



ПЛОВДИВСКИ УНИВЕРСИТЕТ „П. ХИЛЕНДАРСКИ“

**ХИМИЧЕСКИ ФАКУЛТЕТ**

*КАТЕДРА АНАЛИТИЧНА ХИМИЯ И КОМПЮТЪРНА ХИМИЯ*

**Деяна Любомирова Георгиева**

**Твърдофазна екстракция с магнитни  
наночастици при анализ на следови елементи  
чрез плазмена спектрометрия**

**ДИСЕРТАЦИОНЕН ТРУД**

за присъждане на образователната и научна степен „доктор“

**Научен ръководител:**

**\доц. д-р Виолета Стефанова\**

**П л о в д и в**

**2015 г.**

Използвани съкращения и означения:

SPE – твърдофазна екстракция

FI – инжектиране в поток

SI – последователно инжектиране

LOV (lab-on-a-valve) – технология „лаборатория на вентил“

BI (bead injection) – инжектиране на микросфери в поточния анализ (режим на обновяем сорбент)

LOC (lab-on-a-chip) – технология „лаборатория в чип“

ICP-MS – масспектрометър с индуктивно свързана плазма

ORS – октополна реакционна система

ICP-OES – оптико емисионен спектрометър с индуктивно свързана плазма

ATR-FTIR – инфрачервен спектрометър с Фурие-трансформация и нарушено пълно вътрешно отражение

BNT – въглеродни нанотръбички

НЧ – наночастици

МНЧ – магнитни наночастици

М – намагнитеност

$M_R$  – остатъчна намагнитеност

ЙОП – йонно отпечатан полимер

ЙТ – йонна течност

TEOS – тетраетоксисилан

ССМ – сертифициран сравнителен материал

ФР – фактор на разреждане

ФО – фактор на обогатяване

ВЕС – концентрация съответстваща на фоновия сигнал

PAN - 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол

APDC – амониев пиролидин дитиокарбамат

DDTC – диетил дитиокарбамат

HR-TEM – трансмисионен електронен микроскоп с висока разделителна способност

EDS – енергийно дисперсионна спектроскопия

*Магнитни наноматериали използвани в изследванията:*

*Магнетитни наночастици –  $Fe_3O_4$*

*Мангано-феритни наночастици –  $MnFe_2O_4$*

*Силиконирани мангано-феритни наночастици –  $MnFe_2O_4@SiO_2$*

*Импрегнирани с APDC силиконирани мангано-феритни наночастици –  $MnFe_2O_4@SiO_2 - APDC$*

## **I. Литературен обзор**

### **I.1. Преглед на тенденциите в развитието на методите за твърдофазна екстракция**

В прегледа върху развитието на съвременните методи за подготовка на проби за анализ, Ramos [1] определя като приоритетно направление разработването на ефективни, природосъобразни („зелени“) и евтини техники, способни да преодолеят основни недостатъци като времеемкост и опасност от замърсяване при процедурите на пробоподготовка.

Твърдофазната екстракция (SPE) е един от най-разпространените методи за разделяне и концентриране на елементи в следови съдържания. Тази техника печели популярност спрямо класическата течност-течна екстракция, поради възможността за постигане на високи фактори на обогатяване, селективност, бързо разделяне на фазите, ниска цена, елиминиране (или ограничаване) употребата на органични разтворители и успешно комбиниране в статичен или в динамичен режим с различни инструментални методи за детекция [1,2]. Методът се основава на задържане на анализите на повърхността на твърда фаза (сорбент) и последващо възстановяване в разтвор. Процесът на разделяне от матричните компоненти често се съчетава с концентриране на анализите, използвайки малък обем разтворител (елuent) за извличане на задържаните компоненти от пробата. Контактът между анализите в пробния разтвор и твърдата фаза може да бъде осъществен по два начина: чрез пропускане на пробата през запълнена с твърдата фаза колона (колонна SPE) или чрез диспергиране на сорбента в разтвора на пробата (дисперсивна SPE).

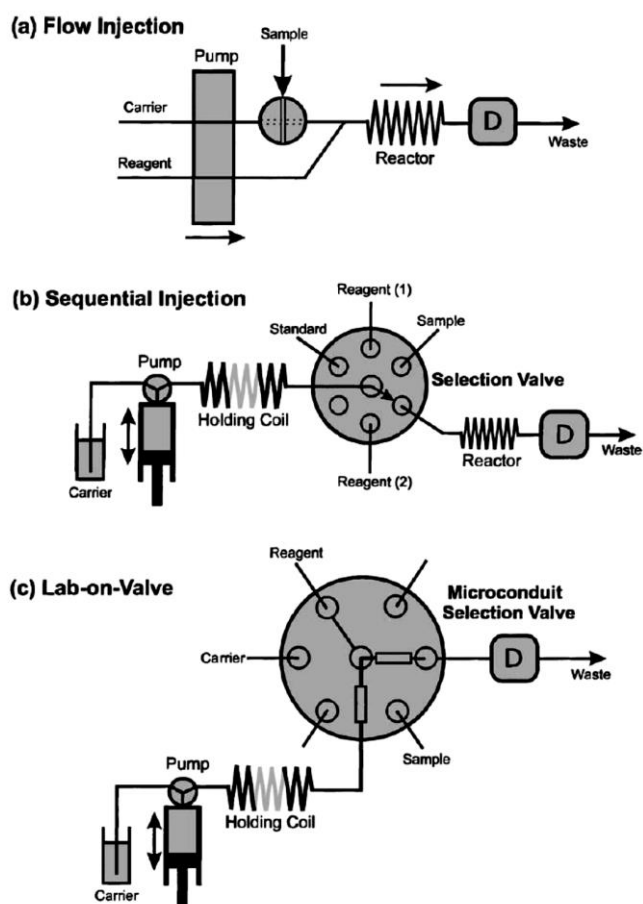
През последното десетилетие SPE интензивно се развива в следните основни насоки: разработване на автоматизирани методи, като същевременно се миниатюризират размерите на екстракционната система и търсене на нови материали със специфични качества, обслужващи конкретни аналитични задачи.

#### ***I.1.1 Автоматизация и миниатюризация на процедурата на SPE***

През 2012 година Das и съавтори публикуваха критични обзори, посветени на комбинирането на системи за SPE с динамично автоматизирано (on-line) въвеждане на разтворите в ICP спектрометри както за елементен анализ [3], така и за определяне на форми на присъствие на химичните елементи [4].

Автоматизираната SPE се провежда в няколко последователни, циклично повтарящи се стъпки: промиване и кондициониране на твърдата фаза; пропускане на пробата през колоната (задържане на анализите); елуиране и транспорт до детектора.

За провеждането на SPE в динамичен режим са създадени различни конфигурации, но във всички тях са включени като основни компоненти: колона със сорбент, вентил и свързващи капилляри. Процедури на колонна SPE, съчетани с въвеждане в поток (flow injection - FI) или последователното инжектиране (sequential injection - SI) са широко използвани за разделяне и концентриране поради лесното им управление [5]. Сравнително разглеждане на двата посочени подхода за разделяне и концентриране на следови елементи, както и комбинацията LOV-SPE (lab-on-a-valve - LOV), е направено от Hansen и Wang [6]. Авторите показват примерни схеми за провеждане на твърдофазната екстракция, представени на Фигура 1



Фигура 1. Схематично представяне на FI-SPE (a), SI-SPE (b) и LOV-SPE (c) системи за провеждане на динамична твърдофазна екстракция (от източник [6])

При провеждането на SPE, съчетано с въвеждане в поток (FI), системата включва перисталтична помпа, вентил и колона със сорбент (обозначена на Фигура 1A като „reactor“). Носещ поток течност, придвижван посредством перисталтичната помпа пренася реагенти и проба до колоната и след това до детектора. Позицията на вентила контролира пътя на проба (или реагенти) през системата т.е. определя стъпките на провеждане на SPE – промиване, кондициониране на твърдата фаза, екстракция и елуиране. Обикновено сорбентът се поставя в цилиндрични или конични микроколони

с дължина 1 – 2.5 cm и вътрешен диаметър от 1 – 5 mm [7-9]. Скоростта на течния поток е от порядъка на  $1 - 2 \text{ mL min}^{-1}$  и всяка една от стъпките се извършва за няколко минути.

Hansen и съавтори [6] посочват, че при FI-SPE, скоростта на течния поток се променя с течение на времето поради деформация на капиллярите (притискани от помпата), което е съществен недостатък. Авторите акцентират, че това влошава възпроизводимостта на пропусканите през колоната обеми на проба и реагенти. Като проблемна е посочена и работата с много малки обеми на разтворите, поради дисперсията им в носещия поток, водеща до загуба на чувствителност.

При втория тип системи (SI-SPE) се използва бутална помпа, свързана чрез шест канален вентил с колоната за SPE (Фигура 1B). Смяната на вида на помпата от една страна води до фиксиране на максималния обем на разтворите, но от друга позволява прецизно и възпроизводимо компютърно контролирано дозиране на микролитрови обеми. Включването на допълнителен компонент в конфигурацията (holding coil) позволява последователно (сегментно) въвеждане на миешки разтворители, проба, елуент, и др., които след това се придвижват в пакет към микроколоната и детектора. Ако е необходимо различните разтвори да се предпазят от смесване, те могат да бъдат разделени чрез газови сегменти. При този подход значително се съкращава времето за осъществяване на един цикъл на екстракция спрямо класическата FI схема [6].

Най-често при провеждане на динамична SPE чрез FI или SI, колоната със сорбента се използва за много цикли на натоварване и елуиране. Наред с безспорните си предимства, многократното използване на колоната има и ограничения, водещи до влошаване на характеристиките на процедурата за разделяне. Проблемите са свързани със задържане на течност и повишаване на налягането в колоната, спрямо това на носещия поток, или физически промени в самият сорбент. Освен това, свойствата на повърхността на твърдата фаза, които са свързани със селективността, ефективността на задържане и кинетиката на процеса на елуиране, могат да бъдат необратимо променени поради замърсяване, дезактивиране или загуба на функционални групи в етапите на промиване и елуиране [3,5,10].

Тези проблеми са преодоляни в т. нар lab-on-a-valve (LOV) системи [6,10-12]. При тях е постигнат значителен напредък в посока на миниатюризация и автоматизация на SPE. При тези системи микро-канални (играещи ролята на реактори) са монтирани директно на управляемия многопозиционен вентил (Фигура 1C). Конструкцията позволява сорбентът да се разположи в един от микро-каналите. Това дава възможност за смесване на потоци (проби, реагенти, буфери, миешки разтворители или други компоненти), осигуряващи автоматизирано провеждане на целеви реакции при всеки етап на аналитичния цикъл: кондициониране, екстракция и елуиране [6]. Компактната конфигурация на системата създава предпоставка за намаляване на обемите на

работните разтвори до няколко микролитра [12], а диаметъра на колоните в LOV системите обикновено е в диапазона 0.5 – 2 mm [13].

Допълнително предимство е възможността за подмяна на сорбента след всеки аналитичен цикъл при работа в режим Bead Injection (BI - инжектиране на микросфери в поточния анализ). Пълненето на микроколоната се осъществява „на място“ чрез аспириране на суспензия от сорбента през нея. Задържането на сорбиращия материал се осъществява чрез затваряне на единия край на колоната с полиетиленови фрити с подходящ размер на порите, които играят ролята на филтър [12]. Този подход на провеждане на SPE поставя високи изисквания към използваните сорбенти, за да се осигури възпроизводимост на процедурата. Предпочитат се материали със сферична форма и еднакви по размер частици, защото подобряват повторемостта на въвежданото количество сорбент в колоната. Ако частиците на суспензията не отговарят на поставените изисквания, аналитичните характеристики могат да се подобрят чрез добавяне на повърхностно активни вещества [10,12]. Прилагането на магнитни сорбенти с наноразмери [14-17], в комбинация със SI или LOV системи, позволява използване на външно магнитно поле за равномерно запълване на микроколоната. Други параметри, влияещи върху равномерното запълване на колоната са стабилността на суспензията и скоростта и на постъпване в системата [10].

Miró и съавтори [13] представят сравнение на аналитичните възможности на LOV системите с другите микро-аналитични техники - т.нар lab-on-a-chip (LOC) системи за автоматизирано динамично провеждане на разделяне и концентриране. Последните са с постоянна конструкция, изградена от микро-каналите с капилярни размери, интегрирани върху подложка (чип). Диаметрите на микро-каналите (най-често в диапазона 1-100  $\mu\text{m}$ ) са намалени с 1 до 2 порядъка, спрямо LOV системите. LOC системи с дължина на микроколоната 4 mm са приложени при SPE на багрила за общо време 300 s [18]. Въпреки безспорните си качества, чип-базираните устройства се използват най-вече за SPE на ДНК и протеини и все още намират ограничено приложение при анализ на проби от околната среда [13].

Сорбентите, които се използват в комбинация с динамични системи включват широк диапазон от органични и неорганични съединения, които могат да бъдат класифицирани според вида на материала по следния начин: на въглеродна основа - активен въглен, фулерени и въглеродни нанотръбички; на силициева основа – силикагели и силициеви наночастици; различни метални оксиди; полимерни смоли и др. [3,4]. Много често повърхността на използваните сорбенти е модифицирана чрез функционални групи, което подобрява селективността на SPE. Прегледът на научната периодика, обаче показва, че броят на сорбентите използвани при динамичните техники е ограничен, в сравнение със статичните подходи [3].

Динамичните режими на SPE предлагат редица предимства пред статичните (off-line). При тях времето за пробоподготовка е намалено, в резултат на автоматизация на отделните етапи: кондициониране на колоната, задържане, промиване и елуиране на анализите. Друго предимство на автоматичното провеждане е намаленият риск от замърсяване и/или загуби на анализите, поради провеждане на всички стъпки в затворена система и директното свързване с измерващия инструмент. Постигането на висока чувствителност и ниски граници на откриване, при едновременно минимизиране на обемите на проба и елуент, също са сред предимствата на on-line конфигурациите и ги поставят в групата на ефективните, евтини и зелени аналитични методи [19]. Автоматизирани системи за провеждане на SPE са подходящи, когато е необходимо да се създаде рутинен метод за анализ на голям брой проби, без компромис с възпроизводимостта.

По отношение на степента на автоматизация, различните подходи за динамично провеждане на SPE се подреждат както следва: като първо и съответно второ поколение автоматични системи се определят въвеждането в поток (FI) и последователно инжектиране (SI). LOV и LOC системите се определят като трето поколение, защото осигуряват напълно автоматизирано провеждане на процеса на разделяне и концентриране. Последните две техники се причисляват към т.нар. „микроаналитични системи“ тъй като тяхната архитектура позволява миниатюризиране [13]. Обемите на пробата и елуата при LOV системите са намалени от 2 до 3 порядъка спрямо стандартните FI системи, което позволява елуиране на анализите в микролитрови обеми. При lab-on-chip системите, използвани за биохимични анализи е възможно достигане дори на нанолитрови крайни обеми, което позволява създаване на методи за откриване на единични молекули [20].

Наред с изброените предимства на провеждането на SPE в динамичен режим, подходът се характеризира и с някои присъщи ограничения и недостатъци, спрямо статичната SPE. Те могат да бъдат обобщени както следва:

- Разделянето и концентрирането се осъществява само чрез колонна SPE. Това е свързано с ограничаване на контактната повърхност между двете фази и времето за екстракция и може да доведе до намалена ефективност на процедурата.
- Специфичните изисквания, по отношение на форма и размер на частиците на твърдата фаза, при on-line разделяне и концентриране намалява броя на използваните сорбенти, спрямо статичните методи на SPE.
- Динамичният режим на провеждане на екстракцията генерира краткотраен променлив във времето (транзиентен) сигнал, което поставя допълнително изискване към инструменталните методи за бързина на детекция.

