицели, докато влиянието на електролитите е резултат от модифициране на водната фаза [229, 230].

I.4.2. Разделяне и концентриране на метални йони чрез екстракция при температура на коагулация

Загряването на системата нейонен ПАВ-вода над ТК води до получаване на ПАВ-обогатена фаза, в която могат да бъдат извлечени и концентрирани хидрофобни вещества [219, 225, 232, 238, 239]. Процедурата е наречена *Cloud Point Extraction* (Екстракция при Температура на Коагулация – ЕТК) и за първи път е приложена от Watanabe и Tanaka през 1978 г. при екстракция на цинк под формата на хелатен комплекс с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол [240]. Свързването на металните йони в хидрофобни комплекси позволява тяхното извличане в ядрата на мицелите и изолиране в ПАВ-обогатената фаза, след достигане на температурата на коагулация [216, 222, 225, 239, 241]. В този случай факторите, от които зависи ефективността на ЕТК са: хидрофобността на използвания лиганд и получения комплекс(и); равновесната константа на комплексообразуване; кинетиката на формиране на комплексите и следващия фазов пренос [225]. При комплексообразуване в мицеларен разтвор, локализацията на извършвания процес (в обема на водната фаза или на повърхността на мицела) зависи от хидрофобността на използваните лиганди. Установено е, че при хидрофилни лиганди, комплексообразуването преимуществено се извършва във водната фаза, което от своя страна води до протичане на процеса с по-висока скорост. При нарастване хидрофобността на лигандите, степента на извличането им в ядрата на мицелите нараства, което затруднява контакта им с металните йони във водната фаза. В такива случаи химичната реакция на комплексообразуване протича главно в самите мицели [224].



Фигура 4 Схематично представяне на екстракцията при температура на коагулация на хидрофобни комплекси на метални йони

От направения литературен преглед може да се изведе следната обобщена схема за провеждане на ЕТК на метални йони (Фиг. 4): към рН буфериран разтвор (10 до 50 ml) на металния йон(и) се внася нейонно ПАВ в концентрация надвишаваща КМК (0.1 – 2% m/v). Използваният лиганд се въвежда под формата на разтвор или твърда субстанция. Получената система се привежда в двуфазна чрез нагряване над температурата на коагулация или чрез понижаване на ТК, под обикновената стайна температура, посредством добавяне на електролити. Формираната нова фаза от агломерирани мицели създава достатъчно обемиста хидрофобна среда, подходяща за акумулиране на комплекси с големи неутрални молекули. Разделянето на фазите се осъществява гравитационно или чрез центрофугиране при поддържане на температурата над ТК. Обикновено ПАВ-обогатената фаза (с обем <1 ml) е с по-висока плътност и седиментира на дъното на реакционната епруветка. При охлаждане под 0 °С, вискозитетът на ПАВ-обогатената фаза нараства значително и водната фаза може да се отстрани чрез отдекантиране или отпипетиране. За последващ инструментален анализ, ПАВ-обогатена фаза се разтваря, при което се получава ПАВ-краен разтвор с нисък вискозитет. Изборът на разтворител на ПАВ-обогатената фаза е от съществено значение за успешното привеждане на анализите в хомогенен ПАВ-краен разтвор и за съвместимостта на последния с инструменталния метод за анализ.

Таблица 8 Приложение на ЕТК за разделяне и предварително концентриране при елементния анализ за периода 1998 - 2008 г.

Анализирани елементи	Обект на изследване	Използван лиганд	Използван ПАВ	Краен метод за анализ	Източник (година)
Ag, Au	Геологични проби	DDTP	Triton X-114	FAAS	[242] (1998)
Zn, Ni	Минерална, речна и морска вода	PAN	Triton X-114	FAAS	[243] (1998)
Ag, Au, As, Se, Cd, Cu, Pb	Речна и морска вода	DDTP	Triton X-114	ICP-MS	[244] (2000)
Cd, Cu, Pb, Zn	Чешмяна, речна и морска вода	TAN	Triton X-114	FAAS	[245] (2001)
Co, Ni	Чешмяна, речна и морска вода	TAN	Triton X-114	FAAS	[246] (2001)
Fe	Вино	APDC	Triton X-100 + Triton X-45	FAAS	[247] (2002)
V	Парентерални разтвори	5-Br-PADAP	PONPE 5.0	ICP-OES	[248] (2002)
Cr, Cu	Водни проби	8-HQ	Triton X-100	ICP-OES	[249] (2003)
Dy	Урина	5-Br-PADAP	PONPE 7.5	ICP-OES	[250] (2003)
Ni	Отпадни води от петролна рафинерия	5-Br-PADAP	Triton X-114	FAAS	[251] (2004)
Cd, Ni	Чешмяна, речна и морска вода	Dithizone	Triton X-114	FAAS	[252] (2004)
Cd	Природни води	PMBP	Triton X-100	FAAS	[253] (2005)
Cd, Pb	Животински биологични тъкани, човешка коса	DDTP	Triton X-114	ETAAS	[254] (2005)
Mo	Растителни проби	8-HQ	Triton X-100	ICP-MS	[255] (2005)
Sb (III) / Sb(IV)	Водни проби и урина	APDC	Triton X-114	ETV-ICP-OES	[256] (2006)
Se (IV) / Se (VI)	Природни води	APDC	Triton X-114	ETV-ICP-MS	[257] (2006)
Mn	Водни проби и мляко	PAN	Triton X-114	FAAS	[258] (2006)
Pb	Езерни седименти, дънни утайки	BCB	Triton X-114	FAAS	[259] (2007)
Pb, Cd	Урина	DDTP	Triton X-114	ETAAS	[260] (2007)
Be	Водни проби	1,8-dihydroxy-anthrone	Triton X-114 + CPC	ICP-OES	[261] (2008)

Съкращения: DDTP - O,O-diethyldithiophosphate; PAN - 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol; TAN - 1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol; APDC - ammonium pyrrolidinedithio-carbamate; 5-Br-PADAP - 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol; PMBP - 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone; 8-HQ - 8-hydroxyquinoline; BCB - brilliant cresyl blue; CPC - cetyl-pyridinium chloride.

При справка с ключова дума "*cloud point extraction*" за периода до 02.2008 г. (Scopus) са открити 253 научни статии, като само 138 от публикациите касаят екстракция и определяне на елементи или техни форми на присъствие. ЕТК е комбинирана с атомен спектрален анализ в общо 95 работи, като делът на използваните инструментални техники, в брой статии, е както следва: FAAS - 46, ETAAS - 30, ICP-OES - 15, ICP-MS - 4. Най-често използваните разтворители на ПАВ-обогатената фаза са метанол или етанол, съдържащи разредени киселини, като крайните разтвори са анализирани преимуществено с атомно-абсорбционни спектрометри. От представените данни се забелязва, че комбинацията между ЕТК и ICP-спектрометрите е в своя начален етап на изследване, като в обзор на Paleologos [222] се съобщава, че съвместимостта на мицеларните разтвори с ICP не е изяснена напълно. Поради ниската толерантност на плазмата към алкохоли, възникват затруднения при анализ на ПАВ-крайните разтвори, получени след разреждане с метанол или етанол. Възможни решения в този случай са дискретното въвеждане в ICP на разтворите с високо съдържание на алкохоли чрез поточно-инжекционни системи [244, 248] или чрез предварително електротермично изпарение [256, 257, 262, 263]. Толерантността на ICP към ПАВ-крайните разтвори е повишена алтернативно чрез използване на минерални киселини като разтворители на ПАВ-фазата [250, 264-267].

В Табл. 8 са представени приложения на екстракцията при температура на коагулация, като предварителна стъпка на разделяне и концентриране, при елементния анализ. Процедурата е използвана при определяне на Rh, Pd и Pt в човешка коса и урина с ETV-ICP-MS [262]. Платиновите метали, под формата на хлоро-комплекси в изходния разтвор, се извличат в ПАВ-обогатената фаза след комплексообразуване с амониев диетилдитиофосфат (при загряване до 40 °C за 15 min), но липсват данни за постигнатите аналитични добиви. Същевременно се съобщава, че за разлика от Pd и Pt, предварителното концентриране на Rh не подобрява неговата границата на откриване. Авторите не дават обяснение на този факт, но възможна причина е частична екстракция на родий.

В заключение може да се посочи, че през последните няколко години екстракцията при температура на коагулация придобива все по-голяма популярност, поради доброто съгласуване на метода с концепцията за "Зелена химия" (Green chemistry), формулирана чрез 12 основни принципа [268-270]. Философията на Зелена химия се основава на дизайна, развитието и използването на химични процеси и продукти, осигуряващи намаляване или премахване на опасните за човешкото здраве и околната среда реагенти. Съгласно източници [216, 219, 225], ЕТК се определя като "зелен аналитичен метод" поради: (а) използването на малки количества (<0.5 g) не-токсични, не-летливи, трудно възпламеними и евтини повърхностно активни вещества, вместо необходимите големи обеми (>10 ml) силно токсични и лесно запалими органични разтворители при течно-течната екстракция и (б) миниатюризация на екстракционната система.

II. ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ

Целта на изследванията е да се проучат възможностите за използване на екстракция при температура на коагулация за предварително разделяне и концентриране на Rh, Pd и Pt с оглед създаване и охарактеризиране на процедури, позволяващи ефективното им групово определяне чрез методи на плазмената спектрометрия (ICP-MS и ICP-OES). Поставената цел включва и разширяване обхвата от аналитични приложения и подобряване на метрологичните характеристики на инструменталния анализ с индуктивно свързана плазма.

Поставени са следните изследователски задачи:

1. Да се разработят, охарактеризират и сравнят различни процедури за провеждане на екстракция при температура на коагулация при вариране на: (а) вида на лигандите, използвани за получаването на екстрахируеми комплекси на Rh, Pd и Pt; (б) добавяне на промотори, стимулиращи комплексообразуването на йони на платинови метали; (в) източници за внасяне на енергия в екстракционната система – загряване на котлон, микровълново или ултразвуково лъчение.
2. Да се избере подходящ разтворител за получената след предварително концентриране ПАВ-обогатена фаза, осигуряващ едновременно: (а) количествено възстановяване на определяемите елементи в хомогенен разтвор и (б) съвместимост на ПАВ-крайния разтвор с непрекъснатата пулверизация при ICP-спектрометрите.
3. Да се проучи матричното влияние на ПАВ-крайните разтвори, получени след екстракция при температура на коагулация с различни лиганди (2-меркапто-бензотиазол, N,N'-дифенилтиоурея и амониев O,O'-диетилдитиофосфат) върху аналитичните сигнали, регистрирани чрез ICP-MS и ICP-OES.
4. Да се охарактеризират възникващите затруднения при директен инструментален анализ на Rh, Pd и Pt в реални образци – фармацевтични продукти и проби от уличен прах.
5. Да се оцени приложимостта на разработените аналитични процедури на екстракция при температура на коагулация за определяне на Rh, Pd и Pt в лекарства от търговската мрежа и уличен прах и се открият метрологичните достойнства на анализа след предварително разделяне и концентриране спрямо директното определяне на платиновите метали в същите обекти.

III. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

III.1. Апаратура

В хода на изследванията е използвана следната апаратура:

III.1.1. Квадруполни масспектрометри с индуктивно свързана плазма (ICP-QMS)

- Thermo Elemental VG PQ ExCell.
- Perkin-Elmer SCIEX ELAN 500 с обновено компютърно управление и софтуер на ELAN 5000.

И двата масспектрометра имат работен диапазон на квадрупола 6 - 245 аму, ползват RF генератор с честота 27.12 MHz, оборудвани са с никелови саплер и скимер и концентрична кварцова горелка.

III.1.2. Оптико-емисионен спектрометър с индуктивно свързана плазма (ICP-OES)

- Perkin-Elmer Optima 4300 DV със SCD-матричен (Segmented-array Charge-coupled Device) детектор и възможност за аксиално и радиално наблюдение на 40 MHz плазмен разряд. Спектрален диапазон: 165 – 782 nm.

III.1.3. Атомно-абсорбционни спектрометри (AAS)

- Perkin-Elmer AAS модел 5100 с графитна пещ HGA-600 и Зееманов коректор на неселективната абсорбция. Апаратът е оборудван с автоматично устройство (AS-60) за внасяне на пробите в графитната пещ.
- Perkin-Elmer AAS модел 4000 с пламъков атомизатор, снабден с деутериев коректор на неселективната абсорбция, корозионно устойчив, настройващ се пулверизатор, ударен аерозолен разпрашител и витлов спойлер. Използван е стандартен пламък въздух / ацетилен, като съотношението на газовите потоци е оптимизирано за всеки конкретен анализ.

III.1.4. Микровълнови системи

- MDS-81D (CEM corp.) с максимална мощност 600 W.
- MSP 1000 (CEM corp.) с максимална мощност 950 W, оборудвана с тефлонови съдове за разлагане под налягане (max 220 psi) и със система за контрол на налягането.

III.1.5. Ултразвукови системи

- UP 200S ултразвуков процесор (Dr. Hielscher GmbH, Teltow, Germany) с работна честота 24 kHz и максимална мощност 200 W.
- UIP 500 ултразвуков процесор (Dr. Hielscher GmbH, Teltow, Germany) с работна честота 20 kHz и максимална мощност 500 W.

Използван е цилиндричен стъклен сонотрод, който при внасяне в изследваните разтвори предава директно ултразвуковата енергия в реакционната среда.

III.1.6. Друга използвана апаратура и лабораторни съдове

Система за наблюдения на аерозолни параметри **Two-Dimensional Phase Doppler Particle Analyzer (2D-PDPA)**, TSI Inc., Shoreview, USA), ползваща специализиран софтуер за обработка на данните **FlowSizer**; Термо-регулируема водна баня, загрявана на керамичен котлон **BIBBY B210**; Бидестилатор **Fi-streem** (FISONS Scientific Equipment, UK); Електронни везни **OHAUS** с клас на прецизност от 0.1 mg; Микролитрови пипети **Eppendorf** и **BRAND**; Лабораторни съдове от борсиликатно стъкло, полипропилен и тефлон; Епруветки с конично дъно и винтова капачка с обем 12 и 50 ml.

III.2. Реактиви, стандартни разтвори и проби за анализ

III.2.1. Използвани реактиви

За изследванията са използвани: HNO_3 suprapur, $d = 1.40 \text{ g.cm}^{-3}$ (Merck); HCl suprapur, $d = 1.15 \text{ g.cm}^{-3}$ (Merck) и HCl p.a., $d = 1.19 \text{ g.cm}^{-3}$ (Merck); 30% H_2O_2 p.a. (Merck); Triton X-100 (TX-100), (Sigma, St Louis, US); 2-mercaptobenzothiazole (2-МБТ), 97% (Alfa Aesar, Karlsruhe, Germany); N,N'-diphenylthiourea (N,N'-ДФТ), 98% (Alfa Aesar, Karlsruhe, Germany); ammonium O,O'-diethylthiophosphate (NH_4 -ДЕДТФ), 95% (Sigma-Aldrich); thiourea (ТУ), 99% (Alfa Aesar, Karlsruhe, Germany); KI p.a. (Merck); SnCl_2 p.a. (Merck).

III.2.2. Стандартни разтвори

Стандартни разтвори на Pt (II) и Pt (IV) са получени при разтварянето на $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_4$ (Fluka AG, Buchs SG, Switzerland) и PtCl_4 (E. Merck) в 1 mol.l^{-1} HCl . Използвани са едноелементни разтвори на ПМ: Rh 10 mg.l^{-1} (Fluka Chemie GmbH, Buchs, Switzerland), 1000 mg.l^{-1} Pd и 1000 mg.l^{-1} Pt (High-Purity Standards, Charleston, England). Едноелементни търговски стандарти на 1000 mg.l^{-1} Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Cd, Pb, Hf (High-Purity Standards, Charleston, England) и многоелементния (23 елемента) ICP-Multi IV (Merck, № 1.11355.0100) са използвани за изучаване на потенциални пречещи ефекти.

III.2.3. Междинни разтвори на реагенти

Всички разтвори са приготвяни с двойно дестилирана вода. Използвани са следните междинни разтвори: 10% Triton X-100 във вода; 8% KI във вода; 8% SnCl_2 в 6 mol.l^{-1} HCl ; 1% 2-МБТ в 0.5 mol.l^{-1} амониев хидроксид; 5% NH_4 -ДЕДТФ във вода; 2% ТУ във вода.

III.2.4. Проби за анализ

Съдържанието на платинови метали е определено в следните обекти:

- Tritace (Sanofi-Aventis), Vivace (Actavis), Laprilen (Ecopharma) и Enalapril (Чайкафарма) - търговски лекарствени продукти от групата на АСЕ-инхибиторите (инхибитори на Ангиотензин-конвертиращ ензим). Фармацевтичните медикаменти са под формата на таблетки и са набавени от аптечната мрежа.
- Carboplatin 10 mg.ml^{-1} (Ebewe Pharma, Austria) - течен лекарствен продукт за интравенозно приложение.

- Крайпътен прах, събран от авто-магистрала в близост до Аликанте, Испания (УП Аликанте); Уличен прах, събран от тунел с автомобилен трафик (УП QuaNas) и предоставен за изпитване в междулабораторно сравнение, организирано по EU project No. G7RT-CT-2002-05110, acronym QuaNas. УП Аликанте е разделен на фракции чрез сито (200 μm), като на анализ е подложена фината фракция. УП QuaNas е изследван във формата, под която е получен.

III.3. Оптимизация на екстракцията при температура на коагулация

Процедурата на предварително концентриране е оптимизирана с моделни разтвори на ПМ в среда на солна киселина: 0.1 - 4 mol.l⁻¹. Изследвана е ЕТК на Rh (III), Pd (II), Pt (II) и Pt (IV). В конични епруветки от 50 ml са приготвени едноелементни или комбинирани разтвори на Rh, Pd и Pt с краен обем от 40 ml. Triton X-100 е внасян в екстракционната системата с различна крайна концентрация (max 1%), след което е прибавен органичният лиганд (един от: 2-МБТ; N,N'-ДФТ; NH₄-ДЕДТФ; ТУ). Изследвани са вариращи молни отношения лиганд/комплексообразувател. Опционално е внасян редуциращ агент (KI или SnCl₂) на ниво до 0.1%.

Екстракционната система се загрява над температурата на коагулация (~72 °C за 1 mol.l⁻¹ HCl) чрез два алтернативни подхода – термостатиране на водна баня, загрявана на котлон или микровълново облъчване. Продължителността на загряването (инкубационно време) се отчита от момента, в който се достига ТК. ПАВ-обогатената фаза се утаява гравитационно по време на инкубирането. Следва охлаждане на двуфазната система във фризер (-18 °C за 1 h), при което се повишава вискозитета на ПАВ-обогатената фаза. Горната водна фаза е отделена чрез отдекантиране или отпипетиране на студено.

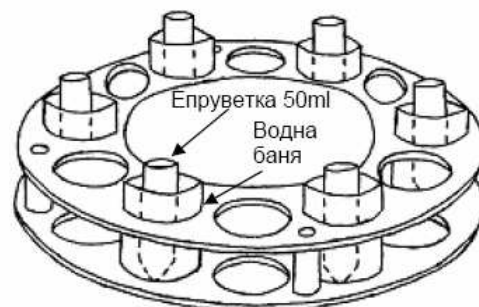
ПАВ-обогатената фаза е разтворена с 1 mol.l⁻¹ HCl до 5 или 10 g в реакционната епруетка. Полученият разтвор е въведен в ICP-MS или ICP-OES чрез непрекъснато пулверизиране. Калибрационни стандарти са приготвени чрез дотиране на междинни водни стандарти на ПМ към разтворената ПАВ-обогатена фаза на процедурната празна проба. Подходът е наречен ПАВ-имитирана калибрация.

III.3.1. ЕТК с термостатиране на водна баня, конвенционално загрявана на котлон (К-ЕТК)

При К-ЕТК разделянето на фазите е постигнато чрез загряване на екстракционната система на водна баня при 95 °C за съответното инкубационно време: 10 - 120 min.

III.3.2. Микровълново-подпомогната ЕТК (МВ-ЕТК)

МВ-ЕТК е проведена в микровълновата система MDS-81D. При този подход всяка реакционна епруветка е поставена във външен съд, запълнен с вариращо количество вода (Фиг. 5), така че общият обем на всяка установка, съставена от двойка съдове (вътрешна реакционна епруветка и външен съд с вода) е доведен до ~100 ml (обикновено 40 ml разтвор в епруветката и 60 ml баластна вода). Шест такива установки са позиционирани на търговския карусел на микровълновата система и са подложени на микровълново облъчване. За достигане на температурата на коагулация е приложено лъчение с мощност 100% (600 W) в продължение на 5 min, след което пробите се охлаждат за 1 min. За гравитационно разделяне на фазите, мощността е намалена на 60% (360 W) и микровълновата енергия се подава на цикли от 5 min облъчване, следвани от 1 min охлаждане.



Фигура 5 Стандартен карусел на MDS-81D микровълнова система и шест установки (конична епруветка и водна баня), използвани за МВ-ЕТК

III.3.3. ЕТК с предварително ултразвуково третиране (УЗ-К-ЕТК)

При стайна температура екстракционната система е третирана с ултразвуково лъчение посредством цилиндричен стъклен сонотрод, внесен в реакционната епруветка и захранван от ултразвукови процесори: UP 200S (90% мощност, 180 W) или UIP 500 (100% мощност, 500 W). Времето на облъчване е варирано от 5 до 20 min, след което пробите са подложени на стандартната К-ЕТК за инкубационно време от 15 min при 95 °C.

III.4. Подготовка на проби за анализ

III.4.1. Методика за киселинно разтваряне на лекарствени продукти

- *Микровълново разтваряне под налягане:* В микровълновите съдове директно са внесени ~0.4 g проби, претеглени на аналитична везна. Използвани са две алтернативни киселинни смеси за разтварянето на лекарствените таблетки: (а) 6 ml царска вода; (б) 4 ml к.НСl и 2 ml 30% H₂O₂. В двата случая, добавянето на киселинната смес към пробата води до екзотермичен процес, поради което е изчакано в продължение на 1 h за преустановяване на първоначалната реакция и охлаждане на пробите. Съдовете са запечатани и пробите са подложени на микровълново разтваряне, използвайки системата MSP 1000 (Табл. 9).

Таблица 9 Програма за микровълново облъчване при разтваряне на лекарства (6 съда)

Стъпка	1	2	3	4
Мощност, W	570	570	285	285
Налягане, psi	80	80	120	120
Време на лъчение, min	2	2	2	2
Охлаждане, min	5	5	5	30

След разтваряне пробите се прехвърлят в мерителни колби от 25 ml и се доливат с вода (ФР ~ 62.5).

- *Разтваряне на котлон*: В мерителни колби (25 ml) от борсиликатно стъкло директно са внесени ~0.4 g проби, претеглени на аналитична везна. Добавени са 4 ml к.НСl и 2 ml 30% H₂O₂. След преустановяване на първоначалната реакция и охлаждане на пробите (1 h), колбите се загряват на керамичен котлон, като се поддържа температура, при която умерено се отделят газови продукти от разлагането на водородния пероксид. Загряването продължава до пълната деструкция на H₂O₂ (~10 min). След охлаждане пробите се доливат до марката с вода.

III.4.2. Предварително третиране на уличен прах с разредена солна киселина

В Бехерова чаша от 150 ml е внесен ~1 g уличен прах, претеглен на аналитична везна. Добавени са 50 ml 0.35 mol.l⁻¹ HCl и при стайна температура е осигурено време на контакт от 1 h при периодично разклащане. След това фазите се разделят чрез филтруване на претеглен филтърен диск (Filtrak, Grade: 289, d = 125 mm), предварително омокрен и промит с 1 mol.l⁻¹ HCl. Киселинният извлек е използван за директен анализ на отстранените пречещи компоненти или е подложен на МВ-ЕТК с 2-МБТ. Остатъкът от уличен прах е изсушен при 80 °С за 12 h и претеглена порция от него е разтворена чрез киселинна минерализация както следва в III.4.3.

III.4.3. Микровълново разтваряне на уличен прах

В микровълнови съдове са претеглени ~0.25 g от уличен прах без предварителна обработка или 0.3 - 0.5 g остатък от прах след предварително третиране с 0.35 mol.l⁻¹ HCl. Към пробите са добавени 9 ml царска вода и е изчакано ~30 min за преустановяване на започналата при стайна температура екзотермична реакция. Съдовете са запечатвани и пробите са подложени на микровълново облъчване, използвайки системата MSP 1000 (Табл. 10).

Таблица 10 Програма за микровълново облъчване при разтваряне на уличен прах (6 съда)

Стъпка	1	2	3	4	5
Мощност, W	300	450	600	600	700
Налягане, psi	50	100	120	120	160
Време на лъчение, min	10	20	10	10	5
Охлаждане, min	10	10	15	15	30

След разтваряне пробите са прехвърлени в мерителни колби от 100 ml и са доляти с вода (ФР ~ 400 за уличен прах без предварителна обработка; ФР ~ 100 за прах след третиране с 0.35 mol.l⁻¹ HCl).

III.5. Апаратурни условия

III.5.1. ICP-MS ELAN 500 и PQ ExCell

Масспектрометърът ELAN 500 е използван в етапа на оптимизиране на ЕТК. ICP-MS PQ ExCell е използван както за директен анализ на Rh, Pd и Pt в лекарствени вещества и проби от улични прахове, така и след предварително концентриране на определяемите елементи от тези обекти. На Табл. 11 са представени работните параметри на двата мас-спектрометъра.

Таблица 11 Работни параметри на ELAN 500 и PQ ExCell

	Elan 500	PQ ExCell
Условия на плазменния разряд		
RF мощност:	1.25 kW	1.30 kW
Ar охлаждащ поток:	16.2 l.min ⁻¹	14 l.min ⁻¹
Ar спомагателен поток:	1.7 l.min ⁻¹	1.0 l.min ⁻¹
Ar пулверизиращ поток:	1.3 l.min ⁻¹	0.82 l.min ⁻¹
Разход на проба:	0.90 ml.min ⁻¹	1.0 ml.min ⁻¹
Пулверизатора:	Cross-flow	Concentric (Meinhard)
Аерозолна камера:	Scott double-pass	Impact bead (Peltier-cooled, 4 °C)
Конуси на интерфейса (sampler and skimmer):	Ni	Ni
Настройки на мас-спектрометъра		
Resolution:	Normal	Normal
Acquisition mode:	Peak Hopping	Peak Jump
Channels per Mass:	1	1
Dwell time:	300 ms	100 ms
Sweeps:	1	1
Readings:	10	20
Наблюдавани изотопи		
Определяеми елементи	¹⁰³ Rh, ¹⁰⁵ Pd, ¹⁰⁸ Pd, ¹⁹⁵ Pt	¹⁰³ Rh, ¹⁰⁵ Pd, ¹⁰⁶ Pd, ¹⁰⁸ Pd, ¹¹⁰ Pd, ¹⁹⁴ Pt, ¹⁹⁵ Pt, ¹⁹⁶ Pt
Вътрешни стандарти	¹¹⁵ In, ¹⁹³ Ir	⁷² Ge, ¹¹⁵ In, ¹²⁸ Te, ¹³⁰ Te, ¹⁸⁷ Re, ¹⁹³ Ir

PQ ExCell е използван за анализ на елементите, които могат да предизвикат спектрално пречене върху сигналите на ПМ в изследваните обекти. Наблюдавани са изотопите на ⁶³Cu, ⁶⁵Cu, ⁶⁴Zn, ⁶⁶Zn, ⁶⁸Zn, ⁸⁵Rb, ⁸⁸Sr, ⁸⁹Y, ⁹⁰Zr, ⁹²Zr, ⁹⁴Zr, ⁹⁵Mo, ⁹⁸Mo, ¹¹¹Cd, ¹¹⁴Cd, ²⁰⁶Pb, ²⁰⁸Pb, ¹⁷⁸Hf, ¹⁸⁰Hf.

III.5.2. ICP-OES Optima 4300

ICP-OES Optima 4300 е използван за алтернативно определяне на ПМ в ПАВ-крайните разтвори, получени след ЕТК. Методът е приложен и за идентификация на конкурентни комплексобразуватели при изучаване на селективността на използваните лиганди по отношение на ПМ. Работните параметри на Optima 4300 са представени на Табл.12.

Таблица 12 Работни параметри на ICP-OES Optima 4300

Инструментални настройки		Наблюдавани линии, (тип линия ^a - λ nm)	
		Определяем ПМ	Конкурентни комплексобразователи
RF мощност:	1.30 kW	Rh I - 343.489	Bi I - 223.061; Bi I - 306.766
Ag охлаждащ поток:	15 l.min ⁻¹	Rh II - 233.477	Cd I - 228.802; Cd I - 361.051
Ag спомагателен поток:	0.2 l.min ⁻¹	Pd II - 248.892	Co II - 228.616; Co II - 238.892
Ag пулверизиращ поток:	0.75 l.min ⁻¹	Pd I - 324.270	Cr II - 267.716; Cr I - 357.869
Разход на проба:	1.0 ml.min ⁻¹	Pd I - 340.458	Cu II - 224.700; Cu I - 327.393
Пулверизатор:	Conical®, Glass Expansion	Pd I - 363.470	Fe II - 238.204; Fe II - 259.939
Аерозолна камера:	Cyclonic (Tracey Spray Chamber), Glass Expansion	Pt II - 214.423	Mn II - 257.610; Mn II - 294.920
Оптично наблюдение:	Аксиално	Pt I - 265.945	Ni II - 231.604; Ni I - 341.476
Регистрация на сигналите:	Височина на пика	Pt I - 299.797	Pb II - 220.353; Pb I - 283.306
Бр. паралелни измервания:	5		Zn II - 206.200; Zn I - 334.501
Фонова корекция:	“on line”		

^a I – атомни линии; II – йонни линии.

III.5.3. AAS 5100

Perkin-Elmer AAS 5100 е използван за алтернативно определяне на Pt в ПАВ-крайните разтвори, получени след ЕТК. На Табл. 13 е представена оптимизираната температурна програма при внасянето на разтвор от 10 - 30 μ l и използването на пиролитна графитна пещ без платформа.

Таблица 13 Температурна програма на AAS 5100 за определяне на Pt (дължина на вълната 265.9 nm; спектрален процеп 0.7 nm; Масман тръбичка с пиролитно покритие; атомизация от стена)

Stage	Furnace temp., C ^o	Time, s		Internal gas flow, ml.min ⁻¹	Read, s
		Ramp	Hold		
1	80	10	30	300	
2	130	10	20	300	
3	1300	20	20	300	
4	2500	1	11	0	-1
5	2600	3	2	300	
6	20	5	10	300	

III.6. Изчисления

- Параметрите на регресионните прави (наклон и отрез) и техните стандартни отклонения са изчислени с функцията “LINEST” на MS Excel, ползваща метода на най-малките квадрати.
- Комбинираната неопределеност е изчислена по метода на Kragten [271] като за целта се създават електронни таблици (ползва се MS Excel) за съответните моделни уравнения.

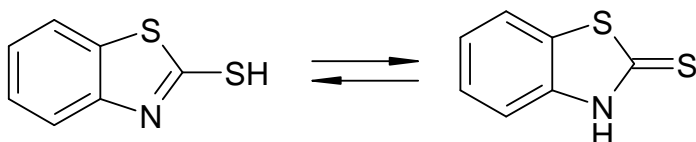
IV. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

IV.1. Изследване на степента на екстракция на ПМ при ЕТК

IV.1.1. Екстракция при температура на коагулация с 2-меркаптобензотиазол

Изборът на подходящ лиганд е една от съществените предпоставки, от които зависи ефективността на разработваните методи за едновременно концентриране на група елементи чрез ЕТК. В настоящето изследване поставихме следните критерии при селекцията на лиганд: (а) да проявява висока селективност по отношение на Rh, Pd и Pt; (б) да формира екстрахируеми хидрофобни комплекси с трите изследвани ПМ; (в) да бъде термоустойчив и стабилен в кисела среда.

От направената литературна справка бе установено, че при определени условия 2-МБТ (Фиг. 6) удовлетворява поставените изисквания [198, 199, 272], поради което избрахме лиганда като перспективен за ЕТК на ПМ.



Фигура 6 Тавтомерните форми на 2-меркаптобензотиазол

2-МБТ представлява бидентатен лиганд с две тавтомерни форми, които може да образува комплекси чрез тиолния (респ. тионен) серен- и N-атом (Фиг. 6) [273]. В основна среда тиолната група се депротонира ($pK_a=6.93$, при $20\text{ }^\circ\text{C}$) [274], но поради слабите киселинни свойства на 2-МБТ, в кисела среда лигандът се намира под формата на неутрална молекула. Съществуват литературни данни, че при взаимодействие на 2-МБТ с ПМ в солно кисела среда се получават смесени 2-МБТ/СГ/М^{x+} електронеутрални комплекси, в които хлоридните аниони неутрализират (частично или напълно) заряда на комплексообразувателя [185, 272, 275]. Публикувани са също така и данни, че 2-МБТ може да участва като мостов лиганд в образуването на полиядрени комплекси [273, 276]. В такива случаи следва, че ПМ ще бъдат включени в силно хидрофобни макро структури, което ще благоприятства тяхната екстракция.

Diamantatos пръв използва 2-МБТ за течно-течна екстракция на Rh, Pd, Pt (IV) и Ru в хлороформ [198]. Авторът изследва екстракцията на всеки елемент поотделно като са установени следните факти. При употреба на 100-кратен масов излишък от лиганда, Pd може да се екстрахира напълно от водна фаза при стайна температура в присъствие на солна киселина в диапазона $0.1 - 5\text{ mol.l}^{-1}$. Поради инертността на изходните хлорокомплекси, количествен добив за Rh и Pt е постигнат след $\sim 10\text{ min}$ кипене на водната фаза ($4 - 6\text{ mol.l}^{-1}\text{ HCl}$), съдържаща ПМ и лиганда. След охлаждане комплексите са екстрахирани с хлороформ. Екстракцията на Pt от силно кисела среда е наложителна, поради формирането на граничен емулгиран слой между двете фази (вода – хлороформ), при киселинност на

водната фаза под $3 \text{ mol.l}^{-1} \text{ HCl}$. При понижена киселинност екстракцията на Rh не е съпътствана от формирането на емулсия на фазовата граница, но въпреки това, без да посочва причината, авторът отбелязва съществено намаление в постигнатата степен на екстракция – 53.1% ($0.5 \text{ mol.l}^{-1} \text{ HCl}$). Може да се предположи, че причина за последния ефект е склонността на хексахлоро-комплексите на родий към хидратация при ниска концентрация на Cl^- в разтвора и образуване на аква-комплекси с обща формула $[\text{RhCl}_{6-x}(\text{H}_2\text{O})_x]^{x-3}$, при $x = 1 - 6$ [185]. Процесът на хидратация се стимулира при загряване като водната молекула в получените аква-комплекси е по-инертен лиганд спрямо Cl^- , което допълнително забавя формирането на екстрахируеми Rh-комплекси с органични лиганди.

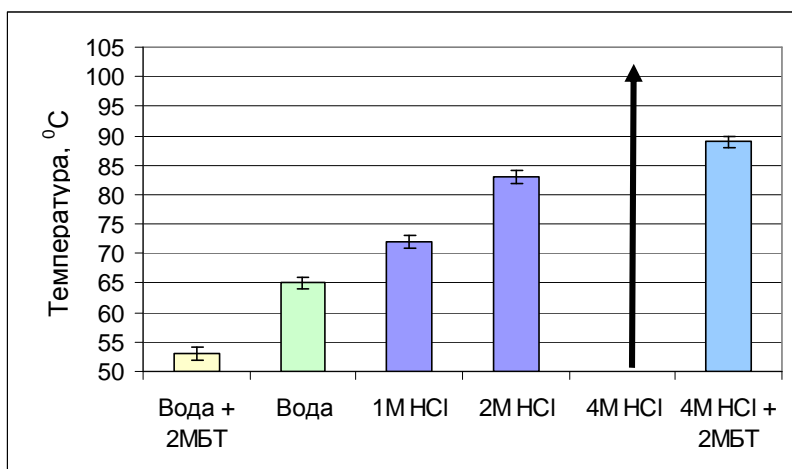
В цитираната работа [198] се цели да се постигне разделяне на платиновите метали един от друг и груповата им екстракция не е обект на изследване. Въпреки това от представените резултати може да се заключи, че в условия на: 100-кратен излишък от лиганда (2-МБТ) спрямо тоталното съдържание на ПМ, комплексообразуване от водна фаза с киселинност $4 \text{ mol.l}^{-1} \text{ HCl}$ и кипене на разтвора над 10 min , може да се очаква количествена и едновременна екстракция на Rh, Pd и Pt (IV) в хлороформ. За експериментална проверка на направеното предположение, подложихме смес от трите платинови метала на следната схема на течно-течна екстракция: към разтвор на 1 mg.l^{-1} Rh, Pd и Pt (IV) в $4 \text{ mol.l}^{-1} \text{ HCl}$ (25 ml) е прибавен 1 ml от 1% разтвор на 2-МБТ в етанол и получената водна фаза е загрята на кипяща водна баня за 10 min . След охлаждане, към системата са прибавени 5 ml хлороформ и е проведена екстракция при непрекъснато разклащане в продължение на 5 min . При тези условия постигнахме следните степени на екстракция (ур. 4), определени чрез анализ на остатъчните платинови метали във водната фаза: $64 \pm 4\%$ (Rh); $99.8 \pm 0.2\%$; (Pd); $83 \pm 2\%$ (Pt)*. Установихме, че последователното екстрахиране на комплексите от водната фаза със свежи порции хлороформ не променя посочените степени на екстракция. Следователно считаме, че причини за частичната екстракция на Rh и Pt (IV) могат да бъдат: недостатъчна продължителност на загряването в етапа на комплексообразуване, взаимна конкуренция на платиновите метали в процеса на групово екстрахиране или необходимост от редуктор в качеството на промотор. Това показва, че химичните параметри на комплексообразуването не са оптимизирани от гледна точка на груповата екстракция на Rh, Pd и Pt. Допълнителни изследвания за установяване на конкретната причина не сме провели, тъй като течно-течната екстракция на ПМ е извън изследователските задачи на настоящата работа. Интерес представлява, обаче, използването на получените резултати като отправна точка и база за сравнение спрямо разработваната от нас ЕТК с променена екстракционна система от вода/2-МБТ/хлороформ във вода/2-МБТ/ТХ-100.

Повърхностно-активните вещества от серията Triton X са нелетливи, стабилни в кисела

* Средна стойност \pm комбинирана неопределеност (виж Фиг. 8)

среда и термоустойчиви. Това позволява загряването на разтворите на ПАВ и прави възможно съчетаването на подходящи условия за провеждане на комплексообразването с процеса на формиране на хетерогенна екстракционна система, което е съществена разлика от разгледаната течно-течна екстракция [198]. Следователно нагряването при ЕТК постига комбиниран ефект - химичните процеси се ускоряват, като същевременно температурата на средата се повишава над ТК, което благоприятства екстракцията на хидрофобни комплекси във формираната нова фаза от агломерирани мицели [229].

Изследвахме възможността за провеждане на ЕТК с 2-МБТ при киселинност на водната фаза - $4 \text{ mol.l}^{-1} \text{ HCl}$. Експериментално определихме температурата на коагулация на 1% TX-100 в дестилирана вода - 65°C (Фиг. 7), което съответства на публикуваните стойности от други автори [225, 229]. Установихме, че при внасяне на солна киселина в разтвора на TX-100, ТК нараства с увеличаване концентрацията на киселината, като за $4 \text{ mol.l}^{-1} \text{ HCl}$ системата не може да достигне до коагулация на кипяща водна баня (Фиг. 7). Възможна причина за това е протонирането на етерните кислородни атоми от полиоксиетиленовите вериги на TX-100, което води до нарастване на между-мицелното отблъскване и увеличава ТК [229]. В последния литературен източник се посочва, че присъствието на малки количества органични вещества също може да промени както критичната мицеларна концентрация, така и температурата на коагулация на системата ПАВ-вода. Затова изследвахме ефекта от внасяне на 2-МБТ в разтвор на TX-100. Установихме, че температурата на коагулация се понижава като наблюдавания ефект е значителен при ниски концентрации на лиганда - за 1% разтвор на TX-100 в $4 \text{ mol.l}^{-1} \text{ HCl}$, ТК се понижава до 89°C при внасяне на 0.03% 2-МБТ (Фиг. 7). Действието на лиганда при такива ниски концентрации може да се обясни с неговото включване в състава на мицелите, променяйки техните хидрофилни-хидрофобни свойства [237].



Фигура 7 Влияние на концентрацията на солна киселина и присъствието на 2-МБТ (0.03%) върху температурата на коагулация на система, съдържаща 1% TX-100. ТК е определена при охлаждане на коагулирани разтвори.