- При комбинация на on-line SPE с ICP-OES и ICP-MS детекция, в повечето случаи е затруднено реализирането на многоелементните възможности на методите.
- Като цяло, on-line методите се характеризират и с по-висока себестойност, поради непрекъснатата работа на инструмента през всички етапи на подготовка на пробата (кондициониране на колоната, задържане на анализите и елуиране).

### ***1.1.2 Разработване на нови сорбенти***

Развитието в това направление е в две насоки – синтез и приложение на нови, или модифициране на повърхността на вече познати в аналитичната практика материали, с цел подобряване на сорбционните им свойства [2,21-23]. Търсени предимства при разработване на новите материали са възможностите за: групов (или селективна) екстракция в широк диапазон от стойности на pH, бързо и количествено задържане и възстановяване на анализите в разтвор, голям капацитет, многократно използване на твърдата фаза и достъпност [2].

През последните години в научната периодика се наблюдава нарастващ интерес към приложението на наноматериали (немодифицирани или модифицирани) като сорбенти за SPE, поради техните специални физични и химични свойства. Те имат значително по-добре развита повърхност, в сравнение с традиционно използваните материали, което е предпоставка за повишаване на сорбционния им капацитет и съкращаване времето за пробоподготовка [21,22,24].

Приложението на материали с наноразмери в етапа на пробоподготовка, и в частност като сорбенти за SPE, е разгледано в поредица обзорни статии [2,21-26]. Обобщен преглед на най-често използваните типове материали е предложен в следващите раздели на дисертационният труд.

#### ***1.1.2.1 Въглеродни наноматериали***

Материалите с наноразмери на въглеродна основа притежават редица предимства, като: добре развита повърхност, хидрофобност и химична устойчивост. Това ги прави подходящи за SPE. В зависимост от формата на частиците, те се разделят на: графени, фулерени, нанотръбички, нанофибри, нанодискове, наноконуси и др.[27]. Въпреки голямото разнообразие, най-често за SPE се използват графени, фулерени и въглеродни нанотръбички.

**Фулерените** представляват наноструктури, изградени от голям брой въглеродни атоми ( $C_{20+m}$ , където  $m$ -цяло число). Въглеродните атоми във фулерените са в  $sp^2$  хибридно състояние и са свързани по-между си в 5-6 членни пръстени, образуващи кука сфера. Хомоложната серия на фулерените включва множество структури, в чийто състав броят на въглеродните атоми варира в широк диапазон - от 60 до 720. Най-добре



изучените представители на фулерените, които намират аналитично приложение са изградени от 60 или 70 въглеродни атома ( $C_{60}$  и  $C_{70}$ )[28].

Фулерените, подобно на другите материали на въглеродна основа, са неразтворими във водна и органична среда, което в съчетание със слабата склонност към агрегация, е предимство при прилагането им като сорбенти [26].

Потенциалът на фулерените за разделяне и концентриране на метали и органометални съединения е проучен основно от групата на Valcarcel [28-39]. Разделянето от матрицата е проведено в динамичен режим чрез колонна SPE.

Задържането на целевите вещества върху повърхността на твърдата фаза се основава на химична или физична сорбция. В първия случай се използват фулерени с модифицирана повърхност и задържането се осъществява чрез образуване на комплекси или йонни двойки между аналитите и активните групи на повърхността на сорбента [29,31,36,37]. При втория подход, определяните елементи се свързват в хидрофобни комплекси [30,32-34,38,39], които в последствие се адсорбират. За модификация на повърхността на фулерените или за формиране на екстрахируеми комплекси са използвани амониев пиролидин дитиокарбамат, натриев диетилен дитиокарбамат, 8-хидрокси хинолин и др.

В своето изследване Gallego и съавтори [32] сравняват качествата на фулерен  $C_{60}$ , при определянето на олово във води, спрямо конвенционалните материали за SPE на въглеродна основа ( $C_{18}$  и активен въглен). Новият сорбент позволява провеждане на екстракцията в по-широк диапазон от стойности на pH, постигане на най-високи фактори на обогатяване, което рефлектира в по-ниски методични граници на откриване.

Сравнително изследване на приложението на поредица материали (фулерен- $C_{60}$ ,  $C_{18}$ , активен въглен, XAD-2, силикагел и др.) отличава фулеренът като най-добър сорбент за SPE на органометални съединения, след предварителното им превръщане в хидрофобни комплекси с APDC [30].

Съпоставянето на качествата на два сорбента  $C_{60}$  и  $C_{18}$  и два лиганда APDC и 8-хидрокси хинолин, при определяне на Cd в биологични проби, показва преимущество на комбинацията фулерен и APDC по отношение на селективност и ефективност на екстракцията[37].

Опит за сравнение на сорбционните качества на фулерени  $C_{60}$  и  $C_{70}$  е направен при определяне на следови съдържания на мед във водни проби, след формирането на комплекси с различни лиганди (APDC; 1, 10-фенантролин; додецилтриметиламониев бромид и др.)[31]. За целта е охарактеризирана SPE на  $Cu^{2+}$ , под формата на йонни асоциати или неутрален комплекс, при пропускане през колона с  $C_{60}$  или смес от двата фулерена ( $C_{60}$  и  $C_{70}$  в съотношение 85:15). Авторите докладват, че най-добри резултати, по отношение на ефективност на сорбция и селективност, се получават когато

екстрахируемата форма на анализа е неутрален комплекс и сорбцията е върху твърда фаза, включваща в състава си  $C_{70}$ . Според авторите,  $C_{70}$  фулерен има по-голяма молекулна повърхност и обем от  $C_{60}$ , така че осигурява по-високи фактори на концентриране.

В обзора си за приложението на фулерените в различни области на анализа Ваена и съавтори [28] обобщават, че най-вероятно трудният синтез и високата цена възпрепятстват широкото им приложение като сорбенти при SPE, въпреки доказвания потенциал.

**Въглеродните нанотръбички (ВНТ)** са другият голям клас въглеродни материали с наноразмери [40]. Те могат да бъдат описани като тръбичка от графит с диаметър от приблизително десетина нанометра и дължина от порядъка на  $\mu m$  до  $mm$ . [41,42]. В някои случаи, в зависимост от избраната процедура за синтез, нанотръбичките могат да бъдат запечатани от двата края с фулерен подобни структури.

Според броя на слоевете въглеродни атоми изграждащи стената на нанотръбичките, те се разделят на – едностенни (single walled) и многостенни (multi-walled)[2,41,42].

Понастоящем за синтез на ВНТ се използват преимуществено три метода: дъгово или лазерно изпаряване на графит и химично свързване в газова фаза. Последният метод позволява синтеза да се проведе при по-ниски температури, като полученият продукт е с висок добив и чистота [41].

Въглеродните нанотръбички притежават висока електропроводимост, химическа устойчивост, термична стабилност и голяма специфична повърхност.

Възможностите за модификация на повърхността на ВНТ с различни органични функционални групи, заедно с гореизброените им качества предполагат значителен потенциал за използването им в SPE [41-43].

В по-голямата си част описаните методи за разделяне и концентриране с ВНТ са основани на колонна SPE [9,44-50], но напоследък са публикувани приложения и в дисперсивната SPE [51,52], при които твърдата фаза се отделя от пробния разтвор чрез филтруване.

Приложението на ВНТ за SPE на метални йони най-често се основава на комплексообразователна реакция с функционални групи, имобилизирани върху повърхността [42,43]. В обзора си Sitko и съавтори [43] обобщават различни механизми за модификация на повърхността на въглеродни нанотръбички. Импрегнирането с лиганди, които не са химически свързани със сорбента е лесно изпълнимо. В повечето случаи то се осъществява чрез пропускане на разтвор на модификатора през колоната или предварителна обработка на нанотръбичките преди пакетирането им. Вероятността за отмиване на модифициращия агент от повърхността на твърдата фаза в етапите на екстракция или елуиране, ограничава възможността за многократно използване на

сорбентите [43]. Въпреки това Alothman и съавтори [46] докладват, че многостенни въглеродни нанотръбички импрегнирани с 4-(2 тиазолилазо) резорцинол могат да бъдат използвани до 40 пъти, при екстракция на Cd(II), Pb(II), Zn(II) и Ni(II) от разтвори на хранителни проби, (елуирани с  $3 \text{ mol L}^{-1} \text{ CH}_3\text{COOH}$ ).

Проблемът с отмиването на лиганда може да бъде разрешен чрез химическа модификация, при която функционалните групи са химически свързани със сорбента [42,43,45,49-51,53-61]. Могат да бъдат разграничени два начина за провеждане на модификацията. При първия, въглеродните нанотръбички се третират с разтвори на силни киселини ( $\text{HNO}_3$ ) или окислителни ( $\text{KMnO}_4$ ) [50,51]. Така повърхността на нанотръбичките се почиства от аморфен въглерод и други замърсители, като заедно с това се извършва модификация с различни кислород-съдържащи функционални групи, като: -OH; -C=O и -COOH. Получават се т.нар. „оксидирани нанотръбички“ (oxidized nanotubes). Такава модификация е приложена върху многостенни ВНТ [58]. Сравнението на качествата на оксидираните спрямо немодифицирани ВНТ за сорбция Cu(II), Pb(II) и Zn(II) показва, че модификацията повишава ефективността на задържане на анализите с до 20%. При вторият тип модификация, оксидирани нанотръбички са третирани допълнително с комплексообразуващи агенти като: 5-(4'-диметиламино бензилиден) роданин [53], Шифови бази [54], 2-(2-хидрокси-5-нитрофенил)-4,5-дифенил имидазол [55] и др. Този подход може многократно да увеличи сорбционния капацитет, но възникват следните проблеми: коя функционална група ще остане активна след модификацията, какъв ще бъде броят на активните центрове. Ефективността на модификация зависи както от използваната химична реакция, така и от размера на въглеродните нанотръбички.

Третото направление развиващо се при модификацията на ВНТ е създаването на композитни сорбенти, при които свойствата на ВНТ се съчетават с тези на метални оксиди. Композитните сорбенти са перспективни по отношение на сорбционни свойства, селективност и стабилност на материалите [42,43]

Другото приложение на ВНТ в системи за SPE се основава на провеждане на реакция на комплексообразуване с металните йони в разтвора на пробата и последваща адсорбция на получените неутрални комплекси [44,47,48,62-68,52]. В този случай се използват известни в аналитичната практика лиганди като: амониев пиролидин дитиокарбамат [44,52,62], натриев диетилдитиокарбамат (Na-DDTC) [47], 2-меркаптобензотиазол [48], 8-хидроксихинолин [64], 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролин [67], и др.

Въпреки значително по-широкото им приложение в сравнение с фулерените, и при въглеродните нанотръбички, проблемите със сложния синтез и високата цена на търговските продукти ограничават използването им в практиката [27].

### *1.1.2.2 Частици от SiO<sub>2</sub>*

Качествата на наночастиците на основа на SiO<sub>2</sub> (Si-HЧ), като материали за SPE се дължат на добре развитата им повърхност и възможността за допълнителна химична модификация [26]. Този тип материали се прилагат за SPE само след повърхностна модификация, която подобрява селективността на разделянето [69-85]. Модификацията е осъществявана чрез: химическо свързване на функционални групи на повърхността [69-72,78,80,82-84] или изграждане на допълнителен повърхностен слой от молекулно (йонно) отпечатан полимер (molecularly/ion imprinted polymer)[73-77,79,85]. Вторият подход се прилага по-често при приготвянето на материали за SPE на органични съединения като: органофосфорни инсектициди [73], естрогени [74,77], хербициди [75], фитостероиди (диосгенин) [79] и др.

Milja и съавтори [85] прилагат полимерно модифицирани силициеви наночастици за селективна сорбция на уран. Авторите докладват добра селективност и сорбционен капацитет ( $97.1 \mu\text{mol g}^{-1}$ ) на модифицираните наночастици, което ги прави подходящи за пречистване на отпадни води от атомни електроцентрали. Въпреки, че покриването на силициевото ядро със слой отпечатан полимер значително повишава селективността на разделянето, то е свързано с увеличаване на размера на Si-HЧ. В посоченото изследване е доказано, че в зависимост от условията при които се извършва полимеризацията, крайният размер на частиците варира от 50 nm до над 10  $\mu\text{m}$ .

В поредица публикации Kaur и Gupta [69-72,83] прилагат химично модифицирани Si-HЧ за SPE на следови елементи в питейни и отпадни води. За модификация са използвани лигандите: PAN [71,72], 1,8 хидрокси антрахинон [70,83] и 1-(2,4-дихидрокси-фенил)-етонон (Resacetophenone) [69].

Други изследвания са ориентирани към възможностите за групов твърдофазна екстракция на Cu, Fe, Pb върху амид-модифицирани [80] и на Cd, Cu, Ni, Pb, Zn върху морин-модифицирани [84] Si-HЧ.

Независимо от типа на повърхностната модификация, екстракцията най-често е провеждана чрез дисперсия на сорбента в пробния разтвор. Дисперсивната SPE позволява по-добър контакт между анализите и сорбента, в сравнение с колонната, но изисква допълнителни стъпки за разделяне на твърдата фаза от пробния разтвор като центрофугиране и/или филтруване. За ефективното разделяне на фазите е необходимо да се използват микропорести мембрани при филтруване [84] или високо оборотни центрофуги (10 000 - 12 000 об./мин.) [72].

### *1.1.2.3 Метални и метално-оксидни наночастици*

Групата на металните наночастици включва голям клас от неорганични материали, измежду които: сребърни [86], златни [87], паладиеви наночастици [88], композитни материали като ZnSe [89] или метални оксиди (алуминиев [90-94] и титанов

[95-105]). Те се използват самостоятелно като твърда фаза или прикрепени към носител (напр.  $\text{SiO}_2$ )[106].

Обща характеристика за този тип сорбенти е липсата на селективност [26], което налага предварителна модификация на повърхността чрез импрегниране на лиганди като: морин [86], 2,4-динитрофинилхидразин [90], PAN [91,101], меркапто оцетна [89] и меркапто деканова киселини [95,97] или дитиокарбамати (DDTC [104], APDC [106]). В някои случаи, за да се подобри задържането на целевия реагент върху наночастиците ( $\text{TiO}_2$ ) е приложена предварителна модификация със слой от злато [95,97].

Наночастиците от алуминиев диоксид най-често се използват във варианта на колонна SPE, но паладиевите наночастици [88] и титановия диоксид [95,97,100] са приложени и в дисперсивния вариант. Тук разделянето на фазите се извършва чрез центрофугиране, но е възможно да бъде осъществено с по-ниско оборотни центрофуги, поради по-голямата маса на метално-оксидните сорбенти.

## **1.2. Приложение на магнитни наночастици при SPE**

Към метално-оксидните наночастици се включва един голям клас сорбенти, базирани на железни оксиди или смесени ферити, които освен присъщата за материалите с наноразмери високо развита повърхност, притежават и магнитни свойства. Специфичните магнитни характеристики на тези наночастици разширяват приложимостта им като сорбенти за SPE, поради възможността за лесно разделяне на фазите под въздействие на външно магнитно поле (когато екстракцията се провежда в статичен режим), или хомогенно и възпроизводимо пакетиране на колоната (при динамично провеждане на екстракцията)[21,107,108]. Това значително облекчава и ускорява процедурата на разделяне и концентриране [14-17,21,107-112].