Доказахме, че увеличението на плътността на водната фаза при нарастване на киселинността на средата не възпрепятства седиментирането на ПАВ-обогатената фаза и

понижението на ТК в присъствие на 2-МБТ позволява ЕТК да бъде проведена при сравнително висока киселинност, достигаща до 4 mol.l⁻¹ HCl, при загряване на водна баня. Подложихме смес от 1 mg.l⁻¹ Rh, Pd и Pt (IV) на ЕТК (1% TX-100; 4 mol.l⁻¹ HCl; 0.03% 2-МБТ - 100 : 1 масов излишък на лиганда спрямо ПМ) при термостатиране (95 °C) в продължение на 120 min. Чрез анализ на остатъчното съдържание на ПМ във водната фаза след ЕТК определихме постигнатата степен на екстракция - E% (ур. 4). Загубите от изпарение при загряване на екстракционната система компенсирахме чрез доливане на водната фаза до изходния обем. Алтернативно изчислихме аналитичният добив – R% (ур. 5) на ПМ, базиран на анализ на ПАВ-обогатената фаза след разтваряне с 1 mol.l⁻¹ HCl до 10 g (причините за разтваряне до точна маса са разгледани в IV.2.). При двата подхода, за калибрация използвахме стандартни разтвори, приготвени в матрицата на процедурната празна проба. Получените резултати са представени на Табл. 14.

$$E\% = \left(1 - \frac{C_{ВФ} \cdot V_{ВФ}}{C_{УЗХ} \cdot V_{УЗХ}} \right) \cdot 100 \quad (\text{ур. 4})$$

Където: E% - степен на екстракция (%); C_{ВФ} – остатъчна конц. на ПМ във водната фаза след ЕТК (mg.l⁻¹); V_{ВФ} – обем на водната фаза (ml); C_{УЗХ} – изходна конц. на ПМ в моделния разтвор (mg.l⁻¹); V_{УЗХ} – изходен обем на моделния разтвор (ml)

$$R\% = \frac{C_{ПАВ-ф} \cdot m_{кр}}{C_{УЗХ} \cdot V_{УЗХ}} \cdot 100 \quad (\text{ур. 5})$$

Където: R% - аналитичен добив (%); C_{ПАВ-ф} – конц. на ПМ в ПАВ-крайния разтвор (mg.l⁻¹); m_{кр} – крайна маса на ПАВ-обогатената фаза след разтваряне (g); C_{УЗХ} – изходна конц. на ПМ в моделния разтвор (mg.l⁻¹); V_{УЗХ} – изходен обем на моделния разтвор (ml)

Таблица 14 Степен на екстракция (E%) и аналитичен добив (R%) на ПМ след ЕТК с 2-МБТ при фактор на обогатяване 4

Определяем елемент	(E ± u _c)% ^a	(R ± u _c)% ^b
Rh	31 ± 3	32 ± 3
Pd	99.1 ± 0.1	99 ± 6
Pt (IV)	69 ± 2	67 ± 4

^a Представена е комбинираната неопределеност, изчислена след пропагиране на стандартните неопределености на величините от ур. 4 (Фиг. 8А).

^b Представена е комбинираната неопределеност, изчислена след пропагиране на стандартните неопределености на величините от ур. 5 (Фиг. 8Б).

Липсата на статистическа разлика между E% и R% в Табл. 14 е доказателство, че след екстракция на ПМ в ПАВ-обогатената фаза, и трите анализа могат да бъдат върнати отново в ПАВ-краен разтвор за анализ. При описаните условия Pd се извлича количествено, но получените резултати за Rh и Pt (IV) са незадоволителни. Постигнатата степен на екстракция за Rh при ЕТК е 2 пъти по-ниска, въпреки удълженото време за инкубиране - 120 min, в сравнение с класическата екстракция в хлороформ, където загряването е само 10 min. Отчетено е и ~20% намаление на E% за Pt. Едноелементен разтвор на Rh също

подложихме на ЕТК с 2-МБТ, но резултатът за Е% бе идентичен с посочения в Табл. 14. Това показва, че екстракцията на Rh не е възпрепятствана от конкурентно взаимодействие на Pd и Pt с лиганда. Обяснение за наблюдаваните разлики в степените на екстракция на комплексите на родий и платина с 2-МБТ при ЕТК и класическата екстракция с хлороформ може да се търси в различните механизми за достигане на разпределителното равновесие в двете екстракционни системи, но проучвания в тази насока не сме провеждали. Изследователските ни усилия бяха фокусирани върху оптимизиране на процедурата на ЕТК, с оглед подобряване на ефективността на екстракцията на Rh и Pt.

Важна характеристика на постигнатите степени на екстракция и аналитични добиви представлява тяхната неопределеност. Методът на Kragten използвахме за изчисляване на комбинираната неопределеност на двете величини. Разработените алгоритми в случая на Pt са представени на Фиг. 8.

Единици	Променлива	Стойност	Std-unc	RSU, %	C_ВФ	V_ВФ	C_изх	V_изх	
mg/l	C_ВФ	0.314	0.017	5.4%	0.331	0.314	0.314	0.314	
g	V_ВФ	40.0	0.2	0.5%	40.0	40.2	40.0	40.0	
mg/l	C_изх	1.000	0.024	2.4%	1.000	1.000	1.024	1.000	
ml	V_изх	40.0	0.2	0.5%	40.0	40.0	40.0	40.2	
u_c									
безраз.	E%=	68.6	1.9	2.72%	67	68	69	69	
					diff	2	0	-1	0
А) Степен на екстракция, E%			3.48E+00	diff^2	2.89E+00	2.46E-02	5.42E-01	2.44E-02	
			sum						
					C_ВФ	V_ВФ	C_изх	V_изх	
Принос към комб. неопределеност, %					83.0%	0.7%	15.6%	0.7%	

Единици	Променлива	Стойност	Std-unc	RSU, %	C_ПАВ-Ф	m_кр	C_изх	V_изх	
µg/g	C_ПАВ-Ф	2.69	0.13	4.9%	2.82	2.69	2.69	2.69	
g	m_кр	10.00	0.01	0.1%	10.00	10.01	10.00	10.00	
mg/l	C_изх	1.000	0.024	2.4%	1.000	1.000	1.024	1.000	
ml	V_изх	40.0	0.2	0.5%	40.0	40.0	40.0	40.2	
u_c									
безраз.	R%=	67.3	3.7	5.46%	71	67	66	67	
					diff	-3	0	2	0
Б) Аналитичен добив, R%			13.49	diff^2	1.09E+01	4.53E-03	2.49E+00	1.12E-01	
			sum						
					C_ПАВ-Ф	m_кр	C_изх	V_изх	
Принос към комб. неопределеност, %					80.7%	0.0%	18.4%	0.8%	

Фигура 8 Изчисление на комбинираната неопределеност чрез метода на Kragten на **(А)** степента на екстракция и **(Б)** аналитичният добив при ЕТК с 2-МБТ на Pt (ФО = 4)

Анализът на бюджета на неопределеност показва, че най-голям принос към комбинираната неопределеност има инструменталното определение на концентрацията на ПМ (остатъчна - във водната фаза или в ПАВ-крайния разтвор). От данните на Фиг. 8 следва, че при приблизително еднакво относително стандартно отклонение на определената концентрация (~5%), величината с по-малка абсолютна стойност ($C_{ВФ}$) има значително по-ниско стандартно отклонение в сравнение с $C_{ПАВ-Ф}$, което води и до

съществено намаление на комбинираната неопределеност на E% спрямо R%. Разликата е по-силно изразена при високи степени на екстракция на определяемите елементи, вследствие намаляване на остатъчното им съдържание във водната фаза и увеличаване на концентрацията им в разтвора на ПАВ-обогатената фаза. Тези разсъждения се потвърждават от данните в Табл. 14, представящи постигнатата комбинирана неопределеност на E% и R% за Pd. Дори при ниски степени на екстракция, какъвто е случаят с Rh (~30 %), двата параметъра имат съпоставима комбинирана неопределеност поради извършеното концентриране.

В допълнение към ефекта на намалена неопределеност, от практическа гледна точка определянето на E% е по-бързо и лесно реализуемо. Поради тези причини избрахме степента на екстракция като по-прецизен индикатор, позволяващ по-ясно открояване на ефектите при охарактеризиране на ЕТК в етапа на оптимизация на процедурата.

IV.1.1.1. Оптимизиране на процедура на екстракция при температура на коагулация с 2-МБТ при конвенционално загряване на водна баня (К-ЕТК)

Аkita и съавтори предлагат метод за ЕТК на хлоро-комплекси на Au (III) от солно-кисела среда ($1 \text{ mol.l}^{-1} \text{ HCl}$) без употребата на допълнителен лиганд [277]. Използван е нейонният ПАВ полиоксиетилен-(7.5)-нонил-фенил етер (PONPE 7.5), който е близък по структура до Triton X-100 (Табл. 7). Авторите предполагат, че златото се екстрахира чрез координиране на аури-киселината HAuCl_4 с оксиетиленовите групи от ПАВ. Това води до допускането, че хлоро-комплексите на ПМ също биха могли да се екстрахират от солно-кисела среда.

За да проверим тази хипотеза смес от Rh, Pd и Pt подложихме на ЕКТ в среда на $1 \text{ mol.l}^{-1} \text{ HCl}$ и 1% TX-100 без внасяне на лиганд. Установихме, че степента на екстракция на всеки от ПМ е под 5%. Следователно за реализирането на ЕТК на ПМ е наложително да бъде използван лиганд, образуващ екстрахируеми хидрофобни комплекси с анализите.

Първоначални проучвания проведохме при термостатиране ($95 \text{ }^\circ\text{C}$) на ЕТК-системата на водна баня, загрявана на котлон. Изследвахме груповата екстракция на ПМ от солно-кисела среда в присъствието на 2-МБТ и 1% TX-100.

2-МБТ е практически неразтворим във водна среда и формата, под която се внася в екстракционната система може да оказва съществено влияние върху постигнатите резултати. Информация за разтворимостта на лиганда във водни разтвори на нейонни ПАВ не намерихме. 2-МБТ има ограничена разтворимост (<2%) в алкохоли и тъй като е слаба киселина разтворимостта му нараства в основна среда [278].

Приложихме четири различни подхода за внасяне на лиганда в екстракционната система:

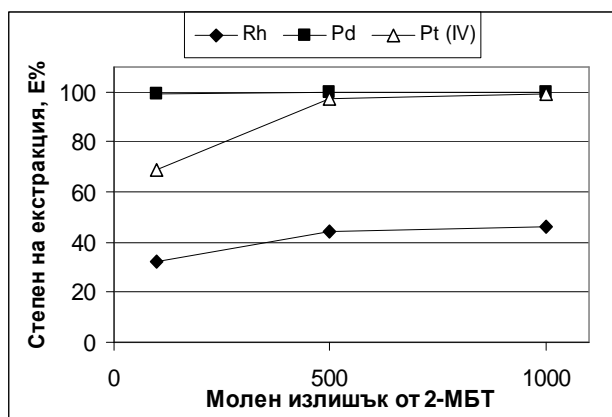
- Водна суспензия - приготвя се водна суспензия от лиганда, която е относително стабилна (5-10 min преди започване на седиментация). Чрез пневматична пипета към моделните разтвори се прехвърля аликвот от суспензията;
- Твърдо вещество - претеглено количество от 2-МБТ се внася директно в реакционната епруветка;
- 1% разтвор в етанол;
- 1% разтвор в 0.5 mol.l^{-1} амониев хидроксид.

При внасянето на водна суспензия се оказа, че постигнатите степени на екстракция за ПМ са невъзпроизводими. Най-вероятната причина за това е разлика в абсолютното количество от лиганда, което се отпипетира и пренася в екстракционната система.

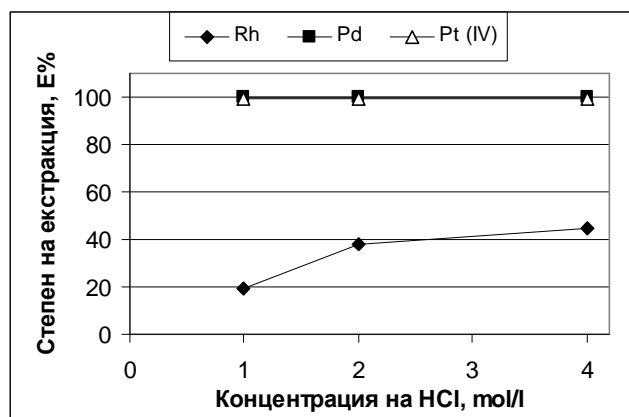
Внасянето на 2-МБТ под формата на етанолен разтвор показва резултати съпоставими с тези при директното въвеждане на твърдо вещество. Установихме, че присъствието на етанол в екстракционната система (~5% v/v) води до повишаване на температурата на коагулация с $\sim 10^\circ\text{C}$, което може да направи невъзможно разделянето на фазите чрез загряване на водна баня. В допълнение, присъствието на етанол в крайните разтвори, анализирани чрез ICP-MS, влошава съотношението сигнал-шум. Поради тези причини използването на етанолен разтвор на лиганда се оказа неуместно.

Перспективни се оказаха останалите два подхода за внасяне на 2-МБТ – като твърдо вещество и амонячен разтвор. При тези варианти се постигат статистически еквивалентни степени на екстракция за ПМ и се наблюдават сходни метрологични характеристики при ICP-MS анализ на водните фази. Едно допълнително предимство при използването на амонячен разтвор е възможността за пълно разтваряне на лиганда в екстракционната система преди загряване. Прибавянето на 0.5 mol.l^{-1} амонячен разтвор (0.5-2 ml) не понижава съществено киселинността на водната фаза ($1-4 \text{ mol.l}^{-1} \text{ HCl}$), а след процеса на неутрализация се получава много фина суспензия от 2-МБТ. Установихме, че при съотношения между TX-100 и 2-МБТ над 10 : 0.75, суспензията от лиганда напълно се разтваря в системата ПАВ-вода при стайна температура. Ето защо, всички следващи изследвания проведохме при внасянето на 2-МБТ като разтвор в амониев хидроксид.

На Табл. 14 са представени постигнатите степени на екстракция за ПМ при ЕТК от $4 \text{ mol.l}^{-1} \text{ HCl}$ и 100 : 1 молен излишък на 2-МБТ. За повишаване на E% на Rh и Pt (IV) извършихме следваща оптимизация на K-ЕТК. На Фиг. 9 е илюстрирано влиянието на молния излишък от лиганда върху степента на екстракция на ПМ, като киселинността на водната фаза е запазена непроменена ($4 \text{ mol.l}^{-1} \text{ HCl}$).



Фигура 9 Зависимост на степента на екстракция на ПМ от молния излишък на 2-МБТ. Условия: 0.25 mg.l^{-1} Rh; 1 mg.l^{-1} Pd и Pt (IV); 4 mol.l^{-1} HCl; инкубационно време - 120 min



Фигура 10 Зависимост на степента на екстракция на ПМ от концентрацията на HCl. Условия: 0.25 mg.l^{-1} Rh, 1 mg.l^{-1} Pd и Pt (IV); 1000 : 1 молен излишък от 2-МБТ; инкубационно време - 120 min

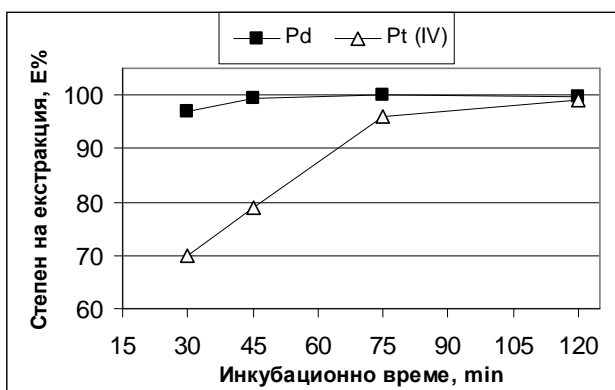
Количествена екстракция на Pd се постига при най-нисък излишък от лиганда (100 : 1) спрямо останалите ПМ. Степента на екстракция на Rh и Pt (IV) нараства при увеличение на молния излишък до 500 : 1, но само в случая на Pt (IV) се достига до пълно извличане на елемента в ПАВ-обогатената фаза. За Rh беше достигната максимална стойност $E = 46\%$, която се запазва непроменена дори при излишък от лиганда 1000 : 1.

Присъствието на висока концентрация на Cl^- в екстракционната система е необходимо, за да се предотврати образуването на инертните аква-комплекси на Rh. От друга страна хлоридният анион се явява конкурентен лиганд на 2-МБТ и може да възпрепятства образуването на екстрахируеми хидрофобни комплекси. Поради тази причина изучихме зависимостта на $E\%$ на ПМ от концентрацията на солна киселина във водната фаза като резултатите са представени на Фиг. 10. При понижаване концентрацията на Cl^- намалява и степента на екстракция на Rh. Поради отчетеното плавно нарастване на $E\%$ за Rh в интервала 2 - 4 mol.l^{-1} HCl не се очаква съществено увеличение на степента на екстракция при концентрации на Cl^- над 4 mol.l^{-1} . Повишаването на $E\%$ чрез увеличение на времето за инкубиране над 120 min също считаме за нецелесъобразно.

Извличането на Pd и Pt (IV) в ПАВ-обогатената фаза е количествено в целия диапазон 1 - 4 mol.l^{-1} HCl (Фиг. 10). Следователно при ЕТК, Pt (IV) може да бъде екстрахирана с 2-МБТ при значително по-ниска концентрация, спрямо необходимата 4 mol.l^{-1} HCl при течнотечната екстракция в хлороформ [198] (IV.1.1.).

За следващите етапи на оптимизация избрахме среда на 1 mol.l^{-1} HCl, осигуряваща приемлив компромис между достатъчен излишък от хлоридни йони без нежелано повишаване на ТК.

Инкубационното време, необходимо за достигане на количествена екстракция на Pd и Pt (IV) представяме на Фиг. 11.



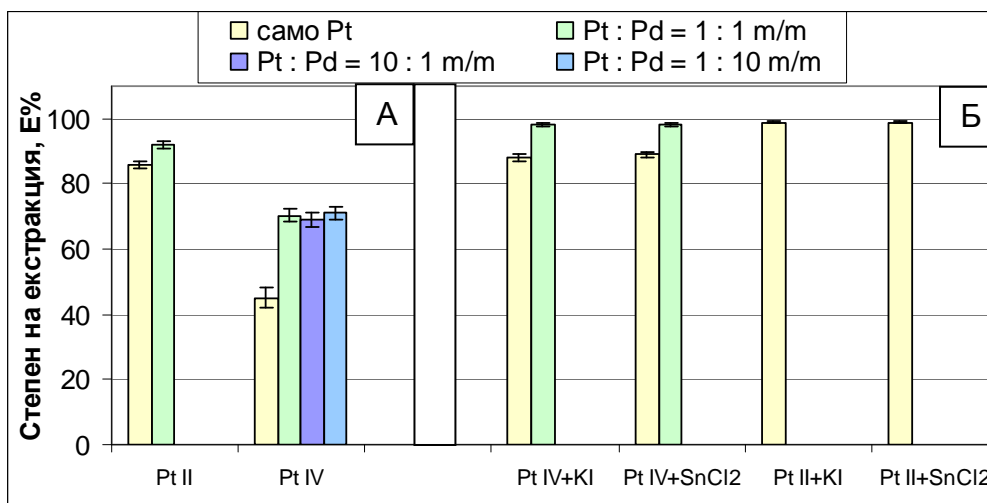
Фигура 11 Зависимост на степента на екстракция от инкубационното време. Условия: 1 mg.l^{-1} Pd и Pt (IV); 1 mol.l^{-1} HCl; 1000:1 молен излишък от 2-МБТ

От данните на Фиг. 11 следва, че Pd се екстрахира количествено за 45 min, но поради инертността на $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ за груповото концентриране на Pd и Pt (IV) е необходимо инкубационно време от 120 min.

В хода на изследванията установихме, че кинетиката на екстракция на платина с 2-МБТ в ПАВ-обогатената фаза силно зависи от степента на окисление на елемента. Установихме, че Pt (II) се извлича за по-кратко време спрямо Pt (IV) (Фиг. 12 А). Най-вероятната причина за това различие е по-бързото формиране на екстрахируеми Pt-2-МБТ комплекси, от по-лабилните тетрахлоороплатинитни (II) спрямо по-инертните хексахлоороплатинатни (IV) изходни комплекси [185].

Установихме и друг кинетичен феномен, касаещ ЕТК – присъствието на Pd в реакционната системата влияе върху екстракцията на Pt (II) и Pt (IV). На Фиг. 12 А са представени степените на екстракция за двете форми на платина при инкубационно време 30 min в присъствие и отсъствие на Pd. Видно е, че Pd увеличава степента на екстракция с ~10% за Pt (II) и над 20% за Pt (IV). При нарастване на инкубационното време ефектът на Pd намалява, но дори при термостатиране от 120 min съществува статистическа разлика между получените резултати за платина: $E_{\text{Pt (IV)}} = (95.1 \pm 0.2)\%$; $E_{\text{Pt (IV)+Pd}} = (99.4 \pm 0.1)\%$. Данни в литературата за наличие на такъв феномен не намерихме. Ефектът не е описан при течнотечната екстракция на ПМ с 2-МБТ [198, 199].

Изследвахме устойчивостта на ефекта на синергизъм в зависимост от съотношението между Pd и Pt (IV). При вариране на масовите отношения 1 : 10, 1 : 1 и 10 : 1 на двата елемента установихме статистически еквивалентни степени на екстракция за Pt (IV) (Фиг. 12 А). Наблюдаваната стабилност на ефекта на синергизъм е необходимо условие за успешното прилагането на ЕТК при анализ на реални проби, съдържащи ПМ във вариращи съотношения. В противен случай степента на екстракция за Pt ще зависи от съпътстващото съдържание на Pd. За Rh и Pd установихме, че ЕТК с 2-МБТ не се влияе от присъствието на другите ПМ.

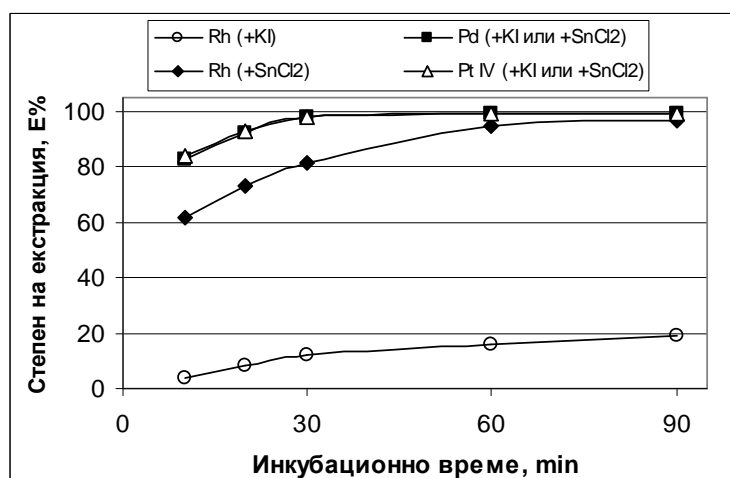


Фигура 12 Степен на екстракция на Pt (II) и Pt (IV) в зависимост от присъствието на **(А)** Pd и **(Б)** редуциращи агенти в екстракционната система. *Условия:* 1 mg.l^{-1} Pt (II) или Pt (IV); 1 mol.l^{-1} HCl; 1000:1 молен излишък от 2-МБТ; 0.1% KI или SnCl₂; инкубационно време - 30 min.

При класическата течно-течна екстракция са използвани редуциращите агенти KI и SnCl₂ за ускоряване на комплексообразуването на Rh и Pt с 2-МБТ [198, 199]. Кинетиката на процесите в присъствието на редуциращи агенти в мицеларна среда не е изследвана до момента, затова тя бе тествана в условия на ЕТК.

Установихме, че внасянето на 0.1% KI или 0.1% SnCl₂ в екстракционната система, преди инкубиране, води до повишаване и сближаване на постигнатите степени на екстракция за Pt (II) и Pt (IV) (Фиг. 12 Б). Едва при комбинирането на химична редукция с ефекта на синергизъм от Pd, процедурата на К-ЕТК става независима от първоначалната степен на окисление на платина (Фиг. 12 Б).

Постигнатите степени на групова екстракция при К-ЕТК за смес от Rh, Pd и Pt (IV) в присъствие на редуциращ агент (KI или SnCl₂) са представени на Фиг. 13.



Фигура 13 Степен на екстракция на Rh, Pd и Pt (IV) като функция от инкубационното време в присъствие на KI или SnCl₂. *Условия:* 0.25 mg.l^{-1} Rh; 1 mg.l^{-1} Pd и Pt (IV); 1 mol.l^{-1} HCl; 1:1000 молен излишък от 2-МБТ; 0.1% KI или 0.1% SnCl₂

Въвеждането на всеки от изследваните два редуктора доведе до количествено извличане на Pd и Pt (IV) в ПАВ-обогатената фаза при инкубиране над 30 min. За Pt (IV) това съответства на четирикратно намаление на необходимото време спрямо провеждането на процедурата без използване на промотори. Кинетиката на екстракция за Rh не се повлиява от KI, но използването на SnCl₂ позволява да се достигне количествена екстракция при загряване в продължение на 90 min. Следователно използването на спомагателна химична редукция с SnCl₂ значително намалява времето на екстракция за Pt (IV), като същевременно осигурява количествен трансфер на Rh в ПАВ-обогатената фаза.

IV.1.1.2. Оптимизиране на процедура на микровълново-подпомогната екстракция при температура на коагулация (МВ-ЕТК) с 2-МБТ

Използването на редуциращи агенти за ускоряване на комплексообразуването на ПМ с 2-МБТ е подход, при който изходните инертни хлоро-комплекси на анализите се модифицират до по-лабилни комплекси, променяйки формата на присъствие на комплексообразувания йон. Друг способ за ускоряване на химичните процеси е интензифицирането на енергийния трансфер към реакционната система. В настоящата работа е предложено комбинирането на двата подхода с цел търсене на възможности за съкращаване на времето, необходимо за количествено извличане на ПМ в ПАВ-обогатената фаза при ЕТК.

Добре известно е, че микровълновото лъчение (МВ) позволява интензивно внасяне на енергия в една химична система [279], но не намерихме данни за приложимостта му при ЕТК. Това насочи нашия интерес към изследвания за стимулиране на ЕТК чрез МВ. За първи път е направен опит да се проведат трите основни етапа на процедурата (образуване на екстрахируеми форми на анализите, загряване над ТК и гравитационно разделяне на фазите) в среда на МВ радиация.

Проведохме серия от експерименти със системата MDS-81D за разработването на подходяща програма за микровълново третиране. При оптимизирането на МВ-ЕТК е важно да се отчете уникалният механизъм на енергиен трансфер на МВ лъчение [279]. Преминаващите през пробните разтвори микровълни внасят енергия чрез ефектите на йонна миграция и диполна ротация [280], която се трансформира в топлина, бързо загряваща екстракционната система. Това е благоприятно както за ускоряване на обмена на лиганди, така и за високия градиент на покачване на температурата. Последното води до рязко съкращаване на времето за достигане на ТК спрямо класическия кондуктивно-конвективен механизъм на загряване чрез котлон. Затова предпочетохме в началния етап МВ система да се настрои на максимална мощност (600 W) с цел бързо достигане на ТК. При следващата стъпка от ЕТК - инкубирането, температурата на екстракционната система следва да бъде поддържана над ТК. Установихме обаче, че използването на максималната мощност на полето в случая е неподходящо поради изпръскване на пенливите разтвори на

ПАВ. След коагулирането на пробния разтвор, подаваната МВ мощност трябва да бъде достатъчна за поддържане на температура над ТК, за да се запазят условията за поддържане на хетерогенната система от коагулирани мицели. Ако температурата в реакционните съдове се понижи под ТК, разтворът се избистря и системата преминава отново в псевдо-хомогенно състояние, т.е. процесът на агрегация и коагулация е обратим и силно зависи от малки температурни промени в близост до ТК. Същевременно не трябва да се допуска прегряване и изпръскване на разтворите съдържащи ПАВ. За разлика от режима на К-ЕТК, провеждан чрез загряване на водна баня, поставена върху термична плоча, при МВ режима поддържането на температурата на реакционните съдове в тясно контролиран интервал е затруднено поради две причини: (а) загряването зависи от обема на единичната проба и общия брой проби, внесени в микровълновото поле; (б) процесът на регулиране (намаление) на мощността на МВ система технически се осъществява чрез периодичност на работа и покой на магнетрона при фиксирана мощност (цикли, в които магнетронът е включен/изключен).

МВ-ЕТК е тествана с шест епруветки, всяка от които съдържа 20 ml моделен разтвор на ПМ в 1% TX-100 и 1 mol.l^{-1} HCl. След достигане на ТК, МВ мощност е намалена на 35% (210 W). В резултат на цикличното действие на магнетрона, екстракционните системи периодично преминават в псевдо-хомогенно състояние, след което коагулират отново. Това води до драстично влошаване на степените на екстракция за ПМ (Фиг. 14 и 15 – серии “над-под ТК”). От друга страна, когато МВ мощност в етапа на инкубиране се повиши само до 240 W (подаваната мощност от 35 се променя на 40%), се наблюдава прегряване и изпръскване на разтворите. Следователно, в случая не е възможно да се поддържа адекватна инкубационна температура, поради практическата липса на интервал от МВ мощности, в който системата да запазва своята хетерогенност без възникване на локални прегрявания.

Проблемът с резките температурни промени разрешихме чрез внасянето на всеки пробен разтвор във външна водна баня, както е посочено в III.3.2. Използването на баластна течност, около реакционния съд служи като буфер срещу лесното прегряване на екстракционните системи от една страна, и срещу бързото охлаждане със загуба на хетерогенност на разтвора от друга. Допълнително предимство на предложения дизайн е, че количеството на баласта вода може да се регулира с цел обемът на всяка партида (проби + водни бани) да се запазва постоянен. Това прави оптимизираната МВ програма за 6 установки (6x100 ml - III.3.2.) приложима за проби с различен обем при условие, че разликата до 100 ml се компенсира с необходимото количество баластна вода. Ефективността на подхода доказахме експериментално като варирахме обема на разтворите от 25 ml проба (внесена в 75 ml водна баня) до 40 ml проба (внесена в 60 ml водна баня).

Установихме, че в етапа на инкубиране, за общ обем от 600 ml, подаването на микровълнова енергия на многократни цикли от 5 min облъчване при 60% (360 W) мощност, следвано от 1 min охлаждане показва устойчиво поддържане на температурата в реакционните епруветки в интервала 80-95 °C (Табл. 15). В Табл. 15, също така са представени и достигнатите температури във външните водни бани. Отчетените по-ниски температури спрямо реакционните епруветки могат да се обяснят с високото йонно съдържание в последните (1 mol.l⁻¹ HCl). Наличието на електролит в екстракционната система води до по-интензивно усвояване на МВ енергия. Принос за отчетената по-ниска температура на водната баня има и охлаждането през външната стената на съда, директното контактуваща със студената камера на МВ система.

Таблица 15 Измерени температури в реакционните епруветки и външните водни бани при провеждане на МВ-ЕТК в системата MDS-81D^a

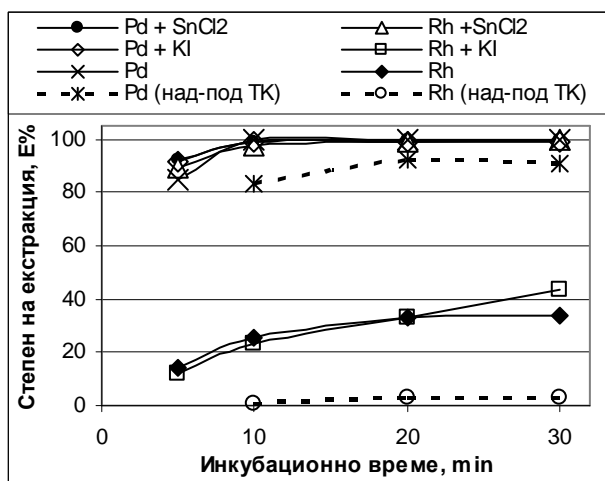
Стъпка		Мощност, W	Достигнати темп. в реакционните епруветки, °C	Достигнати темп. във водните бани, °C
Достигане до ТК		600	85 ± 3	70 ± 3
Общо време на МВ третиране, min	10	360	87 ± 3	75 ± 3
	20	360	93 ± 3	80 ± 3
	30	360	94 ± 3	82 ± 3

^a Условия: Общ обем – 600 ml (6 установки, всяка съдържаща 40 ml проба + 60 ml водна баня); 1% TX-100; 1 mol.l⁻¹ HCl; режим на облъчване: повторения от 5 min с включено поле и 1 min между тях с изключено.

Важно е да се отбележи, че третирането на пробите с МВ лъчение не възпрепятства гравитационното утаяване на ПАВ-обогадената фаза, което позволява в етапа на инкубиране едновременно да се постигне стимулиране на процесите на комплексобразуване и фазово разделяне на екстракционната системата.

Изследвахме и постижимите степени на екстракция за МВ-ЕТК с 2-МБТ при увеличаване на инкубационното време. За целта използвахме моделни разтвори на анализите, приготвени в 1% TX-100 и 1 mol.l⁻¹ HCl с молен излишък от лиганда 1000 : 1 спрямо тоталното съдържание на ПМ.

На Фиг. 14 представяме постигнатите степени на екстракция за Rh и Pd в зависимост от продължителността на инкубационното време. Направена е съпоставка между провеждането на МВ-ЕТК без използването на редуциращи агенти и в присъствие на 0.1% KI или 0.1% SnCl₂.



Фигура 14 Степен на екстракция на Rh и Pd, като функция от инкубационното време при MB-ЕТК. Условия: 0.25 mg.l^{-1} Rh и 1 mg.l^{-1} Pd

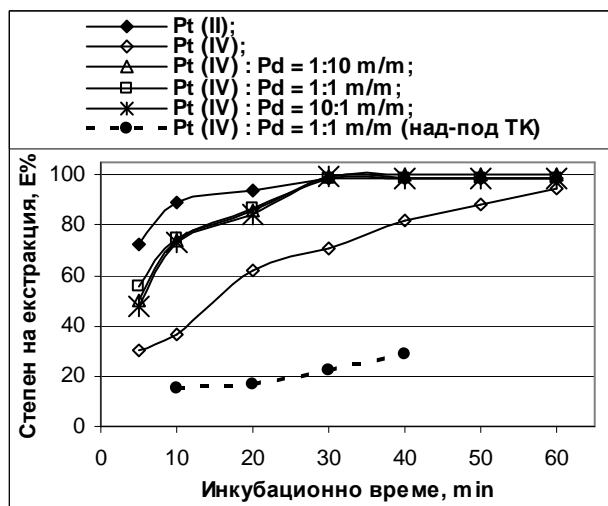
Профилите на E%-кривите за Rh без спомагателна химична редукция и в присъствието на KI са много сходни. При тези условия степента на екстракция не надвишава 50%, но установихме, че MB лъчение интензифицира ЕТК, като за по-малко от 30 min (1 mol.l^{-1} HCl) са постигнати E% съизмерими с онези, получени за 120 min с използване на котлон (4 mol.l^{-1} HCl) (Фиг. 10). Следва също да се отчете, че MB-ЕТК е проведена при значително по-ниска концентрация на Cl^- в системата, което допълнително затруднява екстракцията на Rh (IV.1.1.1.). Съвсем различно е поведението на Rh в присъствие на SnCl_2 . Подобно на K-ЕТК (Фиг. 13), внасянето на редуктора позволява количествено извличане на Rh в ПАВ-обогатената фаза от 1 mol.l^{-1} HCl, но при MB-ЕТК се постига статистически неотличима от 100% степен на екстракция за 9 пъти по-кратко време (до 10 min). Същото инкубационно време е напълно достатъчно за количествена екстракция на Pd, независимо от наличието на редуциращи агенти.

На Фиг. 14 и 15 с пунктирани линии са отбелязани степените на екстракция в случаите на загуба на хетерогенност на системата, вследствие на допуснати охлаждания в етапа на инкубиране от режими на MB третиране без водна баня.

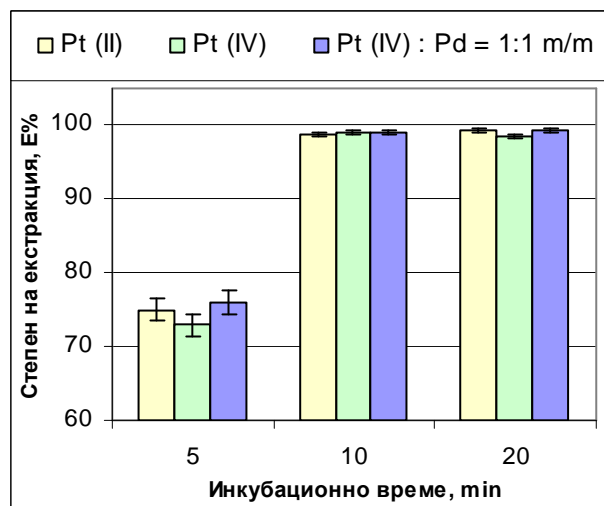
Фиг. 15 показва степените на екстракция за Pt (II) и Pt (IV) при MB-ЕТК от моделни едноелементни разтвори на платина и разтвори, съдържащи Pt: Pd във вариращи отношения.

Установихме, че аналогично на K-ЕТК при MB-ЕТК изходната степен на окисление на Pt влияе върху кинетиката на екстракция. Дори и при MB стимулиране, времето за количествена екстракция на Pt (IV) е два пъти по-дълго спрямо това за Pt (II) (Фиг. 15). Потвърден е също и ефекта на синергизъм от страна на Pd върху екстракцията на платина: Pt (IV) се извлича количествено в ПАВ-обогатената фаза за 30 min в присъствието на Pd, докато от едноелементен разтвор за 60 min (Фиг. 15). Изследвана е зависимостта на ефекта на синергизъм от относителното съдържание на двата платинови метала. Доказано, беше че степента на екстракция на Pt (IV) при еднакво време за инкубиране се запазва практически непроменена при вариране в диапазон от два порядъка (1 : 10, 1 : 1, 10 : 1) на

масовото отношение между Pt : Pd. Подобни резултати бяха установени и при К-ЕТК (Фиг. 12), но тук МВ-ЕТК на Pt (IV) в присъствието на Pd протича значително по-бързо спрямо К-ЕТК (Фиг. 11), при което се постига четирикратно намаление на времето за количествена екстракция.



Фигура 15 Степен на екстракция на Pt (II) и Pt (IV) като функция от инкубационното време при МВ-ЕТК. Условия: 1 mg.l^{-1} Pt (II) или Pt (IV)



Фигура 16 Степен на екстракция на Pt (II) и Pt (IV) при МВ-ЕТК в присъствието на SnCl_2 . Условия: 1 mg.l^{-1} Pt (II) или Pt (IV); 0.1% SnCl_2

Значителния спомагателен ефект от SnCl_2 и несъщественото влияние на KI при МВ-ЕТК на Rh бяха доказани по-горе (Фиг. 14). Ето защо, за целите на груповата МВ-ЕТК на ПМ, в ролята на групов редуктор подпомагащ екстракцията и на родий и на платина е предпочетен SnCl_2 , като по-нататъшните изследвания продължихме само с него. За охарактеризиране на комбинираното влияние от химичната редукция и ефекта на синергизъм направихме сравнение на степените на екстракция при внасяне на 0.1% SnCl_2 към едноелементни разтвори на Pt (II) или Pt (IV) и към разтвор, съдържащ едновременно Pt (IV) и Pd (1 : 1 m/m). Резултатите са представени на Фиг. 16. Във всички случаи е постигнато количествено извличане на платината в ПАВ-обогатената фаза само за 10 min инкубиране. Следователно, внасянето на SnCl_2 при МВ-ЕТК на платина е благоприятно в три аспекта: (а) уеднаквава поведението при екстракция за двете степени на окисление на елемента, (б) прави процедурата независима от присъствието на Pd в екстракционната система, (в) допълнително съкращава времето за провеждане на МВ-ЕТК.

Друго допълнително предимство произтичащо от използването на SnCl_2 при МВ-ЕТК на ПМ е, че молния излишък от 2-МБТ може да се намали до 100 : 1 (петкратно по-малко спрямо ЕТК без спомагателна редукция, Фиг. 9), при което отново се постига количествена екстракция на Rh, Pd и Pt (IV) при инкубиране до 10 min.

Въз основа на проведените изследвания може да се направи обобщението, че процедурното време на групов екстракция при МВ-ЕТК в комбинация със спомагателна

химична редукция от SnCl_2 се съкращава спрямо К-ЕТК с фактор 9, изчислен по отношение на най-бавно екстрахиращият се Rh. Постигнатата интензификация на ЕТК чрез стимулиране с МВ лъчение би могла да се обясни със следните причини:

- Интензивното внасяне на МВ енергия, както и нейната трансформация в реакционния разтвор, съществено ускорява химичните процеси – редукция и комплексообразуване.
- В условията на МВ облъчване се повишава динамиката на молекулите чрез стимулирана диполна ротация, което ще благоприятства “отцепването” на молекули ТХ-100 както от мицелите (под ТК) така и от ПАВ-агломератите (над ТК). По този начин ще се създават “канални” улесняващи преноса на хидрофобните комплекси във вътрешността на надмолекулните ПАВ-структури.

Гореизложеното е един опит за обяснение на наблюдаваните ефекти, като в бъдещи изследвания ще потърсим потвърждаване или отхвърляне на изказаните хипотези.

Направихме косвено съпоставяне на двата подхода за внасяне на енергия в процеса на ЕТК: микровълново и класическо загряване с котлон. То се състои в сравняване на изпареното количество разтвор и загуба на обем на пробите за едно и също време на инкубация при двата подхода. Получените стойности са представени на Табл. 16.

Таблица 16 Процентно намаление на обема на изходните разтвори при инкубиране на екстракционните епруветки на водна баня (котлон) или посредством микровълнова MDS-81D система

Водна баня (котлон)		МВ система		Водна баня (котлон)	МВ система
Инкубационно време, min	Намаление на обема ^a , %	Инкубационно време, min	Намаление на обема ^a , %	% загуба на обем за 1 min	% загуба на обем за 1 min
10	4 ± 1	5	4 ± 1	0.40	0.80
30	10 ± 2	10	10 ± 1	0.33	1.00
45	13 ± 2	15	13 ± 2	0.29	0.87
60	15 ± 2	20	16 ± 2	0.25	0.80
90	28 ± 3	25	19 ± 2	0.31	0.76
120	38 ± 3	30	22 ± 2	0.32	0.73
средна % загуба на обем за единица време				0.32	0.83
Стандартно отклонение				0.05	0.10

^a Нормиран спрямо началния обем, отчетен преди етапа на инкубация.

Данните от експеримента доказват, че при МВ-ЕТК внасянето на енергия е съществено интензифицирано спрямо загряването на котлон, тъй като при първия подход екстракционните системи загубват ~2.5 пъти по-голяма част от обема си.

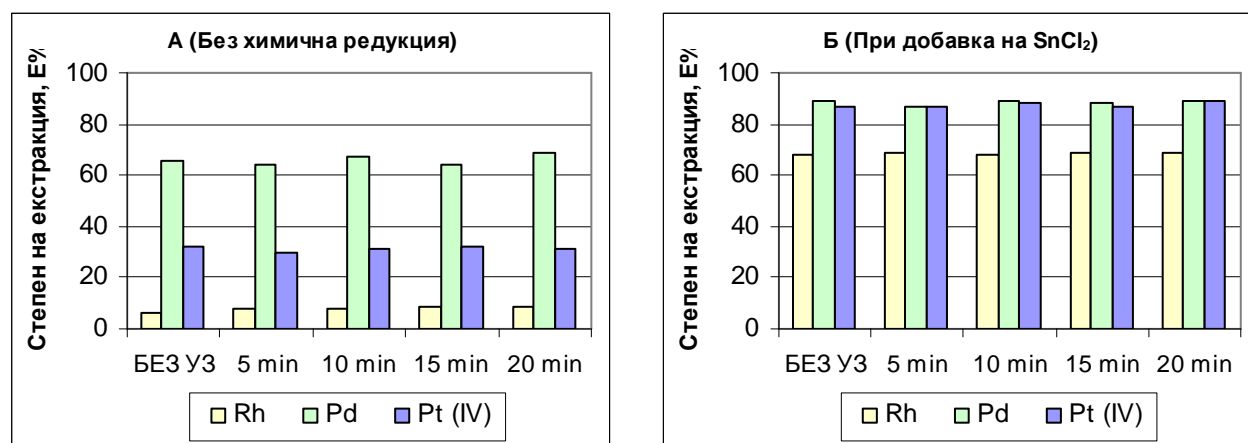
Намаляването на началната концентрация на внесените ПАВ в екстракционните системи, води до по-малък обем на получената след седиментация ПАВ-обогатена фаза, което е предпоставка за постигане на по-високи фактори на обогатяване. Необходими са обаче експериментални оценки за това как промяната на концентрацията на ТХ-100 ще се

отрази върху степента на екстракция при МВ-ЕТК с 2-МБТ за всеки от изследваните елементи. Изпитванията показаха, че за използваната екстракционна система с обем от 40 ml (1 mg.l^{-1} ПМ), понижението на концентрацията на ТХ-100 под 0.5% води до понижаване на получаваните Е% и влошаване на възпроизводимостта на резултатите. Възможните причини са: (а) намален капацитет на ПАВ-обогадената фаза като екстракционна среда или (б) непълно разделяне на фазите чрез гравитационно утаяване при намаляване на абсолютното количество от ТХ-100. Проведохме серия от експерименти чрез МВ-ЕТК, при която съотношението между концентрациите на ПМ и ТХ-100 беше запазено едно и също, но беше намалена тяхната абсолютна стойност (напр. 0.5 mg.l^{-1} ПМ - 0.5% ТХ-100; 1 mg.l^{-1} ПМ - 1% ТХ-100 и т.н.). Останалите параметри на процедурата са както следва: 1 mol.l^{-1} HCl; 1000 : 1 молен излишък на 2-МБТ; 0.1% SnCl₂; инкубационно време - 20 min. От експеримента беше установено, че понижението на концентрацията на ТХ-100 под 0.5% отново води до намаляване на Е% за ПМ, но от друга страна при запазване на приетата за гранична концентрация (0.5% ТХ-100) се постига количествено извличане в ПАВ-обогадената фаза на градиращи концентрации от ПМ ($0.5 - 2 \text{ mg.l}^{-1}$). Следователно, понижението на Е% може да се отнесе към затруднения при гравитационното разделяне на фазите за нива на ТХ-100 под граничната концентрация, а не поради надхвърляне на екстракционния капацитет на ПАВ фазата. В бъдеще предвиждаме изследване на подход за разделянето на фазите чрез центрофугиране на коагулиралата екстракционна система, но преди това предстои да се реши проблема за поддържане температурата на епруветките над ТК за запазване на хетерогенността на разтворите при центрофугиране. Това би позволило провеждането на екстракция при по-ниски концентрации от повърхностно-активното вещество и респективно постигането на по-високи фактори на обогатяване. Направихме опит да повишим фактора на обогатяване чрез последователни ЕТК и резултатите са представени в точка IV.2.

Установено беше, че при намаление на концентрацията на ТХ-100 до 0.5%, необходимото инкубационно време за количествена екстракция на ПМ в присъствие на 0.1% SnCl₂, нараства до 20 min т.е. необходимо е 2 пъти по-дълго време, спрямо използването на 1% ТХ-100 (Фиг. 14 и 15). Проведохме МВ-ЕТК от екстракционни системи, съдържащи еднакво абсолютно количество ТХ-100, но с различна концентрация на ПАВ: (а) 40 ml 0.5% ТХ-100 и (б) 20 ml 1% ТХ-100. При тази постановка отново се запазва посочената времева разлика, което показва, че явлението е концентрационно зависимо и не се влияе от абсолютното количество на ТХ-100. Изводът е, че подходите търсещи увеличение на фактора на обогатяване при МВ-ЕТК чрез намаляване концентрацията на ТХ-100, ще изискват компромис свързан с удължаване на инкубационното време.

IV.1.1.3. Оптимизиране на процедура на екстракция при температура на коагулация с предварително ултразвуково третиране и последващо конвенционално загряване на водна баня (УЗ-К-ЕТК) с 2-МБТ

Силно позитивният ефект на МВ поле върху ЕТК на ПМ, ни мотивира да проучим ултразвуковото лъчение като алтернативно средство за внасяне на енергия в екстракционната система. За тази цел моделните разтвори на ПМ бяха подложени на ултразвуково третиране като захранващата мощност на ултразвуковия процесор е варирана на две нива - 180 и 500 W (III.3.3.). Предварителната обработка на разтворите извършихме при стайна температура като ултразвуковата енергия се предава непосредствено в пробите чрез стъклен сонотрод, внесен в реакционните епруветки. За времето на ултразвуково третиране (5 - 20 min) при 180 W, първоначалната температура (~25 °C) на екстракционната система (1% TX-100; 1 mol.l⁻¹ HCl; 1000 : 1 молен излишък на 2-МБТ) не се променя. Това наложи, след ултразвуковата обработка разтворите да бъдат поставени във водна баня с температура над ТК (95 °C) за инкубиране в продължение на 15 min. Получените степени на екстракция са съпоставени спрямо стандартната К-ЕТК (серия БЕЗ УЗ, Фиг. 17) при същото инкубационно време (15 min). УЗ-К-ЕТК е проведена без спомагателна химична редукция (Фиг. 17 А) и в присъствието на SnCl₂ (Фиг. 17 Б), но и в двата случая не бе установена статистическа разлика в Е% спрямо стандартната К-ЕТК. Резултатите показват, че използването на ултразвук с ниска мощност, която не променя температурата на екстракционната система, не може да бъде използван за стимулиране на ЕТК.



Фигура 17 Степен на екстракция на Rh, Pd и Pt (IV) в зависимост от времето на ултразвуково третиране, при мощност на лъчението 180 W, **(А)** Без спомагателна химична редукция, **(Б)** при добавянето на 0.1% SnCl₂. Условия: 0.25 mg.l⁻¹ Rh; 1 mg.l⁻¹ Pd и Pt (IV); инкубационно време - 15 min при 95 °C

При използването на стъклен сонотрод, захранван от процесор с мощност 500 W, екстракционната система се загрява от ултразвуковото третиране, достига до ТК и видимо коагулира. Въпреки това, при тези условия не можахме да постигнем гравитационно утаяване на ПАВ-обогатената фаза. Вероятната причина за това е, че ултразвуковата

честота разрушава едрите асоциати от мицели и в системата се формират само агломерати с ограничени физически размери, които нямат необходимата големина и плътност, за да седиментират. Това не позволява процедурата на ЕТК да бъде завършена под въздействието на ултразвукови вълни и отново е необходимо допълнително инкубиране на водна баня за разделяне на фазите. Ефектът от предварително третиране с ултразвук при висока мощност на лъчението е визуализиран на Табл. 17.

Таблица 17 Постигнати степени на екстракция за ПМ при УЗ-К-ЕТК при използване на ултразвук с висока мощност (500W)

УЗ-К-ЕТК ^a				
Време на третиране с УЗ, min	Процедурно време, min ^b	Е %		
		Rh	Pd	Pt
5	20	71 ± 3	89 ± 1	87 ± 1
10	25	73 ± 2	92 ± 1	91 ± 1
15	30	76 ± 2	94 ± 1	94 ± 1
20	35	78 ± 2	96 ± 1	95 ± 1

^a Условия: 0.25 mg.l⁻¹ Rh; 1 mg.l⁻¹ Pd и Pt (IV); 1% ТХ-100; 1 mol.l⁻¹ HCl; 1000 : 1 молен излишък от 2-МБТ; 0.1% SnCl₂; инкубационно време 15 min при 95 °С.

^b Сумарното време от ултразвуковото третиране и нагряването на водна баня за разделяне на фазите.

Сравняването на резултатите от Табл. 17 и тези от стандартната К-ЕТК в присъствие на SnCl₂ (Фиг. 13) показва, че се постигат съпоставими степени на екстракция за ПМ при двете процедури. Това доказва, че използването на ултразвук, дори с достатъчно висока мощност за загряване над ТК, не води до интензифициране на екстракцията на ПМ.

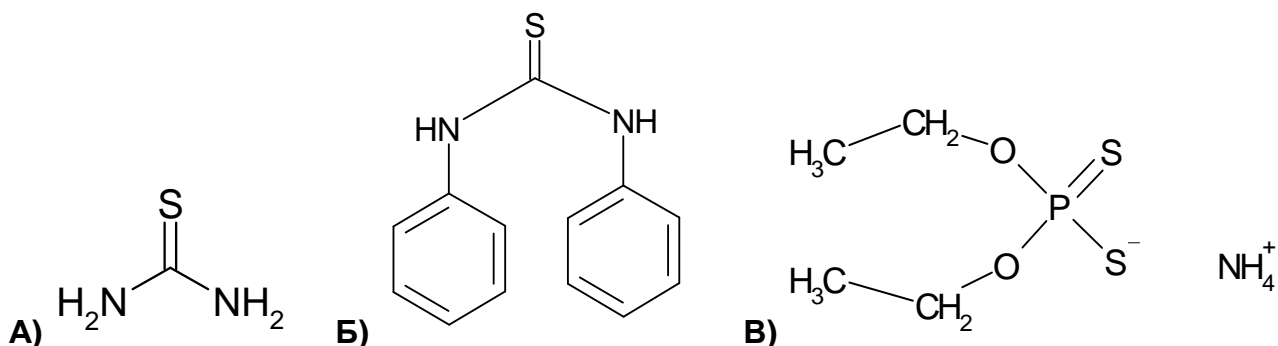
Въз основа на проведените изследвания стигнахме до извода, че ултразвуковото внасяне на енергия, на този етап следва да бъде отхвърлено като подход за ефективизиране на изследваната ЕТК процедура.

IV.1.2. Екстракция при температура на коагулация с тиоурей, N,N'-дифенилтиоурей и амониев O,O'-диетилдитиофосфат

Получаването на хидрофобни комплекси на ПМ е от първостепенно значение за успешното реализиране на ЕТК. В точка IV.1.1.1. е показано, че водоразтворимите хлорокомплекси на платиновите метали практически не могат да бъдат отделени от изходния пробен разтвор и концентрирани чрез ЕТК, докато внасянето на 2-МБТ в системата води до получаване на техни екстрахируеми комплекси.

Подложихме на изследване възможността за получаване на екстрахируеми форми на ПМ чрез използването на различни типове органични лиганди, алтернативни на 2-МБТ. Проучихме тиоурей (ТУ), N,N'-дифенилтиоурей (N,N'-ДФТ) и амониев O,O'-диетилдитиофосфат (NH₄-ДЕДТФ) (Фиг. 18), за които е известно от литературата, че образуват стабилни

комплекси с ПМ [272, 275]. Изследването обхваща оптимизиране на условията, които влияят върху аналитичните добиви, селективността и метрологичните характеристики при предварителното концентриране на ПМ чрез ЕТК с различните органични лиганди и последващия инструментален анализ.



Фигура 18 Структурни формули на **(А)** тиоурея, **(Б)** N,N'-дифенилтиоурея и **(В)** амониев O,O'-диетилдитиофосфат

ТУ и N,N'-ДФТ са монодентатни лиганди, които практически не могат да се депротонират [197] и се координират чрез серните атоми на своите електронеутрални молекули [275] (Фиг. 18). При взаимодействие на ТУ с хлоро-комплексите на ПМ, лигандът може да замени всички хлоридни аниони от вътрешната координационна сфера на изходните комплекси, при което се получава комплексен катион [108, 272]. Установено е [197], че по подобие на 2-МБТ в солно-кисела среда се образуват смесени комплекси N,N'-ДФТ/Cl⁻/M^{x+}, имащи хидрофобен характер и склонност да се екстрахират в хлороформ. В органичната фаза комплексите на Pt и Rh съществуват под формата на олигомери, което позволява ПМ да бъдат включени в полиядрени комплекси с участието на N,N'-ДФТ [197].

От разглежданите лиганди, NH₄-ДЕДТФ е единственият за когото категорично се посочва, че в кисела среда образува хелатни комплекси с ПМ, имащи определен стехиометричен състав – [M^{x+}((C₂H₅O)₂PSS)_x], като x = 3 (за Rh) и x = 2 (за Pd и Pt) [272, 281]. Лигандът е бидентатен и се координира с ПМ посредством двата атома сяра [281] (Фиг. 18). O,O'-диетилдитиофосфорната киселина, притежава силно изразени киселинни свойства (pK_a=1.62) [282], което показва, че дори при значителна киселинност на водната фаза, известна част от внесенния анион на ДЕДТФ ще остане в депротонирана форма (напр. за рН = 0, от константата на киселинност може да се изчисли, че съотношението ДЕДТФ⁻/Н-ДЕДТФ ще бъде равно на $\sim 10^{-1.62} \approx 0.024$ т.е. $\sim 2.4\%$ от киселината ще бъде депротонирана). Последното потвърждава възможността за неутрализиране на заряда на комплексообразувателя от аниона на ДЕДТФ и формиране на хелатни комплекси между лиганда и ПМ в кисела среда.

Към реакционните епруветки прибавяхме ТУ и NH₄-ДЕДТФ от междинни водни разтвори, като и двата лиганда имат достатъчна разтворимост в екстракционната система

(> 5 mg.ml⁻¹, при киселинност на водната фаза 1 mol.l⁻¹ HCl). N,N'-ДФТ внасяхме в изходните екстракционни системи под формата на твърдо вещество. Установихме, че пълно разтваряне на лиганда се постига само когато отношението TX-100 : N,N'-ДФТ надвишава 10 : 0.75.

IV.1.2.1. К-ЕТК с N,N'-ДФТ, ТУ и NH₄-ДЕДТФ

Първоначални изследвания на ЕТК на ПМ с N,N'-ДФТ, ТУ и NH₄-ДЕДТФ проведохме при химичните параметри, оптимизирани за 2-МБТ: 1% TX-100; 1 mol.l⁻¹ HCl; 1000 : 1 молен излишък от лиганда; 0.1% KI или 0.1% SnCl₂ (в случаите когато се използват редуциращи агенти); инкубиране на водна баня при 95 °C (Табл. 18). На този начален етап предпочетохме загряването на екстракционната система да бъде извършено на котлон, защото това позволява по-отчетливото регистриране на кинетични ефекти, които могат да бъдат нивелирани при интензивното внасяне на МВ-енергия в системата.

Таблица 18 Степени на екстракция на ПМ при К-ЕТК с ТУ, N,N'-ДФТ и NH₄-ДЕДТФ^a

Лиганд	Инкубационно време, min	Проба ^b	Е (%) ^b		
			Rh	Pd	Pt
ТУ	90	Rh, Pd, Pt (IV)	< 5	< 5	< 5
N,N'-ДФТ	30	Pt (II)	---	---	88 ± 2
		Pt (IV)	---	---	47 ± 4
		Rh, Pd, Pt (IV)	4 ± 6	96 ± 1	73 ± 3
		Rh, Pt (IV) + KI	7 ± 5	---	96 ± 1
		Rh, Pt (IV) + SnCl ₂	77 ± 3	---	98 ± 1
	90	Pt (II)	---	---	98 ± 1
		Pt (IV)	---	---	80 ± 2
		Rh, Pd, Pt (IV)	6 ± 5	99 ± 1	90 ± 2
NH₄-ДЕДТФ	30	Pt (II)	---	---	73 ± 3
		Pt (IV)	---	---	72 ± 3
		Rh, Pd, Pt (IV)	12 ± 5	84 ± 2	72 ± 3
		Rh, Pt (IV) + KI	9 ± 7	---	76 ± 3
		Rh, Pt (IV) + SnCl ₂	71 ± 4	---	95 ± 1
	90	Pt (II)	---	---	86 ± 2
		Pt (IV)	---	---	84 ± 2
		Rh, Pd, Pt (IV)	22 ± 5	86 ± 2	83 ± 2

^a Условия: 0.25 mg.l⁻¹ Rh; 1 mg.l⁻¹ Pd и Pt (IV).

^b Елементарен състав на моделните разтвори подложени на ЕТК. Добавянето на редуктор и неговия вид (KI или SnCl₂) е обозначено за съответната проба.

^B ± комбинирана неопределеност от инструменталния анализ.

От данните в Табл. 18 може да се заключи, че ТУ е неподходящ лиганд за ЕТК на ПМ. Въпреки значително дългото време на инкубация (90 min), степените на екстракция за Rh, Pd и Pt (IV) не надвишават 5%. Най-вероятната причина за това е образуването на катионни комплекси при заместването на Cl⁻ с електронеутралната ТУ, които не са хидрофобни и

извличането им в ПАВ-обогатената фаза е затруднено.

За разлика от ТУ останалите два лиганда показват потенциал да бъдат използвани при ЕТК на ПМ. В отсъствието на редуктори ЕТК на Pd с N,N'-ДФТ протича практически количествено за най-кратко време - 30 min инкубиране. Кинетичните тенденции при екстракция на платина с N,N'-ДФТ са подобни на тези установени при 2-МБТ (VI.1.1.1.): екстракцията на Pt (II) протича с по-висока скорост от тази на Pt (IV) и присъствието на Pd в екстракционната система ускорява извличането на Pt (IV) в ПАВ-обогатената фаза. Установихме, че при увеличение на инкубационното време на К-ЕТК от 30 на 90 min значимостта и на двата кинетични ефекта намалява, но въпреки това те остават статистически разграничими. Интересно е да се отбележи, че при класическата течно-течна екстракция на Pt с N,N'-ДФТ не е съобщено за появата на ефект на синергизъм от страна на Pd [194, 196, 197]. Тъй като наблюдавахме този ефект за първи път и при ЕТК на Pt с 2-МБТ това провокира изследователски интерес. В бъдещи проучвания ще търсим причините за възникването му, започвайки от възможните хипотези, че ефекта на синергизъм се дължи на: (а) образуване на полиядрени смесени комплекси на Pd и Pt; (б) обмяна на 2-МБТ (или N,N'-ДФТ) от формирани комплекси на лиганда с Pd към хлоро-комплексите на Pt; (в) специфични процеси протичащи на граничната повърхност вода-ПАВ-обогатена фаза.

Внасянето на KI или SnCl₂ в екстракционната система с N,N'-ДФТ доведе до значимо стимулиране на екстракцията на Pt и при тези условия само за 30 min инкубиране постигнахме практически количествено извличане на елемента в ПАВ-обогатената фаза.

При използването на N,N'-ДФТ най-критична се оказва ЕТК на Rh. Внасянето на KI в системата не повлиява на ниските степени на екстракция (<10%). Доказано беше, че екстракцията на Rh се подпомага от спомагателна химична редукция предпочетено с SnCl₂.

За разлика от ЕТК на Pt с 2-МБТ или N,N'-ДФТ установихме, че при използването на NH₄-ДЕДТФ екстракцията на елемента не зависи от изходната степен на окисление и същевременно Pd не проявява ефект на синергизъм. Достигането до едни и същи степени на екстракция на Pt (II) и Pt (IV) за еднакво време на инкубиране при ЕТК се дължи на факта, че NH₄-ДЕДТФ сам редуцира Pt (IV) до Pt (II) [272].

Установихме, че комплексообразуването на ПМ с NH₄-ДЕДТФ в присъствие на редуктори е различно от останалите изследвани лиганди: 1) KI не подобрява съществено ЕТК на Pt и въобще не влияе на ЕТК на Rh; 2) използването на SnCl₂ повишава степените на екстракция за Rh и Pt (IV), но не го считаме за препоръчително, защото се наблюдава протичане на бурна реакция между редуктора и NH₄-ДЕДТФ, при което се получава обемиста утайка, включена в състава на ПАВ-обогатената фаза. В последния случай беше направен опит ПАВ-фазата да бъде разтворена в (а) 1 mol.l⁻¹ HCl; (б) к. HNO₃ и (в) к. HNO₃ + H₂O₂, но не успяхме да постигнем условия за получаване на хомогенен разтвор, в който да бъдат върнати извлечените ПМ в ПАВ-обогатената фаза. Поради

изброените причини правим извод, че използването на редуциращи агенти при ЕТК на ПМ с $\text{NH}_4\text{-ДЕДТФ}$ е неуместно.

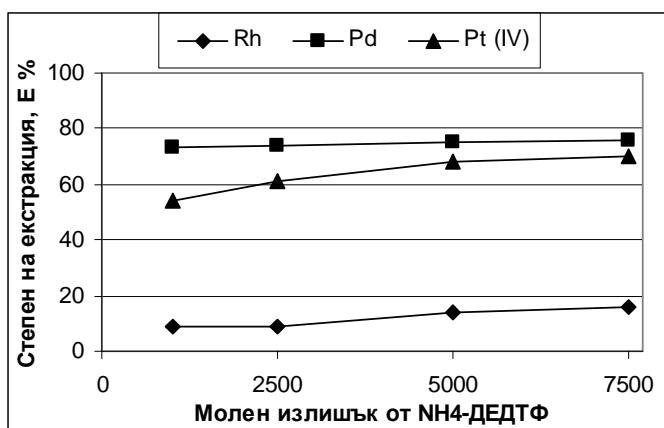
Без спомагателна химична редукция и 90 min инкубиране постигнахме относително ниско извличане на Rh с $\text{NH}_4\text{-ДЕДТФ}$ в ПАВ-обогатената фаза ($E_{\text{Rh}} = 22\%$). За същото време постигнахме съизмерими степени на екстракция за Pd и Pt (~85%), но стойностите са все още далече от приемливите за количествено извличане. Степента на екстракция за Pd не нараства при увеличаване на инкубационното време от 30 до 90 min, което предполага, че процедурата не е проведена при оптималната киселинност на водната фаза и/или излишък от лиганда.

IV.1.2.2. Микровълново-подпомогната екстракция при температура на коагулация с N,N' -ДФТ и $\text{NH}_4\text{-ДЕДТФ}$

Доказаният ефект на подпомагане на ЕТК с 2-МБТ чрез МВ лъчение (IV.1.1.2.), ни насочи към следващо оптимизиране на процедурите за предварително концентриране с N,N' -ДФТ и $\text{NH}_4\text{-ДЕДТФ}$ в условия на МВ стимулиране (III.3.2.).

Изследвахме влиянието на излишъка от използваните лиганди върху постигнатите степени на екстракция за ПМ. МВ-ЕТК с N,N' -ДФТ беше проведена от 1 mol.l^{-1} HCl в присъствие на SnCl_2 . Оптимизацията извършихме само при използване на спомагателна химична редукция, тъй като в отсъствие на SnCl_2 родий практически не се извлича в ПАВ-обогатената фаза дори при значителен излишък от лиганда (1000 : 1) (Табл. 18). При внасяне на редуктор към екстракционната система (1% TX-100) установихме, че Rh, Pd и Pt (IV) могат да бъдат екстрахирани количествено при 100 : 1 молен излишък от N,N' -ДФТ спрямо тоталното съдържание на ПМ за инкубационно време от 10 min.

Фиг. 19 илюстрира влиянието на излишъка от $\text{NH}_4\text{-ДЕДТФ}$ при МВ-ЕТК на ПМ. Тук процедурата е проведена без редуктори поради доказаната неефективност на KI и несъвместимостта на SnCl_2 с лиганда.



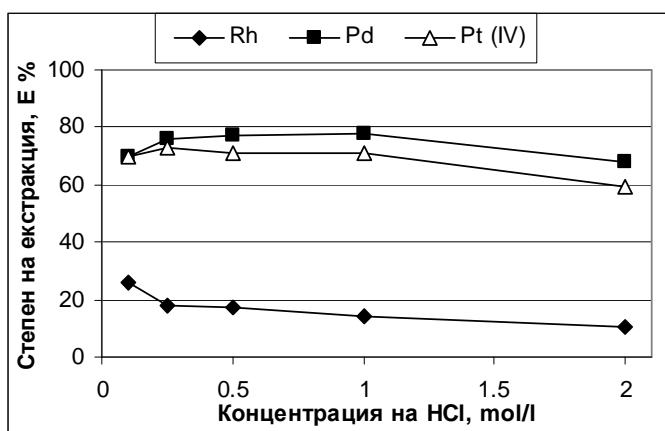
Фигура 19 Влияние на молния излишък от $\text{NH}_4\text{-ДЕДТФ}$ върху постигнатите степени на екстракция на ПМ при МВ-ЕТК. Условия: 0.25 mg.l^{-1} Rh; 1 mg.l^{-1} Pd и Pt (IV); 1% TX-100; 1 mol.l^{-1} HCl; МВ инкубационно време - 20 min.

При вариране на излишъка от лиганд в диапазона 1000 : 1 - 7500 : 1, степента на

екстракция на Pd не се променя статистически. За Rh и Pt (IV) степените на екстракция плавно нарастват при увеличение $\text{NH}_4\text{-ДЕДТФ}$ до излишък 5000 : 1, поради което избрахме това съотношение като оптимално. Важно е да се посочи, че от набора изследвани лиганди $\text{NH}_4\text{-ДЕДТФ}$ е с най-ниска термоустойчивост, установена по миризмата на отделящия се H_2S при загряване. Разлагането на лиганда, заедно с провеждането на МВ-ЕТК в отсъствие на редуктори са вероятните причини за нуждата от по-голям излишък на $\text{NH}_4\text{-ДЕДТФ}$ спрямо 2-МБТ и N,N'-ДФТ.

При изследванията за влиянието на концентрацията на солна киселина във водната фаза върху екстракцията на Rh, Pd и Pt (IV) установихме, че при МВ-ЕТК с N,N'-ДФТ в интервала 0.5 - 2 mol.l⁻¹ HCl се постигат статистически еквивалентни степени на екстракция и за трите ПМ: $E_{\text{Rh}} = 98\%$; $E_{\text{Pd}} = 99\%$; $E_{\text{Pt (IV)}} = 99\%$ (Условия: 0.25 mg.l⁻¹ Rh; 1 mg.l⁻¹ Pd и Pt (IV); 1% TX-100; 100 : 1 молен излишък от лиганд; 0.1% SnCl₂; МВ инкубационно време - 10 min). Провеждането на МВ-ЕТК от 1 mol.l⁻¹ HCl възприехме за следващи проучвания като приемлив компромис между постигане на удобна за работа ТК на системата и осигуряване на достатъчен излишък от Cl⁻, възпрепятстващ получаването на смесени хлоро-акво комплекси на Rh.

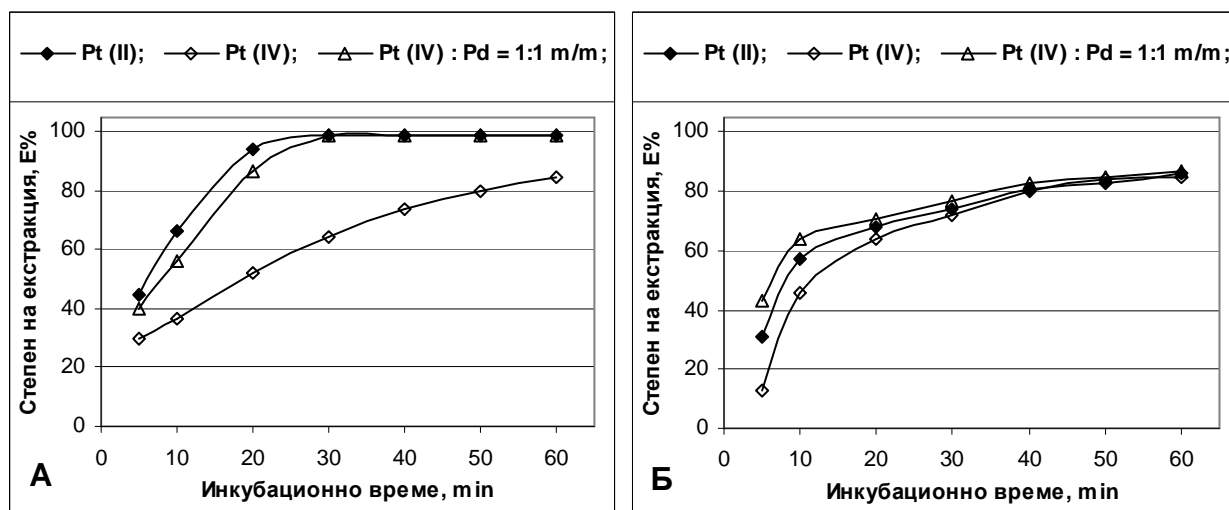
Влиянието на концентрацията на HCl във водната фаза върху степените на екстракция за ПМ при МВ-ЕТК с $\text{NH}_4\text{-ДЕДТФ}$ е показано на Фиг. 20.



Фигура 20 Зависимост на степента на екстракция на ПМ от концентрацията на HCl във водната фаза при МВ-ЕТК с $\text{NH}_4\text{-ДЕДТФ}$. Условия: 0.25 mg.l⁻¹ Rh; 1 mg.l⁻¹ Pd и Pt (IV); 1% TX-100; 5000 : 1 молен излишък от лиганда; МВ инкубационно време - 20 min.

С нарастване на концентрацията на HCl намалява количеството от ПМ извлечени в ПАВ-обогатената фаза като най-съществено влияние е наблюдавано при екстракцията на Rh. Максимални степени на екстракция за Pd и Pt (IV) са получени в интервала 0.25 - 1 mol.l⁻¹ HCl и с цел да бъде подпомогната екстракцията на Rh, долната граница на диапазона е избрана за работна киселинност на водната фаза.

Проведохме изследване за проявата на кинетични ефекти при МВ-ЕТК на Pt с N,N'-ДФТ или $\text{NH}_4\text{-ДЕДТФ}$. В отсъствието на редуктори проучихме екстракцията на Pt (II) и Pt (IV) от едноелементни разтвори, както и от разтвори съдържащи едновременно Pd и Pt (IV). Получените резултати са представени на Фиг. 21.

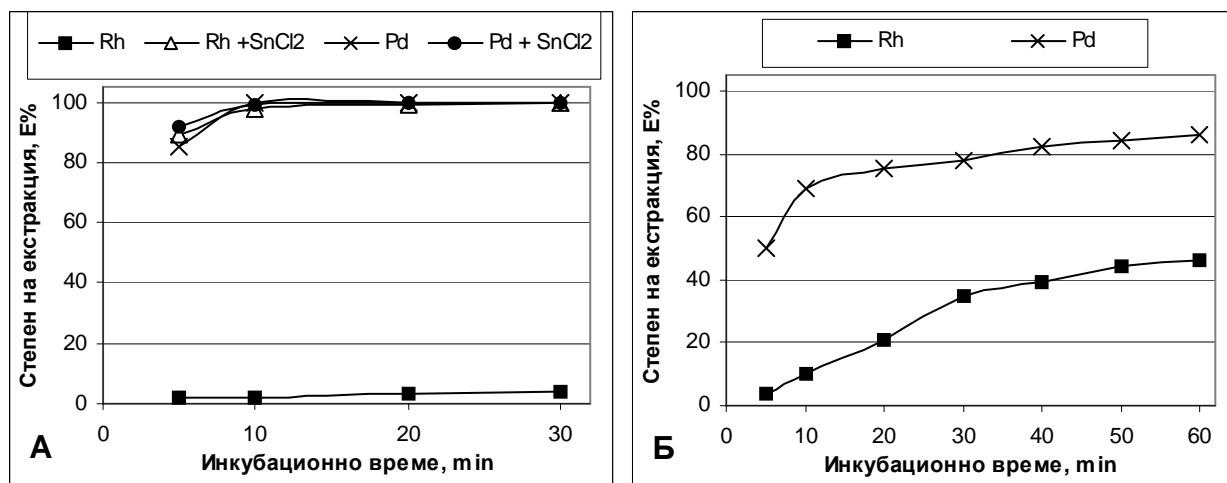


Фигура 21 Степен на екстракция на Pt (II) и Pt (IV) като функция от инкубационното време при МВ-ЕТК с **(А)** N,N'-ДФТ. *Условия:* 1 mg.l⁻¹ Pt (II) или Pt (IV); 1% ТХ-100; 1000 : 1 молен излишък от N,N'-ДФТ; 1 mol.l⁻¹ HCl **(Б)** NH₄-ДЕДТФ. *Условия:* 1 mg.l⁻¹ Pt (II) или Pt (IV); 1% ТХ-100; 5000 : 1 молен излишък от NH₄-ДЕДТФ; 0.25 mol.l⁻¹ HCl

По подобие на К-ЕТК при МВ-ЕТК на Pt с N,N'-ДФТ се наблюдава ясно изразена разлика между времевите профили на екстракция на Pt (II) и Pt (IV). Необходимото време за количествено извличане на Pt (II) в ПАВ-обогатената фаза е (30 min), докато степента на екстракция на Pt (IV) не надвишава 85% дори при 60 min инкубиране (Фиг. 21 А). Присъствието на Pd в екстракционната система (N,N'-ДФТ) подпомага съществено извличането на Pt (IV) като намалява инкубационното време (30 min) и позволява количествена екстракция (Фиг. 21 А). Допълнителни проучвания показаха, че проявеният ефект на синергизъм не се влияе от промяна на съотношението Pd : Pt (IV) в рамките на два порядъка (1 : 10, 1 : 1, 10 : 1) като и в трите случая установихме, че при инкубиране от 30 min се достига до $E_{Pt(IV)} > 99\%$. Сравнението на резултатите показва, че екстракцията на Pt (IV) с N,N'-ДФТ в присъствие на Pd се извършва за 3 пъти по-кратко време при МВ стимулиране спрямо К-ЕТК (Табл. 18). Установихме, че използването на 0.1% SnCl₂ при МВ-ЕТК с N,N'-ДФТ води до изравняване на степените на екстракция на Pt, независимо от изходния състав на екстракционната система: Pt (II), Pt (IV) или Pt (IV) + Pd. При това, в присъствието на редуктора едва 10 min инкубиране са достатъчни за количественото извличане на Pt в ПАВ-обогатената фаза.

При МВ-ЕТК на Pt с NH₄-ДЕДТФ не установихме съществени различия в екстракционните профили, породени от степента на окисление на елемента и присъствието на Pd в системата при инкубационни времена над 20 min (Фиг. 21 Б). Тези резултати са в съгласие с направените заключения при изследването на К-ЕТК с NH₄-ДЕДТФ (IV.1.2.1.). За разлика от МВ-ЕТК с другите изследвани лиганди, при използване на NH₄-ДЕДТФ не постигнахме количествена екстракция на Pt (max $E_{Pt} \sim 85\%$), въпреки внесения голям излишък от лиганда и ниска концентрация на HCl във водната фаза.

За всеки от лигандите (N,N'-ДФТ или NH₄-ДЕДТФ) проучихме зависимостта на степените на екстракция на Rh и Pd от инкубационното време при МВ-ЕТК (Фиг. 22).



Фигура 22 Зависимост на степента на екстракция на Rh и Pd в зависимост от инкубационното време при МВ-ЕТК с **(А)** N,N'-ДФТ. *Условия:* 0.25 mg.l⁻¹ Rh и 1 mg.l⁻¹ Pd; 1% TX-100; 1 mol.l⁻¹ HCl; 100 : 1 молен излишък от N,N'-ДФТ; 0.1% SnCl₂; **(Б)** NH₄-ДЕДТФ. *Условия:* 0.25 mg.l⁻¹ Rh и 1 mg.l⁻¹ Pd; 1% TX-100; 0.25 mol.l⁻¹ HCl; 5000 : 1 молен излишък от NH₄-ДЕДТФ

Количествено извличане на Pd при МВ-ЕТК с N,N'-ДФТ постигнахме при инкубиране от само 10 min, независимо дали в екстракционната система присъства SnCl₂ (Фиг. 22 А). В случая на Rh, приложението на МВ лъчение без спомагателна химична редукция не може да подпомогне ЕТК на елемента с N,N'-ДФТ (Фиг. 22 А). Използването на SnCl₂ е наложително за постигане на количествена екстракция на Rh, като същевременно значително се съкращава процедурното време до 10 min. Следователно, от получените резултати за МВ-ЕТК с N,N'-ДФТ от 1% TX-100 може да се обобщи, че използването на SnCl₂ води до реализирането на количествена екстракция на Rh, Pd и Pt за много кратко общо време - 17 min, като същевременно се преодоляват кинетичните различия, свързани с екстракцията на Pt. За повишаване на постигнатите фактори на обогатяване, изходната концентрация на ПАВ може да се намали до 0.5%, при което се запазва количественото извличане на ПМ, но идентично на случая с 2-МБТ (IV.1.1.3.), за завършване на екстракцията е необходимо инкубиране от поне 20 min.

От Фиг. 22 Б се вижда, че нарастването на инкубационното време при МВ-ЕТК с NH₄-ДЕДТФ води до плавно увеличение на постигнатите степени на екстракция за Rh и Pd. Въпреки това дори след инкубиране от 60 min се постига само частично извличане на елементите ($E_{Rh} = 46\%$, $E_{Pd} = 86\%$). Степента на екстракция на Pd е съизмерима с тази на Pt (Фиг. 21 Б), следователно, при използването на NH₄-ДЕДТФ се явяват затруднения, касаещи екстракцията и на трите изследвани ПМ. Видно е, че дори интензивното внасяне на енергия в системата чрез МВ лъчение не е достатъчно за достигане на количествена екстракция на

аналитите. Възможни решения при провеждане на МВ-ЕТК с NH₄-ДЕДТФ могат да бъдат търсени в бъдещи изследвания чрез замяна на SnCl₂ с алтернативни промотори, като тиоурея [272, 283] и Na₂SO₃ [94, 191], редуциращи Pt (IV) до Pt (II).

Поради частичната екстракция на Rh, Pd и Pt при МВ-ЕТК с NH₄-ДЕДТФ изследвахме възпроизводимостта на процеса (*Условия:* 0.25 mg.l⁻¹ Rh и 1 mg.l⁻¹ Pd, Pt (IV); 40 ml 0.5% TX-100; 0.25 mol.l⁻¹ HCl; 5000 : 1 молен излишък от NH₄-ДЕДТФ). Избрахме инкубационно време от 30 min като компромис между постигнатите степени на екстракция и възможно най-кратко процедурно време. За 5 паралелни проби получихме следните резултати (ср. стойност ± ст. отклонение): E_{Rh}=(35 ± 6)%; E_{Pd}=(78 ± 3)%; E_{Pt(IV)}=(76 ± 4)%. Възпроизводимостта на степените на екстракция от паралелните проби е съпоставима с инструменталната неопределеност на крайното измерване. Това изисква в стратегията на аналитичната процедура да бъдат включени стъпки за отчитане на частичната екстракция: (а) чрез корекционен фактор, или (б) калибрация по стандарти, преминали през процедурата на МВ-ЕТК с NH₄-ДЕДТФ.