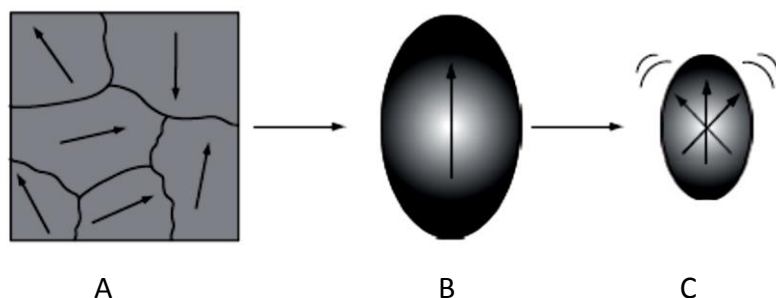
### ***1.2.1 Специфични свойства на магнитните наночастици***

Наноразмерните материали в повечето случаи проявяват различни физични свойства, в сравнение с телата с по-голям обем. Причините за тяхната проява се дължат на промяна в кристалната структура на материалите, при намаляване на техните размери в нанометровата скала и относително големия дял на атомите намиращи се на повърхността, спрямо общият брой атоми изграждащи кристала [25]. Магнитните свойства на наночастиците са пряко свързани с техния размер [109-111,113-116].

От всички наноразмерни материали от тази група, феритите намират най-широко приложение и съответно свойствата им са най-добре проучени.

Магнитните свойства на феритите се дължат на присъствието на железни атоми в тяхната кристална решетка. Атомите на желязото притежават силен магнитен момент, поради четирите несдвоени електрона в 3 d подслоя. При формиране на кристали с участие на Fe атоми могат да се получат различни магнитни състояния: парамагнитно,

феромагнитно, феримагнитно и антиферимагнитно. В парамагнитно състояние, индивидуалните атомни магнитни моменти са произволно ориентирани в различни посоки един спрямо друг и кристалите притежават нулев нетен магнитен момент. Ако те са подложени на влиянието на външно магнитно поле, някои от атомните магнитни моменти се ориентират по посока на външното магнитно поле, в резултат на което общият магнитен момент на кристала става по-голям от нула. При феромагнитните кристали всички атомни магнитни моменти са ориентирани в една посока, което води до значителен нетен магнитен момент на кристала, дори в отсъствие на външно магнитно поле. Феримагнитните кристали, също притежават общ магнитен момент по-голям от нула, но той е по-малък по стойност от този на феромагнитите. Причината за това е, че в структурата на кристала векторите на индивидуалните магнитни моменти на атомите са ориентирани антипаралелно и са с различна големина. Ако големината на векторите на антипаралелно ориентирани атомни магнитни моменти е еднаква, тогава кристалите изградени от такива атоми са отново с нетен нулев магнитен момент и се определят като антиферомагнити.

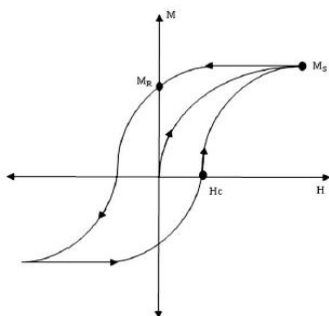


Фигура 2. Магнитна структура на кристалите в зависимост от техния размер.

(A) многодоменна;  
(B) еднодоменна;  
(C) суперпарамагнитна  
от изт. [115]

Феромагнитните и феримагнитните материали се характеризират с векторната величина намагнитване ( $M$ ), която е сума от всички магнитни моменти на атомите в единица обем. Експериментално измерената големина на  $M$  е винаги по-малка от теоретично изчислената, поради факта, че материалите са изградени от различни области („домени“)(Фигура 2A). Всеки домен притежава свой собствен вектор на намагнитване, чиято големина и посока зависят от разположението на атомните магнитни моменти в него. Векторите на намагнитване на отделните домени, изграждащи кристала, може да не са насочени паралелно, което ще доведе до намаляване на големината на сумарния вектор на кристала. При прилагане на външно магнитно поле с интензитет  $H$ , големината на вектора на намагнитване се увеличава (поради ориентирането на векторите на отделните домени по посоката на външното поле), докато достигне своята максимална стойност (насищане)  $M_s$ . Зависимостта на  $M$

от интензитета на приложеното магнитно поле  $H$  графично се представя с хистерезисна крива (Фигура 3).



Фигура 3. Графична зависимост на промяната на  $M$  за феро- и фери- магнитни материали, в зависимост от интензитета  $H$  на приложеното външно магнитно поле (от изт.[110])

Причината за проявата на остатъчна намагнитеност ( $M_R$ ) е, че не всички домени се връщат към първоначалната си ориентация при намаляване на интензитета на външното поле, след достигане на максималната стойност на намагнитеност. За да се отстрани остатъчната намагнитеност на кристала е необходимо да се приложи външно магнитно поле със същия интензитет и обратна посока. Стойността на интензитета  $H_c$ , при която се наблюдава размагнитване на материала, се нарича коерцитивност (коерцитивна сила).

При намаляване на размера на кристала, съответно намалява и броя на изграждащите го домени докато, при определен критичен размер ( $d_c$ ), се стигне до еднодоменна структура (Фигура 2B). При тези структури, кристалът може да се разглежда като равномерно намагнетизиран в целия му обем и следователно неговото намагнитване е представено чрез един-единствен "супер спин" [115] Тези частици притежават собствен магнитен момент и в отсъствие на външно магнитно поле.

В зависимост от вида на магнитните наночастици, стойностите на  $d_c$  са различни но попадат в интервала 10-20 nm [116]. Последващото намаляване на размера на частиците, под критичния размер за монодоменичност, води до момент в който частиците губят постоянните си магнитни свойства (при температури, при които се очаква проявата на такива) и започват да се държат като парамагнитни. За разлика от парамагнитите обаче, те притежават големи стойности за магнитна възприемчивост. Причината за това поведение, е че при този критично малък размер, температурно зависещите флуктуации водят до промяна в посоката на вектора на намагнитеност. В резултат, частиците откликват на приложено външно магнитно поле, без да задържат магнитните си свойства, след премахване действието на полето. Това води до получаване на близки до нула стойности на коерцитивност и остатъчна намагнитеност. Частици с такива свойства се определят като „суперпарамагнитни“ (Фигура 2C).

От гледна точка на приложението на магнитните наночастици като сорбенти при SPE, притежаването на суперпарамагнитни свойства е предимство, защото:

- намалява (или отстранява) магнитно индуцирана агрегация;

- твърдата фаза се отделя бързо и ефективно под действието на външно магнитно поле;
- възможно е сорбента да се диспергира отново в разтвора, веднага след отстраняване на външното поле.

Проявата на магнитните свойства на наночастиците зависи от множество фактори, измежду които трябва да се отличат: химичен състав, тип на кристалната решетка, размер и форма на частиците, наличие на повърхностен слой и др. [110,111,115].

## ***1.2.2 Методи за синтез на магнитни наночастици***

Поради засиления интерес и приложението на магнитните наночастици (МНЧ) в различни области, в последните години усилено се разработват методи за тяхното получаване. Систематичен преглед на синтетичните методи е представен в поредица обзорни статии [109-111,113,116]. В тях авторите класифицират методите за синтез на база на два основни признака: подходът използван за получаване на НЧ (физично въздействие или химична реакция) или средата, в която е извършен синтезът (газова, течна или твърда фаза)

### ***1.2.2.1 Физични методи***

Към тази група спадат кондензационните методи и методите на механично стриване [111].

Кондензационните методи се основават на синтез на наночастици от атомни пари. За получаването на атомни пари са използвани дъгово, лазерно, термично, или плазмено изпаряване [109,111]. При класическите термични методи на изпаряване, метал или сплав се нагряват във волфрамова ладийка в инертна атмосфера. Атомите на изпарения метал губят кинетичната си енергия поради колизии с инертния газ, групират се в клъстери и кондензират в охладен субстрат под формата на нанодисперсен прах. Чрез вариране на: скоростта на изпарение, температурата на субстрата и налягането на инертния газ, може да се контролира размера на получените наночастици в диапазона 3 до 100 nm. Най-често преди да се отвори инсталацията, наночастиците се пасивират чрез смес от инертен газ/кислород. Тази група методи се прилага най-вече за получаване на наночастици от железни сплави Fe-M (M=Ni, Mn, Pt, Cr) със среден размер ~ 30 nm. Рядко се прилага за производството на ферити.

Кондензационните методи позволяват производството на относително голямо количество наночастици – от порядъка на няколко грама, но са скъпи, изискват специална апаратура и поддържане на висока температура и налягане по време на синтеза.

Механичното стриване в различни мелници е по-лесно изпълнимо, но е ограничено по отношение на монодисперсността на получените наночастици по размер.



Освен това, в процеса на получаване на наночастиците е възможно взаимодействие с материала на мелниците, което води до замърсяване на крайния продукт [111].

#### *1.2.2.2 Химични методи*

Химичните методи за синтез се основават на реакция, която може да протече в газова, течна или твърда фаза [109-111]. От тях най-широко приложение намират реакциите провеждани в течна фаза, поради което те ще бъдат разгледани по-подробно.

- ***Солвотермичен (хидротермичен) синтез***

Химичната реакция се провежда в течна среда в реактори или автоклави при високо налягане (над 2000 psi) и температура (над 100 °C). Тези условия позволяват синтез на кристали от различни материали, отличаващи се с по-добри физични свойства, спрямо получените чрез други подходи.

Солвотермичен подход за синтез на магнетит и манганов ферит е предложен от Ren и съавтори [117], които успяват да получат монодисперсни кристали със сферична форма, при провеждане на реакцията за 8 часа и температура 200 °C. Синтезираните наночастици, обаче, са с голям среден размер - 300 nm, а при магнетитните наночастици са открити замърсявания от  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Wang и съавтори [118] предлагат хидротермичен метод за получаване на магнетитни наночастици ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). За 6 h при 140 °C те получават частици с диаметър 40 nm и намагнитеност 85.8 emu g<sup>-1</sup> (което е много висока стойност за наночастици с такива размери). Авторите предполагат, че доброто качество на нанокристалите, формирани при подходящи хидротермични условия, е предпоставка за наблюдаваните магнитни свойства.

Хидротермичен метод за синтез на магнетит чрез редукция на  $\text{FeCl}_3$  с хидразин в присъствие на ПАВ е разработен от Yan и съавтори [119]. Изследвано е влиянието на температурата, времето за синтез и концентрациите на редуктор и ПАВ, върху размера и магнитните свойства на получените нанокристали. Присъствието на повърхностно активно вещество в реакционната система води до намаляване големината на получените кристали, както и на дисперсията им по размер. От друга страна, увеличаването на концентрацията на ПАВ от 0.05 на 0.1 mol L<sup>-1</sup> води само до загуба на магнитни свойства, без намаляване на размера. Подобен ефект е наблюдаван и при увеличаване концентрацията на редуктора ( $\text{N}_2\text{H}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ). При най-високата изследвана концентрация на хидразин (40%), освен магнетит, е открито наличие и на  $\text{FeO}(\text{OH})$ , което допълнително влошава магнитните свойства. Температурата също влияе върху нивото на онечиствания от  $\text{FeO}(\text{OH})$ . Авторите докладват наличие на това замърсяване, когато синтеза е проведен при 180 и 200 °C. Доказана е тенденция на увеличаване размера на частиците и засилване на магнитните свойства с повишаване на

температурата до 180 °C. При най-високата температура (200 °C), обаче, е отчетено намаляване на намагнитеността, което авторите обясняват със замърсяванията в крайния продукт. Удължаването на синтетичната процедура от 3 на 13 часа води до незначително увеличаване на размера на наночастиците и подобряване на магнитните им свойства.

Същите тенденции, относно влиянието на температурата и времето за термично третиране, са наблюдавани и при разработването на комбиниран метод за синтез на магнетитни наночастици в източник [120]. Авторите използват утаяване във воден разтвор, съдържащ стехиометрична смес от  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  с концентриран амоняк и следваща хидротермична обработка на получената суспензия. Доказано е, че повишаването на температурата с 40°C (160 ÷ 200°C) води до съществено увеличаване на размера на наночастиците (от 16 на 50 nm), докато ефекта при увеличаването на времето за синтез от 1 h на 48 h е по-слабо изразен (диаметърът нараства с ~ 6 nm). Провеждането на синтеза за 92 h, предизвиква нарастване на нанокристалите до 44 nm, след което размерът не се променя дори при удължаване на времето до 120 часа. Чрез същият комбиниран подход, но в присъствие и на ПАВ в системата и хидротермично третиране на получената утайка при 160°C за 8 часа, Geng и съавтори [121] успяват да синтезират магнетитни наночастици с диаметър 10 nm. Получените по този начин наночастици, не се различават по отношение на дисперсност по размер и магнитни свойства от магнетитни НЧ получени чрез микроемулсионен метод за синтез.

Използването на микровълнова енергия за провеждане на солво-(хидро)термичните процеси значително ускорява реакцията, а времето за синтез се намалява няколкократно. Sreeja и съавтори [122] декларират, че микровълново подпомогнатият хидротермичен синтез позволява получаване на  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  наночастици при по-ниска температура (150 °C) и кратко време (25 min), в сравнение с конвенционалното провеждане на процедурата. Успешно са синтезирани и магнетитни наночастици, посредством микровълново подпомогнат солвотермичен метод [123]. Използването на микровълнова енергия намалява времето за синтез от 16 на 2 часа. При това се получават малки по размер (~ 13 nm) магнетитни наночастици, организирани в агрегати със среден размер 50 до 70 nm. За сравнение, чрез класическият вариант на изпълнение на солвотермичен синтез са получени нанокристали с диаметър около 300 nm. Авторите докладват за по-добри магнитни свойства на наночастиците получени по предложеният от тях метод.

Въпреки че, чрез солво(хидро)термичен синтез се получават нанокристали с висока чистота и високи стойности на намагнитеност (близки до тези на обемните материали) те са със сравнително големи размери. Синтетичната процедура е бавна и изисква специално оборудване. Прилагането на микровълново поле значително

интензифицира солвотермичния синтез, но изисква високи температури и използване на органични разтворители.

- **Термично разлагане**

Разлагането на органометални прекурсори в органични разтворители под действие на висока температура води до получаването на монодисперсни наночастици, с възможности за контрол на размера [109,110,116].

Синтезът се извършва в присъствие на повърхностно активни вещества. Като изходни материали се използват: метални ацетилацетонати с обща формула  $[M^{n+}(acac)_n]$ , където ( $M = Fe, Mn, Co, Ni, Cr$ ;  $n = 2$  или  $3$ ,  $acac$  = ацетилацетонат); N-нитрозофенил-хидроксиамини или карбонили като  $Fe(CO)_5$  [124-130]

В зависимост от вида на изходните разтвори, получаването на метални оксиди протича по два реакционни механизма. Когато изходните разтвори са карбонили, първоначално се получават метални наночастици, които след това се окисляват до съответните оксиди. При използването на прекурсори ацетилацетонати, синтезът протича в един етап и директно се получават метални оксиди.

Контролът на получените наночастици, по отношение на размер и морфология на кристалите, се осъществява чрез оптимизация на съотношенията на компонентите в реакционната система: изходни разтвори на органометални съединения, разтворители и повърхностно активни вещества. Температурата на провеждане на реакцията, времето за синтез, както и периода на нарастване на зародишите също играят ключова роля за прецизно контролиране размера на получените наночастици [116].

Solano и съавтори предлагат използването на микровълново поле при синтез на различни ферити  $MFe_2O_4$  [126]. Сравнението с класическия начин за провеждане на термично разлагане показва, че микровълново подпомогнатото загряване значително намалява времето за получаване на монодисперсни кристали със суперпарамагнитни свойства.

Faraji и съавтори [109] оценяват термичното разлагане като най-добрият метод за контролиран синтез на магнитни наночастици. Като недостатъци могат да се изтъкнат използването на органични разтворители и високата температура ( $200 - 300\text{ }^{\circ}C$ ) за провеждане на синтеза.