IV.1.3. Оценка на селективността на МВ-ЕТК с 2-МБТ, N,N'-ДФТ и NH₄-ДЕДТФ

Представените по-горе резултати касаят екстракцията на Rh, Pd и Pt в отсъствие на съпътстващи йони, способни да образуват комплекси с изпитвания набор лиганди. От съществено значение е, обаче, да се провери как ще се повлияят степените на екстракция на ПМ в присъствието на конкурентни елементи.

За оценка на селективността на трите типа лиганди спрямо ПМ проведохме МВ-ЕТК от моделни разтвори на анализите съдържащи метални катиони, за които е известно, че могат да бъдат ко-екстрахирани. След провеждане на процедурата, съпътстващите елементи са определени в ПАВ-крайните разтвори чрез ICP-OES (Табл. 12) като за някои от тях (Cu, Zn, Co, Pb, Cd) е извършен и паралелен анализ във водната фаза чрез FAAS. Въведен е фактор на елиминиране (F%) на конкурентните елементи, изчислен съгласно уравнение 6.

$$F\% = \left(1 - \frac{Q_{ПАВ}^{Me}}{Q_{изходно}^{Me}} \right) \cdot 100 \quad (\text{ур. 6})$$

Където: $Q_{ПАВ}^{Me}$ - количество от конкурентния елемент, извлечено в ПАВ-обогатената фаза; $Q_{изходно}^{Me}$ - изходното количество от конкурентния елемент в разтвора подложен на МВ-ЕТК.

Постигането на по-високи фактори на елиминиране е количествена оценка за по-добрата селективност спрямо ПМ.

На Табл. 19 са представени факторите на елиминиране за десет подобрени конкурентни елемента при МВ-ЕТК с 2-МБТ, N,N'-ДФТ или NH₄-ДЕДТФ (50 mg.l⁻¹ Rh, Pd, Pt (IV); 0.5% TX-100; МВ инкубиране - 20 min). Съпътстващите йони са внесени в екстракционните системи от *ICP multi element standard solution IV* (Merck). Съотношението между конкурентен елемент и всеки платинов метал е 1 : 10.

Таблица 19 Фактори на елиминирание на конкурентни елементи при МВ-ЕТК с 2-МБТ, N,N'-ДФТ или NH₄-ДЕДТФ

Лиганд ^а	Киселинност на водната фаза	Фактор на елиминирание, (F%)									
		Bi	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
2-МБТ	1 mol.l ⁻¹ HCl	>99	>98	>99	>99	88	>99	>99	>99	>98	>98
N,N'-ДФТ	1 mol.l ⁻¹ HCl	>98	>98	>98	>99	75	97	>99	>99	>98	>99
NH₄-ДЕДТФ	0.1 mol.l ⁻¹ HCl	17	65	>99	>99	34	>99	>99	>99	26	>99
	0.25 mol.l ⁻¹ HCl	16	95	>99	>99	32	>99	>99	>99	41	>99
	0.5 mol.l ⁻¹ HCl	11	>98	>99	>99	29	>99	>99	>99	76	>99

^а За всеки от лигандите са използвани оптималните стойности на параметрите за МВ-ЕТК, описани съответно в точки IV.1.1.2 и IV.1.2.2.

Отчетените относително високи F%, за повечето резултати от Табл. 19, са доказателство, че при оптимизираните условия за провеждане на МВ-ЕТК се осигурява висока селективност на процедурата по отношение на ПМ. При 2-МБТ и N,N'-ДФТ се ко-екстрахира единствено Cu, но количеството от конкурентния елемент извлечено в ПАВ-обогатената фаза не надвишава 25%.

Намаляването на концентрацията на солната киселина в изходната водна фаза при МВ-ЕТК с NH₄-ДЕДТФ благоприятства екстракцията на Rh (Фиг. 20), но същевременно това може да стимулира и екстракцията на конкурентни елементи. Поради тази причина, при използването на NH₄-ДЕДТФ, определихме факторите на елиминирание за набор от концентрации на киселината, обхващащ избраната работна среда - 0.25 mol.l⁻¹ HCl (IV.1.2.2.). От представените резултати в Табл. 19 се вижда, че NH₄-ДЕДТФ проявява пониска селективност от 2-МБТ и N,N'-ДФТ. При МВ-ЕТК с NH₄-ДЕДТФ се екстрахират значителни количества от Bi и Cu като тяхното извличане в ПАВ-обогатената фаза е слабо повлияно от киселинността на средата. Ко-екстракция, силно зависеща от концентрацията на солната киселина е установена за Cd и Pb, където понижението на киселинността води до намаляване на фактора на елиминирание.

Установено беше, че независимо от използвания лиганд, присъствието на съпътстващи елементи не променя постигнатите степени на екстракция от разтвори, съдържащи само Rh, Pd и Pt. Това показва, че дори и в случаите когато се използва най-ниско селективния NH₄-ДЕДТФ, излишъка от лиганда е достатъчен, за да компенсира ко-екстракцията на съпътстващите елементи. При прилагането на процедурата за реални проби, обаче, следва да се има предвид ниската селективност на NH₄-ДЕДТФ, тъй като ако матрицата съдържа високи концентрации от рисковите елементи (Bi, Cd, Cu и Pb), лигандът може да бъде изразходван в значителна степен в странични реакции.

IV.2. Изследване на аналитичния добив на ПМ при ЕТК

Определянето на степента на екстракция (ур. 4) е бързо, сравнително лесно и води до ниска неопределеност на получените резултати при изследване на ЕТК в етапа на оптимизация на процедурата (Табл. 14). Въпреки това, степента на екстракция не е достатъчно пълна оценка за изпълнението на ЕТК, тъй като след стъпката на екстракция следват още две: отделяне на вискозната ПАВ-обогатена фаза от водния разтвор и последващото ѝ разтваряне, при което анализите трябва да бъдат върнати в хомогенен краен разтвор, подходящ за инструментален анализ (ICP-MS, ICP-OES, ETAAS). Сумарна оценка, включваща и последните два етапа може да бъде извършена чрез определяне на аналитичните добиви, използвайки (ур. 5).

Отделянето на ПАВ-обогатената фаза след охлаждане на системата ($-18\text{ }^{\circ}\text{C}$) при ЕТК може да се извърши чрез отдекантиране или отпипетиране на водната фаза. Установихме, че възпроизводимостта на аналитичните добиви зависи от начина на отделяне на фазите и състава им. При използване на лигандите 2-МБТ и N,N'-ДФТ, възпроизводимостта на аналитичните добиви се подобрява когато водната фаза се отделя чрез отпипетиране. Причина за това е, че при отдекантиране на водната фаза регистрирахме загуби от ПАВ-обогатената фаза, зависещи от изходния състав на екстракционната система. Те достигат до 5% при изходна екстракционна система от 40 ml 1% TX-100 и нарастват до 15%, при двукратно по-ниска концентрация на TX-100 – 0.5%. При ЕТК с лиганд $\text{NH}_4\text{-ДЕДТФ}$ се образува много вискозна ПАВ-обогатена фаза и в този случай изборът на подход за разделяне на фазите - отпипетиране или отдекантиране, не оказва влияние върху ефективността на разделянето, а от там и върху постигнатите аналитични добиви.

Намирането на подходящ разтворител за третиране на ПАВ-обогатената фаза има значение както за аналитичните добиви на ПМ, така и за съвместимостта на крайния разтвор с измервателната апаратура, използваща ICP. Често прилаганите при ЕТК процедури алкохоли (метанол и етанол) са неподходящи, защото дестабилизируют индуктивно свързаната плазма. Затова в настоящата работа в качеството на разтворител е предложена $1\text{ mol.l}^{-1}\text{ HCl}$.

За облекчаване хода на анализа и предотвратяване на загуби от прехвърляне, изолираните ПАВ-обогатени фази доляхме до точна маса в самите реакционни епруветки. Резултантната концентрация на TX-100 е доведена до ~4% (отчита се факта, че практически цялото количество TX-100 преминава в ПАВ-обогатената фаза). Например ПАВ-обогатената фаза, получена след ЕТК от изходна екстракционна система - 40 ml 0.5% TX-100 се разтваря до точна маса от 5 g. В така получените крайни разтвори измерихме плътности много близки до единица ($1.014 \pm 0.002\text{ g.ml}^{-1}$). Посочената схема на работа постига приемлив компромис между избягване на прекомерно разреждане (на вече концентрираните анализи) и получаване на ПАВ-крайни разтвори с физични характеристики, позволяващи

непрекъснатото им пулверизиране в ICP.

Разтварянето с 1 mol.l^{-1} HCl на ПАВ-обогатените фази, получени след МВ-ЕТК с $\text{NH}_4\text{-ДЕДТФ}$ (без използването на редуктор) доведе до получаването на видимо хомогенни разтвори. В този случай постигнахме аналитични добиви за ПМ, които са статистически еквивалентни на определените степени на екстракция. Последното еднозначно показва, че анализите успешно са върнати в краен разтвор за анализ. В резултат на частичната екстракция на ПМ с $\text{NH}_4\text{-ДЕДТФ}$, при концентриране на анализите от 40 ml изходен до 5 g краен разтвор постигнахме следните фактори на обогатяване: Rh - 2.8; Pd - 6.2; Pt - 6.1.

По-горе бе коментирано, че при ЕТК с 2-МБТ или N,N' -ДФТ, използването на SnCl_2 е наложително за постигането на количествена екстракция за Rh и от гледна точка на груповата екстракция на ПМ, следва промотора винаги да се внася в екстракционните системи. Същевременно взаимодействието между ПМ и SnCl_2 в горещ мицеларен разтвор може да доведе до редукция на анализите до елементно състояние, при което те ще седиментират заедно с ПАВ-обогатената фаза. Ако това се допусне, отчетените степени на екстракция, чрез анализ на остатъчното количество анализи във водната фаза (ур. 4), ще дават грешна оценка за ЕТК, защото макар и изнесени от водната фаза, редуцираните платинови метали няма да се извлекат обратно в крайните солно-кисели разтвори за анализ (1 mol.l^{-1} HCl). От данните в направения литературен преглед следва да се очаква, че Pd ще се редуцира по-лесно от Rh и Pt, тъй като такава тенденция е установена при загряването на ПМ и SnCl_2 в солно-кисела среда [284, 285]. Ние установихме, че при провеждане на МВ-ЕТК само в присъствието на ПМ и SnCl_2 (без използването на лиганд) в ПАВ-обогатена фаза се наблюдават фини метални частички. Поради тази причина 2-МБТ и N,N' -ДФТ следва да се внасят в екстракционната система преди SnCl_2 , което възприехме като начин на работа. Презумпцията е, че хлоро-комплексите на Pd са най-лабилни и още при стайна температура би започнал процесът на комплексообразуване с прибавените лиганди [196, 198], което ще възпрепятства редукцията при загряване в присъствие на SnCl_2 . Изследвахме аналитичните добиви на ПМ когато лигандът (2-МБТ или N,N' -ДФТ) се внася в изходната екстракционна система преди SnCl_2 . Установихме, че при разтваряне на получената ПАВ-обогатената фаза с 1 mol.l^{-1} HCl, получените аналитични добиви за Rh, Pd и Pt са статистически неразличими от 100% както за случаите на К-ЕТК, така и при МВ-ЕТК. Тези резултати показват, че: (а) 1 mol.l^{-1} HCl е подходящ разтворител на ПАВ-обогатените фази и (б) при описаната процедура SnCl_2 не редуцира анализите до елементно състояние в присъствието на 2-МБТ или N,N' -ДФТ. Това още веднъж потвърждава, че използването на SnCl_2 като реагент, стимулиращ груповата екстракция на Rh, Pd и Pt отговаря напълно на поставената аналитична задача. Постигнатото количествено извличане на ПМ в ПАВ-обогатената фаза при концентриране на анализите с 2-МБТ или N,N' -ДФТ от 40 ml изходен до 5 g краен разтвор позволява достигането на фактор на обогатяване равен на 8.

Съпоставянето на тези резултати с коментирания за МВ-ЕТК с NH_4 -ДЕДФ показва, че при използването на 2-МБТ и N,N'-ДФТ се постигат по-високи фактори на обогатяване, като най-съществена разлика (~3 пъти) се отчита при концентрирането на Rh.

При МВ-ЕТК с 2-МБТ беше доказано, че факторът на обогатяване не може да се повиши за сметка на намаление на концентрацията на TX-100 под 0.5% (IV.1.1.2.). Възможност за увеличаване фактора на обогатяване търсихме чрез използване на едно и също количество от TX-100 при провеждане на последователни МВ-ЕТК с 2-МБТ. Идеята е това количество TX-100 многократно да се довежда до ПАВ-обогатена фаза, да се отделя от матерната водната фаза, след което да се разтваря в нова порция екстракционен разтвор и процесът да се повтаря с цел натрупване на анализите от поредица пробни разтвори в крайна ПАВ-обогатена фаза. Приложимостта на предлагания подход, е проверена чрез експеримент, включващ следните стъпки: **(1) Първа ЕТК** – проведена е МВ-ЕТК (III.3.2.) на $25 \mu\text{g.l}^{-1}$ Rh, Pd, Pt (IV) от 40 ml 0.5% TX-100 и 1 mol.l^{-1} HCl при инкубационно време от 20 min; **(2)** след отделяне на водната фаза чрез отпипетиране, ПАВ-обогатената фаза със задържаните ПМ е разредена до 40 ml с 1 mol.l^{-1} HCl, като е добавена нова порция от Rh, Pd, Pt (IV) на ниво $25 \mu\text{g.l}^{-1}$; **(3) Втора ЕТК** – проведена е МВ-ЕТК (III.3.2.) на получения разтвор в (2) при инкубационно време от 20 min; **(4)** след отделяне на водната фаза чрез отпипетиране, ПАВ-обогатената фаза съдържаща акумулираните ПМ е разредена до 40 ml с 1 mol.l^{-1} HCl, като е добавена нова порция от Rh, Pd, Pt (IV) на ниво $25 \mu\text{g.l}^{-1}$; **(5) Трета ЕТК** – проведена е МВ-ЕТК (III.3.2.) на получения разтвор в (4) при инкубационно време от 20 min; **(6)** водната фаза е отделена чрез отпипетиране, получената ПАВ-обогатена фаза е разредена с 1 mol.l^{-1} HCl до 5 g и е подложена на инструментален анализ. Максималният фактор на обогатяване при така заложения експеримент е 24, при условие че се постигне количествено извличане на ПМ и при трите последователни ЕТК.

Тъй като при повторните ЕТК са възможни отклонения от установените оптимални концентрации на лиганд и редуктор в състава на екстракционните разтвори, проведехме изследване на последователните ЕТК при три различни процедури за внасяне на 2-МБТ и SnCl_2 :

Процедура 1 - на първа стъпка еднократно са внесени 1000 : 1 молен излишък от 2-МБТ (спрямо $75 \mu\text{g.l}^{-1}$ Rh, Pd, Pt IV) и 0.1% SnCl_2 . Лиганд и редуктор не се внасят при втора- и трета последователни ЕТК.

Процедура 2 - на първа стъпка еднократно е внесен 1000 : 1 молен излишък от 2-МБТ (спрямо $75 \mu\text{g.l}^{-1}$ Rh, Pd, Pt IV). При първа-, втора- и трета последователни ЕТК се внася само 0.1% SnCl_2 .

Процедура 3 - при всяка от последователните ЕТК се внасят 0.1% SnCl_2 и 1000 : 1 молен излишък от 2-МБТ спрямо $25 \mu\text{g.l}^{-1}$ Rh, Pd, Pt (IV).

Постигнатите аналитични добиви за ПМ след провеждане на последователните ЕТК са представени на Табл. 20.

Таблица 20 Аналитични добиви на ПМ, получени при различни процедури за провеждане на три последователни МВ-ЕТК с 2-МБТ

Последователни МВ-ЕТК ^a	R % ^b		
	Rh	Pd	Pt (IV)
<i>Процедура 1</i>	35 ± 5	95 ± 3	56 ± 6
<i>Процедура 2</i>	99 ± 2	99 ± 2	98 ± 2
<i>Процедура 3</i>	98 ± 2	99 ± 1	99 ± 1

^a На първа стъпка са внесени 0.5% TX-100; 25 µg.l⁻¹ Rh, Pd, Pt (IV) се внасят при всяка последователна ЕТК; инкубационно време за всяка последователна ЕТК - 20 min.

^b Средна стойност ± стандартно отклонение (3 паралелни проби).

Най-ниски аналитични добиви са получени за *Процедура 1*, при която лигандът и редукторът са внесени еднократно преди първата ЕТК. При тези условия, Rh комплексообразува неефективно, Pt (IV) също се екстрахира частично, но в по-висока степен от Rh, докато Pd практически е акумулиран количествено.

Количествено натрупване за всички ПМ е получено при *Процедура 2*, за която лигандът е внесен еднократно преди първата ЕТК, но SnCl₂ е добавян към всеки следващ екстракционен разтвор. Резултатите показват, че при втора- и трета- ЕТК има достатъчен излишък от лиганд, но внасянето на SnCl₂ преди всяка ЕТК е необходимо за стимулиране на комплексообразуването при кинетично инертните Rh и Pt (IV). От допълнителни изследвания установихме, че при ЕТК с 2-МБТ или N,N'-ДФТ в ПАВ-обогатената фаза се извличат само ~4% Sn от изходното количество, внесено под формата на SnCl₂. От това следва, че редукторът не се натрупва в ПАВ-обогатената фаза и затова е необходимо внасянето му в разтворите преди всяка от последователните ЕТК.

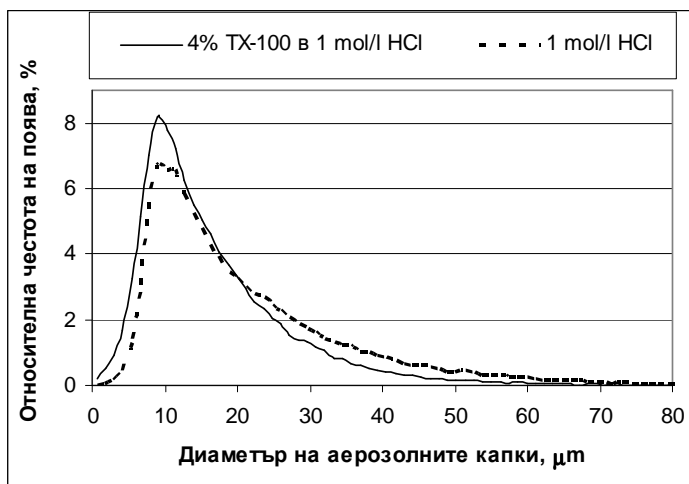
При *Процедура 3*, базирана на добавяне на 2-МБТ и SnCl₂ преди всеки етап на концентриране, също се постига количествено акумулиране на Rh, Pd и Pt (IV). Това е очаквано предвид резултатите получени от *Процедура 2*, и свидетелства за факта, че фактор на обогатяване от 24 за Rh, Pd и Pt (IV) може да се постигне чрез три последователни МВ-ЕТК дори и без междинно внасяне на 2-МБТ.

Важна, благоприятна характеристика на ЕТК (независимо от използвания лиганд) е, че след провеждането на процедурата и отделянето на водната фаза се получава малка по обем ПАВ-обогатена фаза (<1 ml), която може да бъде лесно транспортирана и в която концентрираните ПМ могат да бъдат съхранявани за продължително време (по наши наблюдения над 30 дни). Установено беше, че след разреждане на ПАВ-обогатената фаза, получения хомогенен разтвор е стабилен по отношение на ПМ в продължение на поне две седмици.

IV.3. Инструментален анализ (ICP-MS, ICP-OES, ETAAS)

Условие за комбиниране на дадена процедура за разделяне и концентриране с избран инструментален метод за анализ е осигуряването на съвместимост на крайния формат (разтвор), в който са концентрирани анализите с използвания инструмент. В това отношение установихме, че разработената ЕТК (независимо от използвания лиганд) има много добра съвместимост с ICP-спектрометри. За разтворените ПАВ-обогатени фази с 1 mol.l^{-1} HCl потвърдихме, че дори след непрекъснатото им 5 часово въвеждане в ICP-MS, не се натрупват видими въглеродни отлагания върху горелката и конусите на интерфейса и плазмения разряд запазва висока стабилност. Отчетените относителни стандартни отклонения (RSD) на измерваните от нас сигнали както при ICP-MS така и при ICP-OES, обикновено бяха под 5% и не сме наблюдавали по-изразен дрейф на чувствителността в сравнение с водни разтвори. Това определя ЕТК, като много по-добра алтернатива за съчетаване с ICP-спектрометри в сравнение с класическата течно-течна екстракция, тъй като последната ползва органични разтворители (тетрахлорометан, хлороформ, бензен, толуен, 1,2-дихлор-етан, метил-изобутилкетон), за които е известно, че дестабилизируют разряда и могат да предизвикат дори изгасване на плазмата [212, 213].

Основният компонент на разтворите на ПАВ-обогатените фази, който отличава състава на пробата спрямо воден разтвор на 1 mol.l^{-1} HCl е TX-100. Наличието на повърхностно активно вещество в анализираните разтвори може да оказва влияние върху процесите на генериране и пренос на аерозол при ICP-спектрометрите, което от своя страна би довело до появата на транспортни матрични ефекти спрямо водна калибрация. Поради тази причина изследвахме характеристиките на първичния аерозол, получен при пулверизиране на разтвор на 4% TX-100 в 1 mol.l^{-1} HCl, който имитира разтвора на ПАВ-обогатена фаза (IV.2.). За наблюдение на аерозолните параметри беше използвана системата 2D-PDPA (III.1.6.), отчитаща статистическото разпределение на диаметъра на аерозолните капчици. Разтворите бяха пулверизирани чрез системата за въвеждане на проби на ICP-MS PQ ExCell (Табл. 11) като е осигурен поток от проба 1.0 ml.min^{-1} . Зоната за наблюдение на първичния аерозол е фиксирана на 3 mm дистанция от пулверизатора. Резултатите от направената съпоставка с аерозола, генериран от воден разтвор на 1 mol.l^{-1} HCl са представени на Фиг. 23.



Фигура 23 Плътност на разпределение на диаметъра на капките първичен аерозол за 4% TX-100 в 1 mol.l⁻¹ HCl и воден разтвор на 1 mol.l⁻¹ HCl.

От установените разпределения се вижда, че присъствието на TX-100 стимулира в известна степен образуването на по-фини капчици, което от своя страна води до слабо понижение на дисперсността на аерозола спрямо водния разтвор на 1 mol.l⁻¹ HCl. Въпреки това разликите в профилите на плътностите на разпределение не са значителни, и може да се приеме, че наличието на TX-100 в разтворите няма да оказва съществено влияние върху процеса на генерация на първичния аерозол.

Освен промяна в генерирането и преноса на аерозол до плазмения разряд, видът на пробния разтвор може да води и до други неспектрални матрични ефекти при ICP-спектрометрите. За ICP-MS това са промени в ефективността на: (а) йонизация на анализите в плазмата и (б) преноса на йони през интерфейса, йонната оптика и мас-филтъра. При ICP-OES може да настъпи (а) изменение в ефективността на формиране на спектрално активната форма и (б) изместване на зоната в плазмата за ефективно наблюдение (единствено при радиално наблюдение на плазмения разряд). В следващия раздел са изследвани матричните ефекти (неспектрални и спектрални), възникващи при анализ на разредените ПАВ-обогатени фази с 1 mol.l⁻¹ HCl (обозначавани като ПАВ-крайни разтвори), получени след ЕТК с 2-МБТ, N,N'-ДФТ или NH₄-ДЕДФ.

IV.3.1. Матрични ефекти при ICP-MS

Експериментите за проучване на матричните ефекти в масспектрометрията с индуктивно свързана плазма при анализ на ПАВ-крайните разтвори са извършени с ICP-MS PQ ExCell (Табл. 11).

Потърсихме отговори на въпросите дали матриците на ПАВ-крайните разтвори ще водят до промяна на чувствителностите за отделните анализи, спрямо тези за воден разтвор на 1 mol.l⁻¹ HCl и дали ефекта на промяна ще зависи от използвания лиганд. За целта на изследването приложихме стратегия за калибрация в ПАВ-имитирана матрица (III.3.) (водни стандарти на ПМ са дотирани към разтворената ПАВ-обогатена фаза на процедурната празна проба). Приготвени бяха седем серии от калибрационни стандарти

(всяка серия съдържа стандарти с концентрации 0.05, 1, 2, 4, 6, 8 и 10 $\mu\text{g.l}^{-1}$); ПАВ-обогатените фази са получени при оптималните условия за ЕТК с всеки от изследваните лиганди (молен излишък от 100 : 1 за 2-МБТ и N,N'-ДФТ; 5000 : 1 за NH_4 -ДЕДТФ спрямо 50 $\mu\text{g.l}^{-1}$ ПМ):

1. **1 mol.l⁻¹ HCl** - стандарти на ПМ във воден разтвор на 1 mol.l⁻¹ HCl
2. **2-МБТ** - стандарти на ПМ в ПАВ-имитирана матрица (разреждане до ~ 4% TX-100), получена след ЕТК с 2-МБТ
3. **N,N'-ДФТ** - стандарти на ПМ в ПАВ-имитирана матрица (разреждане до ~ 4% TX-100), получена след ЕТК с N,N'-ДФТ
4. **NH₄-ДЕДТФ** - стандарти на ПМ в ПАВ-имитирана матрица (разреждане до ~ 4% TX-100), получена след ЕТК с NH₄-ДЕДТФ
- 5-7. Аналог на (2-4), но ПАВ-обогатените фази на процедурните празни проби са разредени двойно (до ~ 2% TX-100)

Седемте серии от стандарти бяха подложени на инструментален анализ и чрез метода на най-малките квадрати определихме съответните регресионни параметри на калибровъчните прави. Получените наклони за ПАВ-имитираните калибрации са нормирани спрямо експериментално установения наклон в 1 mol.l⁻¹ HCl. Процентната промяна на чувствителността за трите анализа в присъствие на всеки от лигандите е представена на Табл. 21. По метода на Kragten изчислихме комбинираната неопределеност на нормираната чувствителност (%), пропагирайки експериментално получените стойности на стандартното отклонение на наклоните. Във всички случаи резултатната неопределеност е $u_c < 2\%$.

Таблица 21 Нормирана чувствителност при калибрация в ПАВ-имитирана матрица спрямо калибрация във воден разтвор на 1 mol.l⁻¹ HCl^a

Съдържание на TX-100 след разреждане на ПАВ-фазата	Изотоп	Нормирана чувствителност, (%)		
		NH ₄ -ДЕДТФ	N,N'-ДФТ	2-МБТ
~ 4%	103 Rh	88	64	55
	108 Pd	86	68	58
	195 Pt	76	62	50
~ 2%	103 Rh	96	86	74
	108 Pd	95	91	78
	195 Pt	84	84	67

^a Нормираната чувствителност се изчислява като отношение на наклоните на калибровъчните прави в съответната ПАВ-имитирана матрица спрямо наклона в 1 mol.l⁻¹ HCl (в проценти).

Данните в Табл. 21 показват, че разтворите на ПАВ-обогатените фази, съдържащи ~ 4% TX-100, обуславят отрицателен мултипликативен ефект и подтискат чувствителността на определяне и за трите ПМ. Неспектралният матричен ефект зависи от използвания лиганд, като понижението на чувствителността нараства в реда: NH_4 -ДЕДТФ, N,N'-ДФТ, 2-МБТ. Присъствието на N,N'-ДФТ и 2-МБТ води до по-съществено намаление на чувствителността, въпреки че тяхната изходна концентрация е 50 пъти по-ниска спрямо тази на NH_4 -ДЕДТФ. Установено беше, че при 10-кратно увеличение на количеството от 2-МБТ и

N,N'-ДФТ спрямо условията за получаване на резултатите от Табл. 21, чувствителността за анализите не се променя статистически. Следователно при провеждане на ЕТК, количеството на лигандите може да бъде варирано (поне с един порядък) без това да влияе върху резултатните неспектрални матрични ефекти. Най-слабата проява на матрично подтискане при ЕТК с NH₄-ДЕДФ може да се дължи на факта, че само при този лиганд не се използва редуктор. За да проверим хипотезата, че SnCl₂ може да оказва влияние върху чувствителността на анализите, бяха проведени експерименти с 2-МБТ и N,N'-ДФТ, при които изходната концентрацията на SnCl₂ в екстракционна система намалихме двукратно до 0.05%. Получените резултати са статистически неразличими с показаните в Табл. 21, което е в съгласие с обстоятелството, че едва ~4% от изходния Sn се екстрахират в ПАВ-обогатената фаза (IV.2.). Следователно отчетените разлики в матричното влияние се дължат само на използвания лиганд.

Видно е, че подтискането е най-силно изразено за Pt и при трите лиганда. Възможна причина за това е относително най-високият йонизационен потенциал на елемента (IP_{Rh} = 7.45 eV, IP_{Pd} = 8.34 eV, IP_{Pt} = 9.0 eV).

При двойно разреждане на ПАВ-обогатените фази, до ~ 2% TX-100, дискутираните ефекти свързани с влиянието на лигандите и диференциацията на анализите се запазват. Разреждането на матрицата намалява подтискането, но не оправдава избора на двойно понисък фактор на обогатяване. Поради тази причина крайното разреждане на ПАВ-обогатените фази до ~ 4% TX-100 беше преценено за по-удачно и беше използвано при разработването на методики за анализ на реални обекти.

Наблюдаваните неспектрални матрични ефекти ни мотивираха да проучим възможното им коригиране, използвайки калибрационна стратегия чрез метод на вътрешният стандарт. При избора на химични елементи - кандидати за вътрешни стандарти съблюдавахме те да имат близки атомни маси и/или йонизационни потенциали до тези на Rh, Pd и Pt. Изследвахме група от кандидати за вътрешни стандарти: ⁷²Ge (IP_{Ge} = 7.90 eV); ¹¹⁵In (IP_{In} = 5.79 eV); ¹²⁸Te, ¹³⁰Te (IP_{Te} = 9.01 eV); ¹⁸⁷Re (IP_{Re} = 7.88 eV); ¹⁹³Ir (IP_{Ir} = 9.1 eV), които дотирахме към посочените по-горе серии от стандартни разтвори (1-4). За всеки от изследваните кандидати бяха определени регресионните параметри по метода на вътрешния стандарт. На следващите четири таблици (Табл. 22-25) са представени параметрите на регресионните уравнения, техните стандартни отклонения, квадрата на коефициентите на корелация и оценените чрез 3s₀ критерия граници на откриване в съответните матрици.

Таблица 22 Статистически характеристики на калибровъчните прави, получени по метода на вътрешния стандарт, при нормиране на сигналите спрямо ^{72}Ge

Изотоп	(ratio) отношение на сигналите = Изотоп / ^{72}Ge				
	Калибрация	DL, ng.l^{-1}	Наклон \pm ст. отклонение, $\text{ratio}/\mu\text{g.l}^{-1}$	Отрез \pm ст. отклонение, ratio	R ²
103 Rh	1M HCl	11	0.704 \pm 0.003	-0.008 \pm 0.016	0.9999
	N,N'-ДФТ	20	1.058 \pm 0.011	-0.075 \pm 0.057	0.9994
	NH ₄ -ДЕДТФ	13	1.433 \pm 0.014	-0.044 \pm 0.072	0.9995
	2-МБТ	20	1.310 \pm 0.004	-0.010 \pm 0.019	1.0000
108 Pd	1M HCl	31	0.181 \pm 0.001	-0.012 \pm 0.006	0.9998
	N,N'-ДФТ	41	0.288 \pm 0.004	-0.034 \pm 0.019	0.9990
	NH ₄ -ДЕДТФ	61	0.361 \pm 0.004	-0.019 \pm 0.021	0.9993
	2-МБТ	40	0.357 \pm 0.001	-0.018 \pm 0.007	0.9999
195 Pt	1M HCl	18	0.252 \pm 0.001	-0.005 \pm 0.007	0.9998
	N,N'-ДФТ	28	0.377 \pm 0.003	-0.007 \pm 0.017	0.9996
	NH ₄ -ДЕДТФ	21	0.454 \pm 0.006	-0.040 \pm 0.033	0.9988
	2-МБТ	42	0.433 \pm 0.002	-0.003 \pm 0.010	0.9999

Таблица 23 Статистически характеристики на калибровъчните прави, получени по метода на вътрешния стандарт, при нормиране на сигналите спрямо ^{115}In

Изотоп	(ratio) отношение на сигналите = Изотоп / ^{115}In				
	Калибрация	DL, ng.l^{-1}	Наклон \pm ст. отклонение, $\text{ratio}/\mu\text{g.l}^{-1}$	Отрез \pm ст. отклонение, ratio	R ²
103 Rh	1M HCl	11	0.940 \pm 0.006	-0.039 \pm 0.032	0.9997
	NH ₄ -ДЕДТФ	15	0.999 \pm 0.009	-0.020 \pm 0.050	0.9995
108 Pd	1M HCl	30	0.241 \pm 0.002	-0.023 \pm 0.012	0.9994
	NH ₄ -ДЕДТФ	67	0.252 \pm 0.003	-0.010 \pm 0.015	0.9993
195 Pt	1M HCl	17	0.337 \pm 0.003	-0.016 \pm 0.014	0.9996
	NH ₄ -ДЕДТФ	20	0.316 \pm 0.004	-0.024 \pm 0.022	0.9990

Установихме, че когато ЕТК се провежда в присъствие на SnCl_2 , In и Te не могат да бъдат ползвани като вътрешни стандарти, тъй като възникват спектрални пречения породени от извлечения Sn в ПАВ-обогадената фаза: ^{115}In (крило от ^{116}Sn); ^{128}Te ($^{116}\text{Sn}^{12}\text{C}^+$); ^{130}Te ($^{116}\text{Sn}^{14}\text{N}^+$, $^{118}\text{Sn}^{12}\text{C}^+$).

Таблица 24 Статистически характеристики на калибровъчните прави, получени по метода на вътрешния стандарт, при нормиране на сигналите спрямо ^{187}Re

Изотоп	(ratio) отношение на сигналите = Изотоп/ ^{187}Re				
	Калибрация	DL, ng.l^{-1}	Наклон \pm ст. отклонение, $\text{ratio}/\mu\text{g.l}^{-1}$	Отрез \pm ст. отклонение, ratio	R ²
103 Rh	1M HCl	12	0.891 \pm 0.004	-0.018 \pm 0.019	0.9999
	N,N'-ДФТ	19	0.890 \pm 0.013	-0.095 \pm 0.066	0.9988
	NH ₄ -ДЕДТФ	14	0.996 \pm 0.004	-0.006 \pm 0.023	0.9999
	2-МБТ	19	0.975 \pm 0.008	-0.040 \pm 0.041	0.9996
108 Pd	1M HCl	30	0.229 \pm 0.002	-0.017 \pm 0.010	0.9996
	N,N'-ДФТ	37	0.242 \pm 0.004	-0.038 \pm 0.023	0.9980
	NH ₄ -ДЕДТФ	60	0.251 \pm 0.003	-0.007 \pm 0.015	0.9993
	2-МБТ	43	0.266 \pm 0.003	-0.023 \pm 0.016	0.9992
195 Pt	1M HCl	18	0.319 \pm 0.001	-0.009 \pm 0.007	0.9999
	N,N'-ДФТ	29	0.317 \pm 0.004	-0.018 \pm 0.024	0.9988
	NH ₄ -ДЕДТФ	22	0.315 \pm 0.003	-0.020 \pm 0.015	0.9995
	2-МБТ	43	0.322 \pm 0.003	-0.013 \pm 0.014	0.9996

Таблица 25 Статистически характеристики на калибровъчните прави, получени по метода на вътрешния стандарт, при нормиране на сигналите спрямо ^{193}Ir

Изотоп	(ratio) отношение на сигналите = Изотоп/ ^{193}Ir				
	Калибрация	DL, ng.l^{-1}	Наклон \pm ст. отклонение, $\text{ratio}/\mu\text{g.l}^{-1}$	Отрез \pm ст. отклонение, ratio	R ²
103 Rh	1M HCl	10	1.089 \pm 0.002	-0.028 \pm 0.012	1.0000
	N,N'-ДФТ	20	1.145 \pm 0.015	-0.124 \pm 0.077	0.9990
	NH ₄ -ДЕДТФ	13	1.251 \pm 0.010	0.011 \pm 0.053	0.9996
	2-МБТ	20	1.239 \pm 0.005	-0.045 \pm 0.024	0.9999
108 Pd	1M HCl	29	0.280 \pm 0.002	-0.022 \pm 0.010	0.9997
	N,N'-ДФТ	39	0.312 \pm 0.005	-0.049 \pm 0.028	0.9982
	NH ₄ -ДЕДТФ	63	0.315 \pm 0.002	-0.005 \pm 0.009	0.9998
	2-МБТ	44	0.338 \pm 0.002	-0.028 \pm 0.013	0.9997
195 Pt	1M HCl	17	0.390 \pm 0.001	-0.013 \pm 0.007	0.9999
	N,N'-ДФТ	31	0.408 \pm 0.004	-0.023 \pm 0.019	0.9995
	NH ₄ -ДЕДТФ	22	0.396 \pm 0.004	-0.020 \pm 0.021	0.9994
	2-МБТ	42	0.409 \pm 0.002	-0.015 \pm 0.010	0.9999

Границите на откриване за анализите в ПАВ-имитираните матрици са до два пъти по-високи от тези при калибрация във воден разтвор на 1 mol.l⁻¹ HCl, следователно при всички случаи след отчитане на фактора на обогатяване, ЕТК процедурата ще води до понижение (поне четирикратно) на методичните граници на откриване за Rh, Pd и Pt. Отчетено беше известно повишение в границите на откриване на Pd за матрицата, съдържаща NH₄-ДЕДТФ. Причината за това е, че търговският лиганд е онечистен с Pd, което води до висок сигнал за празната проба и съответно повишава неговото стандартно отклонение.

Във всички случаи представените отрезни на калибровъчните прави са статистически неразличими от нула.

За оценка на адекватността на използваните вътрешни стандарти сравнихме наклоните на правите, получени при калибрация с ПАВ-имитирани стандарти и стандарти в $1 \text{ mol.l}^{-1} \text{ HCl}$ (Табл. 22-25). Тестваният вътрешен стандарт се възприема като подходящ при отсъствие на статистическа разлика между двата наклона.

^{72}Ge има близък йонизационен потенциал (7.90 eV) до тези на ^{103}Rh (7.45 eV) и ^{108}Pd (8.34 eV), но съгласно Табл. 22 се оказва неподходящ вътрешен стандарт и за двата елемента. Близостта по маса на вътрешен стандарт и анализ предлага по-адекватен критерий за селекция на кандидат - въпреки по-ниският йонизационен потенциал на Re (7.88 eV), спрямо този за Pt (9.0 eV), наклоните на калибровъчните линии за ^{195}Pt при вътрешен стандарт ^{187}Re са статистически неотличими (Табл. 24).

Обобщеният анализ на Таблицы 22-25 сочи, че никой от изследваните вътрешни стандарти не може да бъде използван едновременно за корекция на матричните ефекти и за трите платинови метала. Дори при употреба на група от няколко вътрешни стандарта не са постигнати задоволителни резултати. Това налага възприемането на калибрационна стратегия с използването на стандарти в ПАВ-имитирана матрица за всеки лиганд поотделно, а внасянето на вътрешни стандарти остава да служи като подход за отчитане на инструменталния дрейф на чувствителността.

IV.3.2. Регистрация на сигналите при ICP-MS

Едно от често изтъкваните предимства на масспектрометрията с индуктивно свързана плазма е широкият линейен работен диапазон, обхващащ 7-9 порядъка от концентрации. За някои модели инструменти, като например ICP-MS PQ ExCell, това се постига чрез използване на детектор, работещ в двоен режим (ДР): сигналите под 1 000 000 cps се отчитат в режим на броене на попадналите йони (РБ), а високите сигнали (над 1 000 000 cps) се регистрират в аналогов режим (АР). Съгласно инструкциите на производителя показанията в двата режима бяха предварително синхронизирани, с цел да се постигне изравнена чувствителност за сигналите в РБ и АР, което от своя страна трябва да осигури линейност при преминаване от единия към другия режим на работа. След извършените според предписанията настройки, постигнахме много добри коефициенти на корелация ($R > 0.9998$) при калибрация за ПМ (9 стандарта) проведена при ДР на работа в концентрационен диапазон $0.0001 - 1 \text{ mg.l}^{-1}$. Въпреки това, прецизното сравнение на наклоните на калибрационните прави, построени от измервания само с “режим на броене” или само “аналогов режим” се различават съществено (Табл. 26).

Таблица 26 Сравнение на наклоните, получени при използването на “режим на броене”, “аналогов режим” и “двоен режим” на работа на детектора при ICP-MS PQ ExCell

Разтвор	Изотоп	Наклон \pm ст. отклонение ^a , ratio/ $\mu\text{g.l}^{-1}$		Отнош. на наклони ^{b, в}	
		Аналогов режим (АР) ^г	Двоен режим (ДР)	ДР/АР	ДР/РБ
1 M HCl	103 Rh	1.168 \pm 0.007	1.166 \pm 0.005	1.00	1.31
	108 Pd	0.289 \pm 0.002	0.287 \pm 0.001	1.00	1.26
	195 Pt	0.388 \pm 0.004	0.385 \pm 0.002	0.99	1.21
ПАВ-фаза 2-МБТ	103 Rh	1.497 \pm 0.014	1.496 \pm 0.008	1.00	1.54
	108 Pd	0.360 \pm 0.003	0.361 \pm 0.002	1.00	1.36
	195 Pt	0.425 \pm 0.004	0.426 \pm 0.002	1.00	1.33

^a В качеството на вътрешен стандарт е използван Re.

^b Наклоните, получени при “режим на броене” са представени на Табл. 24.

^в Във всички случаи комбинирана неопределеност на отношението на наклоните е под 0.01.

^г За калибрация са използвани 6 стандарта.

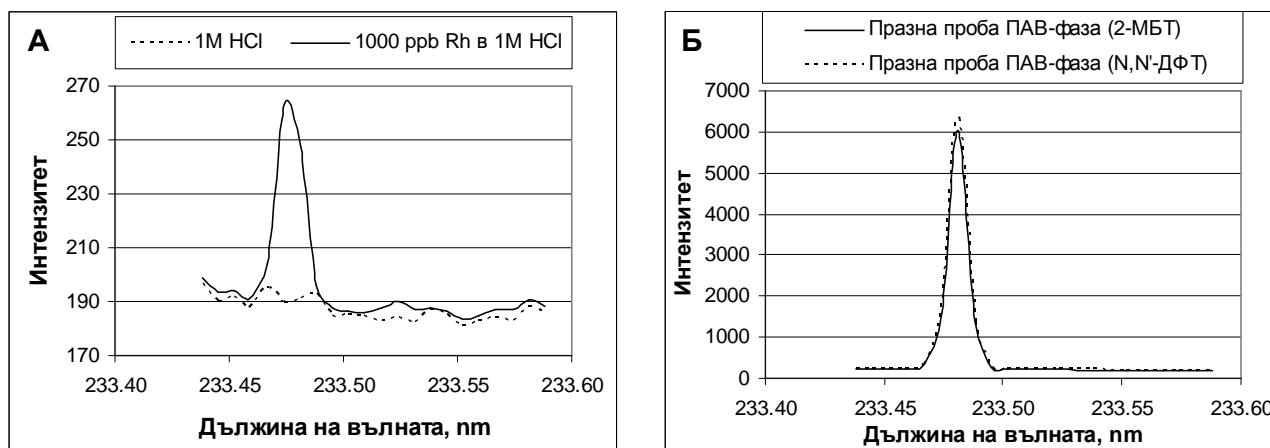
Резултатите в Табл. 26 показват, че АР и ДР наклоните не се различават статистически, но съществено надвишават тези определени при “режим на броене”. Тенденцията беше наблюдавана както при калибрация във воден разтвор на 1 mol.l⁻¹ HCl, така и при ПАВ-имитирана калибрация (2-МБТ). Аналогичен ефект е отбелязан и от други автори при определяне на изотопното отношение ²³⁵U/²³⁸U [286], където поради съществената разлика в природното разпространение на изотопите, предполагашо регистрация на ²³⁵U чрез РБ, а на ²³⁸U чрез АР, е отчетено различие спрямо очакваното изотопно отношение. В посоченото изследване авторите използват ICP-MS ELAN 6000, което показва че наблюдавания от нас ефект не е случайно явление, а феномен който се проявява и при други марки масспектрометри. С оглед коректност на анализа, при ICP-MS измерванията избягахме “двоен режим” на работа и ПМ бяха определяни след калибрация, ограничена само в един от режимите (на броене или аналогов), в зависимост от интензивността на съответните сигнали.

IV.3.3. Матрични ефекти при ICP-OES

Процедурата на ЕТК може да се комбинира с последващо определяне на Rh, Pd и Pt чрез оптична емисия с индуктивно свързана плазма.

В настоящата работа проведохме проучвания с ICP-OES Optima 4300 - Perkin-Elmer (Табл. 12). Обект на изследване бе поведението на атомни и йонни линии на анализите при анализ на разтворите на ПАВ-обогатените фази, получени след ЕТК за набора от изследвани лиганди. Изборът на спектрални линии е направен съобразно приоритетния ред от софтуера на Optima 4300 и включва: Rh I 343.489 nm; Rh II 233.477 nm; Pd I 340.458 nm; Pd I 363.470 nm; Pd I 324.270 nm; Pd II 248.892 nm; Pt I 265.945 nm; Pt II 214.423 nm; Pt I 299.797 nm.

Установихме, че линията на Pd I 363.470 nm не е подходяща за измервания, тъй като попада в крилото на съседна интензивна линия на плазмообразуващия газ - Ar I 363.450. При анализът на ПАВ-крайните разтвори, получени след ЕТК с 2-МБТ или N,N'-ДФТ (в присъствието на SnCl₂) регистрирахме спектрално пречене върху Rh II 233.477 nm. За процедурните празни проби с двата лиганда са наблюдавани сигнали при линията на Rh, които надвишават с повече от порядък тези, получените за стандарт на 1 mg.l⁻¹ Rh в 1 mol.l⁻¹ HCl (Фиг. 24). Спектралното пречене възниква от припокриване на йонната линия на Rh от Sn I 233.481 nm, тъй като последният частично се екстрахира в ПАВ-обогатените фази (IV.2).



Фигура 24 Спектрално припокриване на Rh II 233.477 от Sn I 233.481 за ПАВ-крайните разтвори след ЕТК с 2-МБТ или N,N'-ДФТ **(А)** Спектри на воден разтвор на 1 mol.l⁻¹ HCl и на стандартен разтвор от 1 mg.l⁻¹ Rh в 1 mol.l⁻¹ HCl; **(Б)** Спектри на процедурни празни проби (ПАВ-крайни разтвори) при ЕТК с използването на SnCl₂

Поради наличието на спектрални пречения, линиите на Pd I 363.470 nm и Rh II 233.477 nm бяха изключени от групата на изследваните линии. Аналитичните характеристики за останалите спектрални линии определехме при калибрация във воден разтвор на 1 mol.l⁻¹ HCl и ПАВ-имитирана калибрация с различните лиганди. Разтворите на ПАВ-имитирани матрици бяха приготвени по аналогичен начин на описания в точка IV.3.1, като е приложено крайно разреждане до ~ 4% TX-100. Всяка калибрационна серия съдържа стандартни разтвори с концентрации: 50, 200, 400, 600, 800, 1000 µg.l⁻¹. След измерване при аксиално наблюдение на плазмения разряд, по метода на най-малките квадрати бяха определени регресионните уравнения от вида: $I = a.C + b$, където I е регистрирания интензитет като максимум на пик, а C е концентрацията на анализа. За всяка матрица определехме ВЕС концентрациите като отношение на отреза спрямо наклона (b/a) и границите на откриване (DL), съгласно $3s_0$ критерия. Резултатите са представени на Табл. 27.

Таблица 27 Аналитични характеристики на ICP-OES при наблюдение на препоръчани спектрални линии на ПМ в среда на 1 mol.l⁻¹ HCl и разтвори на ПАВ-имитирана матрица^a:

Елемент	Линия, nm ^b	Пот. въз., eV	Калибрация	Наклон ± ст. откл., инт./μg.l ⁻¹	ВЕС, μg.l ⁻¹	DL, μg.l ⁻¹	R ²
Rh I	343.489	3.60	1M HCl	16.51 ± 0.06	400	18	0.9999
			2-МБТ	19.92 ± 0.12	341	15	0.9998
			N,N'-ДФТ	20.16 ± 0.08	338	15	0.9999
			NH ₄ -ДЕДТФ	19.10 ± 0.09	375	16	0.9999
Pd I	340.458	4.46	1M HCl	23.93 ± 0.12	189	11	0.9999
			2-МБТ	26.67 ± 0.10	176	11	0.9999
			N,N'-ДФТ	26.91 ± 0.10	175	11	0.9999
			NH ₄ -ДЕДТФ	24.60 ± 0.11	202	11	0.9999
Pd I	324.270	4.64	1M HCl	8.85 ± 0.04	558	32	0.9999
			2-МБТ	9.76 ± 0.07	541	32	0.9997
			N,N'-ДФТ	9.90 ± 0.07	533	32	0.9998
			NH ₄ -ДЕДТФ	9.30 ± 0.10	630	34	0.9994
Pd II	248.892	8.09	1M HCl	0.253 ± 0.002	1352	64	0.9997
			2-МБТ	0.256 ± 0.003	1530	72	0.9992
			N,N'-ДФТ	0.266 ± 0.003	1482	70	0.9995
			NH ₄ -ДЕДТФ	0.252 ± 0.003	1587	74	0.9993
Pt I	265.945	4.66	1M HCl	0.786 ± 0.005	810	27	0.9998
			2-МБТ	0.939 ± 0.008	778	24	0.9996
			N,N'-ДФТ	0.965 ± 0.006	762	26	0.9998
			NH ₄ -ДЕДТФ	0.944 ± 0.010	800	27	0.9994
Pt II	214.423	6.37	1M HCl	0.177 ± 0.001	970	47	0.9998
			2-МБТ	0.211 ± 0.002	930	42	0.9996
			N,N'-ДФТ	0.221 ± 0.002	898	44	0.9998
			NH ₄ -ДЕДТФ	0.214 ± 0.002	1036	46	0.9994
Pt I	299.797	4.23	1M HCl	0.869 ± 0.006	1796	44	0.9997
			2-МБТ	1.058 ± 0.011	1596	42	0.9994
			N,N'-ДФТ	1.091 ± 0.014	1547	42	0.9991
			NH ₄ -ДЕДТФ	1.015 ± 0.010	1691	43	0.9995

^a ПАВ-обогатените фази са получени при оптималните условия за ЕТК - молен излишък от 100 : 1 за 2-МБТ и N,N'-ДФТ; 5000 : 1 за NH₄-ДЕДТФ спрямо 50 μg.l⁻¹ ПМ.

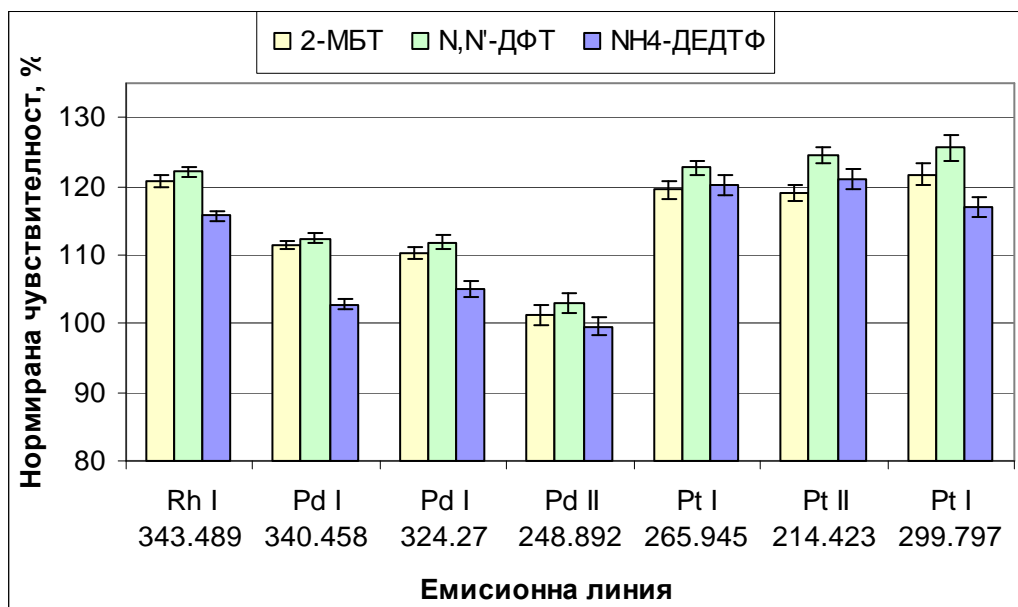
^b отгоре - надолу спектралните линии са подредени в приоритетен ред съгласно софтуера на Optima 4300.

За всички изследвани линии в Табл. 27, границите на откриване на елементите в ПАВ-крайните разтвори са съизмерими с тази във воден разтвор на 1 mol.l⁻¹ HCl. Същевременно подреждането на спектралните линии в зададения приоритетен ред съответства на нарастването на границите на откриване като най-ниски стойности са постигнати за Pd I 340.458 nm и Pt I 265.945 nm.

В повечето случаи матрицата на ПАВ-крайните разтвори (независимо от използвания лиганд) не води до съществена промяна на ВЕС концентрациите спрямо 1 mol.l⁻¹ HCl. Изключение представлява линията Pd II 248.892 nm, за която се забелязва тенденция на

слабо нарастване на ВЕС стойностите в разтворите на ПАВ-имитирани матрици.

Появата на несектрални матрични ефекти от различната среда на пробите е оценена чрез нормиране на определените чувствителности на анализите в разтворите на ПАВ-имитирани матрици (числител) спрямо тази в $1 \text{ mol.l}^{-1} \text{ HCl}$ (знаменател) - Фиг. 25.



Фигура 25 Нормирана чувствителност (%) при ПАВ-имитирана калибрация спрямо тази от калибрация във воден разтвор на $1 \text{ mol.l}^{-1} \text{ HCl}$

За разлика от ICP-MS анализът на ПМ в ПАВ-крайните разтвори (IV.3.1), където бе регистрирано понижаване в чувствителността за трите анализа, при ICP-OES наблюдавахме обратната тенденция. С изключение на йонната линия на Pd (248.892 nm), за която практически не се регистрира промяна, във всички останали случаи беше отчетено статистически различимо повишение на чувствителността в разтворите на ПАВ-имитирани матрици, което достига до ~125% спрямо тази в $1 \text{ mol.l}^{-1} \text{ HCl}$. Резултатите показват, че чувствителността за Pt се повишава в еднаква степен както за атомните така и за йонната линия на елемента (Фиг. 25).

Нарастването на чувствителността на определяне на ПМ в ПАВ-имитираните матрици, зависи от използвания лиганд при ЕТК. Аналогично на наблюдаваните матрични ефекти при ICP-MS (IV.3.1) и при ICP-OES анализът, 2-MBT и N,N'-ДФТ имат по-силно изразено влияние спрямо NH₄-ДЕДТФ, въпреки че използвания молен излишък от първите два лиганда е 50 пъти по-малък от този на NH₄-ДЕДТФ (Табл. 27). При прилагане на подхода описан в IV.3.1 доказахме, че наличието на известно количество от Sn в ПАВ-обогащените фази след ЕТК с 2-MBT или N,N'-ДФТ не е причината за различното поведение на двата лиганда спрямо NH₄-ДЕДТФ. Установено беше, че 10-кратното увеличение на количеството от 2-MBT и N,N'-ДФТ при провеждането на ЕТК не води до статистическа промяна на чувствителностите в получените ПАВ-крайни разтвори спрямо данните от Фиг. 25, което свидетелства за

устойчивост на матричните ефекти при вариране на изходните концентрации на 2-МБТ и N,N'-ДФТ най-малко в рамките на един порядък.

Постигнатите граници на откриване (Табл. 27) и данните за проява на матричните ефекти (Фиг. 25) са използвани за избор на най-подходящи спектрални линии за анализ на концентрираните чрез ЕТК платинови метали. За Pd, атомната линия при 340.458 nm е подходяща с оглед постигане на висока чувствителност и ниски граници на откриване, но в този случай трябва да се отчетат матричните ефекти от ПАВ-крайните разтвори. Линията на Pd II 248.892 nm показва значително по-висока граница на откриване спрямо Pd I 340.458 nm, но тук отсъствието на неспектрални матрични ефекти позволява директен анализ чрез калибрация във воден разтвор на 1 mol.l⁻¹ HCl, независимо от използвания лиганд при ЕТК. Тъй като за всички линии на Pt бяха отчетени съизмерими неспектрални матрични ефекти, избрахме атомната линия с най-ниска граница на откриване (Pt I 265.945 nm) и йонната Pt II 214.423 nm, като линия от различен тип.

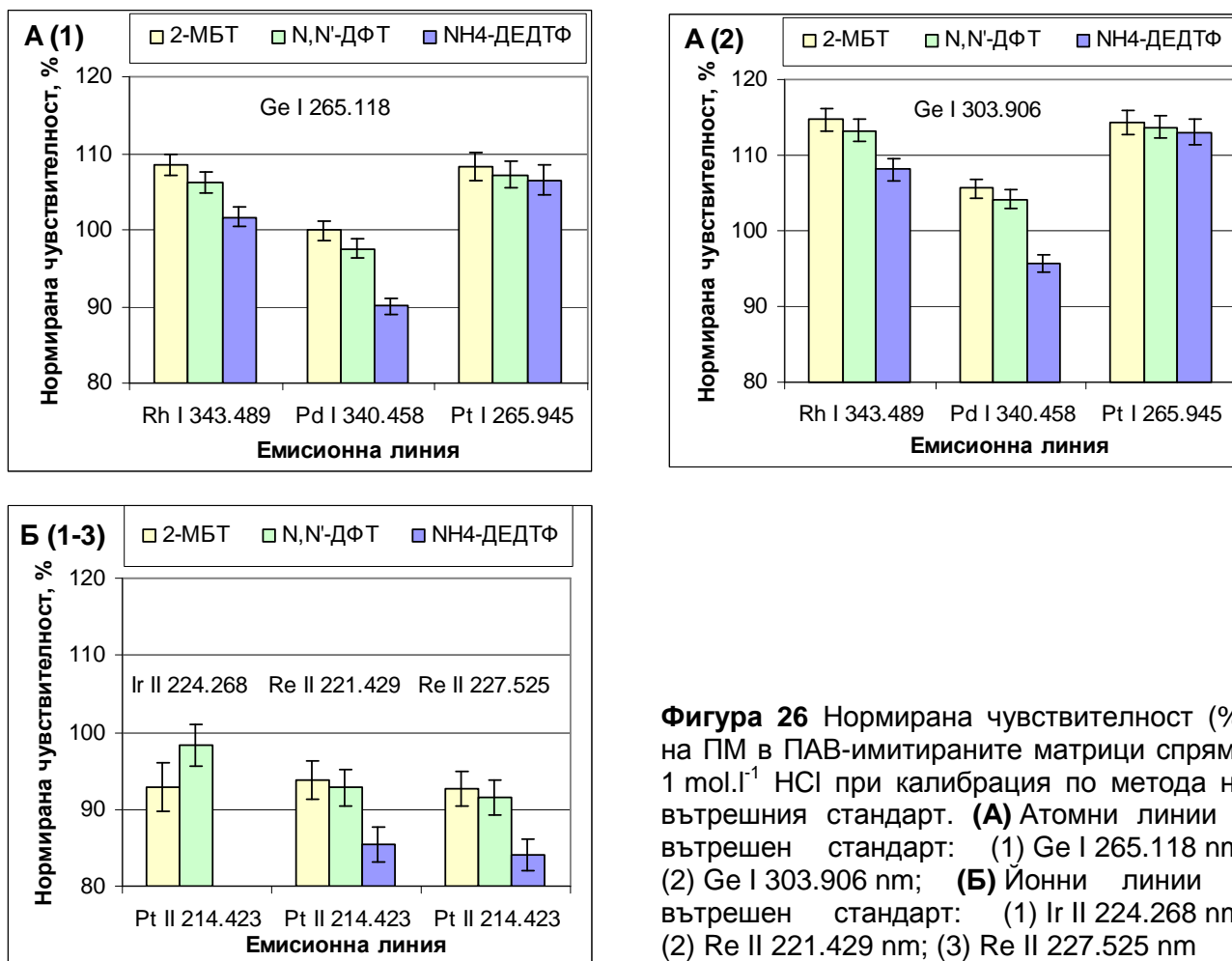
Изследвахме приложимостта на метода на вътрешния стандарт за корекция на положителния матричен ефект при ICP-OES анализ на ПАВ-крайните разтвори. За целта от спектрални таблици избрахме и тествахме емисионни линии на елементи - кандидати за вътрешни стандарти, които имат близки потенциали на възбуждане и максимуми в близост до тези на линиите на анализите: Re I 204.908 nm, Re I 267.704 nm, Re I 340.472 nm, Re I 343.772 nm, Re I 357.913 nm, Ge I 209.426 nm, Ge I 265.118 nm, Ge I 303.906 nm, Ge I 283.967 nm, Ir I 257.726 nm, Ir I 294.315 nm, Ir I 324.152 nm, Ir I 237.277 nm.

За Pt II 214.423 nm подбрахме линии на кандидат елементи: Re II 227.525 nm, Re II 221.429 nm, Re II 214.274 nm, Ir II 224.268 nm с първи йонизационен потенциал близък до този на Pt и предлагащи потенциали на възбуждане максимално съответстващи на този на линията на анализа.

Наблюдавахме сигналите за едноелементни разтвори на кандидатите за вътрешни стандарти в 1 mol.l⁻¹ HCl. Установено беше, че поради много ниския интензитет или появата на спектрални пречения, като референтни линии могат да бъдат използвани единствено: Ge I 265.118 nm, Ge I 303.906 nm, Re II 221.429 nm, Re II 227.525 nm, Ir II 224.268 nm. За Ir е известно, че има много близка линия (Ir 214.425 nm) до изследваната йонна линия на Pt (214.423 nm). Въпреки това установихме, че изборът на Ir като вътрешен стандарт е възможен, тъй като при нивото на което е дотиран (1 mg.l⁻¹) не се наблюдава измерима поява на неговата линия при 214.425 nm.

Ge, Re и Ir бяха внесени в качеството на вътрешни стандарти към приготвените серии от калибрационни стандарти в 1 mol.l⁻¹ HCl и ПАВ-имитирани матрици, използвани за получаването на данните от Табл. 27. Регистрираните сигнали на анализите нормирахме спрямо съответния сигнал на вътрешен стандарт и чрез метода на най-малките квадрати определихме регресионните калибрационни уравнения от вида: $ratio = a.C + b$, където *ratio*

представлява отношението на сигнала на анализа спрямо този на вътрешния стандарт (максимум на пик), а C е концентрацията на анализа. Определените наклони (a) в разтворите на ПАВ-имитирани матрици бяха нормирани към наклона за съответната аналитична линия при калибрацията в 1 mol.l^{-1} HCl като получените резултати са представени на Фиг. 26.



Фигура 26 Нормирана чувствителност (%) на ПМ в ПАВ-имитираните матрици спрямо 1 mol.l^{-1} HCl при калибрация по метода на вътрешния стандарт. **(А)** Атомни линии – вътрешен стандарт: (1) Ge I 265.118 nm; (2) Ge I 303.906 nm; **(Б)** Йонни линии – вътрешен стандарт: (1) Ir II 224.268 nm; (2) Re II 221.429 nm; (3) Re II 227.525 nm

От изчислените нормирани чувствителности за атомните линии на Rh, Pd и Pt (Фиг. 26 А) се вижда, че методът на вътрешния стандарт компенсира в известна степен матричните ефекти спрямо директна външна калибрация (Фиг. 25). Въпреки това Ge I 265.118 nm и Ge I 303.906 nm не са адекватни вътрешни стандарти и не могат да бъдат използвани за едновременното определяне на Rh, Pd и Pt в нито един от ПАВ-крайните разтвори. Матричните ефекти единствено са коригирани при използването на Ge I 265.118 nm за анализа на Pd I 340.458 nm (2-МБТ) и Rh I 343.489 nm (NH₄-ДЕДФ).

По отношение на йонната линия на Pt (Фиг. 26 Б), изследваните кандидати за вътрешни стандарти отново не водят до задоволителни резултати. Забелязва се значително пре-компенсиране на наблюдаваното повишение на чувствителността за Pt II 214.423 nm в разтворите на ПАВ-имитираните фази (Фиг. 25). Тук единствено Ir II 224.268 nm е адекватен

вътрешен стандарт при анализа на Pt в ПАВ-крайния разтвор, получен след ЕТК с N,N'-ДФТ. В среда на ПАВ-имитирана матрица с NH₄-ДЕДТФ възникна проблем при оценката на линията Ir II 224.268 nm като вътрешен стандарт, поради спектралното ѝ припокриване от внесения с лиганда фосфор.

От представените резултати следва да се обобщи, че дори използването на комбинация от спектрални линии на изследваните кандидати за вътрешни стандарти не може да доведе до едновременна адекватна корекция на неспектралните матрични ефекти при анализа на Rh, Pd и Pt в ПАВ-крайните разтвори. Това налага използването на ПАВ-имитираната калибрация като единствено коректна стратегия за отчитане на променената чувствителност за анализите.

Установено беше, че фонът на изследваните спектрални линии на ПМ е много устойчив и възпроизводим, както в среда на 1 mol.l⁻¹ HCl, така и при анализа на ПАВ-крайните разтвори. Това позволява лесно и бързо да бъде отчетен интензитета, съответстващ на максимума на спектралния пик и да бъде извършена фонова корекция на самата линия ("on-line").

Някои от елементите, които могат да се ко-екстрахират с ПМ при ЕТК с 2-МБТ, N,N'-ДФТ и NH₄-ДЕДТФ (IV.1.3.), запречват спектрално аналитичните линии на ПМ. Pt II 214.423 nm попада в крило на линията Cd II 214.440 nm, а Pd I 324.270 nm се припокрива от крило на Ni I 324.306 nm. Доказано беше, че и двете спектрални пречения могат успешно да се отстранят след концентриране на анализите чрез ЕТК с изследваните лиганди. При работната киселинност на водната фаза за ЕТК с NH₄-ДЕДТФ (0.25 mol.l⁻¹ HCl) в ПАВ-обогатената фаза не се извлича Ni, но поради частичната екстракция на Cd от слабо кисела среда (Табл. 19), за отстраняване на спектралното пречене от този елемент е наложително повишението на концентрацията на солна киселина поне до 0.5 mol.l⁻¹. Тогава обаче се затруднява ЕТК на Rh (Фиг. 20) и затова екстракцията от 0.25 mol.l⁻¹ HCl е за предпочитане, а сигналът за Pt може да се измери на алтернативна, спектрално незапречена линия (напр. 265.945 nm).

IV.3.4. Матрични ефекти при ETAAS определяне на Pt

За сравнение и валидиране на резултатите от ICP-MS и ICP-OES разработихме алтернативен електротермичен атомно-абсорбционен метод за анализ на Pt след ЕТК. Измерванията са проведени с атомно-абсорбционен апарат Perkin-Elmer 5100, описан в III.1.3., с работни параметри и температурна програма на атомизатора представени в III.5.3. Пробите бяха внасяни в графитната кювета чрез автоматичен пробо-подавач (autosampler). Абсорбцията за Pt беше отчитана като площ на транзиентни сигнали, получени след Зееманова корекция на неселективната абсорбция. Установено беше, че при използването на платформа на L'vo в графитната кювета, профилите на абсорбционните пикове не достигат до базовата линия дори за 10 s при температура на атомизация 2600 °C. Това се

дължи на забавеното загряване на платформата, което затруднява формирането на атомните пари. Получените абсорбционни сигнали са с нисък максимум и невъзпроизводими профили. Затова предпочетохме атомизацията на Pt да се провежда от стена (без платформа), като чрез криви на Велц беше оптимизирана температурната програма представена на Табл. 13 в раздел III.5.3. Възпроизводими сигнали и характеристична маса близка до табличната на производителя (90 µg) постигнахме при температура на атомизация от 2500 °C.

Изследвахме приложимостта на разработената ETAAS програма за анализ на Pt, концентрирана в ПАВ-обогатените фази след ЕТК. Пригответни бяха стандарти на Pt в ПАВ-имитирани матрици, получени при разтварянето на ПАВ-обогатените фази (до ~ 4% TX-100), изолирани от процедурните празни проби след ЕТК с 2-МБТ, N,N'-ДФТ и NH₄-ДЕДТФ (състава на разтворите на ПАВ-имитирани матрици е аналогичен на пригответните разтвори в точки IV.3.1. и IV.3.3.).

Бързото загряване на 10 - 30 µl от разтворите на ПАВ-обогатените фази в етапа на сушене води до образуване на пяна и изпръскване на внесените дози. Установихме, че използването на два етапа на сушене (Табл. 13) позволява изпарение на капките без формиране на пяна като не се допуска прегряване и изпръскване на пробите. Съгласно [103, 287] беше използвана температура на опепеляване от 1300 °C.

При употреба на нова кювета с пиролитно покритие регистрирахме матрично подтискане от ПАВ-имитираните матрици спрямо калибрация в 1 mol.l⁻¹ HCl, което не зависи от използвания лиганд при ЕТК и съответства на 88 ± 5% нормирана чувствителност (отношение на наклоните на калибрационните прави в разтворите на ПАВ-имитирани матрици спрямо 1 mol.l⁻¹ HCl). За да се установи причината за наблюдаваното подтискане на сигналите (физични затруднения при отпипетиране или процеси в графитната кювета) към внесен разтвор на ПАВ-обогатена фаза в графитната кювета е дотирана добавка (чрез автоматичния пробо-подавач) от стандарт, пригответен във воден разтвор на 1 mol.l⁻¹ HCl. За добавката се наблюдава понижение на чувствителността еквивалентно на регистрираното за ПАВ-крайните разтвори. Това е доказателство, че матричният ефект се дължи на процеси, протичащи в графитната кювета.

Установено беше, че подтискането на чувствителността е устойчиво и съответства на посочената стойност, само до даден критичен момент от използването на една кювета. След приблизително 200 цикъла на загряване на кюветата, матричното подтискане изведнъж нараства до 57 ± 10% нормирана чувствителност за всички лиганди. Причина за това е износването на пиролитното покритие на графитната кювета, което вероятно спомага за формирането на трудно-атомизиращи платинови карбиди в ПАВ-крайните разтвори, съдържащи органични лиганди и TX-100. За провеждането на коректен анализ, определянето на Pt беше извършено чрез ре-калибриращи стандарти, заключаващи пробния

разтвор, което позволява да се отчетат кратковременни промени в чувствителността.

Установено беше, че постигнатите граници на откриване за Pt при ПАВ-имитираните калибрации са съизмерими за всички тествани лиганди и съответстват на ~250 рг при използването на нова графитна кювета с пиролитно покритие.

IV.4. Приложение на разработените методики

Екстракцията при температура на коагулация на Rh, Pd и Pt бе изучена за моделни разтвори при използване на различни типове лиганди, образуващи екстрахируеми комплекси с анализите. 2-МБТ, N,N'-ДФТ и NH₄-ДЕДТФ могат да бъдат приложени за концентриране на ПМ, но аналитичните методики проявяват различни характеристики, както в етапа на химично разделяне, така и при крайния инструментален анализ. Поради тази причина при адаптиране на методиките към реални проби трябва да бъде избрана най-подходящата процедура от гледна точка на: селективност на разделяне на ПМ от матрични компоненти, постигнати аналитични добиви, времетраене на ЕТК процедурата и наблюдавани лиганд-специфични матрични ефекти при крайния анализ. Първите три критерия касаят химическото разделяне и концентриране на анализите и в това отношение използването на 2-МБТ или N,N'-ДФТ е значително по-удачно, защото чрез спомагателната химична редукция с SnCl₂ за кратко време се постигат количествени аналитични добиви за Rh, Pd и Pt при висока селективност (Табл. 19).

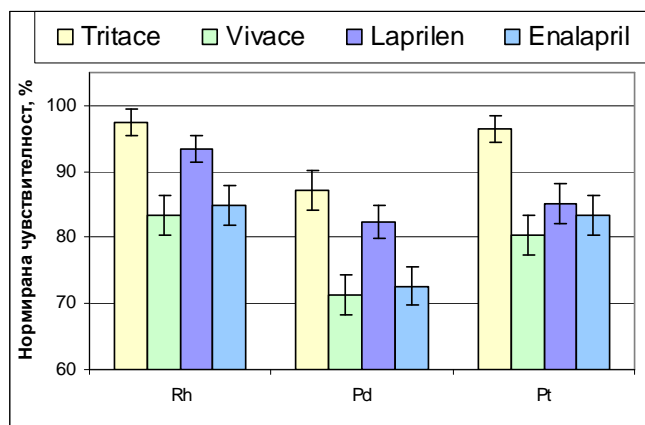
Изборът на инструментален метод основно ще се определя от два фактора: (а) нивата на анализите и (б) броя на анализирания ПМ. Границите на откриване за Pt с ICP-OES (аксиално наблюдение на плазмата, Табл. 27) и ETAAS са съпоставими. Постигнатите граници на откриване за ПМ при ICP-MS (Табл. 22-25) са с три порядъка по-ниски от тези при ICP-OES, което определя масспектрометрията като най-удачния метод за групов анализ на много ниски съдържания от Rh, Pd и Pt в изследваните обектите.

IV.4.1. Анализ на платинови метали в лекарствени продукти

Изследвано беше съдържанието на Rh, Pd и Pt като онечиствания във фармацевтични продукти за лечение на артериална хипертония и хронична сърдечна недостатъчност, за които е известно, че синтезирането на активния компонент се подпомага чрез употребата на катализатори съдържащи ПМ [41, 288]. Изследваните от нас образци са търговски продукти (наименованията в скобите), под формата на таблетки за орална употреба, на два фармацевтични препарата: Ramipril (*Tritace, Vivace*) и Enalapril maleate (*Enalapril, Laprilen*).

Първоначално проучихме директния ICP-MS анализ на ПМ в разтвори, получени след киселинна минерализация на лекарствените вещества. Разтварянето на таблетките беше проведено с царска вода в микровълнова система (III.4.1.). Приложената киселинна смес е добре изучена и традиционно се използва за разтваряне на ПМ от разнообразни обекти [58, 69, 289].

Методът на стандартната добавка (МСД) беше приложен за охарактеризиране на потенциални неспектрални матрични пречения в киселинните извлеци. Получените наклони за Rh, Pd и Pt чрез МСД бяха нормирани спрямо наклоните определени при калибрация в среда на процедурната празна проба (царска вода с ФР ~ 4.2). Нормираните чувствителности в проценти за различните лекарствени медикаменти са представени на Фиг. 27.

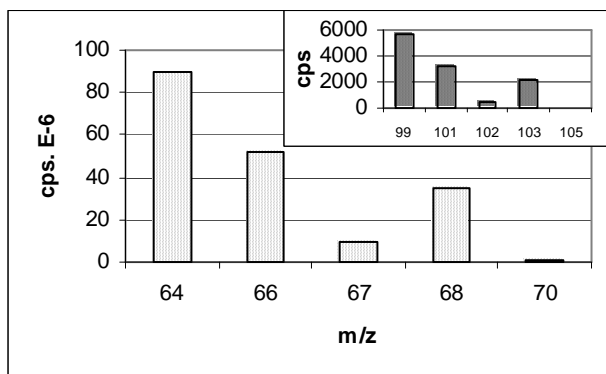


Фигура 27 Нормирана чувствителност (%) на ПМ в киселинните извлеци от лекарствените продукти след микро-вълново разтваряне с царска вода спрямо калибрация в процедурната празна проба.

Директният ICP-MS анализ на изучаваните лекарства е съпроводен от специфични неспектрални матрични ефекти, водещи до подтискане на чувствителността в различна степен (от 2 до 29%) за отделните фармацевтични продукти. Това се обяснява с различието в използваните от всеки производител лекарствени пълнители и показва, че дори при изпитване на един генеричен медикамент, но от различни търговски марки, възникват специфични матрични ефекти. Това затруднява директния анализ чрез ICP-MS като го усложнява и увеличава продължителността му, поради необходимостта да се охарактеризира поотделно матричното влияние за всеки фармацевтичен продукт.

Определените съдържания на ПМ в изследваните лекарства чрез МСД са представени на Табл. 28.

В хода на изследванията установихме, че лекарствената матрица може да доведе и до появата на спектрално пречене. Така например в *Laprilen* беше наблюдаван сигнал при 103 m/z (Фиг. 28), но неговото отнасяне към моно-изотопния ^{103}Rh поставихме под съмнение. В лекарствения продукт беше установено значително количество Zn ($\sim 1.1 \text{ mg.g}^{-1}$) и регистрирания сигнал може да се дължи на поли-атомния йон $^{68}\text{Zn}^{35}\text{Cl}^+$, формиран поради внасянето на Cl⁻ йони при разтварянето на *Laprilen* с царска вода. Хипотезата проверихме чрез съпоставка между "пръстовите отпечатъци" на сигналите за естествените изотопи на Zn (диапазон 64 - 70 amu) и тези отместени с 35 amu (диапазон 99 - 105 amu), съответстващи на поли-атомните йони $^x\text{Zn}^{35}\text{Cl}^+$ ($x = 64, 66, 67, 68, 70$) (Фиг. 28).



Фигура 28 “Пръстови отпечатъци” на сигналите на изотопите на Zn в разтвор на *LapriLen* и на сигналите отнесени към ${}^x\text{Zn}{}^{35}\text{Cl}^+$ поли-атомни йони ($x = 64, 66, 67, 68, 70$)

Съвпадението на профилите на “пръстовите отпечатъци” в двата диапазона показва, че при *LapriLen* се наблюдава спектрално пречене върху Rh.

Комплексната проява на специфични матрични ефекти (спектрални и неспектрални) при ICP-MS анализа на фармацевтични продукти, би могла да се премахне или поне да се намали в значителна степен при предварително разделяне на ПМ от лекарствените матрици. Това мотивира изследванията ни за адаптиране на оптимизираните процедури за екстракция при температура на коагулация с 2-МБТ или N,N'-ДФТ с цел разработване на методи за анализ на ПМ в лекарствени продукти, приложими за разнообразни обекти, без оглед на различията в матричния състав.

Използването на царска вода за разтваряне на лекарствените таблетки води до извличането на ПМ в силно окислителна среда. Това възпрепятства екстракцията на ПМ от киселинните извлеци чрез МВ-ЕТК поради две основни причини: (а) деструкция на лигандите 2-МБТ и N,N'-ДФТ и (б) затрудняване на химичната редукция с SnCl_2 . Като алтернативен подход за разтваряне на фармацевтичните продукти, водещ до получаване на киселинни извлеци съвместими с ЕТК изследвахме микровълново стимулирано разтваряне в смес от солна киселина и водороден пероксид (III.4.1.). Тази комбинация осигурява окислителна среда по време на самия процес на разтваряне, но след това остатък от термично нестабилния H_2O_2 може да се отстрани и да се получи извлек с киселинен състав близък до моделните разтвори от оптимизираната МВ-ЕТК процедура.

В прегледаната литература не намерихме описание на методика за разтваряне на ПМ от лекарствени вещества с използването на смес от HCl и H_2O_2 . Затова пригодността на процедурата за киселинна минерализация с предлаганата смес беше валидирана чрез сравнение на резултатите с тези от разтварянето с царска вода (III.4.1.). Съдържанието на ПМ в киселинните извлеци определихме чрез директен ICP-MS анализ и калибриране по метода на стандартната добавка (Табл. 28).

Само в две от тестваните лекарствени вещества (*Vivace* и *Tritace*) бяха установени измерими концентрации на паладий над методичните граници на откриване. Резултатите, получени след използването на двете алтернативни методики за разтваряне са статистически еквивалентни, което показва, че комбинацията от HCl + H_2O_2 е ефективна за

микровълново разтваряне на Pd в посочените фармацевтични продукти. На този етап не са представени достатъчно доказателства за валидността на процедурата за разтваряне по отношение на платина и родий, тъй като във всички тествани лекарства съдържанията им са под методичните граници на откриване, а единствения регистриран сигнал на Rh в *Lapriлен* се дължи на спектрално пречене от $^{68}\text{Zn}^{35}\text{Cl}^+$ (Фиг. 28).

Таблица 28 Определени съдържания на ПМ във фармацевтични продукти при директен ICP-MS анализ след микровълново разтваряне с царска вода и $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$

Проба	Царска вода			$\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$		
	Rh, ng.g^{-1}	Pd, ng.g^{-1}	Pt, ng.g^{-1}	Rh, ng.g^{-1}	Pd, ng.g^{-1}	Pt, ng.g^{-1}
Enalapril	< 0.9 ^a	< 4 ^a	< 5 ^a	< 0.9 ^a	< 4 ^a	< 5 ^a
Lapriлен	НО ^b	< 3 ^a	< 5 ^a	НО ^b	< 3 ^a	< 5 ^a
Vivace	< 0.9 ^a	15 ± 3 ^b	< 5 ^a	< 0.9 ^a	15 ± 3 ^b	< 5 ^a
Tritace	< 0.8 ^a	79 ± 2 ^b	< 4 ^a	< 0.8 ^a	77 ± 3 ^b	< 4 ^a

^a Под методичната граница на откриване за директния ICP-MS анализ на лекарства.

^b Резултати от 3 паралелни проби (средна стойност ± стандартно отклонение).

^c НО: неопределена (виж текста за пояснение).

При разтваряне на фармацевтичните продукти чрез загряване на котлон със сместа $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ (III.4.1.) бяха получени статистически идентични резултати за Pd във *Vivace* (15 ± 3 ng.g^{-1}) и *Tritace* (15 ± 3 ng.g^{-1}) спрямо микровълново стимулираното разтваряне. В следващите експерименти предпочетохме разтварянето на котлон, защото сместа $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ извлича паладия от лекарствените продукти при атмосферно налягане, а използваното оборудване е по-евтино.