- **Микроемулсия**

Провеждането на химичната реакция на синтез в среда на микроемулсия (най-често от типа вода в масло, при което водният разтвор е дисперсната фаза, а органичният съответно е дисперсната среда) е широко използван метод за получаване на магнитни оксиди [121,131-138].

Микроемулсията представлява стабилна термодинамична изотропна дисперсна система на две несмесващи се течности, в която микро-капчиците са стабилизирани

чрез добавяне на повърхностно активно вещество. Водните микро-капчици, в които са разтворени реагентите играят ролята на миниатюрни реактори, в които протича химичната реакция. Образуваните във вътрешността на микро-капката наночастици не могат да взаимодействат помежду си, което възпрепятства процесите на последваща агрегация. Размерът и формата на получените наночастици могат да се контролират прецизно чрез промяна на големината на водната микро-капка, променяйки съотношението на водната и органичната фази в системата.

Според подходите за провеждане на синтеза, микроемулсионните техники могат да се разделят в две групи [132,133]. При първата синтезът се извършва чрез смесване на две микроемулсии с равни съотношения на водните и органичните фази. Във водната фаза на първата емулсия са разтворени соли на металите, а във втората редуктор [132] или утаител [134,135,138]. Като редуциращ агент може да се използва хидразин [133], а като утаители NaOH, амоняк [135] или тетраметиламониев хидроксид [134]. Смесването на изходните вещества за реакцията се осъществява при съединяване на микро-капки от двете емулсии в резултат на колизии. Santra и съавтори [135] докладват, че по този начин са получили фини, практически еднакви по размер, магнетитни наночастици с диаметър  $\sim 5$  nm. Авторите не наблюдават влияние на вида на използваната основа върху формата и размера на наночастиците. Според техните изследвания по-значимо е влияние оказва вида на използваното повърхностно активно вещество.

При втората група методи за емулсионно получаване на наночастици реагентът (редуктор или утаител [136,137]) се добавя под формата на разтвор към микроемулсия, съдържаща разтвори на прекурсорите във водната фаза. Този начин за синтез поставя ограничение спрямо количеството на добавения реагент, поради увеличаването на водната фаза в системата, което може да разруши емулсията.

За синтез на магнетитни наночастици със среден диаметър 15 nm Hao и съавтори [131] използват химична реакция на утаяване в микроемулсия вода/циклохексан, в присъствие на смес от две повърхностно активни вещества (Triton X-100 + n-бутанол). Авторите докладват, че характеристиките на получената твърда фаза се запазват постоянни при вариране на отношението водна фаза/ПАВ от 5 до 60 пъти.

За синтез на магнитни наночастици много по-рядко се използва емулсията масло/вода. Като прекурсори се използват органометални съединения, разтворени в подходящ органичен разтворител, диспергиран във водна фаза.

Сравнение на характеристиките на продуктите, получени при двата варианта на изпълнение на микроемулсионен синтез е предложено от Okoli и съавтори [136]. Авторите докладват, че и в двата случая се получават железни оксиди с магнитни свойства. При използването на микроемулсия вода в масло - основният продукт са магнетитни наночастици с размер от порядъка на 9 nm, докато във втория случай се

получават много малки по размер частици  $\sim 2$  nm, които най-вероятно са смес от магнетит и магхемит.

При прилагането на микроемулсионен метод за получаване на манганови ферити [134,137], като продукти се получават смесени манган-желязо хидроксиди и оксо-хидроксиди, поради което се препоръчва следваща термична обработка (накаляване) на фазата при температури  $320^{\circ}\text{C}$  [137] или  $800^{\circ}\text{C}$  [134]. Според изследванията на Bellusci и съавтори [137] съставът на полученият продукт зависи от параметрите на провеждане на синтеза. При намаляване на съотношението водна/органична фаза от 1/20 на 1/5 авторите докладват, че е възможно получаване на твърда фаза, чийто основен компонент са  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  наночастици.

Въпреки че микроемулсионният метод за синтез позволява получаването на магнитни наночастици с високо качество, основните недостатъци са използването на органични разтворители и ниският добив.

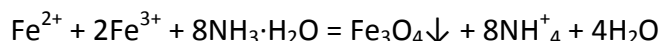
#### • *Утаяване*

Утаяването в основна среда се използва най-често като синтетичен метод за получаване на магнетитни и магхемитни наночастици.

Могат да бъдат различени три подхода за провеждане на реакцията при синтез на магнетити, а именно:

- Утаяване от разтвори съдържащи  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  йони в стехиометрична смес с отношение 1:2;
- Утаяване от изходни разтвори на  $\text{Fe}^{2+}$  съпроводени с реакция на умерено окисление в хода на синтеза;
- Утаяване от изходни разтвори на  $\text{Fe}^{3+}$  съпроводени с реакция на редукция в хода на синтеза.

Утаяването от стехиометрична смес на желязни йони води до получаване на по-малки по размер магнетитни наночастици, спрямо редукционно и окислително утаяване [139,140]. Подредбата на методите по нарастване на размера на наночастиците е в следната последователност: утаяване от стехиометрична смес < редукционно утаяване < окислително утаяване. Освен това и магнитните свойства на получените по първият подход наночастици са по-добри. Когато синтезът се провежда от разтвори съдържащи прекурсорите в стехиометрично съотношение, реакцията протича с много висока скорост, като се наблюдава черна утайка веднага след добавянето на разтвора на основа. При другите два подхода реакциите са по-бавни, преминаващи през междинни етапи [139,140]. В резултат на проведените изследвания Shen и съавтори [140] предлагат следната вероятна схема на протичане на реакцията при утаяване от стехиометрична смес (Уравнение 1)



Уравнение 1

Параметрите, влияещи върху протичането на химичната реакция, при използване на съвместно утаяване на йони в стехиометрично отношение, са обобщени от Cushing и съавтори [141]. Основавайки се на кинетиката и термодинамиката на процесите, протичащи в системата, авторите подчертават, че за да се синтезира успешно твърда фаза с наноразмери трябва да се създадат условия, така че образуването на зародиши да протича с висока скорост, докато процесът на агрегацията им трябва да е относително бавен. Друга важна предпоставка е да се създадат условия за едновременното формиране на всички зародиши. Факторите, влияещи върху тези процеси са: концентрация на изходните разтвори на металните катиони и тяхното стехиометрично отношение; вид и концентрацията на утаителя, както и скоростта на добавянето му; време и температура за провеждане на синтеза.

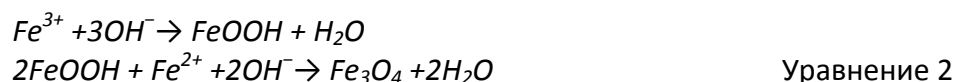
В своето изследване Iida и съавтори [142] доказват, че промяната на молното отношение на йоните на  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в изходния разтвор, оказва съществено влияние върху размера и магнитните свойства на получените наночастици. Затова в голяма част от публикуваните методи за синтез, реакцията се провежда в инертна среда (след предварително деоксигениране на разтворите [15,143-161]); или в присъствието на реагенти, предпазващи  $\text{Fe}^{2+}$  йоните от окисление, като хидразин ( $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) [162]. В една от откритите в научната периодика публикации, Liu и съавтори [154] дори декларират, че ако не се вземат мерки за предпазване на  $\text{Fe}^{2+}$  йоните от окисление, получената суспензия е червено-кафява на цвят, което е индикация за присъствието и на други железни оксиди и хидроксиди в крайния продукт. В същото време, в своята работа [163] Faiyas доказва, че магнетитни наночастици могат да бъдат получени и в нормална атмосфера, като направеният рентгено-структурен анализ не показва присъствие на други фази като  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  или  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Kulkarni и съавтори [164,165] докладват за успешен синтез на магнетитни наночастици без специални мерки за деоксигениране на разтворителя или присъствие на редуктор. Получените чрез утаяване магнетитни НЧ са с размер  $\sim 35$  nm, висока стойност на намагнитеност ( $M_s = 63.5 \text{ emu g}^{-1}$ ) и суперпарамагнитни свойства [165].

***Възможността синтезът да се провежда без поддържане на инертна среда значително ще облекчи изпълнението на процедурата, затова считаме че са необходими допълнителни изследвания в тази насока.***

Концентрацията на разтворите и температура са параметри, силно влияещи върху продукта на реакцията. Вариацията на температурата в публикуваните методи за синтез е в интервала от  $25^\circ\text{C}$  [142,163] до  $85^\circ\text{C}$  [147-150,156]. Провеждането на утаяването при висока температура намалява времето за синтез, но редица автори докладват, че е съпроводено с нарастване на средния размер на получените наночастици [157,158,166,167].

Концентрацията на  $\text{OH}^-$  йони, при която приключва синтезът, оказва значимо влияние върху качествата на получените наночастици. Основавайки се на равновесен термодинамичен модел Jasso и съавтори [144] доказват, че условията на утаяване, като рН и моларната концентрация на йоните в изходните разтвори, са ключови параметри за получаването на магнетитни наночастици. Според техните изследвания, утайка от  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  може да бъде получена при синтеза в интервала  $6 < \text{pH} < 9$ , докато Fairas и съавтори [163] поставят като гранична стойност за получаването на магнетит  $\text{pH}=11$ . Други автори отбелязват, че утаяването в силно основна среда може да доведе до промяна във формата на частиците от сферични в кубични [166].

Тао и съавтори [157] доказват, че по-скоро отношението на концентрациите на  $\text{OH}^-$  и желязо (II) йоните, а не само индивидуалното им съдържание, е определящо за формирането на магнетитни наночастици. Авторите докладват, че при концентрация на желязо (II) йоните под  $10 \text{ mmol L}^{-1}$ , не може да се получи магнетит, независимо от концентрацията на утаителя. От друга страна, при утаяване с разредени разтвори на амоняк, критичната концентрация на  $\text{Fe (II)}$  за получаване на  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  НЧ рязко нараства. Според авторите, наблюдаваните от тях резултати потвърждават, че утаечната реакция протича по двустепенен механизъм (Уравнение 2)



Утаителите, които най-често се използват при този синтетичен метод са натриев хидроксид и амониев хидроксид. Hong и съавтори [162], доказват че видът на използваната основа влияе върху размера и магнитните свойства на получените наночастици, като силната натриева основа води до получаването на кубични наночастици с по-висок остатъчен магнетизъм.

По-слабата основа, амониев хидроксид, най-често се използва за утаяване на МНЧ във вид на концентрирани разтвори ( $28\% - 33\% \text{ g g}^{-1}$ ) [15,146-151,156,160,161,164,165], но Iida и съавтори [142] описват успешна процедура на синтез с разреден разтвор ( $0.25 \text{ mol L}^{-1}$ ) на 1,6 хексан диамин.

***Въпреки че синтезът на магнетитни наночастици, посредством утаяване от разтвори на фери- и феро- йони в стехиометрично съотношение е широко използван, от направеният литературен преглед е видно, че липсва систематично изследване на влиянието на отделните параметри на реакцията върху качеството на получавания продукт. Това влияние не е еднопосочно и публикуваните данни често са противоречиви.***

За разлика от магнетитните наночастици, синтезът на смесени  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{и Cu}$ ) и по-специално  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  чрез утаяване, не е подробно изучен [168-174].

Реакцията за получаване на смесени ферити обикновено се провежда из разтвори на прекурсорите, в стехиометрично отношение. Като утаител най-често се използва NaOH [171,172], въпреки че Pereira и съавтори [173] предлагат изопропанол амин и ди-изопропанол амин като утаяващи реагенти. Сравнението, направено с класическия утаител NaOH, по отношение на размер и магнитни свойства на получените наночастици показва, че при утаяване с алканоламините се получават до 6 пъти по-малки наночастици, като в същото време намагнитеността ( $M$ ) им се увеличава до 1.6 пъти. Авторите обясняват получените резултати с двойното действие на алканоламините (като основа и като модифициращ агент), което възпрепятства агломерацията по време на синтез.

При всички случаи, реакцията на утаяване на смесени ферити, протича при висока температура  $80^{\circ}\text{C} - 90^{\circ}\text{C}$  и с удължено време на хомогенизиране на суспензията 1-2h [171-173].

В своето изследване Tang и съавтори [174] доказват, че размерите на получените наночастици, както и магнитните им свойства зависят не само от моларната концентрация на изходните разтвори  $[\text{Me}^{n+}]$  и  $[\text{OH}^-]$ , но и от съотношението им. Авторите експериментално доказват, че увеличаването на стойността на отношението  $[\text{Me}^{n+}]/[\text{OH}^-]$  от 0.05 до 0.3 води до увеличаване на размера на наночастиците от 5 до 25 nm, докато последващото нарастване на това отношение (от 0.3 до 0.375) води до намаляване на техния размер. Експериментално е доказано, че при превишаване на граничната стойност на отношението ( $[\text{Me}^{n+}]/[\text{OH}^-] = 0.375$ ) се формират агрегати, състоящи се от множество кристали. Магнитните свойства на получените наночастици са пряко свързани с размерите им, като увеличаването на диаметъра от 10 до 20 nm води до близо двукратно увеличаване на  $M_s$ , което се запазва относително постоянно при следващо нарастване до 30 nm.

Утаяването е предпочитан подход за синтез на магнитни наночастици, от гледна точка на простотата на изпълнение и лесният контрол върху влияещите параметри. В този случай, синтезът протича при по-ниски температури и за много по-кратко време, в сравнение с другите разгледани процедури. Предимство е и провеждането на реакцията във водна фаза, както и липсата на ограничения относно количеството на синтезираните наночастици (от порядъка на няколко грама). Като недостатък на подхода може да се изтъкне, че по-трудно се осъществява контрол върху формата и дисперсността на получените наночастици.

### ***1.2.3 Приложение на магнитните наночастици, като сорбенти при SPE на следови елементи***

Магнитните наночастици от железни оксиди (магнетит и хематит) [109,112] и смесени железни оксиди ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  [175] или  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  [172]) са добре изучени като сорбенти при SPE на органични съединения. За целите на следовия елементен анализ,



обаче, публикуваните до сега методи за SPE използват предимно магнетитни НЧ [21]. Обобщение на откритите до момента научни публикации е представено в Таблица 1

Над 80% от публикациите, представени в Таблица 1, използват външно магнитно поле за бързо и възпроизводимо разделяне на наночастиците от пробния разтвор при дисперсивна SPE. В колонната SPE магнитните им свойства подпомагат контролираното запълване на микроколони при LOV[15,16] или SI[14] и микроканали при LOC системи [143,176].

От гледна точка на приложението им като сорбенти, основните изисквания към магнитните наночастици са стабилност и селективност. Стабилността на наночастиците се разглежда, в контекста на:

- предпазване от агрегация и/или в случая на магнетитните наночастици от окисление и преминаване в хематит в етапа на съхранение,
- разтваряне по време на SPE от пробни разтвори с висока киселинност, използвани като екстракционна среда или елуенти.

Поради тези причини, често се налага модификация на магнитното ядро. Търсено предимство в етапа на модификацията е и повишаване на селективността. За целта се използва покриване на магнитното ядро с повърхностно активно вещество (ПАВ), силиконов слой, отпечатване на йонни полимери, импрегниране с лиганди или йонни течности [21,108].