След изгонване на водородния пероксид от киселинните извлеци на лекарствените проби, за екстрахиране на ПМ използвахме следните оптимизирани процедури, съгласно точки IV.1.1.2. (2-МБТ) и IV.1.2.2 (N,N'-ДФТ):

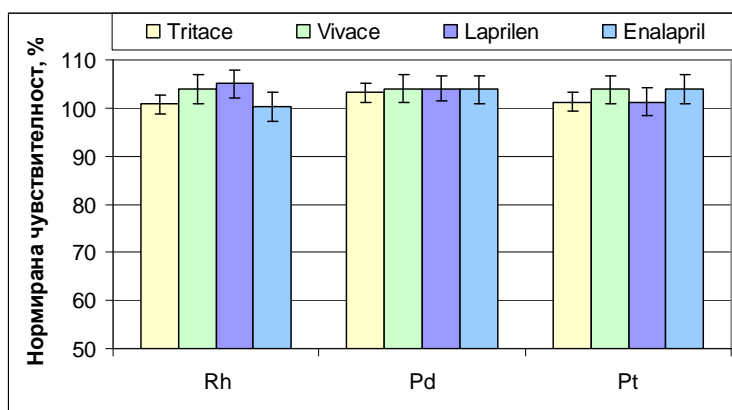
МВ-ЕТК с 2-МБТ – киселинният извлек, получен след разтварянето на дадено лекарствено вещество с $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$, е прехвърлен в конична епруветка от 50 ml и към него са дотирани в посочения ред: 2 ml 10% TX-100, 1 ml 1% разтвор на 2-МБТ в 0.5 mol.l^{-1} амониев хидроксид и 0.5 ml 8% разтвор на SnCl_2 в 6 mol.l^{-1} HCl . Обемът на системата е доведен до 40 ml с двойно дестилирана вода, при което резултатната киселинност на крайния разтвор съответства на ~1 mol.l^{-1} HCl . Шест проби са подложени на МВ-ЕТК съгласно III.3.2. с продължителност на инкубацията 20 min. След охлаждане във фризер (~1h) водната фаза е отделена чрез отпипетиране. ПАВ-обогатената фаза с екстрахираните ПМ е разтворена с 1 mol.l^{-1} HCl до 5 g в реакционната епруветка. Получените разтвори са анализирани с ICP-MS при непрекъснато пулверизиране.

МВ-ЕТК с N,N'-ДФТ – процедурата е идентична на описаната за 2-МБТ с тази разлика, че лигандът се внася под формата на твърдо вещество, в количество 10 mg.

Предимства на МВ-ЕТК процедурите, спрямо директния ICP-MS анализ на ПМ във фармацевтични продукти са търсени в две направления: (а) ефективно разделяне на анализите от лекарствената матрица и пренасянето им в нова унифицирана фаза, с което се цели да се отстранят специфичните матрични ефекти и (б) концентриране спрямо

разтворите за директен анализ, позволяващо понижени граници на определяне.

Чувствителностите за Rh, Pd и Pt при анализа на ПАВ-крайните разтвори, получени след МВ-ЕТК с 2-МБТ на четирите изследвани лекарства бяха определени чрез метода на стандартната добавка. Установихме, че във всички случаи наклоните на калибрационните прави по МСД не се различават статистически от този, получен при калибрация в ПАВ-имитирана матрица (разтвор на ПАВ-фаза от процедурната празна проба) (Фиг. 29). Същото важи и за втория изучен лиганд N,N'-ДФТ, използван за провеждане на МВ-ЕТК от разтвори на *Laprilen* и *Vivace*. Това е доказателство, че търсеният нивелиращ ефект на екстракционната процедура е постигнат и при анализ на анализите в ПАВ-обогатена фаза, получена след екстракция, успешно се премахват неспектралните влияния, зависещи от изходната лекарствена матрица.



Фигура 29 Нормирана чувствителност (%) на ПМ в ПАВ-крайните разтвори, получени след МВ-ЕТК с 2-МБТ от киселинните извлеци на фармацевтичните продукти спрямо ПАВ-имитирана калибрация

Въпреки положените усилия не успяхме да намерим сертифициран сравнителен материал със състав близък до анализиранията лекарства. Поради тази причина ефективността на МВ-ЕТК за реалните проби, беше валидирана чрез оценка на аналитичния добив след концентриране на добавки от 100 ng за всеки от Rh, Pd и Pt, внесени към киселинните извлеци на фармацевтичните продукти. Получените ПАВ-обогатени фази са разредени с 1 mol.l⁻¹ HCl до 5 g, като при тези условия 100% аналитичен добив съответства на концентрация 20 ng.g⁻¹ за ПМ в крайния разтвор. Съдържанието на Rh, Pd и Pt определихме чрез ПАВ-имитирана калибрация и постигнатите аналитични добиви са представени на Табл. 29.

Таблица 29 Измерени концентрации и аналитични добиви след МВ-ЕТК с 2-МБТ и N,N'-ДФТ на добавки от ПМ, дотирани към лекарствените разтвори

Използван лиганд	Добавка, ng.g ⁻¹	Проба	Определена концентрация ^a , ng.g ⁻¹ (Аналитичен добив,%)		
			Rh	Pd	Pt
2-МБТ	20	<i>Enalapril</i>	19.9 ± 0.5 (99.5)	19.6 ± 0.7 (98.0)	19.4 ± 0.6 (97.0)
		<i>Laprilén</i>	19.6 ± 0.6 (98.0)	19.3 ± 0.7 (96.5)	19.4 ± 0.8 (97.0)
		<i>Vivace</i>	19.2 ± 0.8 (96.0)	19.3 ± 1.2 (96.5)	19.7 ± 1.0 (98.5)
		<i>Tritace</i>	19.3 ± 0.7 (96.5)	19.8 ± 0.6 (99.0)	19.2 ± 0.8 (96.0)
N,N'-ДФТ	20	<i>Laprilén</i>	19.1 ± 1.0 (95.5)	19.4 ± 0.9 (97.0)	19.6 ± 0.7 (98.0)
		<i>Vivace</i>	19.3 ± 0.8 (96.5)	19.1 ± 1.1 (95.5)	19.8 ± 0.8 (99.0)

^a Средна стойност ± инструментално стандартно отклонение (n = 20).

Във всички изследвани случаи измерените концентрации на ПМ, са статистически неразличими от прогнозните 20 ng.g⁻¹ на добавките и изчислените аналитични добиви надвишават 95%. Следователно изходните матрици на лекарствените продукти не възпрепятстват екстракцията на анализите и разработените МВ-ЕТК методики са приложими при анализа на ПМ в лекарствените медикаменти.

Съдържанието на Rh, Pd и Pt в изследваните фармацевтичните продукти беше определено след концентриране чрез МВ-ЕТК с 2-МБТ или N,N'-ДФТ и използване на стратегията за ПАВ-имитирана калибрация. Получените резултати са представени на Табл. 30.

Таблица 30 Съдържание на ПМ във фармацевтични продукти, определено след концентриране чрез МВ-ЕТК с 2-МБТ или N,N'-ДФТ посредством ICP-MS (разтваряне с HCl+H₂O₂ на котлон)

Използван лиганд	Проба	Концентрация на ПМ, ng.g ⁻¹		
		Rh	Pd	Pt
2-МБТ	<i>Enalapril</i>	< 0.1 ^a	< 0.5 ^a	< 0.6 ^a
	<i>Laprilén</i>	< 0.1 ^a	< 0.5 ^a	< 0.6 ^a
	<i>Vivace</i>	< 0.1 ^a	14 ± 1 ^b	< 0.6 ^a
	<i>Tritace</i>	< 0.1 ^a	80 ± 2 ^b	< 0.6 ^a
N,N'-ДФТ	<i>Laprilén</i>	< 0.1 ^a	< 0.5 ^a	< 0.6 ^a
	<i>Vivace</i>	< 0.1 ^a	15 ± 1 ^b	< 0.6 ^a

^a Под методичната граница на откриване след концентриране чрез МВ-ЕТК (ΦО = 8).

^b Резултати от 3 паралелни проби (средна стойност ± стандартно отклонение).

Постигнатите количествени аналитични добиви след концентриране както с 2-МБТ така и с N,N'-ДФТ в комбинация с проявата на сходно подтискане на чувствителността от двата лиганда в ПАВ-крайните разтвори при ICP-MS анализа (Табл. 21) води до получаването на напълно съпоставими методичните граници на откриване при използване на двата лиганда, които съответстват на: 0.1 ng.g⁻¹ (Rh), 0.5 ng.g⁻¹ (Pd) и 0.6 ng.g⁻¹ (Pt). При сравнение с методичните граници на откриване с директния ICP-MS анализ (Табл. 28) се вижда, че предварителното концентриране чрез МВ-ЕТК позволява откриването на до 8 пъти по-ниски

съдържания на ПМ в лекарствените образци.

Съдържанието на Rh и Pt в изследваните лекарства и това на Pd в *Enalapril* и *Laprilen* е под дефинираните методични граници на откриване за МВ-ЕТК с 2-МБТ. Определените концентрации на Pd във *Vivace* и *Tritace* са статистически неразличими от установените при директния ICP-MS метод (Табл. 28), което е допълнително доказателство за коректността на процедурата за предварително концентриране и потвърждава постигането на количествен аналитичен добив за Pd от различни лекарствени вещества.

Прилагането на алтернативният лиганд N,N'-ДФТ за МВ-ЕТК на ПМ води до получаването на статистически неотличими резултати за Pd във *Vivace* както спрямо МВ-ЕТК с 2-МБТ, така и при сравнение с директния ICP-MS анализ.

След МВ-ЕТК с 2-МБТ или N,N'-ДФТ от разтвор на *Laprilen*, за Zn определихме фактор на елиминиране $F_{Zn} > 98\%$ (ур. 6) и спектралното пречене върху Rh (Фиг. 28) беше отстранено.

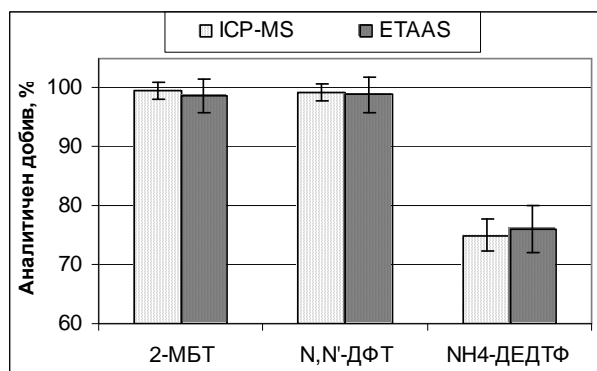
В заключение може да се обобщи, че съчетаването на МВ-ЕТК с 2-МБТ или N,N'-ДФТ и ICP-MS като краен инструментален метод води до следните предимства при анализа на ПМ във фармацевтични продукти: (а) понижават се методичните граници на откриване; (б) анализите ефективно се разделят от матричните компоненти, което предотвратява появата на специфични матрични ефекти (спектрални и несспектрални) от различния състав на изходните проби и (в) анализът в унифицирания ПАВ-краен разтвор е коректен при използване на стратегията на ПАВ-имитирана калибрация.

IV.4.2. Анализ на *Carboplatin*

В точка IV.4.1. бе посочено, че липсват сертифицирани сравнителни материали по отношение на ПМ във фармацевтични продукти, което затруднява процеса на валидиране. Алтернативна проверка на пригодността на МВ-ЕТК може да се извърши чрез анализ на търговски фармацевтичен продукт с деклариран състав на активния компонент, съдържащ ПМ (напр. Pt-базирани анти-туморни лекарства).

Carboplatin, набавен от аптечната мрежа (III.2.4.), беше подложен на директен анализ чрез ICP-MS и алтернативно чрез ETAAS за определяне на съответствието между измереното съдържание на активния компонент и деклариания състав от производителя ($10 \pm 0.5 \text{ mg.ml}^{-1}$). Съдържанието на *Carboplatin* е изчислено от стехиометрията на комплекса след определяне на концентрацията на Pt. Получените резултати (средна стойност \pm ст. отклонение) от ICP-MS ($9.84 \pm 0.11 \text{ mg.ml}^{-1}$, $n = 20$) и ETAAS ($9.91 \pm 0.36 \text{ mg.ml}^{-1}$, $n = 5$) са статистически неразличими от заявения състав на лекарственото вещество и потвърждават адекватността на извършения директен анализ чрез двата метода. Ефективността на МВ-ЕТК също беше валидирана чрез съотнасяне на резултатите, получени след концентриране и анализ на Pt от *Carboplatin* спрямо деклариания от производителя и потвърден при директния анализ състав.

Carboplatin представлява неутрален комплекс на Pt (II), но експериментално беше проверено, че той не притежава достатъчна хидрофобност, за да се извлича в ПАВ-обогадената фаза без внасяне на допълнителен лиганд - директната МВ-ЕТК за разтвор на *Carboplatin* в 1 mol.l^{-1} HCl, води до степен на екстракция за Pt – под 5% при 30 min инкубационно време. След прилагане на МВ-ЕТК с изучените лиганди, съдържанието на Pt в крайните разтвори беше определено посредством ПАВ-имитирана калибрация чрез ICP-MS и ETAAS. Постигнатите аналитични добиви са представени на Фиг. 30.



Фигура 30 Аналитични добиви (%) на Pt от *Carboplatin* след МВ-ЕТК с 2-МБТ, N,N'-ДФТ или NH₄-ДЕДТФ при анализ на ПАВ-фаза чрез ICP-MS или ETAAS. Условия: $200 \mu\text{g.l}^{-1}$ *Carboplatin*; 0.5% TX-100; молен излишък на лиганда спрямо Pt - 100 : 1 (2-МБТ; N,N'-ДФТ) и 5000 : 1 (NH₄-ДЕДТФ); киселинност на водната фаза - 1 mol.l^{-1} HCl (2-МБТ; N,N'-ДФТ) и 0.25 mol.l^{-1} HCl (NH₄-ДЕДТФ); 0.1 % SnCl₂ (2-МБТ; N,N'-ДФТ); Инкубационно време – 20 min (2-МБТ; N,N'-ДФТ); 30 min (NH₄-ДЕДТФ).

Резултатите от двата метода ICP-MS и ETAAS са статистически неразличими и показват, че след МВ-ЕТК с 2-МБТ или N,N'-ДФТ е постигнато количествено концентриране на Pt. Аналитичният добив с NH₄-ДЕДТФ възлиза на ~75%. Потвърждава се, че приложението на МВ-ЕТК с 2-МБТ, N,N'-ДФТ или NH₄-ДЕДТФ за анализ на Pt от *Carboplatin* води до получаването на еквивалентни резултати спрямо установените тенденции за моделни разтвори на ПМ (IV.1.1.2., IV.1.2.2.). Данните доказват пригодността на разработените методики за разделяне и концентриране на ПМ от фармацевтични продукти.

IV.4.3. Анализ на Rh, Pd и Pt в уличен прах

В настоящето изследване за определяне на Rh, Pd и Pt в проби от уличен прах (УП *Аликанте* и УП *QuaNas*, III.2.4.) е предпочетен ICP-MS PQ ExCell, тъй като позволява да се постигат много ниски граници на откриване (Табл. 22-25), а очакваните концентрации на ПМ в реалните проби са на нива - ng.g^{-1} .

Неспектралните матрични ефекти свързани с анализа на Rh, Pd и Pt чрез ICP-MS могат да бъдат отчетени чрез методите на стандартната добавка или вътрешния стандарт. За директния анализ на ПМ в изследваните проби прах (III.4.3.) установихме, че неспектралните матрични ефекти могат да бъдат успешно коригирани за трите анализа чрез използване на Re в качеството на вътрешен стандарт.

В научната литература се посочва, че директния анализ на ПМ в уличен прах чрез ICP-MS е силно възпрепятстван от появата на спектрални пречения [12, 23, 27, 123, 129, 130] като потенциалните поли-атомни, изобарни и двойно-зарядни йони, припокриващи

сигналите на ПМ са систематизирани на Табл. 3. Трябва да се отбележи, че в случая на поли-атомни форми, даден пречещ елемент може да генерира няколко йона, които припокриват сигнала на анализа (напр. Sr запречва сигнала на ^{103}Rh чрез $^{86}\text{Sr}^{17}\text{O}^+$, $^{86}\text{Sr}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^+$, $^{87}\text{Sr}^{16}\text{O}^+$).

В състава на много от запречващите йонни видове влизат елементи (Sr, Cu, Zn, Pb и Cd), които обикновено присъстват в уличния прах в значително по-високи концентрации от ПМ. По-рядко срещаните в природата Zr и Hf също могат да бъдат открити в крайпътния прах, тъй като представляват компоненти на автомобилните катализатори и се емитират заедно с ПМ [4, 123]. Има и доказателства, че в уличния прах може да се акумулира Mo [290], тъй като той влиза в състава на стоманените спирачни дискове на превозните средства.

Съдържанието на пречещите елементи в различни проби от уличен прах може да варира в широки граници поради специфичния матричен състав, поради което появата на реално спектрално пречене трябва да се потвърди и оцени експериментално [121, 122].

IV.4.3.1. Оценка на значими спектрални пречения при директен ICP-MS анализ

Като компонент на методиката за идентификация и оценка на спектралните матрични ефекти за всеки един пречещ елемент въведохме, така наречената “гранична концентрация” ($C_{\text{гранично}}$) над която същия поражда статистически отчетливо пречене. $C_{\text{гранично}}$ представлява концентрацията на пречещия елемент, генерираща сигнал върху линията на анализа равен на границата на откриване на сигнала на анализа - $3s_0$ т.е. три пъти стандартното отклонение при измерване на процедурната празна проба.

За експериментално определяне на $C_{\text{гранично}}$ (ур. 7) беше приготвен едноелементен разтвор на съответния пречещ елемент с известна концентрация (C_I) в киселинна среда, имитираща състава на празната проба и върху линията на анализа (специфичното отношение m/z за наблюдавания изотоп) беше измерен пречещия сигнал (Sig_{A_I}).

$$C_{\text{гранично}} = \frac{3s_0 \cdot C_I}{\text{Sig}_{A_I}} \quad (\text{ур. 7})$$

Тествахме набор от 10 потенциални пречещи елемента и съответните им гранични концентрации, изчислени по (ур. 7) са представени на Табл. 31.

Таблица 31 Гранични концентрации на пречещи елементи, установени за киселинна среда, имитираща процедурната празна проба^a

Изотоп	LOD ^b , ng.l ⁻¹	Гранични конц. на пречещи елементи, µg.l ⁻¹									
		Cu	Zn	Rb	Sr	Y	Zr	Mo	Cd	Pb	Hf
¹⁰³ Rh	5	410	1900	190	120	-	-	-	-	280	-
¹⁰⁵ Pd	24	830	7100	-	45	1.2	-	-	-	-	-
¹⁰⁶ Pd	20	-	4600	-	-	4.1	1.8	-	0.4	-	-
¹⁰⁸ Pd	21	-	7200	-	-	-	6.3	13	0.6	-	-
¹¹⁰ Pd	41	-	-	-	-	-	6.1	22	0.04	-	-
¹⁹⁴ Pt	27	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.2
¹⁹⁵ Pt	25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.1
¹⁹⁶ Pt	32	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.1

^a Царска вода с фактор на разреждане ~11.1

^b Концентрационни граници на откриване, изчислени съгласно 3s₀ критерия.

Открояват се елементи, провокиращи значимо спектрално пречене само при високи концентрации - Zn и Cu, за разлика от други, пречещи значимо дори при сравнително ниско съдържание (напр. Cd, Hf, Zr, Y).

Като следващ компонент на методиката за оценка на спектрално пречене въведохме величината “Гранично отношение” (*Г-отношение*) (ур. 8), изразяваща колко пъти концентрацията на пречещия елемент в работния разтвор (получен след разтварянето на реалната проба) надвишава съответната *C*_{гранична} стойност (Табл. 31).

$$Г - \text{отношение} = \frac{C_{\text{работен } p-p}}{C_{\text{гранично}}} \quad (\text{ур. 8})$$

Където: *C*_{работен p-p} - концентрация на потенциалния пречещ елемент в киселинния извлек, получен след разтваряне на пробата

Статистически значим спектрален ефект ще бъде генериран когато пречещия сигнал надвишава в значителна степен сигнала, съответстващ на границата на откриване на анализите. В настоящето изследване спектралните пречения са систематизирани в три групи: (а) незначителни (*Г-отношение* < 1) – пречещия сигнал е под границата на откриване; (б) количествено неопределени (1 < *Г-отношение* < 3) – пречещия сигнал попада в интервала между границата на откриване и границата на определяне, където величината на пречене не може да се оцени количествено, поради високата относителна неопределеност в този диапазон; (в) значими (*Г-отношение* > 3) – пречения с измерим ефект, които трябва да бъдат отчетени при анализа на ПМ.

Концентрацията на потенциалните пречещи елементи беше определена в изследваните проби от уличен прах и получените резултати са представени на Табл. 32.

Таблица 32 Съдържание на пречещите елементи в изследваните проби от уличен прах (n = 5)

Пречещ елемент, µg.g ⁻¹		Cu	Zn	Rb	Sr	Y	Zr	Mo	Cd	Pb	Hf
УП Аликанте	Сопс.	84	81	14.4	630	4.7	5.0	1.1	0.20	56	0.13
	± u_c^a	± 7	± 6	± 1.1	± 40	± 0.3	± 0.3	± 0.2	± 0.03	± 4	± 0.03
УП QuaNas	Сопс.	233.0 ^b	1640.7 ^b	24.2	175	8.2	18.5	32	1.703 ^b	778.4 ^b	0.67
	± u_c^a	± 22.0	± 174.3	± 1.4	± 8	± 0.6	± 1.2	± 2	± 0.400	± 60.5	± 0.05

^a Комбинирана неопределеност.

^b Публикувани стойности от междулабораторно сравнение - QuaNas (средна стойност ± стандартно отклонение).

Изчислените *Г-отношения* за получените киселинни извлекци от УП *Аликанте* и УП *QuaNas* (ФР = 400) са представени на Табл. 33. Посочените стойности се отнасят за конкретното проучване и тяхното автоматично пренасяне към друг обект на анализ е некоректно, тъй като при промяна на състава на матрицата и/или инструменталните условия може да се промени ефективността на образуване на пречещите йонни частици [123, 124, 137]. Затова при всяка конкретна задача следва да се извърши отделно експериментално определяне на актуалните *Г-отношения*, съгласно предложения подход.

Таблица 33 *Г-отношения* за потенциалните пречещи елементи в директно разтворени улични прахове (ФР = 400)

Изотоп	Проба	<i>Г-отношение</i>									
		Cu	Zn	Rb	Sr	Y	Zr	Mo	Cd	Pb	Hf
¹⁰³ Rh	<i>УП Аликанте</i>	0.5	0.1	0.2	13.1	-	-	-	-	0.5	-
	<i>УП QuaNas</i>	1.4	2.2	0.3	3.6	-	-	-	-	7.0	-
¹⁰⁵ Pd	<i>УП Аликанте</i>	0.3	0.03	-	35	9.8	-	-	-	-	-
	<i>УП QuaNas</i>	0.7	0.6	-	9.7	17.1	-	-	-	-	-
¹⁰⁶ Pd	<i>УП Аликанте</i>	-	0.04	-	-	2.9	6.9	-	1.2	-	-
	<i>УП QuaNas</i>	-	0.9	-	-	5.0	25.7	-	10.6	-	-
¹⁰⁸ Pd	<i>УП Аликанте</i>	-	0.03	-	-	-	2.0	0.2	0.8	-	-
	<i>УП QuaNas</i>	-	0.6	-	-	-	7.3	6.2	7.1	-	-
¹¹⁰ Pd	<i>УП Аликанте</i>	-	-	-	-	-	2.0	0.1	12.5	-	-
	<i>УП QuaNas</i>	-	-	-	-	-	7.6	3.6	106	-	-
¹⁹⁴ Pt	<i>УП Аликанте</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.3
	<i>УП QuaNas</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.4
¹⁹⁵ Pt	<i>УП Аликанте</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.2
	<i>УП QuaNas</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.8
¹⁹⁶ Pt	<i>УП Аликанте</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.4
	<i>УП QuaNas</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.5

Съгласно предложената класификация, за двете проби от уличен прах бяха приети като незначителни преченията от: RbO^+ припокриващ моноизотопния Rh; всички Cu- и Zn-аргиди и Zn-хлориди, запречващи изотопите на Pd. При Rh преченето от поли-атомните йони на Cu и Zn е незначително за УП *Аликанте*, а при УП *QuaNas* са отчетени количествено неопределени пречения ($1.4 < G\text{-отношение} < 2.2$).

За изотопите на платина не бяха наблюдавани значими пречения от Hf. Избрахме ^{195}Pt за следващите измервания, поради най-високото естествено разпространение на този изотоп.

Представените в Табл. 33 резултати показват, че от общо 23 потенциални спектрални пречения 10 попадат в групите на незначителните или количествено неопределените и за двете изследвани проби, тъй като съответните *G-отношения* са под 3. За 13 потенциални пречения стойностите на *G-отношенията* са оценени като съществени в УП *QuaNas*, докато едва 5 от изследваните пречения са значими и в двете матрици.

От Табл. 33 се вижда, че Rh е съществено запречен само от Sr в УП *Аликанте*, но в УП *QuaNas* под внимание също трябва да се вземе и влиянието на Pb^{2+} .

Най-проблематичният елемент е Pd, тъй като за всеки негов изотоп се наблюдават 2 до 3 източника на значително пречене. ^{105}Pd е единствения изотоп свободен от изобарно пречене от Cd, но същевременно за него са изчислени най-големите *G-отношения* от Sr и Y. Нивото на Cd в пробите предизвиква изобарно пречене върху всички останали изотопи на Pd в УП *QuaNas*, докато в УП *Аликанте* е регистрирано изобарно припокриване само за ^{110}Pd . В УП *QuaNas*, ^{106}Pd , ^{108}Pd и ^{110}Pd са запречени от оксидни йони на Zr; ^{106}Pd се припокрива допълнително от Y; докато Mo генерира значително пречене върху ^{108}Pd и ^{110}Pd .

Доказаните значими и комплексни спектрални пречения върху Rh и Pd възпрепятстват директно им определяне в уличен прах чрез квадруполен ICP-MS. За да се извърши коректен анализ трябва да се приложи процедура за химично разделяне или математична корекция на установените пречения.

IV.4.3.2. Анализ на бюджета на неопределеност на алгоритми за математична корекция

Математичната корекция е често избирана алтернатива [20, 124, 137] поради бързата и лесна реализация на подхода, без необходимост от допълнителни процедури на пробо-обработка, което е важно преимущество спрямо химичното разделяне.

При спектрално запречване от няколко източника, както е в случаите на Rh и Pd (Табл. 33), влиянието на всеки пречещ елемент трябва да бъде отчетено адитивно. Gomez и съавтори предлагат схема за адитивна корекция на Rh като отчитат влиянието на Cu, Pb, Sr и Rb [124]. Прилагането на няколко последователни математични корекции обаче е свързано със следните недостатъци: (а) необходимо е използването на допълнителни реагенти и време, за охарактеризиране на връзката между всеки пречещ елемент и

неговото влияние върху сигнала на анализа; (б) неопределеността на коригирания сигнал на анализа нараства, поради увеличаване на броя на променливите в моделното уравнение и (в) частта от измерения сигнал, обусловена от самия анализ може да се окаже много по-малка, спрямо тази генерирана от пречещите елементи, което прави корекцията ненадеждна. Последните две особености (б и в) правят целесъобразно дефинирането на метрологични изисквания по отношение на коригираните сигнали. Практичен подход е да се въведе пределно допустима стойност за относителната комбинирана неопределеност. В настоящата работа като подходяща за целта възприехме граница от 20%, от което следва, че величината на коригирания сигнал трябва да надвишава поне 5 пъти присъщата ѝ комбинирана неопределеност. Същевременно, ограничихме извършваните математични корекции само за значимите спектрални пречения (Γ -отношение > 3), с което се гарантира, че първоначалния и коригирания сигнали ще се различават статистически. Провеждането на операцията в противния случай води единствено до негативен ефект – направената корекция е ненужна, но нараства комбинираната неопределеност на изчисления сигнал.

За отчитане на провокираните спектрални пречения, може да се приложи математичната корекция, която се основава на добавка на стандартно количество от пречещия елемент, дотирана към разтвора на пробата (ур. 9) [20, 124, 137]. Посоченото ур. 9 се получава при комбиниране на ур. 1 и ур. 3 от раздел I.2.5.1.2.

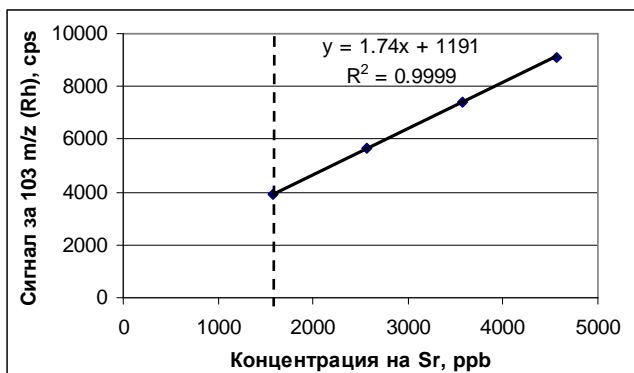
$$Sig_A = Sig_{A,s} - \frac{C_{I,s} (Sig_{A+I,s} - Sig_{A,s})}{C_{I,a}} \quad (\text{ур. 9})$$

$$F_I = \frac{Sig_{A+I,s} - Sig_{A,s}}{C_{I,a}} \quad (\text{ур. 10})$$

Където: Sig_A – коригирания сигнал на анализа (A); $Sig_{A,s}$ – измерения спектрално запрячен сигнал за линия на анализа в разтвора на пробата; $Sig_{A+I,s}$ – сигнал за линията на анализа в разтвора на пробата, към който е добавен пречещ елемент; $C_{I,s}$ – концентрацията на пречещия елемент в разтвора на пробата; $C_{I,a}$ – концентрацията на пречещия елемент, съответстваща на добавеното в пробата количество пречещ елемент.

От анализа на ур. 9 следва, че може да се въведе фактор на пречене F_I (ур. 10), като мярка за нарастването на сигнала при линията на анализа, в резултат на увеличението на концентрацията на пречещия елемент с единичен инкремент.

Стойността на F_I може да бъде оценена по-прецизно, ако към аликвоти от разтвора на пробата се дотират няколко добавки от пречещия елемент с градиращи концентрации. По този начин функцията между генерирания от пречещия елемент сигнал и неговата концентрация може да се опише чрез линеен регресионен модел ($Sig_{total} = F_{I-наклон} \cdot C_I + Sig_A$), в който наклонът ($F_{I-наклон}$) представлява фактора на пречене. В настоящата работа използвахме методът на най-малките квадрати за получаването на параметрите на линията на регресия от четири експериментални точки, като стандартното отклонение на наклона на правата е прието за стандартна неопределеност на $F_{I-наклон}$. Подходът е илюстриран за спектралното пречене от Sr върху сигнала на Rh в УП Аликанте (Фиг. 31).



Фигура 31 Сигнал за 103 m/z като функция от концентрацията на Sr в УП *Аликанте*. Пунктираната линия показва първоначалната концентрация на Sr в разтвора на пробата (ФР = 400).

При условие, че е известна концентрацията на пречещия елемент в разтвора на пробата, коригирания сигнал на анализа може да се изчисли съгласно ур. 11:

$$Sig_A = Sig_{A,s} - C_{I,s} \cdot F_{I-наклон} \quad (\text{ур. 11})$$

За математична корекция, отчитаща влиянието на няколко източника на спектрално пречене, ур. 11 се разширява до ур. 12., където $F_{I1-наклон}, F_{I2-наклон}, \dots, F_{In-наклон}$ представляват определените (като наклони) фактори на пречене за поредицата от пречещи елементи, съпътстващи анализа в разтвора с концентрации $C_{I1,s}, C_{I2,s}, \dots, C_{In,s}$.

$$Sig_A = Sig_{A,s} - C_{I1,s} \cdot F_{I1-наклон} - C_{I2,s} \cdot F_{I2-наклон} - \dots - C_{In,s} \cdot F_{In-наклон} \quad (\text{ур. 12})$$

Двата подхода за оценка на спектралното пречене (ур. 9 и ур. 11) изглеждат подобни, но резултантната комбинирана неопределеност на коригираните сигнали може съществено да зависи от избраното моделно уравнение. Последният ефект изучихме чрез съставяне и анализ на бюджета на неопределеност на коригираните сигнали.

На Фигури 32 и 33 е представено сравнително изследване на двата алтернативни алгоритъма за коригираните сигнали на ^{103}Rh и съответните комбинирани неопределености, изчислени по метода на Kragten. За УП *Аликанте* (Фиг. 32) под внимание беше взето само спектралното пречене от Sr, докато за УП *QuaNas* адитивно отчетохме и влиянието на Pb.

Единици	Променлива	Стойност	Std-unc	RSU, %	Sig_Rh,s	C_Sr,s	C_Sr,a	Sig_Rh+Sr,s
cps	Sig_Rh,s	3896	257	6.6%	4153	3896	3896	3896
µg/l	C_Sr,s	1571	51	3.2%	1571	1622	1571	1571
µg/l	C_Sr,a	2000	34	1.7%	2000	2000	2034	2000
cps	Sig_Rh+Sr,s	7385	273	3.7%	7385	7385	7385	7658
u_c								
cps	Sig_Rh	1155	517	44.74%	1614	1066	1201	940
				diff	-459	89	-46	214
				diff^2	2.11E+05	7.92E+03	2.10E+03	4.60E+04
				sum				
					Sig_Rh,s	C_Sr,s	C_Sr,a	Sig_Rh+Sr,s
Принос към комб. неопределеност, %					79.0%	3.0%	0.8%	17.2%

А) ур. 9

Единици	Променлива	Стойност	Std-unc	RSU, %	Sig_Rh,s	F_Sr-slope	C_Sr,s
cps	Sig_Rh,s	3896	257	6.6%	4153	3896	3896
cps/(µg/l)	F_Sr-наклон	1.74	0.01	0.8%	1.74	1.75	1.74
µg/l	C_Sr,s	1571	51	3.2%	1571	1571	1622
u_c							
cps	Sig_Rh	1168	273	23.36%	1425	1146	1079
				diff	-257	22	89
				diff^2	6.61E+04	4.86E+02	7.84E+03
				sum			
					Sig_Rh,s	F_Sr-slope	C_Sr,s
Принос към комб. неопределеност, %					88.8%	0.7%	10.5%

Б) ур. 11

Фигура 32 Коригирани сигнали за Rh и съответната комбинирана неопределеност за УП Аликанте, отчитайки пречене от Sr и прилагайки (А) ур. 9; (Б) ур. 11

Единици	Променлива	Стойност	Std-unc	RSU, %	Sig_Rh,s	C_Sr,s	C_Sr,a	Sig_Rh+Sr,s	C_Pb,s	C_Pb,a	Sig_Rh+Pb,s
cps	Sig_Rh,s	3404	231	6.8%	3635	3404	3404	3404	3404	3404	3404
µg/l	C_Sr,s	439	19	4.2%	439	458	439	439	439	439	439
µg/l	C_Sr,a	500	9	1.8%	500	509	500	500	500	500	500
cps	Sig_Rh+Sr,s	4158	245	5.9%	4158	4158	4403	4158	4158	4158	4158
µg/l	C_Pb,s	1990	80	4.0%	1990	1990	1990	1990	2070	1990	1990
µg/l	C_Pb,a	2000	37	1.9%	2000	2000	2000	2000	2000	2037	2000
cps	Sig_Rh+Pb,s	4914	274	5.6%	4914	4914	4914	4914	4914	4914	5188
u_c											
cps	Sig_Rh	1239	753	60.81%	1903	1211	1251	1024	1178	1266	966
				diff	-665	28	-12	215	60	-27	273
				diff^2	4.42E+05	7.87E+02	1.37E+02	4.63E+04	3.65E+03	7.45E+02	7.43E+04
				sum							
					Sig_Rh,s	C_Sr,s	C_Sr,a	Sig_Rh+Sr,s	C_Pb,s	C_Pb,a	Sig_Rh+Pb,s
Принос към комб. неопределеност, %					77.8%	0.1%	0.0%	8.2%	0.6%	0.1%	13.1%

А) ур. 9

Единици	Променлива	Стойност	Std-unc	RSU, %	Sig_Rh,s	F_Sr-slope	C_Sr,s	F_Pb-slope	C_Pb,s
cps	Sig_Rh,s	3404	231	6.8%	3635	3404	3404	3404	3404
cps/(µg/l)	F_Sr-наклон	1.48	0.02	1.6%	1.48	1.51	1.48	1.48	1.48
µg/l	C_Sr,s	439	19	4.2%	439	439	458	439	439
cps/(µg/l)	F_Pb-наклон	0.75	0.01	1.9%	0.75	0.75	0.75	0.77	0.75
µg/l	C_Pb,s	1990	80	4.0%	1990	1990	1990	1990	2070
u_c									
cps	Sig_Rh	1257	242	19.30%	1488	1247	1229	1228	1197
				diff	-231	10	28	29	60
				diff^2	5.35E+04	1.03E+02	7.60E+02	8.21E+02	3.62E+03
				sum					
					Sig_Rh,s	F_Sr-slope	C_Sr,s	F_Pb-slope	C_Pb,s
Принос към комб. неопределеност, %					91.0%	0.2%	1.3%	1.4%	6.2%

Б) ур. 12

Фигура 33 Коригирани сигнали за Rh и съответната комбинирана неопределеност за УП QuaNas, отчитайки адитивно пречене от Sr и Pb като се прилага (А) ур. 9; (Б) ур. 12

Използването на двата алгоритъма води до получаване на статистически еквивалентни сигнали за Rh след корекция, но съответните комбинирани неопределености (u_c) са значително по-големи когато е приложено ур. 9. Следователно, основаната на ур. 11 или 12 математична корекция, следва да бъде предпочетена поради важните предимства: (а) води до получаването на по-ниска комбинирана неопределеност на коригираните сигнали; (б) могат да се регистрират потенциални бегълци от направените добавки; (в) оценява линейността на функцията: сигнал при m/z линия на анализа спрямо концентрацията на пречещия елемент. В допълнение, пробните аликвоти, дотирани с градиращи добавки от пречещия елемент, могат да се използват за паралелно определяне на неговата изходна концентрация в работните разтвори чрез метода на стандартната добавка. Коректното определяне на реалната изходна концентрация на пречещия елемент е от съществено значение, тъй като тя е входна величина в алгоритмите за корекция (ур. 11 и 12).

Определянето на Rh бе проблемно поради факта, че елементът е моно-изотопен, а на неговата линия (103 m/z) бяха регистрирани значителни спектрални пречения (Табл. 33). Анализът на бюджета на неопределеност показва, че и за двете проби от уличен прах, направената математична корекция чрез единична добавка на пречещия елемент (ур. 9) не е надеждна, тъй като резултантните сигнали са с много висока относителна комбинирана неопределеност - 44.7% (Фиг. 32 А) и 60.8% (Фиг. 33 А). Видно е, че експериментално регистрираните сигнали имат най-голям принос към комбинираната неопределеност. Това води до допълнително нарастване на последната при адитивното прилагане на ур. 9, поради увеличени брой измервани сигнали (Фиг. 33 А).

Определянето на факторите на пречене като наклони и използването на алтернативния алгоритъм (ур. 11 или 12) доведе до получаването на относителни неопределености за сигналите близки до постулираната от нас граница от 20%, дори при отчитане на влиянието на два пречещи източника (Фиг. 32 Б и Фиг. 33 Б).

Най-комплицирано бе определянето на Pd. Единственият свободен от спектрално пречене изотоп на елемента беше ^{108}Pd в УП *Аликанте* (Табл. 33). Във всички останали случаи трябваше да се отчете влиянието на различни източници с вариращи Γ -отношения. Проведохме сравнително изследване с цел да се избере най-подходящ изотоп за измерване на Pd, базирано на оценка на резултантната комбинирана неопределеност след математична корекция (ур. 11 или 12). Получените резултати са представени на Табл. 34.

Таблица 34 Спектрални корекции на сигналите за изотопите на Pd (ФР = 400) и съответстващите концентрации на елемента за директно разтворени проби от уличен прах

Изотоп	Проба	Първоначален сигнал, cps ^a	Поли-атомни пречения		Изобарно пречене от Cd	Конц. в УП след спек. корекция, ng.g ^{-1,6}
			Отчетено пречене/ моделно у-ение	Коригиран сигнал, cps ^b	Коригиран сигнал, cps ^b	
¹⁰⁵ Pd	УП Аликанте	20989 ± 1109	Sr, Y / yp. 12	3287 ± 1427	-	239 ± 113
	УП QuaNas	7967 ± 388	Sr, Y / yp. 12	106 ± 484	-	< 10 ^B
¹⁰⁶ Pd	УП Аликанте	4101 ± 290	Zr / yp. 11	2759 ± 291	Ненужно	191 ± 22
	УП QuaNas	7760 ± 314	Zr, Y / yp. 12	417 ± 410	НО ^Г	< 8 ^B
¹⁰⁸ Pd	УП Аликанте	2815 ± 187	-	Ненужно	Ненужно	182 ± 15
	УП QuaNas	3898 ± 211	Zr, Mo / yp. 12	172 ± 253	НО ^Г	< 8 ^B
¹¹⁰ Pd	УП Аликанте	2755 ± 162	-	Ненужно	1286 ± 196	189 ± 34
	УП QuaNas	11060 ± 735	Zr, Mo / yp. 12	7534 ± 754	НО ^Г	НО ^Г

^a Сигнал ± инструментално стандартно отклонение (n=20).

^b Сигнал (концентрация) ± комбинирана неопределеност.

^B Под методичните граници на откриване.

^Г НО: неопределена поради образуването на MoO⁺.

Корекциите за ¹⁰⁵Pd, ¹⁰⁶Pd и ¹¹⁰Pd в УП Аликанте доведоха до относителна неопределеност на сигналите от съответно 43.4%, 10.5% и 15.2%. Въпреки, че изчислените концентрации за Pd от посочените сигнали са статистически неразличими спрямо определеното съдържание за спектрално свободния ¹⁰⁸Pd, то се забелязва значително нарастване на крайната неопределеност на концентрацията в реда: ¹⁰⁶Pd < ¹¹⁰Pd < ¹⁰⁵Pd.

Поради комбинираното влияние на пречещи елементи във високо съдържание и ниското ниво на Pd в УП QuaNas, коригираните сигнали за ¹⁰⁵Pd, ¹⁰⁶Pd и ¹⁰⁸Pd бяха статистически неразличими от нула. За тази проба беше невъзможно да се направи изобарна корекция по Cd поради високото съдържание на Mo в уличния прах. Намиращите се в широк диапазон изотопи на Mo (92-100 аму), формират оксидни йони в интервала от 108 до 116 аму като по този начин възпрепятстват регистрирането на свободен изотоп на Cd, по които да се направи изобарната корекция. Заключение, че ако в пробата присъства значително количество Mo, не може да бъде извършена изобарна корекция по Cd.

От представените резултати може да се обобщи, че базирания на математична корекция директен анализ на Rh и Pd в проби от уличен прах е много усложнен. Установихме, че степента на спектрално пречене може да варира в широки граници в зависимост от специфичната матрица на обекта т.е. от отношението аналит/пречещ елемент и броя на източниците, имащи принос към спектралното пречене.

IV.4.3.3. Предварителна киселинна екстракция на пречещи елементи от уличен прах

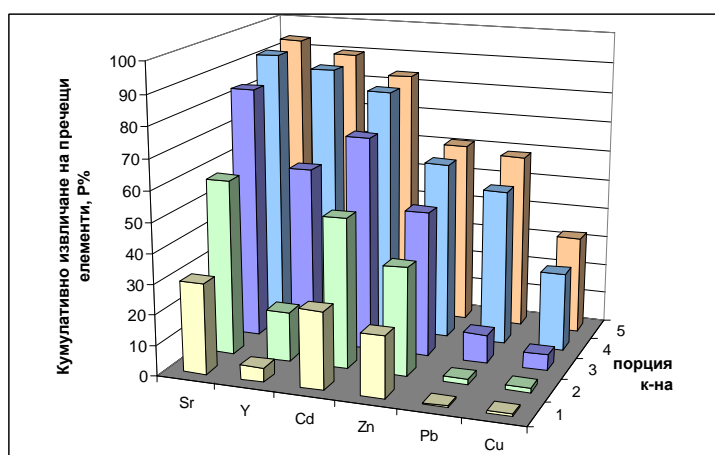
С оглед създаването на устойчив ICP-MS метод за групов анализ на ПМ в различни проби от уличен прах беше изследвана възможността за разделяне на спектрално пречещите елементи от анализите. За целта, преди микровълновото разтваряне, пробите бяха подложени на предварителна киселинна екстракция с разредена солна киселина. Третирането е проведено при стайна температура с презумпцията, че платиновите метали (свързани към частиците от авто-катализатори), са химически инертни и няма да взаимодействат с разредената киселина при “меки” реакционни условия. От друга страна, пречещите елементи, които присъстват под формата на лесно разтворими съединения, следва да бъдат извлечени от уличния прах.

Установихме, че при използването на $0.35 \text{ mol.l}^{-1} \text{ HCl}$, могат да бъдат извлечени съществени количества от съставни на матрицата елементи. За да се определи нужното количество от киселина, необходимо за максимално извличане на пречещите компоненти беше процедирано по следния начин: 1 g от уличен прах последователно е третиран с порции от по $10 \text{ ml } 0.35 \text{ mol.l}^{-1} \text{ HCl}$ за време 60 min (за всяка порция). Всяка порция киселинен извлек е анализирана и чрез сумиране на количествата от разтворени пречещи елементи е изчислен процентен кумулативен фактор на извличане ($P\%$) - (ур. 13).

$$P\% = \frac{Q_{\text{извлечено}}}{Q_{\text{начално}}} \cdot 100 \quad (\text{ур. 13})$$

Където: $Q_{\text{извлечено}}$ (μg) – сумарно количество на извлечения пречещ елемент от последователните киселинни извлеци; $Q_{\text{начално}}$ (μg) – начално количество от пречещия елемент в уличния прах

На Фиг. 34 е представено кумулативното извличане на пречещите елементи от УП Аликанте при провеждането на 5 последователни екстракции с разредена киселина.



Фигура 34 Кумулативно извличане на пречещи елементи ($P\%$) при третиране на 1 g УП Аликанте с последователни порции от $10 \text{ ml } 0.35 \text{ mol.l}^{-1} \text{ HCl}$.

След петата порция киселина не беше наблюдавано следващо нарастване на кумулативното извличане на пречещите елементи в УП *Аликанте*. В значителна степен (~90%) бяха отстранени Sr и Y, докато най-слабо (под 10%) бяха извлечени Zr, Mo и Hf. Стойностите на P% за останалите пречещи елементи са съответно: $P_{Cd} = 84\%$, $P_{Zn} = 61\%$, $P_{Pb} = 59\%$ и $P_{Cu} = 32\%$.

Определеното кумулативно извличане за УП *QuaNas* отговаря на $P_{Sr} = 82\%$, $P_Y = 60\%$ и $P_{Pb} = 86\%$. Установихме, че отстраняването на Zr, Mo и Hf силно зависи от вида на пробата. Докато тези елементи се извличат незначително от УП *Аликанте*, то тяхното разтваряне от УП *QuaNas* е много по-съществено: $P_{Zr} = 55\%$, $P_{Mo} = 37\%$ и $P_{Hf} = 51\%$.

Алтернативно беше проведена киселинна екстракция на една единствена стъпка при използването на 50 ml 0.35 mol.l⁻¹ HCl за 60 min. Тази процедура беше приета за оптимална, тъй като получихме резултати, напълно съпоставими с представените по-горе от последователно третиране с 5 порции киселина. При всички следващи експерименти предварителното третиране на пробите уличен прах с разредена солна киселина е реализирано на един етап, съгласно условията посочени в III.4.2. Важно е да се отбележи, че в настоящето изследване провеждането на предварителна киселинна екстракция води до съществено отстраняване на някои от пречещите елементи, но оригиналната форма на присъствие на пречещите елементи в пробната матрица може да оказва влияние върху ефективността на процедурата. Поради тази причина препоръчаната процедура на предварително третиране следва да бъде верифицирана за всеки нов вид изследвани образци.

Установихме, че след предварителна киселинна екстракция масата на пробата намалява с ~ 70% за УП *Аликанте* и ~ 50 % за УП *QuaNas*. Този факт, в комбинация с относителното (аналит/пречещи елементи) концентриране в остатъка от уличен прах, прави уместно намаляването на крайния фактор на разреждане до ~100 (при микровълново разтваряне на предварително третирания прах), спрямо ФР ~ 400 за директно разтворените проби. Това е благоприятно за получаването на по-високи сигнали за анализите в крайния разтвор, особено в случаите когато съдържанието на ПМ е много ниско и способства за снижаване на методичните граници на определяне.

Поради постигнатото значително отстраняване на Sr, Y и Pb след предварителната екстракция с разредена киселина, тяхното спектрално пречене върху Rh и Pd беше редуцирано съществено, дори при четирикратно намаление на фактора на разреждане за двете проби уличен прах (Табл. 35).

Таблица 35 Г-отношения за разтвори на проби от уличен прах, предварително третирани с 0.35 mol.l⁻¹ HCl (ФР = 100)

Изотоп	Проба	Г-отношение					
		Sr	Y	Zr	Mo	Cd	Pb
¹⁰³ Rh	УП Аликанте	5.2	-	-	-	-	0.8
	УП QuaNas	2.6	-	-	-	-	3.9
¹⁰⁵ Pd	УП Аликанте	14.1	4.0	-	-	-	-
	УП QuaNas	7.0	27.4	-	-	-	-
¹⁰⁸ Pd	УП Аликанте	-	-	7.3	0.7	0.5	-
	УП QuaNas	-	-	13.1	15.6	4.3	-

От гледна точка на груповия анализ на ПМ и устойчивостта на разработения метод, за ICP-MS измервания беше избрана линията 105 m/z за Pd, поради следните причини: (а) ¹⁰⁵Pd е единствения изотоп на елемента свободен от изобарно пречене на Cd; (б) при спектралната корекция за ¹⁰⁵Pd трябва да се отчете влиянието на Sr и Y, но същевременно, могат да се използват същите пробни аликвоти с добавки на Sr, приготвени за определяне на фактора на пречене върху Rh, като допълнително трябва да се приготвят само разтвори с добавки на Y; (в) докато при измерване на ¹⁰⁶Pd, ¹⁰⁸Pd и ¹¹⁰Pd трябва да се дотират добавки за нови пречещи елементи Zr и/или Mo; (г) извличането на Zr и Mo чрез предварителна киселинна екстракция е с ниска ефективност и зависи в по-голяма степен от формата на присъствие на тези елементи. Като следствие от последното може да се посочи, че Г-отношението от Zr за ¹⁰⁸Pd в УП Аликанте нараства приблизително 4 пъти при намаление на фактора на разреждане (Табл. 35), докато съответното Г-отношение за УП QuaNas се увеличава само 2 пъти, тъй като 55% от Zr се отстраняват при предварителното извличане.

IV.4.3.4. Валидиране на метода

Концентрацията на ПМ беше определена в пробите от уличен прах, предварително третирани с 0.35 mol.l⁻¹ HCl. Отчетени бяха значимите спектрални пречения (Табл. 35) и беше приложена математична корекция съгласно ур. 11 или ур. 12. Получените резултати са представени на Табл. 36. Важно е да се отбележи, че във всички случаи резултантната относителна комбинирана неопределеност на коригираните сигнали е под 10%, което е два пъти по-ниско от постулираната стойност, подходяща за аналитичната цел (IV.4.3.2.).

Вътрешно-лабораторното валидиране на разработения метод за анализ на ПМ след предварителна киселинна екстракция и математична спектрална корекция, проведохме чрез сравнение на определените концентрации в двата обекта уличен прах със съответните стойности, получени след алтернативно концентриране на анализите посредством адаптирана МВ-ЕТК с 2-МБТ.

Таблица 36 Сравнение на получените концентрации за ПМ след математична спектрална корекция и алтернативно концентриране чрез МВ-ЕТК с 2-МБТ на проби уличен прах, предварително третиран с $0.35 \text{ mol.l}^{-1} \text{ HCl}$ ($\text{ФР} = 100$)

Изотоп	Проба	Математична спектрална корекция				МВ-ЕТК
		Отчетено пречене/ моделно у-ение	Първоначален сигнал, cps ^a	Коригиран сигнал, cps ^b	Конц., ng.g ^{-1,6}	Конц., ng.g ^{-1,6}
¹⁰³ Rh	УП Аликанте	Sr / yr. 11	7303 ± 334	5036 ± 358	15 ± 2	16 ± 1
	УП QuaNas	Pb / yr. 11	5308 ± 229	4489 ± 251	17 ± 2	16 ± 1
¹⁰⁵ Pd	УП Аликанте	Sr, Y / yr. 12	24393 ± 965	10642 ± 1039	184 ± 20	186 ± 11
	УП QuaNas	Sr, Y / yr. 12	9897 ± 518	145 ± 586	< 3 ^a	< 1 ^г
¹⁹⁵ Pt	УП Аликанте	-	5547 ± 226	Ненужно	62 ± 3	59 ± 3
	УП QuaNas	-	7039 ± 356	Ненужно	97 ± 5	98 ± 6

^a Сигнал ± инструментално стандартно отклонение (n=20).

^b Сигнал (концентрация) ± комбинирана неопределеност.

^в Под методичните граници на откриване (0.5, 3 и 3 ng.g⁻¹ съответно за Rh, Pd и Pt).

^г Под методичните граници на откриване (0.2, 1 и 1 ng.g⁻¹ съответно за Rh, Pd и Pt).

IV.4.3.4.1. Адаптиране на МВ-ЕТК с 2-МБТ за разделяне и концентриране на ПМ от уличен прах

Проведени бяха изследвания върху микровълновото разтваряне на пробите от уличен прах с комбинация от $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$. Установихме, че за разлика от разтварянето на фармацевтични продукти (IV.4.1.), тук посочената киселинна смес не може да се използва, тъй като се достига само частично извличане на ПМ спрямо разтваряне с царска вода (III.4.3.). Поради тази причина проучихме възможността за провеждане на МВ-ЕТК с 2-МБТ след разтваряне с царска вода. Към разтвори от уличен прах с вариращ фактор на разреждане (спрямо внесеният обем царска вода) бяха дотирани добавки от 100 ng ПМ, за които наблюдавахме аналитичния добив след МВ-ЕТК с 2-МБТ. Получените резултати са представени на Табл. 37.

Таблица 37 Аналитичен добив на добавки от ПМ дотирани към разтвори на УП Аликанте с вариращ фактор на разреждане, спрямо царската вода, използвана за разтваряне

Аналитичен добив ^{a,б,в} , R %	Елемент	Фактор на разреждане			
		10	20	40	80
	Rh	29 ± 6	44 ± 8	98 ± 2	99 ± 1
	Pd	64 ± 5	87 ± 5	99 ± 1	99 ± 1
	Pt	36 ± 8	54 ± 7	99 ± 1	99 ± 1

^a Средна стойност ± стандартно отклонение (3 паралелни проби).

^б Условия: 0.5% TX-100; количество на 2-МБТ – 10 mg; 0.1% SnCl_2 ; разтворите допълнително са подкислени със HCl на ниво 1 mol.l^{-1} ; МВ инкубационно време – 20 min.

^в Проведен е ICP-MS анализ при използването на стратегията за ПАВ-имитирана калибрация.

От резултатите в Табл. 37 следва, че могат да се постигнат количествени добиви за ПМ само когато факторът на разреждане, спрямо използваната царска вода надвишава 40.

На базата на получените резултати е разработена следната методика за МВ-ЕТК на ПМ с 2-МБТ от уличен прах (ФР ~ 44.4 спрямо изходното количество на царската вода):

Уличният прах е разтворен съгласно (III.4.3.). На МВ-ЕТК с 2-МБТ са подложени както киселинните извлеци на директно разтворени проби, така и на порции уличен прах след предварително третиране с $0.35 \text{ mol.l}^{-1} \text{ HCl}$. 10 ml аликвот от получения разтвор е прехвърлен в епруветка от 50 ml и към него са дотирани в посочения ред: 2 ml 10% ТХ-100, 1 ml 1% разтвор на 2-МБТ в $0.5 \text{ mol.l}^{-1} \text{ NH}_4\text{OH}$ и 0.5 ml 8% разтвор на SnCl_2 в $6 \text{ mol.l}^{-1} \text{ HCl}$. Обемът на системата е доведен до 40 ml с $1 \text{ mol.l}^{-1} \text{ HCl}$. Шест проби са подложени на МВ-ЕТК съгласно III.3.2. като е приложено инкубационно време от 20 min. След охлаждане във фризер (~1h) водната фаза е отделена чрез отпипетиране. ПАВ-обогатената фаза с концентрираните ПМ е разтворена с $1 \text{ mol.l}^{-1} \text{ HCl}$ до 5 g в реакционната епруветка. Получените разтвори са въведени в ICP-MS при непрекъснато пулверизиране.

ICP-MS е използван като краен метод за анализ и неспектралните матрични ефекти в разтворите на ПАВ-обогатените фази, получени след МВ-ЕТК с 2-МБТ са оценени чрез използване на подхода описан в точка IV.4.1. Установихме, че независимо от изходната пробна матрица (УП *Аликанте* или УП *QuaNas*), ПМ се извличат в унифициран ПАВ-краен разтвор, което позволява адекватното определяне на анализите чрез прилагане на стратегията на ПАВ-имитирана калибрация.

По-горе беше показано, че директният ICP-MS анализ на ПМ в пробните разтвори може да бъде затруднен от появата на значими спектрални пречения. Поради тази причина изследвахме селективността на МВ-ЕТК с 2-МБТ при разделяне на ПМ от матричните компоненти, проявяващи спектрално пречене. На Табл. 38 са представени факторите на елиминиране (ур. 6) на елементите, влизащи в състава на йонни видове, припокриващи сигналите на ПМ в разтворите на уличен прах (Табл. 3).

Таблица 38 Фактори на елиминиране на спектрално пречещи елементи след МВ-ЕТК с 2-МБТ от проби уличен прах

Пречещ елемент		Cu	Zn	Rb	Sr	Y	Zr	Mo	Cd	Pb	Hf
Фактор на елиминиране, F %	УП <i>Аликанте</i>	85	> 98	> 99	> 99	> 99	> 99	> 99	> 99	> 99	> 99
	УП <i>QuaNas</i>	87	> 98	> 99	> 99	> 99	> 99	> 99	> 98	> 99	> 99

От резултатите в Табл. 38 се вижда, че МВ-ЕТК с 2-МБТ практически осигурява пълно разделяне на ПМ от пречещите елементи в уличния прах. Установено беше, че с ПМ се ко-екстрахира единствено известно количество Cu ($R = \sim 15\%$), но поради високите стойности на $C_{\text{гранично}}$ за мед (Табл. 31), присъствието ѝ в ПАВ-крайните разтвори не води до значимо спектрално пречене.

IV.4.3.4.2. Сравнение на резултатите от алтернативни методи

Аликвоти от разтворите на проби уличен прах, за които след предварително третиране с $0.35 \text{ mol.l}^{-1} \text{ HCl}$ и чрез математични корекции беше определено съдържанието на ПМ

(Табл. 36), паралелно подложихме на МВ-ЕТК с 2-МБТ. Наблюдавано е много добро съответствие между резултатите от двата алтернативни подхода (Табл. 36), което свидетелства за адекватността на извършените математични корекции при метода на предварителна киселинна обработка.

Друг компонент от валидирането на аналитичната процедура визира проверката, дали ПМ не се извличат при предварителната киселинна екстракция на уличния прах. Оценка за последното беше направена посредством три независими подхода:

1. Директно определихме анализите, които имат спектрално свободни изотопи – ^{195}Pt в двете проби и ^{108}Pd в УП *Аликанте* (Rh беше изключен, защото неговия анализ изисква математична корекция, водеща до относителната комбинирана неопределеност на концентрацията над 20% - Табл. 39). Получените резултати са представени в Табл. 39 и може да се види, че те съответстват много добре на данните от Табл. 36 по отношение на средна стойност и присъщата комбинирана неопределеност. Това свидетелства, че Pd и Pt (при приложените “меки” условия на предварителна киселинна екстракция) не се извличат от изследваните проби.

2. Процедурата на МВ-ЕТК с 2-МБТ беше приложена към проби от уличен прах без предварителна киселинна обработка. Поставената цел е изолирането на ПМ от пречещите матрични елементи да елиминира нуждата от математична корекция и да понижи крайната неопределеност на анализа (последна колона на Табл. 39). При този подход са определени методични граници на откриване от 1 ng.g^{-1} (Rh), 4 ng.g^{-1} (Pd) и 5 ng.g^{-1} (Pt). Постигнатото добро съответствие между резултатите (с присъщи ниски и съпоставими неопределености) за МВ-ЕТК без предварително третиране от една страна (Табл. 39) и тези за проби обработени с 0.35 mol.l^{-1} HCl от друга (Табл. 36), отново показва, че при предварителната киселинна екстракция не се губят значими количества от ПМ.

Таблица 39 Определени концентрации на ПМ в проби уличен прах, без предварително третиране преди микровълново разтваряне ($\text{ФР} = 400$), при директен анализ и алтернативно концентриране чрез МВ-ЕТК с 2-МБТ

Изотоп	Проба	Конц., ng.g^{-1} , ^a	
		Директен анализ	МВ-ЕТК
^{103}Rh	УП <i>Аликанте</i>	$15 \pm 4^{\text{б}}$	16 ± 1
	УП <i>QuaNas</i>	$16 \pm 4^{\text{б}}$	15 ± 1
^{108}Pd	УП <i>Аликанте</i>	182 ± 15	179 ± 12
	УП <i>QuaNas</i>	---	$< 4^{\text{в}}$
^{195}Pt	УП <i>Аликанте</i>	62 ± 4	60 ± 4
	УП <i>QuaNas</i>	101 ± 6	94 ± 5

^a Концентрация \pm комбинирана неопределеност.

^б Резултатите са получени след математична корекция по ур. 11 (Фиг. 32 Б) или ур. 12 (Фиг. 33 Б).

^в Под методичните граници на откриване.

3. Направените заключения в 1. и 2. бяха потвърдени и чрез алтернативен анализ на ПМ в солно-киселите извлекци от предварителното третиране на пробите уличен прах. За отстраняване на спектралните пречения върху линиите на ПМ от извлечените интерференти и за понижаване на границите на откриване на анализите, киселинните извлекци бяха подложени на МВ-ЕТК с 2-МБТ. Установихме, че ПМ не се извличат от пробите уличен прах над концентрации съответстващи на: 0.04 ng.g^{-1} (Rh) и 0.2 ng.g^{-1} (Pd и Pt).

От получените резултати при анализа на Rh, Pd и Pt в уличен прах може да се обобщи: (а) множество от потенциалните спектрални пречения оказва влияние върху извършваното директно определение; (б) всяка математична корекция води до нарастване на неопределеността на резултантния сигнал, поради което е важно да бъдат отчетени само значимите спектрални пречения; (в) влиянието на пречещите елементи може да се намали чрез предварително третиране с разредена солна киселина като е установено, че при тази процедура ПМ не се извличат от уличния прах, докато съществени количества от Sr, Y и Pb са отстранени от пробата. Последното прави груповия ICP-MS анализ на ПМ надежден и устойчив при селекция на ^{103}Rh , ^{105}Pd и ^{195}Pt за инструменталното измерване.

IV.4.4. Неопределеност на аналитичните резултати при ICP-MS анализ на ПМ

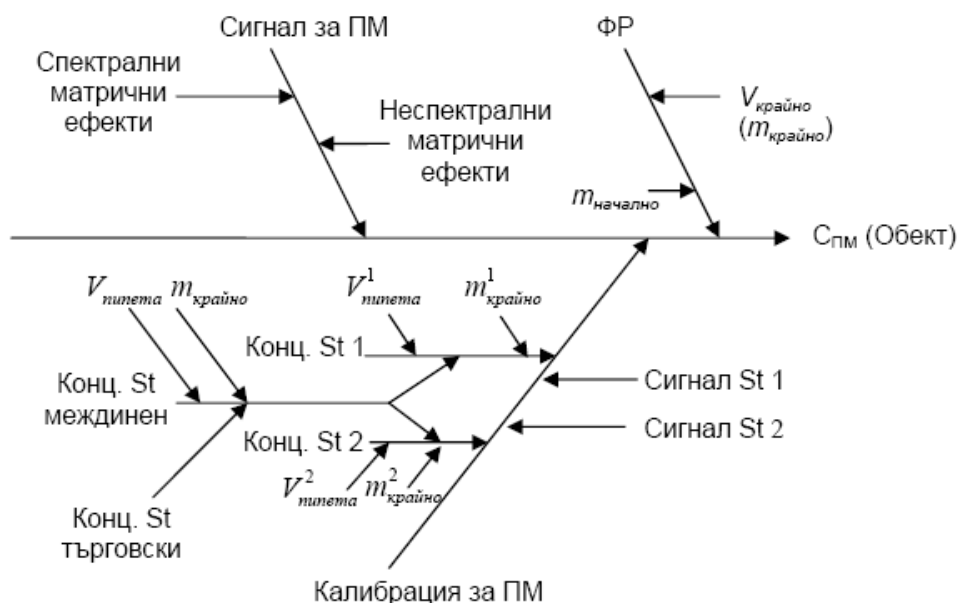
МВ-ЕТК успешно е приложена за количественото концентриране на Rh, Pd и Pt от фармацевтични продукти и проби уличен прах като в точки IV.4.1 и IV.4.3.4.1 бе показано, че комбинирането на процедурата с ICP-MS води до съществени предимства спрямо директното определяне на ПМ, предвид възникващите матрични ефекти в изследваните образци.

Друга важна метрологична характеристика на използвания метод за анализ представлява постигнатата неопределеност на крайния резултат. Поради тази причина направихме паралел между комбинираната неопределеност на концентрацията на ПМ, определена при директен ICP-MS анализ на разтворените обекти, спрямо получените резултати при предварително разделяне и концентриране чрез МВ-ЕТК с 2-МБТ. Двата подхода бяха сравнени при анализа на ПМ във фармацевтични продукти (Pd във *Vivace*) и уличен прах (Rh в *УП QuaNas*).

На Фиг. 35 е представена принципната причинно-следствена диаграма на факторите, оказващи влияние върху неопределеността на резултата при ICP-MS анализ на ПМ.

Директният анализ на Pd във *Vivace* не е обвързан с появата на спектрални пречения, но при определянето на Rh в *УП QuaNas* е наложително да се извърши предварителна математична корекция на спектралното влияние от Sr и Pb съгласно ур. 12 (Фиг. 33).

При директният анализ на двете проби бяха регистрирани неспектрални матрични ефекти, които коригирахме чрез метода на стандартната добавка.



Фигура 35 Причинно-следствена диаграма на факторите, влияещи върху неопределеността на ICP-MS анализа на ПМ

При комбинирането на МВ-ЕТК с ICP-MS не се отчетат матрични ефекти поради ефективното разделяне на аналитите от матричните компоненти и прилагането на стратегията за ПАВ-имитирана калибрация.

Комбинираната неопределеност на крайната концентрация беше определена чрез калибриране със заключващи стандарти, при използването на ур. 14 (за директен анализ) и ур. 15 (за комбинацията от МВ-ЕТК и ICP-MS).

$$C_x = \frac{C_3(A_4 - A_x) + C_4(A_x - A_3)}{A_4 - A_3} \cdot \frac{1}{K_{кор}} \cdot \Phi P \quad \text{ур. 14}$$

$$C_x = \frac{C_3(A_4 - A_x) + C_4(A_x - A_3)}{A_4 - A_3} \cdot \Phi P \quad \text{ур. 15}$$

Където: C_3 и C_4 – концентрации на заключващите стандарти; A_3 и A_4 – регистрирани сигнали за заключващите стандарти; C_x и A_x – концентрация и регистриран сигнал за аналита; ΦP – фактор на разреждане; $K_{кор}$ – корекционен фактор, равен на отношението на наклона определен чрез МСД спрямо наклона за водна калибрация.

Комбинираните неопределености на крайните концентрации бяха изчислени съгласно метода на Kragten. Разработените електронни таблици са представени на Фиг. 36 за Pd във Vivace и на Фиг. 37 за Rh в УП QuaNas.

Единици	Променлива	Стойност	Std-unc	RSU,%	A3	A4	Ax	C3	C4	ФР	К_кор
cps	A3	1234	103	8.31	1337	1234	1234	1234	1234	1234	1234
cps	A4	6247	322	5.16	6247	6569	6247	6247	6247	6247	6247
cps	Ax	2034	161	7.93	2034	2034	2195	2034	2034	2034	2034
ng/ml	C3	0.1	0.003	2.87	0.100	0.100	0.100	0.103	0.100	0.100	0.100
ng/ml	C4	0.5	0.014	2.73	0.500	0.500	0.500	0.500	0.514	0.500	0.500
безраз.	ФР	64.5	0.18	0.28	64.5	64.5	64.5	64.5	64.5	64.7	64.5
безраз.	К_кор	0.71	0.03	4.20	0.71	0.71	0.71	0.71	0.71	0.71	0.74
u_c											
ng/g	Cx=	14.88	1.53	10.29%	14.2	14.5	16.1	15.1	15.1	14.9	14.3
				diff	0.638	0.350	-1.169	-0.219	-0.198	-0.042	0.600
				diff^2	0.407	0.123	1.367	0.048	0.039	0.002	0.360
		2.35		sum							
					A3	A4	Ax	C3	C4	ФР	К_кор
					17.34%	5.23%	58.29%	2.05%	1.67%	0.07%	15.35%

Единици	Променлива	Стойност	Std-unc	RSU,%	A3	A4	Ax	C3	C4	ФР	
cps	A3	8121	320	3.94	8441	8121	8121	8121	8121	8121	
cps	A4	16314	468	2.87	16314	16782	16314	16314	16314	16314	
cps	Ax	9129	377	4.13	9129	9129	9506	9129	9129	9129	
ng/ml	C3	1	0.03	2.72	1.000	1.000	1.000	1.027	1.000	1.000	
ng/ml	C4	2	0.05	2.64	2.000	2.000	2.000	2.000	2.053	2.000	
безраз.	ФР	12.86	0.02	0.12	12.86	12.86	12.86	12.86	12.86	12.88	
u_c											
		Cx=	14.44	0.82	5.66%	14.0	14.4	15.0	14.7	14.5	14.5
					diff	0.458	0.086	-0.592	-0.307	-0.084	-0.017
					diff^2	0.210	0.007	0.350	0.094	0.007	0.000
		0.67		sum							
					A3	A4	Ax	C3	C4	ФР	
					31.40%	1.09%	52.35%	14.07%	1.04%	0.04%	

Фигура 36 Изчисляване на неопределеността на резултатите при анализ на Pd във Vivace (А) Директен анализ; (Б) Концентриране чрез МВ-ЕТК с 2-МБТ

Единици	Променлива	Стойност	Std-unc	RSU,%	A3	A4	Ax	C3	C4	ФР	К_кор
cps	A3	960	89	9.31	1049	960	960	960	960	960	960
cps	A4	1768	134	7.56	1768	1902	1768	1768	1768	1768	1768
cps	Ax	1257	242	19.30	1257	1257	1499	1257	1257	1257	1257
ng/ml	C3	0.025	0.001	3.12	0.025	0.025	0.025	0.026	0.025	0.025	0.025
ng/ml	C4	0.05	0.001	2.87	0.050	0.050	0.050	0.050	0.051	0.050	0.050
безраз.	ФР	397.8	0.32	0.08	397.8	397.8	397.8	397.8	397.8	398.1	397.8
безраз.	К_кор	0.86	0.03	3.81	0.86	0.86	0.86	0.86	0.86	0.86	0.89
u_c											
ng/g		Cx=	15.81	3.69	23.35%	14.9	15.2	19.3	16.0	16.1	15.8
					diff	0.910	0.603	-3.463	-0.228	-0.244	-0.013
					diff^2	0.827	0.364	11.996	0.052	0.060	0.000
		13.64		sum							0.337
					A3	A4	Ax	C3	C4	ФР	К_кор
					6.07%	2.67%	87.97%	0.38%	0.44%	0.00%	2.47%

Единици	Променлива	Стойност	Std-unc	RSU,%	A3	A4	Ax	C3	C4	ФР	
cps	A3	1120	93	8.32	1213	1120	1120	1120	1120	1120	
cps	A4	2236	137	6.14	2236	2373	2236	2236	2236	2236	
cps	Ax	1726	128	7.40	1726	1726	1854	1726	1726	1726	
ng/ml	C3	0.05	0.00	2.72	0.050	0.050	0.050	0.051	0.050	0.050	
ng/ml	C4	0.1	0.00	2.64	0.100	0.100	0.100	0.100	0.103	0.100	
безраз.	ФР	198.9	0.22	0.11	198.9	198.9	198.9	198.9	198.9	199.12	
u_c											
		Cx=	15.35	1.38	9.01%	14.9	14.8	16.5	15.5	15.6	15.4
					diff	0.414	0.592	-1.138	-0.124	-0.285	-0.017
					diff^2	0.171	0.350	1.295	0.015	0.081	0.000
		1.91		sum							
					A3	A4	Ax	C3	C4	ФР	
					8.96%	18.29%	67.69%	0.80%	4.25%	0.01%	

Фигура 37 Изчисляване на неопределеността на резултатите при анализ на Rh в УП QuaNas (А) Директен анализ; (Б) Концентриране чрез МВ-ЕТК с 2-МБТ

От данните на Фиг. 36 и 37 следва, че и за двете проби провеждането на анализа при съчетаване на MB-ЕТК и ICP-MS води до двукратно намаление на комбинираната неопределеност на докладваната концентрация, спрямо тази при директното определение. Последното обстоятелство показва, че процедурата на разделяне и концентриране води до съществено предимство и от гледна точка на намаляване на неопределеността на крайния резултат, особено в случаите когато съдържанието на ПМ в пробите е много ниско и/или е необходима спектрална корекция на регистрираните сигнали на аналитите.

V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведените изследвания върху аналитичните характеристики на екстракцията при температура на коагулация на Rh, Pd и Pt с четири лиганда (2-меркаптобензотиазол, N,N'-дифенилтиоурея, тиоурея и амониев O,O'-диетилдитиофосфат) в комбинация с различни инструментални методи за измерване (ICP-MS, ICP-OES и ETAAS), позволяват да се направят следните заключения:

1. *Сравнение между различните екстракционни системи за провеждане на екстракция при температура на коагулация (ЕТК)*

- Степента на екстракция (E%) е критерий, обвързан с по-ниска неопределеност спрямо аналитичния добив (R%), поради което степента на екстракция е предпочетена за оценка на ЕТК в етапа на оптимизация.
- Тиоурейата е неподходящ лиганд за ЕТК на Rh, Pd и Pt. Постигнатите степени на екстракция за платиновите метали са незначителни ($E < 5\%$).
- Използването на 2-меркаптобензотиазол и N,N'-дифенилтиоурея води до съпоставими резултати при ЕТК на Rh, Pd и Pt от гледна точка на селективност и степени на екстракция. При двата лиганда са наблюдавани сходни кинетични ефекти за платина: екстракцията на Pt (II) протича с по-висока скорост от тази на Pt (IV), като присъствието на Pd в екстракционната система ускорява извличането и на двете форми на присъствие на Pt в ПАВ-обогащената фаза. Екстракцията на Rh е най-проблематична и протича само частично ($E_{Rh} < 20\%$ за 2-меркаптобензотиазол; $E_{Rh} < 10\%$ за N,N'-дифенилтиоурея).
- Подпомагането на процедурите на ЕТК с 2-меркаптобензотиазол или N,N'-дифенилтиоурея със спомагателна химична редукция от SnCl₂ води до: (а) количествена групова екстракция на Rh, Pd и Pt; (б) уеднаквява поведението на платина, независимо от изходната степен на окисление; (в) прави процедурите независими от присъствието на Pd в екстракционните системи; (г) съкращава необходимото време за провеждане на ЕТК; (д) намалява необходимия излишък от използвани лиганди.
- При ЕТК с O,O'-диетилдитиофосфат не са наблюдавани кинетични различия за Pt (II) и Pt (IV), освен това Pd не проявява ефект на синергизъм спрямо Pt. Поради доказана неефективност на KI като химичен промотор и несъвместимо присъствие на O,O'-диетилдитиофосфата и SnCl₂ в екстракционната система, при провеждане на ЕТК без спомагателна химична редукция, е постигната само частична екстракция на Rh, Pd и Pt. Същевременно за O,O'-диетилдитиофосфат е отчетена най-ниската селективност по отношение на платиновите метали при ЕТК.

- За първи път е реализирано цялостното провеждане на екстракцията при температура на коагулация в микровълнова система, при което е постигнато съществено намаляване на процедурното време, спрямо конвенционалното загряване на котлон. При микровълново-подпомогната ЕТК с 2-меркаптобензотиазол или N,N'-дифенилтиоурея със спомагателна химична редукция от SnCl_2 е постигната групова количествена екстракция на Rh, Pd и Pt само при 10 min инкубиране, което съответства на съкращение на процедурното време спрямо конвенционалната ЕТК от 9 пъти, изчислено по отношение на най-бавната екстракция на Rh. Микровълновото облъчване не оказва съществено влияние върху ЕТК на Pd и Pt с O,O'-диетилдитиофосфат. В известна степен се стимулира екстракцията на Rh, но дори след 30 min инкубиране е постигната само частична екстракция за платиновите метали: $E_{\text{Rh}} \sim 35\%$; $E_{\text{Pd}} \sim 78\%$; $E_{\text{Pt(IV)}} \sim 76\%$.
- Използването на ултразвуково облъчване като източник за внасяне на енергия не интензифицира ЕТК на платиновите метали с 2-меркаптобензотиазол, дори при прилагане на лъчение с достатъчна мощност, загряващо екстракционната система над температурата на коагулация.
- Установено е, че $1 \text{ mol.l}^{-1} \text{ HCl}$ е подходящ разтворител на ПАВ-обогатените фази, получени след ЕТК с всички изследвани лиганди, който позволява количественото възстановяване на ПМ в краен разтвор за анализ, съвместим с ICP-спектрометрите.

2. Матрични ефекти в крайните разтвори на ПАВ-обогатените фази

- За двата ICP-метода (MS и OES) са отчетени специфични неспектрални матрични пречения, в зависимост от използваните лиганди при ЕТК: за ICP-MS е регистрирано подтискане на чувствителността до 50%, докато за ICP-OES е наблюдавано нарастване до 25% спрямо калибрация в $1 \text{ mol.l}^{-1} \text{ HCl}$. 2-меркаптобензотиазол и N,N'-дифенилтиоурея проявяват по-силно изразен матричен ефект от амониевия O,O'-диетилдитиофосфат.
- Методът на вътрешния стандарт, както при ICP-MS така и за ICP-OES, не може адекватно да коригира неспектралните матрични ефекти за ПМ в ПАВ-крайните разтвори, дори при използване на комбинация от няколко вътрешни стандарта (или спектрални линии за ICP-OES).
- Доказано е, че прилагането на стратегията на ПАВ-имитирана калибрация е най-удачният вариант за отстраняване на неспектрални матрични ефекти при ICP-MS и ICP-OES анализи на платинови метали.
- При ETAAS е регистрирано подтискане на чувствителността, което не зависи от използваните лиганди, но се влияе от износването на графитната кювета (10 – 50%).

3. Матрични ефекти при директен ICP-MS анализ на фармацевтични продукти и проби от уличен прах

- Директният ICP-MS анализ на фармацевтични продукти е съпроводен от специфични неспектрални матрични ефекти, което се наблюдава дори при анализи на един и същи генеричен медикамент, но под формата на различни търговски марки. Появата на спектрално пречене допълнително усложнява определянето на Rh.
- Директният ICP-MS анализ на Rh и Pd в проби от уличен прах е силно затруднен от комплексни спектрални пречения от поли-атомни, изобарни и двойно зарядни йони.
- Въведен е статистически критерий за оценка на значимостта на спектрални пречения.
- Чрез анализ на бюджета на неопределеността са сравнени два алтернативни подхода за математична корекция на спектрални пречения. Определената комбинирана неопределеност на коригираните сигнали доказва, че адекватността на математичната корекция силно зависи от използвания алгоритъм, относителното аналит/пречещ елемент съдържание и броя на източниците, имащи принос към спектралното пречене.

4. Приложение на комбинацията от микровълново-подпомогната ETK и ICP-MS при анализа на фармацевтични продукти и уличен прах

- Приложението на MB-ETK с 2-меркаптобензотиазол и N,N'-дифенилтиоурея води до ефективно разделяне на Rh, Pd и Pt от матричните компоненти, което предотвратява появата на специфични матрични ефекти (спектрални и неспектрални), обусловени от различния състав на изследваните проби. Постигнато е понижение в границите на откриване и намаление на неопределеността на крайния резултат спрямо директния ICP-MS анализ.

VI. БЛАГОДАРНОСТИ

Издавам благодарности на проф. Antonio Canals и катедрата по Аналитична химия в Университета в Аликанте, Испания за ползотворното сътрудничество.

На Европейските програми *Socrates - Erasmus* и *COST D32/005/04 "Microwaves and Ultrasound Activation in Chemical Analysis"* за осигурените средства за научни специализации.

На Фонд Научни Изследвания при ПУ "Паисий Хилендарски" за финансово подпомагане на извършените изследвания чрез проекти *ПУ-ФНИ-МУ-6 2004-2005* и *ПУ-ФНИ-МУ-4 2006-2007*.