Таблица 1. Приложение на магнитни наночастици като сорбенти при SPE на следови елементи.

| Сорбент  | Модификация  | Вид SPE     | Елементи               | Екстрахируема форма       | Лиганд                           | Приложение                    | Инстр. метод | Годи на | Реф.  |
|--|--|-------------|------------------------|---------------------------|----------------------------------|-------------------------------|--------------|---------|-------|
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                                 | полиакрилна киселина                                   | колонна LOV | Mn, Co, Cu, Zn, Pb     | йони/хеми-сорбция         | полиакрилна киселина             | морска вода, урина            | ICP-MS       | 2009    | [15]  |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | натриев додецил сулфат + 1-(пиридилазо)-2-нафтол (PAN) | колонна     | Co                     | йони/хеми-сорбция         | 1-(пиридил-азо)-2-нафтол (PAN)   | води                          | ETAAS        | 2012    | [16]  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                 | октадецилсилан   | колонна SI  | Cd                     | комплекси                 | диетилди-тиокарбамат             | води                          | ETAAS        | 2013    | [14]  |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                                 | SiO <sub>2</sub> + γ-меркаптопропил триметоксисилан    | колонна LOC | Cd, Pb, Hg             | йони/хеми-сорбция         | γ-меркаптопропил триметоксисилан | клетки                        | ETV-ICP-MS   | 2010    | [143] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                                 | натриев додецил сулфат                                 | дисперсивна | Hg(II)                 | комплекси/електростатично | Michler's тиокетон               | води                          | ICP-OES      | 2010    | [145] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                                 | Деканова киселина                                      | дисперсивна | Cd, Co, Cr, Ni, Pb, Zn | комплекси/физ. сорбция    | 1-(пиридилазо)-2-нафтол (PAN)    | води                          | ICP-OES      | 2010    | [146] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                                 | SiO <sub>2</sub> +γ-меркаптопропил триметоксисилан     | дисперсивна | Cd, Cu, Hg, Pb         | йони/хеми-сорбция         | γ-меркаптопропил триметоксисилан | морска вода, седимент, мляко, | ICP-MS       | 2008    | [147] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                                 | SiO <sub>2</sub> +γ-меркаптопропил триметоксисилан     | дисперсивна | Te (IV)                | йони/хеми-сорбция         | γ-меркаптопропил триметоксисилан | морска вода                   | ICP-MS       | 2008    | [148] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                                 | 3,5,7,2',4' пента-хидрокси-флавон (морин)              | дисперсивна | Zn                     | йони/хеми-сорбция         | морин                            | води, кр. серум               | ICP-OES      | 2009    | [160] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                                 | 3,5,7,2',4' пента-хидрокси-флавон (морин)              | дисперсивна | Cu                     | йони/хеми-сорбция         | морин                            | води                          | ICP-OES      | 2009    | [161] |

| Сорбент                        | Модификация   | Вид SPE     | Елементи                         | Екстрахируема форма   | Лиганд   | Приложение         | Инстр. метод | Годи на | Реф.  |
|--------------------------------|---|-------------|----------------------------------|-----------------------|--|--------------------|--------------|---------|-------|
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | 1-(пиридилазо)-2-нафтол (PAN)   | дисперсивна | Mn                               | йони/хеми-сорбция     | 1-(пиридилазо)-2-нафтол (PAN)  | брашна             | ICP-OES      | 2010    | [151] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | SiO <sub>2</sub> + 5-меркапто-3-фенил-1,3,4-тиадиазол-2 (3H)-тион калиева сол (Bismuthiol II) | дисперсивна | Cr, Cu и Pb                      | йони/хеми-сорбция     | 5-меркапто-3-фенил-1,3,4-тиадиазол-2 (3H)-тион калиева сол (Bismuthiol II) | води               | ICP-OES      | 2009    | [156] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | 3,5,7,2',4' пента- хидрокси-флавон (морин)  | дисперсивна | Pb                               | йони/хеми-сорбция     | 3,5,7,2',4' пента-хидрокси-флавон (морин)                                  | риби               | GF AAS       | 2011    | [152] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | ZrO <sub>2</sub>  | дисперсивна | Cr(III)/ Cr(VI)                  | електростатично       | -  | води, серум, урина | FAAS         | 2012    | [177] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | SiO <sub>2</sub> + ЙОП <sup>1</sup>   | дисперсивна | Pb(II)                           | йони/хеми-сорбция     |  | води               | FAAS         | 2011    | [178] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | SiO <sub>2</sub> + салицилова к-на  | дисперсивна | Cu(II), Cd(II), Ni(II) и Cr(III) | йони/хеми-сорбция     | салицилова киселина  | води               | FAAS         | 2011    | [179] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | сулфониран полистирен   | колонна LOC | форми на Se                      | сулфониран полистирен | Sulfonated polystyrene   | дрожди             | HPLC-ICP-MS  | 2013    | [176] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | SiO <sub>2</sub> + 3-(2-аминоетиламино) пропилтриметоксисилан                                 | дисперсивна | As(V)                            | йони/хеми-сорбция     | 3-(2-аминоетиламино) пропилтриметокси силан                                | води               | ICP-MS       | 2011    | [149] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | SiO <sub>2</sub> + цетилпиридин бромид  | дисперсивна | Cu, Ni, Co, Cd, Pb, Mn           | комплекси             | 8-хидроскихинолин  | води               | ETAAS        | 2011    | [180] |

| Сорбент  | Модификация  | Вид SPE          | Элементи                   | Экстрахиру-<br>ема форма         | Лиганд  | Приложе-<br>ние                          | Инстр.<br>метод | Годи<br>на | Реф.  |
|--|--|------------------|----------------------------|----------------------------------|---|--|-----------------|------------|-------|
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @<br>ZrO <sub>2</sub> | -  | колонна          | Cr(III)                    | электроста-<br>тично             | -   | Води,<br>седимент<br>кр. серум,<br>урина | FAAS            | 2011       | [181] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                       | 3-(триметоксисилил)-1-<br>пропантиол + 2-амино-5-<br>меркапто-1,3,4-тиодиазол                      | диспер-<br>сивна | Ag, Cd, Cu, Zn             | йони/хеми-<br>сорбция            | 2-амино-5-меркапто-<br>1,3,4-тиодиазол                            | води                                     | ICP-OES         | 2011       | [182] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                       | SiO <sub>2</sub> + 1,5-<br>дифевилкарбазид   | диспер-<br>сивна | Hg(II)                     | йони/хеми-<br>сорбция            | 1,5- дифевилкарбазид  | води,<br>растения                        | CVAAS           | 2010       | [183] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                       | натриев додецил сулфат   | диспер-<br>сивна | Pd(II)                     | комплекси                        | 1-(2-пиридилазо)-2-<br>нафтол                                     | води,<br>урина,<br>сплави                | UV-Vis          | 2011       | [184] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                       | цетил пиридин бромид   | диспер-<br>сивна | Cd(II)                     | комплекси                        | I <sup>-</sup>  | води                                     | FAAS            | 2012       | [185] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                       | изоникотин амид  | диспер-<br>сивна | Pd(II)                     | йони/хеми-<br>сорбция            |   | води<br>почви                            | FAAS            | 2012       | [186] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                       | SiO <sub>2</sub> + Шифова база L (3-<br>(4-метокси<br>бенилиденамино)-2-<br>тиокситазолидин-4-one) | диспер-<br>сивна | Pb(II),<br>Cu(II)          | йони/хеми-<br>сорбция            | (3-(4-метокси<br>бенилиденамино)-2-<br>тиокситазолидин-4-<br>one) | води<br>храни и<br>биологичн<br>и проби  | FAAS            | 2012       | [187] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                       | SiO <sub>2</sub> + (1E)-3-анилино-1-<br>фениламино-тиурея<br>(дитизон)                             | диспер-<br>сивна | Cr(III),<br>Pb(II) Zn(II). | Cu(II),<br>йони/хеми-<br>сорбция | дитизон   | води и<br>коса                           | ICP-OES         | 2012       | [188] |

| Сорбент                        | Модификация  | Вид SPE     | Элементи                      | Екстрахируема форма | Лиганд   | Приложение        | Инстр. метод | Годи на | Реф.  |
|--------------------------------|--|-------------|-------------------------------|---------------------|--|-------------------|--------------|---------|-------|
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | ЙТ <sup>1</sup>  | дисперсивна | Pb(II), Cd(II)                | комплекси           | 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол  | води и мляко      | FAAS         | 2012    | [189] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | SiO <sub>2</sub> +γ-меркаптопропил триметоскисилан   | дисперсивна | форми на Se                   | йони/хемисорбция    | γ-меркаптопропил триметоскисилан   | води              | ICP-MS       | 2012    | [150] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | SiO <sub>2</sub> +2-[5-(2-Хидрокси-5-сулфофенил)-3-фенил-1-формазил]бензоена киселина (zincon) | дисперсивна | Pb                            | йони/хемисорбция    | 2-[5-(2-Хидрокси-5-сулфофенил)-3-фенил-1-формазил]бензоена киселина (zincon) | води              | GFAAS        | 2012    | [190] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | Салицилалдехид + Шифова база   | дисперсивна | U                             | йони/хемисорбция    | Шифова база  | води              | ICP-OES      | 2012    | [191] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | мезопорен SiO <sub>2</sub> +ЙОП <sup>1</sup>   | дисперсивна | Pb                            | йони/хемисорбция    |  | мляко и расте-ния | FAAS         | 2012    | [192] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | SiO <sub>2</sub> +ЙОП <sup>2</sup>   | дисперсивна | UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> | йони/хемисорбция    |  | води              | FAAS         | 2012    | [193] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | SiO <sub>2</sub> + куерцитин   | дисперсивна | UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> | йони/хемисорбция    | куерцитин  | води              | UV-Vis       | 2012    | [194] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | SiO <sub>2</sub> + 2,6-диаминопиридин  | дисперсивна | Cu(II) Zn(II)                 | йони/хемисорбция    | 2,6- диаминопиридин  | води седимент     | FAAS         | 2012    | [195] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | агароза + иминодиоцетна киселина   | дисперсивна | Pd(II)                        | йони/хемисорбция    | иминодиоцетна киселина   | води              | ETAAS        | 2013    | [196] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | SiO <sub>2</sub> + ЙТ <sup>1</sup>   | дисперсивна | Cu(II) Zn(II) Cd(II)          | йони/хемисорбция    | Метилтриоктиламониев хлорид (ЙТ)   | урина, коса       | ICP-OES      | 2013    | [197] |

<sup>1</sup>ЙТ – йонна течност

<sup>2</sup>ЙОП – йонно отпечатан полимер

### *1.2.3.1 Подходи за модификация на повърхността на магнитни наночастици*

Обобщавайки данните от прегледа на научната периодика в това направление, методите за повърхностна модификация могат да бъдат разделени три групи: 1) физична адсорбция на модифициращият агент (импрегниране); 2) изграждане на структури от типа „магнитно ядро – обвивка“, при които магнитните наночастици са покрити с плътен твърд слой от модификатора и 3) модификация с повърхностно активни вещества. В зависимост от избрания метод, могат да бъдат решени един или повече от проблемите, наблюдавани при съхранение и приложение на немодифицирани МНЧ за SPE.

За провеждане на процедурата на модификация се използват два подхода. При първия - двата процеса на синтез и модификация се провеждат едновременно, като синтетичната процедура се извършва в присъствие на модифициращият агент [15]. Почесто използван е вторият подход, при който модификацията се извършва след синтеза на магнитните наночастици.

- ***Импрегниране с лиганд***

Khajep и съавтори прилагат магнитно-подпомогната твърдофазна екстракция на следови елементи след импрегниране на магнетитните наночастици с лиганди - PAN [151] и морин [152,161,160]. Модификацията се извършва чрез смесване на сорбента с етанолен разтвор на лигандите и термична обработка до пълното изпаряване на органичния разтворител. Образоването на комплекси със задържания на повърхността лиганд повишава селективността на SPE спрямо анализирания елементи: Zn[160]; Cu[161]; Mn[151] и Pb[152]. Импрегнирането, обаче не решава проблемите свързани със стабилността на наночастиците в разтвори с висока киселинност.

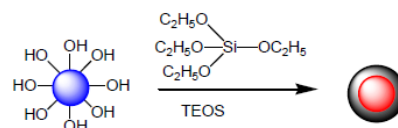
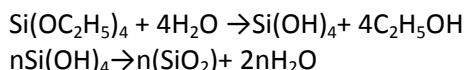
- ***Модификация тип ядро-обвивка***

При модификацията от типа „ядро-обвивка“ магнитните наночастици се покриват с плътен нов слой от реагент. Покривният слой предпазва магнитното ядро от директен контакт с пробните разтвори и елуента, като по този начин се елиминира възможността за окисление или разтваряне на магнетита. Покривният слой може да бъде изграден от SiO<sub>2</sub>; неорганични оксиди (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>) или полимери.

Полимерен слой, изграден от полиакрилна киселина е предложена от Lee и съавтори. Модификацията се извършва едновременно със синтеза на наночастиците. Полученият полимерен слой с дебелина 0.2 nm и висока концентрация на карбоксилни групи на повърхността (от порядъка на 10<sup>11</sup> на cm<sup>2</sup>) осигурява значимо повишаване на сорбционния капацитет на материала[15].

Силиконирането е най-разпространеният метод за модификация (Таблица 1). Най-често при тази модификация на МНЧ се прилага метода на Stöber [198]. Процесът се основава на хидролиза на тетраетоксисилан (TEOS) в основна среда (Фигура 4).

Фигура 4. Принципна схема на провеждане на процеса на силиконизиране при магнитни наночастици по метода на Stöber от изт. [199]



Класическото провеждане на реакцията изисква поддържане на висока температура (80 - 90°C), за продължителен период време (от 2 до 24h) [179,199]. Дебелината на получения слой зависи от концентрацията на TEOS, температурата и времето за провеждане на реакцията. Използването на ултразвук по време на модификацията значително намалява времето за получаване на покривния слой (до 3h) и позволява провеждането на реакцията при стайна температура [200]. Освен това, ултразвуковото третиране осигурява равномерно суспендиране на магнитните наночастици в разтвора и ограничава образуването на по-големи структури, включващи две или повече магнитни ядра.

Подпомогнат с ултразвук микроемулсионен метод за силиконизиране на кобалтов и манганов ферит е докладван от Vestal и съавтори [201]. Авторите отбелязват, че при силиконизиране размерът на модифицираните наночастици значително нараства (от 13 nm на 64.5 nm за кобалто-феритните и от 12 nm на 76.5 nm за мангано-феритните НЧ), а магнитните им свойства са намалени.

При всички случаи, за да бъдат приложени получените силиконизирани наночастици като сорбенти, е необходима втора стъпка на модификация. Тя включва: химично свързване на функционални групи на повърхността на слоя силициев диоксид, чрез третиране с подходящи органо-силициеви съединения като меркаптоетоксисилан [143,147-150]; импрегниране с лиганди [179] или изграждане на йонно отпечатан полимерен слой [178].

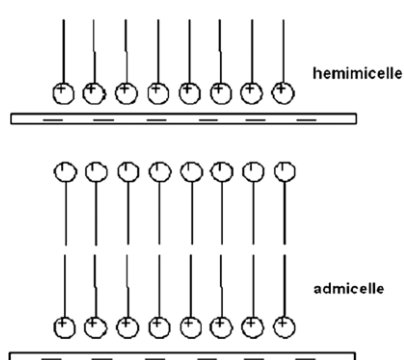
Вариация на метода на Stöber е предложена от Mashhadizadeh и съавтори [182]. В предложения от тях метод, силиконизирането е извършено със сяра съдържащото органо-силициево съединение - 3-(trimethoxysilyl)-1- propantiol (TMSPT) – и последващо модифициране с 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole (AMT), чрез химическа връзка между силициевия атом от покривния слой и серен атом от лиганда.

Магнетитните наночастици с йонно-отпечатани полимери са сравнително нов тип сорбенти, предложени за разделяне на Pb (II) [178,192] и уранил йони [193]. Сред безспорните им предимства е изключителната селективност, но процедурата на модификация е дълга и трудно изпълнима, а получените наночастици са големи (~200 nm).