VII. ЦИТИРАНА ЛИТЕРАТУРА

1. K. H. Wedepohl, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59** (1995) 1217.
2. E. Helmers, K. Kummerer, *Environ. Sci. & Pollut. Res.*, **4** (1997) 99.
3. T. Hees, B. Wenclawiak, S. Lustig, P. Schramel, M. Schwarzer, M. Schuster, D. Verstraete, R. Dams, E. Helmers, *Environ. Sci. & Pollut. Res.*, **5** (1998) 105.
4. K. Ravindra, L. Bencs, R. V. Grieken, *Sci. Total Environ.*, **318** (2004) 1.
5. <http://www.platinum.matthey.com/publications/publications.html>,
6. WHO, *Environmental Health Criteria 125 - Platinum*, Geneva: WHO, International Programme on Chemical Safety, 1991.
7. R. Merget, G. Rosner, *Sci. Total Environ.*, **270** (2001) 165.
8. B. Gomez, M. A. Palacios, M. Gomez, J. L. Sanchez, G. Morrison, S. Rauch, C. McLeod, R. Ma, S. Caroli, A. Alimonti, F. Petrucci, B. Bocca, P. Schramel, M. Zischka, C. Petterson, U. Wass, *Sci. Total Environ.*, **299** (2002) 1.
9. M. Moldovan, M. A. Palacios, M. M. Gomez, G. Morrison, S. Rauch, C. McLeod, R. Ma, S. Caroli, A. Alimonti, F. Petrucci, B. Bocca, P. Schramel, M. Zischka, C. Petterson, U. Wass, M. Luna, J. C. Saenz, J. Santamaria, *Sci. Total Environ.*, **296** (2002) 199.
10. C. Barbante, A. Veyseyre, C. Ferrari, K. V. D. Velde, C. Morel, G. Capodaglio, P. Cescon, G. Scarponi, C. Boutron, *Environ. Sci. Technol.*, **35** (2001) 835.
11. K. Pyrzynska, *J. Environ. Monit.*, **2** (2000) 99N.
12. S. Rauch, M. Motelica-Heino, G. M. Morrison, O. F. X. Donard, *J. Anal. At. Spectrom.*, **15** (2000) 329.
13. R. R. Barefoot, *Trends Anal. Chem.*, **18** (1999) 702.
14. S. Artelt, H. Kock, H. P. Konig, K. Levsen, G. Rosner, *Atmospheric Environment*, **33** (1999) 3559.
15. S. Artelt, O. Creutzenberg, H. Kock, K. Levsen, D. Nachtigall, U. Heinrich, T. Ruhle, R. Schlogl, *Sci. Total Environ.*, **228** (1999) 219.
16. M. E. Farago, P. Kavanagh, R. Blanks, J. Kelly, G. Kazantzis, I. Thornton, P. R. Simpson, J. M. Cook, H. T. Delves, G. E. M. Hall, *Analyst*, **123** (1998) 451.
17. J. Begerow, M. Turfeld, L. Dunemann, *J. Anal. At. Spectrom.*, **12** (1997) 1095.
18. S. Caroli, A. Alimonti, F. Petrucci, B. Bocca, M. Krachler, F. Forastiere, M. T. Sacerdote, S. Mallone, *Spectrochim. Acta Part B*, **56** (2001) 1241.
19. B. Bocca, A. Alimonti, A. Cristaudo, E. Cristallini, F. Petrucci, S. Caroli, *Anal. Chim. Acta*, **512** (2004) 19.
20. M. Moldovan, M. M. Gomez, M. A. Palacios, *J. Anal. At. Spectrom.*, **14** (1999) 1163.
21. F. Zereini, C. Wiseman, F. Alt, J. Messerschmidt, J. Muller, H. Urban, *Environ. Sci. Technol.*, **35** (2001) 1996.
22. S. Rauch, B. Peucker-Ehrenbrink, L. T. Molina, M. J. Molina, R. Ramos, H. F. Hemond, *Environ. Sci. Technol.*, **40** (2006) 7554.
23. F. Petrucci, B. Bocca, A. Alimonti, S. Caroli, *J. Anal. At. Spectrom.*, **15** (2000) 525.
24. J. Schafer, H. Puchelt, *J. Geochem. Explor.*, **64** (1999) 307.
25. S. F. Kan, P. A. Tanner, *J. Anal. At. Spectrom.*, **19** (2004) 639.
26. E. Higneya, V. Olivea, A. B. MacKenziea, I. D. Pulfordb, *Applied Geochemistry*, **17** (2002) 1123.
27. B. Gomez, M. Gomez, J. L. Sanchez, R. Fernandez, M. A. Palacios, *Sci. Total Environ.*, **269** (2001) 131.
28. J. D. Whiteley, F. Murray, *Sci. Total Environ.*, **317** (2003) 121.
29. N. I. Ward, L. M. Dudding, *Sci. Total Environ.*, **334-335** (2004) 457.

30. J. Schafer, J.-D. Eckhardt, Z. A. Berner, D. Stuben, *Environ. Sci. Technol.*, **33** (1999) 3166.
31. E. Helmers, N. Mergel, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **362** (1998) 522.
32. F. Alt, H. R. Eschnauer, B. Mergler, J. Messerschmidt, G. Tolg, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **357** (1997) 1013.
33. M. Muller, K. G. Heumann, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **368** (2000) 109.
34. E. Heinrich, G. Schmidt, K. L. Kratz, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **354** (1996) 883.
35. F. Zereini, B. Skerstupp, F. Alt, E. Helmers, H. Urban, *Sci. Total Environ.*, **206** (1997) 137.
36. M. Moldovan, S. Rauch, M. Gomez, M. A. Palacios, G. M. Morrison, *Wat. Res.*, **35** (2001) 4175.
37. J. D. Whiteley, F. Murray, *Sci. Total Environ.*, **341** (2005) 199.
38. R. Djingova, P. Kovacheva, G. Wagner, B. Markert, *Sci. Total Environ.*, **308** (2003) 235.
39. S. Hann, G. Koellensperger, K. Kanitsar, G. Stingeder, M. Brunner, B. Erovic, M. Muller, C. Reiter, *Anal. Bioanal. Chem.*, **376** (2003) 198.
40. M. Resano, E. Garcia-Ruiz, C. Crespo, F. Vanhaecke, M. A. Belarra, *J. Anal. At. Spectrom.*, **18** (2003) 1477.
41. A. Laszity, A. Kelko-Levai, I. Varga, K. Zih-Perenyi, E. Bertalan, *Microchem. J.*, **73** (2002) 59.
42. E. Helmers, in "Anthropogenic platinum - group element emissions: their impact on man and environment" (F. Zereini, F. Alt, eds.), Springer, Berlin, 2000, стр. 133.
43. G. Dongarra, D. Varrica, G. Sabatinoc, *Applied Geochemistry*, **18** (2003) 109.
44. R. Ma, I. Staton, C. W. McLeod, M. B. Gomez, M. M. Gomez, M. A. Palacios, *J. Anal. At. Spectrom.*, **16** (2001) 1070.
45. J. S. Becker, D. Bellis, I. Staton, C. W. McLeod, J. Dombovari, J. S. Becker, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **368** (2000) 490.
46. N. Lewen, S. Mathew, M. Schenkenberger, T. Raglione, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **35** (2004) 739.
47. R. Nageswara Rao, M. V. N. Kumar Talluri, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **43** (2007) 1.
48. <http://www.emea.europa.eu/pdfs/human/swp/444600.pdf>,
49. J. Reedijk, *Platinum Metals Rev.*, **52** (2008) 2.
50. N. Katsaros, A. Anagnostopoulou, *Critical Reviews in Oncology/Hematology*, **42** (2002) 297.
51. P. Galettis, J. L. Carr, J. W. Paxton, M. J. McKeage, *J. Anal. At. Spectrom.*, **14** (1999) 953.
52. B. Gammelgaard, B. P. Jensen, *J. Anal. At. Spectrom.*, **22** (2007) 235.
53. G. Natile, M. Coluccia, *Coordination Chem. Reviews*, **216-217** (2001) 383.
54. K. Kummerer, E. Helmers, *Sci. Total Environ.*, **193** (1997) 179.
55. K. Kummerer, E. Helmers, P. Hubner, G. Mascart, M. Milandri, F. Reinthaler, M. Zwakenberg, *Sci. Total Environ.*, **225** (1999) 155.
56. П. Ковачева, *Дисертация*, (2002)
57. L. Bencs, K. Ravindra, R. V. Grieken, *Spectrochim. Acta Part B*, **58** (2003) 1723.
58. M. Balcerzak, *Analyst*, **122** (1997) 67R.
59. C. R. M. Rao, G. S. Reddi, *Trends Anal. Chem.*, **19** (2000) 565.
60. R. R. Barefoot, J. C. V. Loon, *Talanta*, **49** (1999) 1.
61. Z. B. Alfassi, T. U. Probst, B. Rietz, *Anal. Chim. Acta*, **360** (1998) 243.
62. T. U. Probst, B. Rietz, Z. B. Alfassi, *J. Environ. Monit.*, **3** (2001) 217.
63. P. Fariseo, M. Speziali, C. Herborg, E. Orvini, *Microchem. J.*, **79** (2005) 43.
64. G. Giaveri, E. Rizzio, M. Gallorini, *Anal. Chem.*, **73** (2001) 3488.
65. D. Wildhagen, V. Krivan, *Anal. Chim. Acta*, **274** (1993) 257.
66. B. Rietz, K. Heydorn, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **174** (1993) 49.

67. T. R. Sykes, L. G. Stephens-Newsham, M. J. Apps, A. A. Noujaim, *J. Radioanal. Chem.*, **69** (1982) 441.
68. E. Taskaev, M. Karaivanova, T. Grigorov, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **120** (1988) 75.
69. G. S. Reddi, C. R. M. Rao, *Analyst*, **124** (1999) 1531.
70. R. Schierl, *Microchem. J.*, **67** (2000) 245.
71. C. Locatelli, *Anal. Chim. Acta*, **557** (2006) 70.
72. C. E. W. Herr, M. Jankofsky, J. Angerer, W. Kuster, N. I. Stilianakis, U. Gieler, T. Eikmann, *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*, **13** (2003) 24.
73. O. Nygren, G. T. Vaughan, T. M. Florence, G. M. P. Morrison, I. M. Warner, L. S. Dale, *Anal. Chem.*, **62** (1990) 1637.
74. S. Zimmermann, J. Messerschmidt, A. Von Bohlen, B. Sures, *Anal. Chim. Acta*, **498** (2003) 93.
75. S. Zimmermann, C. M. Menzel, Z. Berner, J.-D. Eckhardt, D. Stuben, F. Alt, J. Messerschmidt, H. Taraschewski, B. Sures, *Anal. Chim. Acta*, **439** (2001) 203.
76. B. Sures, S. Zimmermann, J. Messerschmidt, A. Von Bohlen, *Ecotoxicology*, **11** (2002) 385.
77. M. Georgieva, B. Pihlar, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **357** (1997) 874.
78. B. Godlewska-Zylkiewicz, *Microchim. Acta*, **147** (2004) 189.
79. K. Boch, M. Schuster, G. Risse, M. Schwarzer, *Anal. Chim. Acta*, **459** (2002) 257.
80. A. Limbeck, J. Rendl, H. Puxbaum, *J. Anal. At. Spectrom.*, **18** (2003) 161.
81. B. Dimitrova, K. Benkhedda, E. Ivanova, F. Adams, *J. Anal. At. Spectrom.*, **19** (2004) 1394.
82. J. Fang, Y. Jiang, X.-P. Yan, Z.-M. Ni, *Environ. Sci. Technol.*, **39** (2005) 288.
83. A. Limbeck, E. Rudolph, S. Hann, G. Koellensperger, G. Stingeder, J. Rendl, *J. Anal. At. Spectrom.*, **19** (2004) 1474.
84. J. Komarek, P. Krasensky, J. Balcar, P. Rehulka, *Spectrochim. Acta Part B*, **54** (1999) 739.
85. J. Tilch, M. Schuster, M. Schwarzer, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **367** (2000) 450.
86. M. M. G. Garcia, F. S. Rojas, C. B. Ojeda, A. G. de Torres, J. M. C. Pavon, *Anal. Bioanal. Chem.*, **375** (2003) 1229.
87. C. B. Ojeda, F. S. Rojas, J. M. C. Pavon, A. G. de Torres, *Anal. Chim. Acta*, **494** (2003) 97.
88. K. S. Patel, P. C. Sharma, P. Hoffmann, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **367** (2000) 738.
89. D. L. G. Borges, M. A. M. S. da-Veiga, V. L. A. Frescura, B. Welz, A. J. Curtius, *J. Anal. At. Spectrom.*, **18** (2003) 501.
90. E. Ivanova, F. Adams, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **361** (1998) 445.
91. J. Begerow, M. Turfeid, L. Dunemann, *Anal. Chim. Acta*, **340** (1997) 277.
92. M. L. Lee, G. Tolg, E. Beinrohr, P. Tschopel, *Anal. Chim. Acta*, **272** (1993) 193.
93. G. E. M. Hall, J.-C. Pelchat, C. E. Dunn, *J. Geochem. Explor.*, **37** (1990) 1.
94. A. Lasztity, A. Kelko-Levai, K. Zih-Perenyi, I. Varga, *Talanta*, **59** (2003) 393.
95. H. P. Konig, R. F. Hertel, W. Koch, G. Rosner, *Atmospheric Environment*, **26** (1992) 741.
96. I. V. Kubrakova, T. F. Kudinova, N. M. Kuz'min, I. A. Kovalev, G. I. Tsysin, Y. A. Zolotov, *Anal. Chim. Acta*, **334** (1996) 167.
97. M. Brzezicka, I. Baranowska, *Spectrochim. Acta Part B*, **56** (2001) 2513.
98. B. Godlewska-Zdotykiewicz, B. Lesniewska, U. Gaogonsiewska, A. Hulanicki, *Anal. Lett.*, **33** (2000) 2805.
99. B. Godlewska-Zylkiewicz, *Spectrochim. Acta Part B*, **58** (2003) 1531.
100. K. Slonawska, K. Brajter, *J. Anal. At. Spectrom.*, **4** (1989) 653.
101. B. Godlewska-Zylkiewicz, B. Lesniewska, J. Michalowski, A. Hulanicki, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **75** (1999) 71.
102. R. Q. Aucelio, V. N. Rubin, B. W. Smith, J. D. Winefordner, *J. Anal. At. Spectrom.*, **13** (1998) 49.

103. И. Хавезов, Д. Цалев, *Безпламъкови Методи на Атомно-Абсорбционния Анализ*, Университетско Издателство "Св. Климент Охридски", София, 1991, стр. 120.
104. J. P. Byrne, D. C. Gregoire, M. E. Benyounes, C. L. Chakrabarti, *Spectrochim. Acta Part B*, **52** (1997) 1575.
105. V. D. Noto, D. Ni, L. D. Via, F. Scomazzon, M. Vidali, *Analyst*, **120** (1995) 1669
106. F. B. Lo, D. K. Arai, M. A. Nazar, *J. Anal. Toxicol.*, **11** (1987) 242.
107. F. M. Pennebaker, M. B. Denton, *Applied Spectroscopy*, **55** (2001) 504.
108. P. Kovacheva, R. Djingova, *Anal. Chim. Acta*, **464** (2002) 7.
109. R. A. Sutherland, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **44** (2003) 430.
110. V. Ljubomirova, R. Djingova, *Anal. Chim. Acta*, **614** (2008) 119.
111. R. Vlasankova, V. Otruba, J. Bendl, M. Fisera, V. Kanicky, *Talanta*, **48** (1999) 839.
112. M. Muzikar, C. Fontas, M. Hidalgo, J. Havel, V. Salvado, *Talanta*, **70** (2006) 1081.
113. N. R. Martos, P. C. Rudner, A. G. De Torres, J. M. C. Pavon, *Microchim. Acta*, **148** (2004) 35.
114. S. Cerutti, J. A. Salonia, J. A. Gasquez, R. A. Olsina, L. D. Martinez, *Atomic Spectroscopy*, **26** (2005) 145.
115. S. Cerutti, J. A. Salonia, S. L. C. Ferreira, R. A. Olsina, L. D. Martinez, *Talanta*, **63** (2004) 1077.
116. M. R. Jamali, Y. Assadi, F. Shemirani, M. Salavati-Niasari, *Talanta*, **71** (2007) 1524.
117. A. Alimonti, F. Petrucci, C. Dominici, S. Caroli, *J. Trace Elem. Electrolytes Health. Dis.*, **1** (1987) 79.
118. Z. Fan, Z. Jiang, F. Yang, B. Hu, *Anal. Chim. Acta*, **510** (2004) 45.
119. Y. Wu, Z. Jiang, B. Hu, J. Duan, *Talanta*, **63** (2004) 585.
120. N. Daskalova, *Analytical Laboratory*, **2** (1993) 79.
121. N. Velitchkova, E. N. Pentcheva, N. Daskalova, *Spectrochim. Acta Part B*, **59** (2004) 871.
122. I. Kolibarska, S. Velichkov, N. Daskalova, *Spectrochim. Acta Part B*, **63** (2008) 603.
123. G. Kollensperger, S. Hann, G. Stingeder, *J. Anal. At. Spectrom.*, **15** (2000) 1553.
124. M. B. Gomez, M. M. Gomez, M. A. Palacios, *Anal. Chim. Acta*, **404** (2000) 285.
125. M. Krachler, A. Alimonti, F. Petrucci, K. J. Irgolic, F. Forastiere, S. Caroli, *Anal. Chim. Acta*, **363** (1998) 1.
126. C. Barbante, G. Cozzi, G. Capodaglio, K. V. d. Velde, C. Ferrari, A. Veysseyre, C. F. Boutron, G. Scarponi, P. Cescon, *Anal. Chem.*, **71** (1999) 4125.
127. M. B. Gomez, M. M. Gomez, M. A. Palacios, *J. Anal. At. Spectrom.*, **18** (2003) 80.
128. S. Rauch, M. Lu, G. M. Morrison, *Environ. Sci. Technol.*, **35** (2001) 595.
129. S. Rauch, G. M. Morrison, M. Motelicia-Heino, O. F. X. Donard, M. Muris, *Environ. Sci. Technol.*, **34** (2000) 3119.
130. R. Djingova, H. Heidenreich, P. Kovacheva, B. Markert, *Anal. Chim. Acta*, **489** (2003) 245.
131. S. Lustig, S. Zang, B. Michalke, P. Schramel, W. Beck, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **357** (1997) 1157.
132. J. Begerow, L. Dunemann, *J. Anal. At. Spectrom.*, **11** (1996) 303.
133. M. C. Bruzzoniti, S. Cavalli, A. Mangia, C. Mucchino, C. Sarzanini, E. Tarasco, *J. Chromatogr. A*, **997** (2003) 51.
134. J. Polak, O. Mestek, M. Suchanek, *Accred. Qual. Assur.*, **10** (2006) 627.
135. B. A. Lesniewska, B. Godlewska-Zylkiewicz, A. Ruszczyńska, E. Bulska, A. Hulanicki, *Anal. Chim. Acta*, **564** (2006) 236.
136. K. E. Jarvis, S. J. Parry, J. M. Piper, *Environ. Sci. Technol.*, **35** (2001) 1031.
137. M. Parent, H. Vanhoe, L. Moens, R. Dams, *Talanta*, **44** (1997) 221.
138. E. S. Beary, P. J. Paulsen, *Anal. Chem.*, **67** (1995) 3193.

139. C. M. P. V. Lopes, A. A. Almeida, M. L. M. F. S. Saraiva, J. L. F. C. Lima, *Anal. Chim. Acta*, **600** (2007) 226.
140. T. Falta, A. Limbeck, G. Stingeder, S. Hann, *Atomic Spectroscopy*, **28** (2007) 81.
141. M. Motelica-Heino, S. Rauch, G. M. Morrison, O. F. X. Donard, *Anal. Chim. Acta*, **436** (2001) 233.
142. S. F. Boulyga, K. G. Heumann, *Anal. Bioanal. Chem.*, **383** (2005) 442.
143. F. Vanhaecke, M. Resano, M. Pruneda-Lopez, L. Moens, *Anal. Chem.*, **74** (2002) 6040.
144. В. Стефанова, *Дисертация*, (2004)
145. A. Montaser, *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Wiley-VCH, 1998, стр. 113-180.
146. E. H. Evans, J. J. Giglio, *J. Anal. At. Spectrom.*, **8** (1993) 1.
147. K. Kanitsar, G. Koellensperger, S. Hann, A. Limbeck, H. Puxbaum, G. Stingeder, *J. Anal. At. Spectrom.*, **18** (2003) 239.
148. C. Fragniere, M. Haldimann, A. Eastgate, U. Krahenbuhl, *J. Anal. At. Spectrom.*, **20** (2005) 626.
149. A. Montaser, *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Wiley-VCH, 1998, стр. 515-542.
150. V. Ljubomirova, R. Djingova, J. T. v. Elteren, M. Veber, T. Kowalkowski, B. Buszewski, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **88** (2008) 499.
151. H. G. Zechmeister, H. Hagendorfer, D. Hohenwallner, A. Hanus-Ilmar, A. Riss, *Atmospheric Environment*, **40** (2006) 7720.
152. N. Jakubowski, L. Moens, F. Vanhaecke, *Spectrochim. Acta Part B*, **53** (1998) 1739.
153. D. Stuewer, N. Jakubowski, *J. Mass Spectrom.*, **33** (1998) 579.
154. S. Hann, G. Koellensperger, K. Kanitsar, G. Stingeder, *J. Anal. At. Spectrom.*, **16** (2001) 1057.
155. I. Feldmann, N. Jakubowski, D. Stuewer, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **365** (1999) 415.
156. I. Feldmann, N. Jakubowski, C. Thomas, D. Stuewer, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **365** (1999) 422.
157. V. I. Baranov, S. D. Tanner, *J. Anal. At. Spectrom.*, **14** (1999) 1133.
158. S. D. Tanner, V. I. Baranov, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **10** (1999) 1083.
159. S. D. Tanner, V. I. Baranov, U. Vollkopf, *J. Anal. At. Spectrom.*, **15** (2000) 1261.
160. Z. Du, R. S. Houk, *J. Anal. At. Spectrom.*, **15** (2000) 383.
161. L. A. Simpson, M. Thomsen, B. J. Alloway, A. Parker, *J. Anal. At. Spectrom.*, **16** (2001) 1375.
162. A. Montaser, *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Wiley-VCH, 1998, стр. 180-264.
163. В. Стефанова, В. Кметов, Л. Футеков, *Analytical Laboratory*, **2** (1993) 159.
164. M. Moldovan, *Anal. Bioanal. Chem.*, **388** (2007) 537.
165. M. Zischka, P. Schramel, H. Muntau, A. Rehnert, M. G. Gomez, B. Stojanik, G. Wannemaker, R. Dams, P. Quevauviller, E. A. Maier, *Trends Anal. Chem.*, **21** (2002) 851.
166. L. A. Simpson, R. Hearn, T. Catterick, *J. Anal. At. Spectrom.*, **19** (2004) 1244.
167. S. Spezia, B. Bocca, G. Forte, A. Gatti, G. Mincione, A. Ronchi, P. Bavazzano, A. Alimonti, C. Minoia, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **19** (2005) 1551.
168. M. Bettinelli, S. Spezia, A. Ronchi, C. Minoia, *Atomic Spectroscopy*, **25** (2004) 103.
169. M. Bettinelli, *Microchem. J.*, **79** (2005) 357.
170. J. Moser, W. Wegscheider, T. Meisel, N. Fellner, *Anal. Bioanal. Chem.*, **377** (2003) 97.
171. J. C. Ely, C. R. Neal, *Geostandards Newsletter*, **26** (2002) 31.
172. T. Meisel, N. Fellner, J. Moser, *J. Anal. At. Spectrom.*, **18** (2003) 720.

173. N. Lewen, M. Schenkenberger, T. Larkin, S. Conder, H. G. Brittain, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **13** (1995) 879.
174. K. Pyrzynska, *Talanta*, **47** (1998) 841.
175. Y. V. Yi, A. Masuda, *Anal. Chem.*, **68** (1996) 1444.
176. I. Jarvis, M. M. Totland, K. E. Jarvis, *Analyst*, **122** (1997) 19.
177. R. Gaita, S. J. Al-Bazi, *Talanta*, **42** (1995) 249.
178. V. Hodge, M. Stallard, M. Koide, E. D. Goldberg, *Anal. Chem.*, **58** (1986) 616.
179. I. Jarvis, M. M. Totland, K. E. Jarvis, *Chem. Geol.*, **143** (1997) 27.
180. M. Rehkamper, A. N. Halliday, *Talanta*, **44** (1997) 663.
181. D. C. Colodner, J. Edward, A. Boyle, J. M. Edmond, *Anal. Chem.*, **65** (1993) 1419.
182. T. Meisel, J. Moser, N. Fellner, W. Wegscheider, R. Schoenberg, *Analyst*, **126** (2001) 322.
183. K. Brajter, B. Gankowski, *Talanta*, **24** (1977) 761.
184. B. Godlewska-Zylkiewicz, B. Lesniewska, U. Gaogonsiewska, A. Hulanicki, *Anal. Lett.*, **33** (2000) 2805.
185. S. J. Al-Bazi, A. Chow, *Talanta*, **31** (1984) 815.
186. D. Nachtigall, S. Artelt, G. Wunsch, *J. Chromatogr. A*, **775** (1997) 197.
187. M. A. Khattak, R. J. Magee, *Talanta*, **12** (1965) 733.
188. M. A. Khattak, R. J. Magee, *Anal. Chim. Acta*, **35** (1966) 17.
189. M. A. Khattak, R. J. Magee, *Anal. Chim. Acta*, **45** (1969) 297.
190. J. H. Yoe, J. J. Kirkland, *Anal. Chem.*, **26** (1954) 1335.
191. J. T. Pyle, W. D. Jacobs, *Anal. Chem.*, **36** (1964) 1796.
192. G. H. Faye, W. R. Inman, **35** (1963) 985.
193. J. R. Stokely, W. D. Jacobs, *Anal. Chem.*, **35** (1963) 149.
194. P. J. Seeverens, E. J. M. Klaassen, F. J. M. J. Maessen, *Spectrochim. Acta Part B*, **38** (1983) 727.
195. M. Mojski, *Talanta*, **27** (1980) 7.
196. A. Diamantatos, A. A. Verbeek, *Anal. Chim. Acta*, **91** (1977) 287.
197. Y. A. Zolotov, O. M. Petrukhin, V. N. Shevchenko, V. V. Dunina, E. G. Rukhadze, *Anal. Chim. Acta*, **100** (1978) 613.
198. A. Diamantatos, *Anal. Chim. Acta*, **66** (1973) 147.
199. A. Diamantatos, *Anal. Chim. Acta*, **67** (1973) 317.
200. A. Diamantatos, *Anal. Chim. Acta*, **147** (1983) 219.
201. M. Brzezicka, E. Szmyd, *Spectrochim. Acta Part B*, **54** (1999) 883.
202. С. И. Гинзбург, Н. А. Езерская, И. В. Прокофьева, Н. В. Федоренко, В. И. Шленская, Н. К. Бельский, *Аналитическая Химия Платиновых металлов*, Издательство "НАУКА", Москва, 1972, стр. 129-132.
203. V. Camel, *Spectrochim. Acta Part B*, **58** (2003) 1177–1233.
204. M. G. Pereira, M. A. Z. Arruda, *Microchim. Acta*, **141** (2003) 115.
205. C. Kantipuly, S. Katragadda, A. Chow, H. D. Gesser, *Talanta*, **37** (1990) 491.
206. M. Soylak, L. Elci, M. Dogan, *Anal. Lett.*, **33** (2000) 513.
207. T. Schilling, P. Schramel, B. Michalke, G. Knapp, *Microchim. Acta*, **116** (1994) 83.
208. P. Liu, Z. Su, X. Wu, Q. Pu, *J. Anal. At. Spectrom.*, **17** (2002) 125.
209. Q. Pu, Z. Su, Z. Hu, X. Chang, M. Yang, *J. Anal. At. Spectrom.*, **13** (1998) 249.
210. M. Schuster, M. Schwarzer, *Anal. Chim. Acta*, **328** (1996) 1.
211. K. Benkhedda, B. Dimitrova, H. G. Infante, E. Ivanova, F. C. Adams, *J. Anal. At. Spectrom.*, **18** (2003) 1019.
212. A. W. Boorn, R. F. Browner, *Anal. Chem.*, **54** (1982) 1402.

213. A. W. Boorn, R. F. Browner, in "Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy - Part 2: Applications and Fundamentals" (P. W. J. M. Boumans, ed.), Vol. 90, JOHN WILEY & SONS, 1987, стр. 151.
214. R. F. Browner, A. Canals, V. Hernandis, *Spectrochim. Acta Part B*, **47** (1992) 659.
215. M. J. Rosen, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, 3th ed., WILEY, Hoboken, New Jersey, 2004, стр. 1-33.
216. M. A. Bezerra, M. A. Z. Arruda, S. L. C. Ferreira, *Applied Spectroscopy Reviews*, **40** (2005) 269.
217. J. L. Burguera, M. Burguera, *Talanta*, **64** (2004) 1099.
218. A. Sanz-Medel, M. d. R. F. d. I. Campa, E. B. Gonzalez, M. L. Fernandez-Sanchez, *Spectrochim. Acta Part B*, **54** (1999) 251.
219. F. H. Quina, W. L. Hinze, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38** (1999) 4150.
220. M. J. Rosen, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, 3th ed., WILEY, Hoboken, New Jersey, 2004, стр. 105-177.
221. J. Szymanowski, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **246** (2000) 635.
222. E. K. Paleologos, D. L. Giokas, M. I. Karayannis, *Trends Anal. Chem.*, **24** (2005) 426.
223. R. Carabias-Martinez, E. Rodriguez-Gonzalo, B. Moreno-Cordero, J. L. Perez-Pavon, C. Garcia-Pinto, E. F. Laespada, *J. Chromatogr. A*, **902** (2000) 251.
224. C. Tondre, M. Hebrant, H. Watarai, *J. Colloid Interface Sci.*, **243** (2001) 1.
225. W. L. Hinze, E. Pramauro, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **24** (1993) 133.
226. P. Mukerjee, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **1** (1967) 242.
227. A. Ray, *Nature*, **231** (1971) 313.
228. R. R. Balmbra, J. S. Clunie, J. M. Corkill, J. F. Goodman, *Trans. Faraday Soc.*, **58** (1962) 1661.
229. M. J. Rosen, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, 3th ed., WILEY, Hoboken, New Jersey, 2004, стр. 178-207.
230. H. Tani, T. Kamidate, H. Watanabe, *Anal. Sci.*, **14** (1998) 875.
231. B. M. Cordero, J. L. P. Pavon, C. G. Pinto, M. E. F. Laespada, *Talanta*, **40** (1993) 1703.
232. Z. S. Ferrera, C. P. Sanz, C. M. Santana, J. J. S. Rodriguez, *Trends Anal. Chem.*, **23** (2004) 469.
233. R. Kjellander, E. Florin, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **77** (1981) 2053
234. R. Kjellander, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **78** (1982) 2025
235. M. Bjoerling, P. Linse, G. Karlstroem, *J. Phys. Chem.*, **94** (1990) 471.
236. G. Karlstrom, *J. Phys. Chem.*, **89** (1985) 4962.
237. S. K. Goel, *J. Colloid Interface Sci.*, **212** (1999) 604.
238. H. Tani, T. Kamidate, H. Watanabe, *J. Chromatogr. A*, **780** (1997) 229.
239. E. Pramauro, A. B. Prevot, *Pure Appl. Chem.*, **67** (1995) 551.
240. H. Watanabe, H. Tanaka, *Talanta*, **25** (1978) 585.
241. C. D. Stalikas, *Trends Anal. Chem.*, **21** (2002) 343.
242. M. A. M. da-Silva, V. L. A. Frescura, F. J. N. Aguilera, A. J. Curtius, *J. Anal. At. Spectrom.*, **13** (1998) 1369.
243. M. C. C. Oliveros, O. J. d. Blas, J. L. P. Pavon, B. M. Cordero, *J. Anal. At. Spectrom.*, **13** (1998) 547.
244. M. A. M. da-Silva, V. L. A. Frescura, A. J. Curtius, *Spectrochim. Acta Part B*, **55** (2000) 803.
245. J. Chen, K. C. Teo, *Anal. Chim. Acta*, **450** (2001) 215.
246. J. Chen, K. C. Teo, *Anal. Chim. Acta*, **434** (2001) 325.
247. E. K. Paleologos, D. L. Giokas, S. M. Tzouwara-Karayanni, M. I. Karayannis, *Anal. Chim. Acta*, **458** (2002) 241.

248. G. M. Wuilloud, J. C. A. de_Wuilloud, R. G. Wuilloud, M. F. Silva, R. A. Olsina, L. D. Martinez, *Talanta*, **58** (2002) 619.
249. J. Li, P. Liang, T. Shi, H. Lu, *Atomic Spectroscopy*, **24** (2003) 169.
250. C. Ortega, S. Cerutti, R. A. Olsina, M. F. Silva, L. D. Martinez, *Anal. Bioanal. Chem.*, **375** (2003) 270.
251. M. A. Bezerra, A. L. B. Conceicao, S. L. C. Ferreira, *Anal. Bioanal. Chem.*, **378** (2004) 798.
252. J. L. Manzoori, G. Karim-Nezhad, *Anal. Chim. Acta*, **521** (2004) 173.
253. P. Liang, J. Li, X. Yang, *Microchim. Acta*, **152** (2005) 47.
254. T. d. A. Maranhao, D. L. G. Borges, M. A. M. S. d. Veiga, A. J. Curtius, *Spectrochim. Acta Part B*, **60** (2005) 667.
255. A. C. S. Bellato, A. P. G. Gervasio, M. F. Gine, *J. Anal. At. Spectrom.*, **20** (2005) 535.
256. Y. Li, B. Hu, Z. Jiang, *Anal. Chim. Acta*, **576** (2006) 207.
257. B. Chen, B. Hu, M. He, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **20** (2006) 2894.
258. A. R. Rod, S. Borhani, F. Shemirani, *Eur. Food Res. Technol.*, **223** (2006) 649.
259. Y. Surme, I. Narin, M. Soylak, H. Yuruk, M. Dogan, *Microchim. Acta*, **157** (2007) 193.
260. T. d. A. Maranhao, E. Martendal, D. L. G. Borges, E. Carasek, B. Welz, A. J. Curtius, *Spectrochim. Acta Part B*, **62** (2007) 1019.
261. A. Beiraghi, S. Babaei, *Anal. Chim. Acta*, **607** (2008) 183.
262. M. A. M. da Silva, V. L. A. Frescura, A. J. Curtius, *Spectrochim. Acta Part B*, **56** (2001) 1941.
263. Y. Li, B. Hu, Z. Jiang, Y. Wu, *Anal. Lett.*, **39** (2006) 809.
264. Y. Li, B. Hu, *Spectrochim. Acta Part B*, **62** (2007) 1153.
265. L. L. Sombra, M. O. Luconi, L. P. Fernandez, R. A. Olsina, M. F. Silva, L. D. Martinez, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **30** (2003) 1451.
266. F. Shemirani, S. R. Yousefi, *Microchim. Acta*, **157** (2007) 223.
267. C. Ortega, M. R. Gomez, R. A. Olsina, M. F. Silva, L. D. Martinez, *J. Anal. At. Spectrom.*, **17** (2002) 530.
268. P. T. Anastas, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **29** (1999) 167.
269. L. H. Keith, L. U. Gron, J. L. Young, *Chem. Rev.*, **107** (2007) 2695.
270. J. Namiesnik, *J. Sep. Sci.*, **24** (2001) 151.
271. J. Kragten, *Analyst*, **119** (1994) 2161
272. С. И. Гинзбург, Н. А. Езерская, И. В. Прокофьева, Н. В. Федоренко, В. И. Шленская, Н. К. Бельский, *Аналитическая Химия Платиновых металлов*, Издательство "НАУКА", Москва, 1972, стр. 132-152.
273. I. P. Khullar, U. Agarwala, *Can. J. Chem.*, **53** (1975) 1165.
274. A. E. Mantell, R. M. Smith, *Critical Stability Constant, Vol. 3*, Plenum Press, New York, 1997, стр. 313.
275. С. Ливингстон, *Химия Рутения, Родия, Палладия, Осмия, Иридия, Платины*, Издательство "МИР", Москва, 1978, стр. 273-364.
276. S. Kumar, T. S. N. S. Narayanan, M. S. Kumar, A. Manimaran, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **1** (2006) 456.
277. S. Akita, M. Rovira, A. M. Sastre, H. Takeuchi, *Sep. Sci. Technol.*, **33** (1998) 2159.
278. *The Merck Index*, 13th ed., Whitehouse Station, New Jersey, USA, 2001.
279. H. M. Kingston, S. J. Haswell, *Microwave-Enhanced Chemistry: Fundamentals, Sample Preparation and Applications*, American Chemical Society, Washington DC, 1997, стр. 227-236.
280. H. M. Kingston, S. J. Haswell, *Microwave-Enhanced Chemistry: Fundamentals, Sample Preparation and Applications*, American Chemical Society, Washington DC, 1997, стр. 4-16.

281. С. Ливингстон, *Химия Рутения, Родия, Палладия, Осмия, Иридия, Платины*, Издательство "МИР", Москва, 1978, стр. 186-273.
282. *Dictionary of Inorganic Compounds, Vol. 1 Ac - C₁₀*, Chapman & Hall, Chemical Database, 1992, стр. 679.
283. K. Saito, I. Taninaka, Y. Yamamoto, S. Murakami, A. Muromatsu, *Talanta*, **51** (2000) 913.
284. Н. Л. Фишкова, О. П. Талыпина, *Ж. аналит. химии*, **38** (1983) 452.
285. С. И. Гинзбург, Н. А. Езерская, И. В. Прокофьева, Н. В. Федоренко, В. И. Шленская, Н. К. Бельский, *Аналитическая Химия Платиновых металлов*, Издательство "НАУКА", Москва, 1972, стр. 26-45.
286. M. J. Campbell, K. I. Burns, *J. Anal. At. Spectrom.*, **16** (2001) 970.
287. Perkin-Elmer, *Manual Zeeman/5100, Publication B3206*, 1987.
288. *European Pharmacopoeia*, 3th ed., Council of Europe, Strasbourg, 1999, стр. 833.
289. R. R. Barefoot, *J. Anal. At. Spectrom.*, **13** (1998) 1077.
290. G. Dongarra, G. Sabatino, M. Triscari, D. Varrica, *J. Environ. Monit.*, **5** (2003) 766.

СЪДЪРЖАНИЕ

ИЗПОЛЗВАНИ СЪКРАЩЕНИЯ	1
ВЪВЕДЕНИЕ	2
I. ЛИТЕРАТУРЕН ПРЕГЛЕД	4
I.1. Техногенни източници на замърсяване с платинови метали.....	4
I.1.1. Емисия от автомобилни катализатори.....	4
I.1.2. Фармацевтична промишленост и болнични заведения.....	8
I.2. Инструментални методи за анализ на платинови метали	10
I.2.1. Неутронно активационен анализ.....	10
I.2.2. Волтамперометрични методи	10
I.2.3. Електротермична атомно-абсорбционна спектрометрия	11
I.2.4. Оптична емисия с индуктивно свързана плазма	12
I.2.5. Масспектрометрия с индуктивно свързана плазма.....	13
I.2.6. Валидиране на методите за анализ и неопределеност на крайния резултат	23
I.3. Методи за разделяне и концентриране на Rh, Pd и Pt.....	25
I.3.1. Йонен обмен.....	25
I.3.2. Течно-течна екстракция	26
I.3.3. Твърдофазна екстракция	26
I.3.4. Съутаяване	27
I.3.5. Стапяне с никелов сулфид или олово.....	27
I.3.6. Анализ на ПМ в органична фаза чрез ICP-спектрометри	30
I.4. Екстракция при температура на коагулация	31
I.4.1. Водни разтвори на повърхностно активни вещества.....	31
I.4.2. Разделяне и концентриране на метални йони чрез екстракция при температура на коагулация	35
II. ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ.....	39
III. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ	40
III.1. Апаратура	40
III.2. Реактиви, стандартни разтвори и проби за анализ	41

III.3. Оптимизация на екстракцията при температура на коагулация.....	42
III.4. Подготовка на проби за анализ.....	43
III.5. Апаратурни условия.....	45
III.6. Изчисления.....	46
IV. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ.....	47
IV.1. Изследване на степента на екстракция на ПМ при ЕТК.....	47
IV.1.1. Екстракция при температура на коагулация с 2-меркаптобензотиазол.....	47
IV.1.2. Екстракция при температура на коагулация с тиоурея, N,N'-дифенилтиоурея и амониев O,O'-диетилдитиофосфат.....	65
IV.1.3. Оценка на селективността на MB-ЕТК с 2-МБТ, N,N'-ДФТ и NH ₄ -ДЕДТФ.....	73
IV.2. Изследване на аналитичния добив на ПМ при ЕТК.....	75
IV.3. Инструментален анализ (ICP-MS, ICP-OES, ETAAS).....	79
IV.3.1. Матрични ефекти при ICP-MS.....	80
IV.3.2. Регистрация на сигналите при ICP-MS.....	85
IV.3.3. Матрични ефекти при ICP-OES.....	86
IV.3.4. Матрични ефекти при ETAAS определяне на Pt.....	92
IV.4. Приложение на разработените методики.....	94
IV.4.1. Анализ на платинови метали в лекарствени продукти.....	94
IV.4.2. Анализ на <i>Carboplatin</i>	100
IV.4.3. Анализ на Rh, Pd и Pt в уличен прах.....	101
IV.4.4. Неопределеност на аналитичните резултати при ICP-MS анализ на ПМ.....	117
V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	121
VI. БЛАГОДАРНОСТИ.....	123
VII. ЦИТИРАНА ЛИТЕРАТУРА.....	124
СЪДЪРЖАНИЕ.....	133