Изграждането на повърхностен слой предпазва магнитните наночастици от агломерация и агресивно действащи разтворители, но отслабва магнитните свойства [109], като в някои от случаите е отчетено почти трикратно намаляване на намагнитеността [192].

- **Модификация с повърхностно активни вещества (ПАВ)**

Модификацията с повърхностно активни вещества (ПАВ) има двустранен позитивен ефект. Задържаният на повърхността ПАВ слой предпазва МНЧ от агломерация, като заедно с това се повишава ефективността на екстракцията. Критичен момент при този тип модификация е концентрацията на ПАВ. В зависимост от нея се получават два типа модифицирани структури (Фигура 5). При първия - молекулите на йонни ПАВ образуват монослой на повърхността на частиците (хемимицели). Ориентацията на молекулите на ПАВ е с хидрофилната част към сорбента, а хидрофобната част към разтвора. С повишаване концентрацията на модификатора се формират двуслойни структури (адмицели) при което молекулите на вторият слой, са ориентирани с хидрофобната си част към сорбента, а хидрофилната към разтвора. И при двата случая обаче е необходимо концентрацията на ПАВ да не надвишава критичната мицеларна концентрация [202].



Фигура 5. Формиране на хемимицели и адмицели при модификация на сорбентите с ПАВ от изт. [202]

Модификацията с ПАВ може да се проведе самостоятелно [145,146,184,185] или като втори етап след предварително покриване на МНЧ със слой от  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [16] или  $\text{SiO}_2$  [180]. В своето изследване Karatapanis и съавтори [180] обръщат внимание, че за ефективна сорбция на хидрофобни комплекси върху силиконирани наночастици, се налага и прибавяне на ПАВ в екстракционната система, което допълнително усложнява процедурата на провеждане на SPE.

Като модификатори са използвани: натриев додецил сулфат [145,184,16]; деканова киселина [146] и цетилпиридинов бромид [185,180].

В обзора си „Приложение на функционализирани магнитни наночастици в пробоподготовката“ [108] авторите обобщават предимствата на тези материали като сорбенти за SPE:

- висока ефективност на екстракция;
- бързо разделяне на фазите (спрямо други видове нано-материали);
- лесно изпълними процедури на получаване и следващо модифициране на твърдата фаза;
- висока степен на селективност и възможност за приложение при анализ на сложни обекти;
- добра възобновяемост на сорбента;



- отлична диспергируемост в течната фаза и лесно изпълнение на процедурата на разделяне и концентриране.

Подходите за задържане на анализите върху другите сорбенти с наноразмери, разгледани в точка I.1.2, са пренесени и при магнитните наночастици. В общия случай те включват хемисорбция на анализите върху модифицираните наночастици, или физическа адсорбция на хидрофобните им комплекси [145,146,180]. Добавянето на лиганди в екстракционната система обаче е необходимо, независимо от механизма на сорбционния процес използван за SPE.

За целта са използвани добре познати реагенти като: PAN[146,151,182];  $\gamma$ -меркаптопропилтриметоксисилан [148,147]; морин [161,160], полиакрилова киселина (PAA)[15]; дитизон [188] и др., както и сравнително новите екстрагенти - йонни течности [197,189].

Интересно приложение на МНЧ е предложено от Yilmaz и Soylak [203]. Те разработват комбиниран подход за разделяне и концентриране на Pb, под формата на комплекс с пиролидин дитиокарбамат. Той включва, първоначална дисперсивна течностна микроекстракция на комплексите на олово в йонна течност (1-бутил-3-имидазолиев хексафлуоро фосфат). На следващия етап в екстракционната система са добавени магнетитни наночастици. Според авторите, наночастиците помагат за отделянето на диспергираната органична фаза от пробния разтвор и едновременно с това повишават аналитичния добив, задържайки на повърхността си хидрофобните комплекси, които не са успели да преминат в екстрахиращата фаза. В публикацията е доказано, че комбинирането на двата метода води до пълно извличане на оловото (аналитичният добив клони към 100%), докато при самостоятелно прилагане на дисперсивна течностна микроекстракция или твърдофазна екстракция той не надвишава 50%.

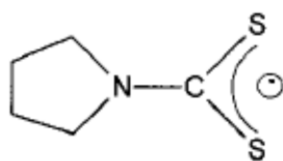
От данните представени в Таблица 1 е видно, че SPE с използването на сорбенти магнитни наночастици (МНЧ-SPE) успешно се комбинира с най-широко разпространените спектрални методи за елементен анализ. В повече от половината от цитираните публикации (52%) крайното измерване е извършвано с плазмена спектрометрия (ICP-OES или ICP-MS), но само в част от тях се използват многоелементните възможности на тези инструменти.

***От направения литературен преглед може да се обобщи, че магнитно-подпомогнатата SPE е перспективен метод за разделяне и концентриране на следови елементи, предлагащ многовариантност на изпълнението, бързина и ефективност на разделянето на фазите. Все още обаче остават непроучени възможностите за приложение на други типове магнитни наночастици (освен магнетитните) като сорбенти, както и директното използване на наночастиците без модификация на повърхността.***

### **I.3. Приложение на амониев пиролидин дитиокарбамат (APDC) като лиганд в методи за разделяне и концентриране**

Амониевият пиролидин дитиокарбамат е широко използван реагент в аналитичната практика. Химичното му отнасяне при класическите екстракционни методи за разделяне и концентриране на метални йони, основани на комплексообразователни реакции е добре изучено. Той най-често се проявява като бидентатен лиганд, способен да образува координационни връзки чрез двете си сяра съдържащи групи (една тиолна- и една тио-група) (Фигура 6). За двувалентни йони е доказана стехиометрията на комплексите - молно отношение метал: лиганд е 1:2 [204]

Фигура 6. Структурна формула на пиролидин дитиокарбаматния анион



Амониевият пиролидин дитиокарбамат образува стабилни комплекси с над 40 елемента, което го прави подходящ при методи за групово разделяне и концентриране [205]. Някои автори посочват, че той проявява селективност по отношение на валентните форми на елементи като As [206-214], Se [212], Cr [215-218], което разширява приложението му и за анализ на валентни форми на присъствие.

Комплексите на APDC с много от металните катиони са стабилни в широк диапазон от рН стойности от 2-14, което позволява ефективно провеждане на комплексообразователната реакция в среда на киселинно третиране проби.

Типичен недостатък на широкоспектърните лиганди е липсата на селективност. В известна степен този недостатък може да бъде преодолян, чрез оптимизиране рН на средата.

Комплексите на металните катиони с APDC (Me-APDC) са малко разтворими във вода съединения [204], което позволява прилагането на комплексообразователната реакция при методи на разделяне, основани на привеждането на анализите в хидрофобна форма, като: съутаяване [205], течно-течна екстракция [219], екстракция при температура на коагулация [220,221]. В системи за SPE реагентът е използван както за превръщане на анализите в подходяща екстрахируема форма [208,222], така и за повърхностна модификация на сорбентите [106,223-225]. APDC е успешно съчетан с въглеродни наноструктури [37,44] и сребърни наночастици [226].

***В направения преглед на литературата не открихме използването на APDC в магнитно-подпомогната SPE. Поради доказаните му качества като лиганд, считаме, че е уместно да се изследва приложението му в комбинация с магнитни наночастици за групова SPE на следови елементи.***

#### **I.4. Приложение на спектрометри с индуктивно свързана плазма при анализ на следови елементи**

Спектралните методи с индуктивно свързана плазма – оптико-емисионната спектрометрия (ICP-OES) и масспектрометрията (ICP-MS) са често използвани при анализ на клинични и биологични обекти [227] и проби от околната среда [228,229]. Директният ICP-OES анализ се прилага най-често за определяне на макроеlementи в пробите (Na, K, Ca, Mg и др.) и някои неметали (B, P) в биологичните обекти [230-232], докато чрез ICP-MS се анализират следови елементи [233]. Методите са атрактивни поради широкия линейен диапазон, ниски граници на откриване и възможността за многоелементна детекция, което е пряко свързано с бързина и висока производителност на аналитичната процедура. И при двата метода, обаче, анализът е обременен от спектрални и неспектрални влияния, породени от матрицата и/или реактивите използвани при предварителната подготовка на пробата.

За идентификация на проявеното матрично въздействие върху сигналите на аналитите, както и за успешното му отстраняване или корекция е необходимо да се познават:

- основните фактори, оказващи влияние върху ефективността на получаване на конкретната спектрално активна форма,
- матричните компоненти, включени в състава на пробите и потенциалното им влияние върху условията за получаване на сигналите.

Второто изискване предполага допълнително затруднение при директен анализ на някои биологични проби, като например кръв и урина, поради променливия матричен състав. Въпреки това, към типичните представители на матрични компоненти в тези проби могат да бъдат причислени алкални и алкалоземни (лесно йонизирани) елементи, някои неметали (Cl, P, S) и органични съединения. Този тип проби се характеризират и с високо общо солево съдържание (TDS) [234]. В следващите раздели са разгледани най-често срещаните пречещи влияния при анализ чрез плазмени спектрометри, както и подходите за тяхното отстраняване или корекция.

##### ***I.4.1 Спектрални пречения***

Спектралните пречения при ICP-MS анализа на клинични проби се дължат на формирането на полиатомни йони между матричните елементи; матрични елементи и плазмения газ (аргиди) или кислорода (оксиди). В научната периодика са добре документирани най-често срещаните спектрални пречения при ICP-MS анализ на кръв, кръвен серум и урина (Таблица 2) [234,235].

Еlegantно решение на проблема със спектрално пречене върху изотопите на арсен и селен от полиатомни ArCl и Ar димерни йони предлагат Goossens и съавтори [239]. Те изследват влиянието на инструменталните параметри (отношение на обемните скорости на течния  $Q_l$  и газовия  $Q_g$  поток) върху сигналите на аналитите и пречещите йони в присъствие на етанол. Авторите доказват, че комбинираното влияние на двата фактора, води до пространствено изместване на зоните на максимална йонизация на

аналитите и пречещите полиатомни форми в плазмата, което позволява ефективното им разделяне. Според авторите, добавката на алкохол променя ефективността на образуване на пречещите йони, поради конкурентното формиране на  $\text{ArC}^+$  йон.

Таблица 2. Регистрирани спектрални пречения при ICP-MS анализ на биологични проби и подходи за тяхното отстраняване или корекция

| Проба | Аналити             | Потенциални пречещи форми   | Подход за корекция  | Ref.№ |
|-------|---------------------|---|---|-------|
|       | $^{75}\text{As}$    | $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+; ^{59}\text{Co}^{16}\text{O}; \text{Sm}^{2+}; \text{Nd}^{2+}$   | DRC   | [235] |
|       | $^{52}\text{Cr}$    | $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+; ^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}^+; ^{38}\text{Ar}^{14}\text{N}^+; ^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^{1\text{H}+}; ^{37}\text{Cl}^{15}\text{O}^+$  |   |       |
|       | $^{78}\text{Se}$    | $^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^+$  |   |       |
|       | $^{80}\text{Se}$    | $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+; ^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ca}^+;$   |   |       |
|       | $^{82}\text{Se}$    | $^{40}\text{Ar}^{42}\text{Ca}^+; ^{34}\text{S}^{16}\text{O}_3^+$  |   |       |
|       | $^{51}\text{V}$     | $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+; ^{37}\text{Cl}^{14}\text{N}^+; ^{40}\text{Ar}^{11}\text{B}^+; ^{34}\text{S}^{16}\text{O}^{1\text{H}+}; ^{102}\text{Ru}^{2+}$  |   |       |
| Урина | $^{59}\text{Co}$ :  | $^{24}\text{Mg}^{35}\text{Cl}^+; ^{40}\text{Ca}^{19}\text{F}^+; ^{43}\text{Ca}^{16}\text{O}^+; ^{42}\text{Ca}^{16}\text{OH}^+; ^{19}\text{F}^{40}\text{Ar}^+; ^{45}\text{Sc}^{14}\text{N}^+; ^{118}\text{Sn}^{2+};$   | Он-лайн разделяне и концентриране чрез капилярна SPE микро-екстракция                 | [236] |
|       | $^{60}\text{Ni}$ :  | $^{25}\text{Mg}^{35}\text{Cl}^+; ^{23}\text{Na}^{37}\text{Cl}^+; ^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}^+; ^{43}\text{Ca}^{16}\text{OH}^+; ^{20}\text{Ne}^{40}\text{Ar}^+; ^{46}\text{Ti}^{14}\text{N}^+; ^{120}\text{Sn}^{2+};$   |   |       |
|       | $^{111}\text{Cd}$ : | $^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}^+; ^{94}\text{Zr}^{16}\text{OH}^+; ^{71}\text{Ga}^{40}\text{Ar}^+; ^{97}\text{Mo}^{14}\text{N}^+$  |   |       |
| Урина | $^{63}\text{Cu}$    | $^{23}\text{Na}^{40}\text{Ar}; ^{23}\text{Na}_2^{16}\text{O}^{1\text{H}}; ^{23}\text{Na}_2^{17}\text{O}; ^{31}\text{P}^{16}\text{O}_2;$   | Он-лайн разделяне и концентриране чрез капилярна SPE микро-екстракция                 | [237] |
|       | $^{65}\text{Cu}$    | $^{35}\text{Cl}^{14}\text{N}_2$   |   |       |
|       | $^{64}\text{Zn}$    | $^{25}\text{Mg}^{40}\text{Ar}; ^{49}\text{Ti}^{16}\text{O}; ^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{1\text{H}}$  |   |       |
|       | $^{66}\text{Zn}$    | $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2; ^{24}\text{Mg}^{40}\text{Ar}; ^{32}\text{S}_2$   |   |       |
|       | $^{58}\text{Ni}$    | $^{48}\text{Ca}^{18}\text{O}; ^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}; ^{32}\text{S}^{17}\text{O}_2$  |   |       |
|       | $^{60}\text{Ni}$    | $^{40}\text{Ar}^{18}\text{O}; ^{58}\text{Fe}; ^{23}\text{Na}^{35}\text{Cl}$   |   |       |
|       | $^{111}\text{Cd}$   | $^{24}\text{Mg}^{36}\text{Ar}; ^{23}\text{Na}^{37}\text{Cl}; ^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}; ^{43}\text{Ca}^{16}\text{O}^{1\text{H}};$   |   |       |
|       | $^{112}\text{Cd}$   | $^{20}\text{Ne}^{40}\text{Ar}$  |   |       |
|       | $^{113}\text{Cd}$   | $^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}; ^{94}\text{Zr}^{16}\text{O}^{1\text{H}}; ^{71}\text{Ga}^{40}\text{Ar}; ^{97}\text{Mo}^{14}\text{N}$   |   |       |
|       | $^{114}\text{Cd}$   | $^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}^{1\text{H}}; ^{96}\text{Zr}^{16}\text{O}; ^{96}\text{Mo}^{16}\text{O}$   |   |       |
|       | $^{202}\text{Hg}$   | $^{96}\text{Mo}^{16}\text{O}^{1\text{H}}; ^{97}\text{Mo}^{16}\text{O}$<br>$^{114}\text{Sn}; ^{98}\text{Mo}^{16}\text{O}; ^{97}\text{Mo}^{16}\text{O}^{1\text{H}}$<br>$^{186}\text{Os}^{16}\text{O}; ^{186}\text{W}^{16}\text{O}; ^{184}\text{W}^{18}\text{O}; ^{185}\text{Re}^{17}\text{O}$ |   |       |
| Урина | $^{111}\text{Cd}$   | $^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}$   | SPE на Mo преди ICP-MS анализа – неефективна корекция с DRC.                          | [238] |
|       | $^{114}\text{Cd}$   | $^{98}\text{Mo}^{16}\text{O}$   |   |       |
| Урина | $^{75}\text{As}$    | $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$  | Оптимизация на инструменталните параметри в присъствие на матрица и добавка на етанол | [239] |
|       | $^{76}\text{Se}$    | $^{40}\text{Ar}^{36}\text{Ar}$  |   |       |
|       | $^{77}\text{Se}$    | $^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}$  |   |       |
|       | $^{78}\text{Se}$    | $^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}$  |   |       |
|       | $^{80}\text{Se}$    | $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}$  |   |       |
|       | $^{82}\text{Se}$    | $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_3$  |   |       |

Измежду инструменталните подходи, използвани за корекция на спектралните пречения в последните години най-широко приложение намират колизионните и реакционните системи. Производители на ICP-MS инструменти предлагат различни технологични решения, при които чрез провеждане на химична реакция в клетката;

колизии; трансфер на атоми или заряди и др. да се осъществи разделяне на анализите от пречещите йони.

Реакционна клетка, работеща в динамичен режим (DRC), е използвана за корекция на спектрално пречене при определяне на Cr [240]; As, Al, Cd, Ni, Pb, Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Zn [241] и As, Cd, Pb, Hg [242] в проби урина. Като реакционни газове са използвани амоняк [240], метан или кислород [241] и водород [242].

Обстоен преглед на възможностите на DRC клетка, за отстраняване на хлоридно и аргидно пречене върху V, As, Se и Cr е направен от D'Illio и съавтори [235]. Авторите обобщават приложимостта на най-често използваните газове ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$ ), както и възможните механизми за корекция на спектралното пречене. От направения преглед е видно, че въпреки многовариантността, която реакционната клетка предлага за елиминиране на спектрални пречения, едновременното определяне на тези елементи чрез DRC-ICP-MS в биологични проби все още представлява сериозно предизвикателство. Това се дължи на необходимостта от специфични условия за всеки анализ (реакционен газ и условия в клетката); ограниченията за използване на някои от възможните реакции; реалните рискове от пораждаване на нови пречещи полиатомни йони, с други елементи от матрицата. Brodzka и съавтори [241], изтъкват необходимостта от два реакционни газа (метан и кислород) за ефективна корекция при многоелементно определяне на следови елементи в урина.

Отстраняването на пречещо влияние чрез реакционни и колизионни клетки е неотменно съпътствано с намаляване на чувствителността, което рефлектира в увеличаване границите на откриване. В този контекст, за корекция на пречене от MoO при определяне на следови нива от Cd в проби урина, Suzuki и съавтори [238] предпочитат SPE пред използването на DRC, която понижава чувствителността и не е в състояние напълно да отстрани пречещото влияние.

Colon и съавтори [243] предлагат използване на октополна реакционна система с комбинация от два газа He и  $\text{H}_2$  (като колизионен/реакционен газ) за отстраняване на хлоридно пречене върху As при анализ на урина. Според направените от тях изследвания, използването само на колизии с хелий, не може ефективно да разруши аргон-хлоридния йон. За да компенсират типичната загуба на чувствителност за As при използване на колизионната клетка, към калибранти и пробни разтвори е направена добавка от 4% алкохол.

Използването на маспектрометри с висока разделителна способност е алтернативно решение на проблема със спектралните пречения при анализ на биологични обекти [244-248]. Ivanenko и съавтори [244] използват маспектрометър с висока разделителна способност с двойно фокусиращ масфилтър със секторни полета (SF-ICP-MS) при анализ на 20 елемента в биологични проби. Те разделят анализите на три групи, в зависимост от необходимата разделителна способност, а именно: ниска ( $m/\Delta m=300$ ) за  $^{208}\text{Pb}$  и  $^{238}\text{U}$ ; средна ( $m/\Delta m=4000$ ) за  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{137}\text{Ba}$ ,  $^9\text{Be}$ ,  $^{111}\text{Cd}$ ,  $^{59}\text{Co}$ ,  $^{52}\text{Cr}$ ,  $^{133}\text{Cs}$ ,  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{55}\text{Mn}$ ,  $^{60}\text{Ni}$ ,  $^{205}\text{Tl}$ ,  $^{51}\text{V}$  и  $^{66}\text{Zn}$  и висока ( $m/\Delta m=10000$ ) при анализ на  $^{109}\text{Ag}$ ,  $^{75}\text{As}$  и  $^{77}\text{Se}$ .

Авторите доказват, спектрално пречене върху  ${}^9\text{Be}^+$  от  ${}^{27}\text{Al}^{3+}$  и необходимостта от използване на разделителна способност над 750 m/Δm.

Необходимостта от висока разделителна способност за определяне на Cr, V и Ni [245] и Pd и Rh [246] при анализ на урина е доказана от Krachler и съавтори.

Независимо от възможността за много добро разделяне на сигналите на анализите, от тези на пречещите йони, масспектрометрите с висока разделителна способност намират ограничено приложение при определяне на следови елементи в клинични проби. Причините за това са компромисът с чувствителността при необходимост от работа в режими на много висока разделителна способност и високата цена на инструментите.

При ICP-OES метода спектралните пречения могат да се проявят в две насоки: промяна на интензитета и структурата на плазмения фон и/или припокриване на линиите на определяем и пречещ елемент, присъстващи в пробата [249].

В обзора си [250] Todoli и съавтори обобщават докладваните промени във фоновия сигнал в присъствие на матрични елементи. Регистрираната промяна може да бъде изразена, както в повишаване, така и в намаляване на фоновия сигнал, в зависимост от наблюдаваната област от спектъра. В монографията си Boumans [249] описва появата на структуриран фон в някои области на спектъра при висока концентрация на въглерод в пробните разтвори. Промяната на фоновия сигнал в присъствие на матрица, води до проблеми по отношение на коректното прилагане на фоновата корекция.

Един от начините за корекция на спектралните пречения, породени от припокриване на линии, е избор на свободна емисионна линия на определяемия елемент. Това обаче може да е свързано с компромис с чувствителността на инструменталното определяне, което ограничава приложимостта му при анализ на следови елементи.

Друга възможност е към стандартните разтвори за калибриране да се дотира пречещият елемент. Този подход е възможен при ограничен брой случаи, когато концентрацията на пречещият елемент е известна и постоянна. В случая с анализ на биологични или проби на околната среда, този метод на практика е неприложим, поради променящият се в широки граници състав на изследваните обекти.

Boumans и Vrakking [251] предлагат Q-концепцията за количествена оценка на спектрални пречения и критерия "истинската граница на откриване" при избор на спектрална линия за анализ. В последствие тази концепция е разработена от Даскалова и сътрудници и приложена при анализ на елементи в обекти на околната среда [252,253]. Прилагането на тази количествена оценка е свързано с експериментално определяне на чувствителността на емисионните сигнали на определяемият и пречещият елемент, както и промяната на фона в присъствие на пречещите елементи, което изисква познаване на вида и концентрацията на последните в анализирания обект и е трудно приложимо за биологични проби с вариращ макросъстав.

### 1.4.2 Неспектрални пречения

Неспектралното матрично влияние може да се прояви във всеки един етап на пренос на анализите от разтвора до детектора, а именно: транспорта и привеждането на пробния разтвор в подходяща форма за въвеждане в разряда, както и процесите протичащи в ICP. При масспектрометрията към гореспоменатите етапи се включва и ефективността на пренос на йонния ток от плазмата до детектора. В този смисъл, могат да бъдат разграничени общи и специфични за двата метода (ICP-OES и ICP-MS) пречения.

Към общите за двата метода неспектрални влияния могат да бъдат отнесени тези, свързани с въвеждане и трансформацията на пробния разтвор до постъпването му в разряда. Те се проявяват по различен начин (и в различна степен) в зависимост от избора на пробовъвеждащата система [254-258].

Тук ще бъдат разгледани по-подробно матричните пречения при най-често използваният метод за въвеждане на разтвори, а именно пневматичната пулверизация. Физичните характеристики на пробния разтвор влияят върху: транспорт до пулверизатора; размера на капчиците и дисперсност на формирания аерозол; ефективността му на пренос през пулверизационната камера. Последното е пряко свързано с количеството проба внесено в разряда.

За предсказване на параметрите на аерозола, в зависимост от характеристиките на пробния разтвор в съчетание с условията на пулверизация в научната периодика най-често се използва емпиричният модел (Уравнение 3) изведен от Nukiyama и Tanasawa [259]

$$D_{3.2} = \frac{585}{V} \left[ \frac{\sigma}{\rho_{liq}} \right]^{0.5} + 597 \left[ \frac{\eta_{liq}}{(\rho_{liq} \sigma)^{0.5}} \right]^{0.45} \left[ \frac{10^3 Q_{liq}}{Q_{gas}} \right]^{1.5} \quad \text{Уравнение 3}$$

където:  $D_{3.2}$  е Sauter mean diameter на капчиците в  $\mu\text{m}$ ;  $V$  е разликата в линейните скорости на газовия и течен поток в пулверизатора ( $\text{m s}^{-1}$ );  $\sigma$  е повърхностно напрежение на течността ( $\text{dyn cm}^{-1}$ );  $\rho_{liq}$  е плътност на разтвора ( $\text{g cm}^{-3}$ );  $\eta_{liq}$  е вискозитет (poises);  $Q_{liq}$  и  $Q_{gas}$  са обемни скорости ( $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ ) съответно на течния и газов поток.

От представения модел е видно, че размерът на капчиците аерозол зависи както от физичните характеристики на разтвора, така и от обемните скорости на течния и газовият поток, формиращи аерозола. Физичните характеристики на пробния разтвор се определят от матричният състав на обекта и от присъствието на реактиви добавени в хода на подготовката на пробата за анализ. При определянето на следови елементи в клинични обекти, като кръв и урина, най-често пробите се подлагат на киселинна минерализация преди инструменталния анализ.

В своята монография Todoli и Mermet [260] обобщават влиянието на различни неорганични киселини и органични разтворители върху проявата на аналитичните сигнали. Присъствието на неорганичните киселини (във високи концентрации) води до повишаване на вискозитета и плътността на разтворите, което оказва влияние върху ефективността на формиране и транспорт на аерозола. Резултантният матричен ефект е

негативен, като в зависимост от оказаното влияние минералните киселини могат да се разделят на две групи. В първата група попадат азотна, солна и перхлорна киселини, чието влияние е по-слабо изразено, докато присъствието на сярна и фосфорна киселини води до получаването на по-груб първичен аерозол и значително намалява количеството проба постъпваща в разряда. Отличителна черта на неспектралните матрични влияния, предизвикани от промени в аерозолните характеристики е постоянният фактор на промяна за всички аналитични сигнали в конкретната матрица.

Присъствието на органични разтворители, също влияе върху физичните характеристики на разтворите. При пулверизиране на разтвори съдържащи органични киселини и алкохоли е доказано получаването на по-фин аерозол. Това увеличава количеството проба постъпващо в разряда и следва да се очаква повишаване на аналитичните сигнали. Същевременно, натоварването на плазменият разряд с по-голямо количество проба, както и дифузията на пари от органичния разтворител може да дестабилизира плазмата.

Всяка промяна в характеристиките или състава на пробния аерозол може значимо да повлияе на температурата и стабилността на плазмения разряд. Това се отразява върху ефективността за генериране на спектрално активната форма и възпроизводимостта на анализа [261].

Присъствието на лесно-йонизиращи елементи, като матрични компоненти, също променя условията на разряда, поради повишаване на електронната плътност в централния канал. Влиянието се отразява по различен начин в двата плазмено спектрални метода: докато при масспектрометрията потискането на сигналите силно зависи от йонизационния потенциал на анализираните елементи (най-силно се възпрепятства йонизацията на трудно-йонизиращите металоиди и неметали), то при емисионният анализ се наблюдава намаляване на сигналите за твърди йонни линии, за сметка на увеличаване на сигналите за атомни линии. При ICP-OES потенциалите на йонизация и възбуждане, както и типа на емисионната линия определят силна специфичност на матричния ефект, в зависимост от условията за генериране на избраната за конкретното наблюдение спектрално активна форма[258,250].

Съгласно „зонния модел“ [262] предложен от Vanhaecke, промяната на условията в ICP разряда предизвиква пространствено изместване на зоните на максимална йонизация на анализите и съответно влияе върху интензитета на регистрирания сигнал при ICP-MS анализ. Проявата на матричното влияние не е еднаква за всички аналити, и е свързана с масата на изотопа и йонизационния потенциал на измервания елемент.

При ICP-MS метода, матричният състав влияе и върху транспорта на йонния лъч през конусите на интерфейса и масспектрометъра [261]. Върху конусите на интерфейса се наблюдават отлагания, когато се анализират разтвори с високо солево съдържание, какъвто е случая при клинични проби [234]. Отлаганията на соли или въглерод могат да запушат отворите на интерфейса, или да предизвикат дрейф на чувствителността при дълговременна работа. В този случай регистрираната промяна в аналитичните сигнали не е елемент специфична.



Неспектралните матрични влияния могат да бъдат коригирани посредством няколко основни подхода:

- разреждане на пробните разтвори, за да се намали натоварването на плазмата и изравнят физическите характеристики на проби и калибрационни разтвори;
- оптимизация на инструменталните условия, за да се осигури максимална ефективност в процесите на генериране на спектрално активна форма;
- създаване на комбинирани методи за предварително разделяне и концентриране, позволяващи работа в среда на контролирана и постоянна матрица при крайното инструментално измерване;
- избор на подходяща калибрационна стратегия, способна да компенсира разликите в поведението на целевите аналити в проби и стандарти за калибриране.

Всеки от изброените по-горе има своите предимства и недостатъци и затова при решаване на сложни аналитични проблеми, за ефективна корекция на матричния ефект, се прилага комбинация от няколко подхода.

Методът на вътрешния стандарт е най-често използваната калибрационна стратегия при рутинни анализи. Той се основава на добавяне на стандартен разтвор на елемент/и (вътрешен стандарт) към всички проби и калибранти. Калибрационната зависимост се построява на база промяна на отношението на сигналите на аналит/вътрешен стандарт с промяна на концентрацията. Изискванията поставени към кандидатите за вътрешни стандарти са: да не присъстват в изследваните обекти (или да е известна тяхната концентрация в пробата), да се добавят в една и съща концентрация към пробни и стандартни разтвори и да имат максимално близко поведение до това на аналитите. Освен корекция на неспектралното матрично влияние, методът на вътрешния стандарт е ефективен и при компенсиране на инструменталния дрейф.

De Boer и съавтори използват Sc, Ge, Rh, Te, Re, Bi като комбинация от вътрешни стандарти при ICP-MS анализ на 34 елемента в кръв и урина [263]. В други случаи е приложен само един вътрешен стандарт (Y) за корекция на йонизационно пречене при ICP-MS анализ на Ag, Al, As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Se, Sr, Tl, U, V, Zn (DF=50) в урина [244]. В този случай възникват въпроси относно адекватността на направените корекции за различните елементи, предвид комплексното матрично влияние.

Методът на стандартната добавка е често използвана калибрационна стратегия при анализ на комплексни матрици [201,202,198]. Той позволява ефективно отчитане на мултипликативното по тип неспектрално влияние, защото калибрацията се извършва в присъствие на пробната матрица. Недостатък на подхода е значителното увеличаване на инструменталното време за анализ, поради мултиплицирането на броя на пробите.

Goossens и съавтори [239] прилагат комбинация на методите на стандартната добавка и вътрешен стандарт при анализ на арсен и селен в биологични проби. В този

случай избраният вътрешен стандарт Ga служи само за корекция на инструментален дрейф.

Като комбиниран подход за отстраняване на наблюдаваните спектрални и неспектрални пречения при анализ на биологични проби, които се отличават с големи вариации в матричния състав, често се използва предварително разделяне на анализите от пробната матрица преди инструменталното определяне [264]. Прилаганите техники са твърдофазна екстракция [197,236,237,265-271], течна-течна микроекстракция [272], екстракция при температура на коагулация [273]. Предимствата на предварителното разделяне могат да се търсят в пренасянето на анализите в нова, контролирана среда, което води до елиминиране на пречения породени от оригиналната матрица на пробата. В повечето случаи, тези подходи са съчетани и с концентриране, което понижава методичните граници на откриване и разширява възможностите на инструменталната техника за определяне на елементи в следови концентрации. Общ недостатък е удължаването на етапа на пробоподготовка, както и възможността за замърсяване или загуба на анализите в този процес. В някои от случаите, поради специфичността на избрания за разделяне метод се прави компромис с многоелементните възможности на инструменталното определяне [145,149,191]. При ICP-MS тези подходи са подходящ избор за корекция на спектралните пречения породени от присъствието на други елементи в биологичната проба, но не и такива които са причинени от полиатомни йони формирани от плазмообразувачият газ (напр. преченето от  $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$  за  $^{80}\text{Se}^+$ ).

## II. Цел и задачи на изследването

*Целта на изследването е да се проучат възможностите за използване на различни видове наночастици с магнитни свойства като сорбенти за групова твърдофазна екстракция в съчетание с плазмени спектрални методи за определяне на следови елементи.*

За изпълнение на поставената цел са формулирани следните изследователски задачи:

1. Да се оптимизират процедури на синтез на магнитни наночастици, подходящи за SPE, чрез утаяване в основна среда.
2. Да се изследват възможностите за повърхностна модификация на мангано-феритни наночастици чрез силиконирание и допълнително импрегниране с лиганд.
3. Да се изучи влиянието на параметрите за провеждане на магнитно подпомогната твърдофазна екстракция върху ефективността на извличане на комплекси на V, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Mo, Ag, Cd, Te, Tl, Pb и Bi с пиридин дитиокарбамат при:
  - a. образуването на хидрофобни комплекси в разтвор и следващото им задържане върху повърхността на немодифицирани и модифицирани наночастици
  - b. провеждане на комплексообразователната реакция върху повърхността на силиконирани наночастици, допълнително импрегнирани с лиганда.
4. Да се избере подход за възстановяване на анализите в разтвор, подходящ за инструментално измерване с плазмено спектрални методи.
5. Да се изучи спектралното и неспектрално матричното влияние на крайните разтвори след SPE при ICP-OES и ICP-MS методите. Да се предложат методи за корекция матричния ефект и стратегия на калибриране.
6. Да се валидират и приложат методи за определяне на следови елементи в клинични проби и води, основани на магнитно подпомогната твърдофазна екстракция в съчетание с ICP-MS.

### III. Апаратура, реактиви и подготовка на разтвори

#### III.1. Апаратура и апаратурни условия

В хода на изследването е използвана следната апаратура:

**Квадруполен масспектрометър с индуктивно свързана плазма ICP-MS Agilent 7700** (Токуо, Япон) с октополна реакционна система (ORS) и хелий като колизионен газ.

Масспектрометърът е използван в етапа на оптимизиране на SPE, както за определяне на елементите в моделни разтвори; разтвори на сертифицирани сравнителни материали урина и проба човешка урина, така и след предварително концентриране на изследваните елементи от тези обекти. Работните параметри на масспектрометъра са представени в Таблица 3.

Таблица 3. Работни параметри на ICP-MS Agilent 7700

|   |   |
|---|---|
| <b>Условия на плазмения разряд</b><br>RF мощност:<br>Ar охлаждащ поток:<br>Ar спомагателен поток:<br>Ar пулверизиращ поток:<br>Разход на проба: | 1.5 kW<br>15 L min <sup>-1</sup><br>0.9 L min <sup>-1</sup><br>0.95 L min <sup>-1</sup><br>0.34 ml min <sup>-1</sup>  |
| <b>Пулверизатор:</b>  | Micromist (Glass Expansion)   |
| <b>Аерозолна камера:</b>  | Scott double pass, Peltier cooled 2 <sup>0</sup> C  |
| <b>Конуси на интерфейса (sampler and skimmer):</b>  | Ni  |
| <b>Колизионен газ</b><br>He поток   | He<br>4.8 ml min <sup>-1</sup>  |
| <b>Настройки на мас-спектрометъра</b><br>Resolution:<br>Acquisition mode:<br>Channels per Mass:<br>Dwell time:<br>Replicates                    | Normal<br>Peak Hopping<br>1<br>100 ms<br>5  |
| Наблюдавани изотопи<br><br>Определяеми елементи<br><br>Вътрешни стандарти   | <sup>51</sup> V, <sup>59</sup> Co, <sup>60</sup> Ni, <sup>63,65</sup> Cu, <sup>66,68</sup> Zn, <sup>71</sup> Ga,<br><sup>75</sup> As, <sup>77,82</sup> Se, <sup>95</sup> Mo, <sup>107</sup> Ag, <sup>111,114</sup> Cd,<br><sup>125</sup> Te, <sup>205</sup> Tl, <sup>206,208</sup> Pb, <sup>209</sup> Bi<br><br><sup>89</sup> Y, <sup>103</sup> Rh, |

Таблица 4. Работни параметри на ICP-OES анализа

| Инструментални настройки                                      | Optima 4300   | iCAP 6300 Duo                                   |
|---|---|---|
| RF мощност ( kW):   | 1.55  | 1.15  |
| Ar охлаждащ поток ( L min <sup>-1</sup> ):                    | 15  | 15  |
| Ar спомагателен поток ( L min <sup>-1</sup> ):                | 0.75  | 0.7   |
| Ar пулверизиращ поток ( L min <sup>-1</sup> ):                | 0.2   | 0.5   |
| Разход на проба (mL min <sup>-1</sup> ):                      | 0.5   | 1.8   |
| Пулверизатор:   | OneNeb® (Ingeniatrics S.L. Seville, Spain)  | Concentric                                      |
| Аерозолна камера:   | Cyclonic (Tracey Spray Chamber), Glass  | Cyclonic (Tracey Spray Chamber), Glass          |
| Оптично наблюдение:   | Аксиално  | Аксиално  |
| Регистрация на сигналите:                                     | Височина на пика  | Височина на пика                                |
| Бр. паралелни измервания:                                     | 5   | 5   |
| Наблюдавани линии,<br>(тип линия) <sup>a</sup> - $\lambda$ nm | Cd(I) <sup>a</sup> 228.802 (R);<br>Cd(II) 214.440;<br>Cd(II) 226.502;<br>Co(II) 228.616 (R);<br>Co (II) 230.786;<br>Ni(II) 231.604 (R);<br>Ni(II) 221.648;<br>Ni(I) 232.003;<br>Cu (I) 327.39 (R);<br>Cu(II) 213.597;<br>Pb(II) 220.353 (R);<br>Pb (I) 217.000;<br>V (II) 290.880 (R);<br>Zn(II) 206.200 (R);<br>Zn(II) 202.548 | S (I) 180.371<br>S (I) 182.034<br>S (I) 182.624 |

<sup>a</sup> I – атомни линии II – йонни линии; R е препоръчаната от производителя линия за анализ

#### Оптико-емисионни спектрометри с индуктивно свързана плазма ICP-OES

- *Optima 4300 DV Perkin Elmer* (Perkin Elmer Corporation, Shelton, CT) с възможност за аксиално и радиално наблюдение на плазмения разряд, оборудван със CCD детектор. Спектрален диапазон 165-782 nm. ICP-OES Optima 4300 е използван за определяне на изследваните елементи в крайни разтвори, получени след SPE при сорбент MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> наночастици.
- *iCAP 6300 Duo Thermo* (Thermo Fisher Scientific Inc. ) с възможност за аксиално и радиално наблюдение на плазмения разряд, оборудван с CID детектор. Спектрален диапазон 166 – 847 nm. ICP-OES iCAP 6300 е използван за определяне на количеството задържан пиролидин дитиокарбамат при модификацията на

MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> НЧ, чрез определяне остатъчното съдържание на сяра във водната фаза след третиране на наночастиците.

Работните параметри при ICP-OES измерванията са представени в Таблица 4.

**Трансмисионен електронен микроскоп с висока разделителна способност (HR-TEM)** JEOL JEM-2010 снабден с енергийно дисперсионна система за микроанализ (EDS) Inca Energy TEM100 Oxford Instruments (Marlow, United Kingdom). Разделителна способност до 0.20 nm. Ускоряващо напрежение 200 kV

**Инфракчервен спектрометър с Фурие трансформация и нарушено пълно вътрешно отражение ATR-FTIR** Bruker Vertex 70 (Bruker Corporation, Germany) е използван за охарактеризиране на силиконирани MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> наночастици.

**Микровълнова система** MDS-81D (CEM corp., Indian Trail, NC, USA) с максимална мощност 600 W.

**Постоянен Fe-Nd-B магнит** S-45-30-N (намагнитване N45, с диаметър 45 mm и височина 30 mm) от Supermagnete (Uster, Switzerland) е използван за разделяне на твърдата фаза от разтвора.

***Друга използвана апаратура и лабораторни съдове:***

- Ултразвукова система с UP 200S ултразвуков процесор (Dr. Hielscher GmbH, Teltow, Germany) с работна честота 24 kHz и максимална мощност 200 W. снабден със S7 титаниев сонотрод (7mm диаметър, 100mm дължина).
- Магнитни бъркалки с възможност за загряване: VWR Series 800 (Darmstadt, Germany) с възможност за контрол на температурата и оборотите
- 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***

Исходните соли използвани за синтеза на магнитните наночастици: железен трихлорид хексахидрат (FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O), железен дихлорид тетрахидрат (FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O) и манганов дихлорид тетрахидрат (MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O) са закупени от Sigma Aldrich Company (Milwaukee, WI, USA). В хода на експеримента са използвани също NaOH p.a (Merck), NH<sub>4</sub>OH 25% p.a, d = 0.91 g cm<sup>-3</sup> (Merck); HNO<sub>3</sub> suprapur, d = 1.40 g cm<sup>-3</sup> (Merck Darmstadt, Germany); 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> p.a. (Merck, Darmstadt, Germany); амониев пиролидин дитиокарбамат (APDC), (Sigma Aldrich Company Milwaukee, WI, USA); етилендиаминтетраоцетна киселина (EDTA), (Sigma Aldrich Company Milwaukee, WI, USA). Тетраетоксисилан (TEOS) Sigma-Aldrich и етанол LC-grade закупен от Scharlau бяха използвани при повърхностната модификация на наночастиците.

### **III.2.2 Стандартни разтвори**

За приготвянето на моделните разтвори и калибранти, след подходящо разреждане, са използвани многоелементни стандартни разтвори:

- ICP multi-element standard solution IV (111355 Merck, Darmstadt, Germany) – 23 елемента
- ICP multi-element standard solution VI (110580 Merck, Darmstadt, Germany) – 30 елемента

В хода на изследването са използвани и едноелементни стандартни разтвори на: V 1000 mg L<sup>-1</sup> High Purity Standards (Charleston, UK); As (III) 1000 mg L<sup>-1</sup> (Merck, Darmstadt, Germany); As (V) 1000 mg L<sup>-1</sup> (Merck, Darmstadt, Germany). Като кандидати за вътрешни стандарти са изследвани: Rh 10 mg L<sup>-1</sup> (Fluka Chemie GmbH, Buchs, Switzerland) и Y 1000 mg L<sup>-1</sup> (Merck, Darmstadt, Germany).

### **III.2.3 Сертифицирани референтни материали и проби за анализ**

За валидиране на предложената процедура за твърдофазна екстракция върху немодифицирани магнитни наночастици с последващ масспектрометричен анализ бяха използвани два сертифицирани референтни материала на урина Medisafe MetalleU 05404 Level 2 (MEDICHEM, Steinebronn, Germany) и Seronorm™ Trace Elements Urine 201205 (SERO AS, Billingstad, Norway). Съдържанието на елементите е определено и в реални проби човешка урина взети от служители в лабораторията.

SPE върху модифицирани MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-APDC наночастици е валидирана чрез анализ на референтен материал на повърхностни води SPS-SW1 – Level 1 (Spectrapure Standards as, Oslo, Norway). Разработеният SPE-ICP-MS метод е приложен и при анализ на следови елементи в питейни води.

## **III.3. Синтез на наночастици с магнитни свойства**

Магнитните наночастици са получени чрез утаяване в основна среда. Изходният разтвор е смес от разтвори на соли, съдържащи метални - Me<sup>2+</sup> катиони (Me<sup>2+</sup>=Fe<sup>2+</sup> или Mn<sup>2+</sup>) и Fe<sup>3+</sup> йони в моларно съотношение 1:2. Общата моларна концентрация на металните йони в изходния разтвор е поддържана постоянна – 0.05 mol L<sup>-1</sup> (0.017 mol L<sup>-1</sup> Me<sup>2+</sup>; 0.033 mol L<sup>-1</sup> Fe<sup>3+</sup> в обем 500 mL). Като утаители са изследвани представители на силна (NaOH) и слаба (NH<sub>4</sub>OH) основи. Разтворът на основа е добавян към изходния разтвор на метални йони по два начина – бавно (на капки) и бързо (наведнъж) до достигане на pH ~11 при непрекъснато разбъркване на магнитна бъркалка. След достигане на желаната стойност на pH, реакцията е оставена да протече напълно при непрекъснато хомогенизиране.

Оптимизираната процедура за синтез на магнетитни (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) наночастици включва утаяване с 500 mL, 0.25 mol L<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub>OH, добавени наведнъж при стайна температура и допълнително хомогенизиране за 30 min.

Синтезът на MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> наночастици бе проведен чрез утаяване с 350 mL, 0.25 mol L<sup>-1</sup> NaOH добавена наведнъж към изходния разтвор при температура 30°C. След

добавяне на утаителя температурата е повишена до 80<sup>0</sup>С и поддържана на това ниво за 3 часа.

Получените наночастици са отделени от матерния разтвор с помощта на магнитно поле (външен постоянен магнит), промити няколкократно с двойно дестилирана вода до достигане на pH=7 на промивните води и еднократно с етилов алкохол.

Синтезираните адсорбенти се съхраняват под формата на водна суспензия (~4%) и са стабилни до 1 месец за магнетитните наночастици и до 6 месеца за мангано-феритните наночастици.

### **III.4. Повърхностна модификация на MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> наночастици.**

#### ***III.4.1 Получаване на MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> наночастици***

Част от синтезираните мангано-феритни наночастици бе допълнително обработена с цел модификация на повърхността, следвайки описана процедура за повърхностна модификация на CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> наночастици [175]. Изолираните и промити MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> наночастици бяха диспергирани в 450 mL етилов алкохол с помощта на ултразвукова сонда. Към етанолната суспензия се добавя 150 mL охладен (за 10 min при -18<sup>0</sup> C) разтвор на амониев хидрооксид с концентрация 0.9 mol L<sup>-1</sup>. Сместа е подложена на въздействието на ултразвуковото поле за 15 min и към нея е добавен охладен 27% (g g<sup>-1</sup>) разтвор на TEOS в етилов алкохол. Разтворът на TEOS се добавя в основата на сонотрода с помощта на пипета. Сонификацията продължава за още 60 min, след което модифицираните наночастици са отделени от матерния разтвор чрез външен магнит, промити са с двойно дестилирана вода и се съхраняват под формата на суспензия.

#### ***III.4.2 Импрегниране на силиконирани мангано феритни наночастици с лиганд***

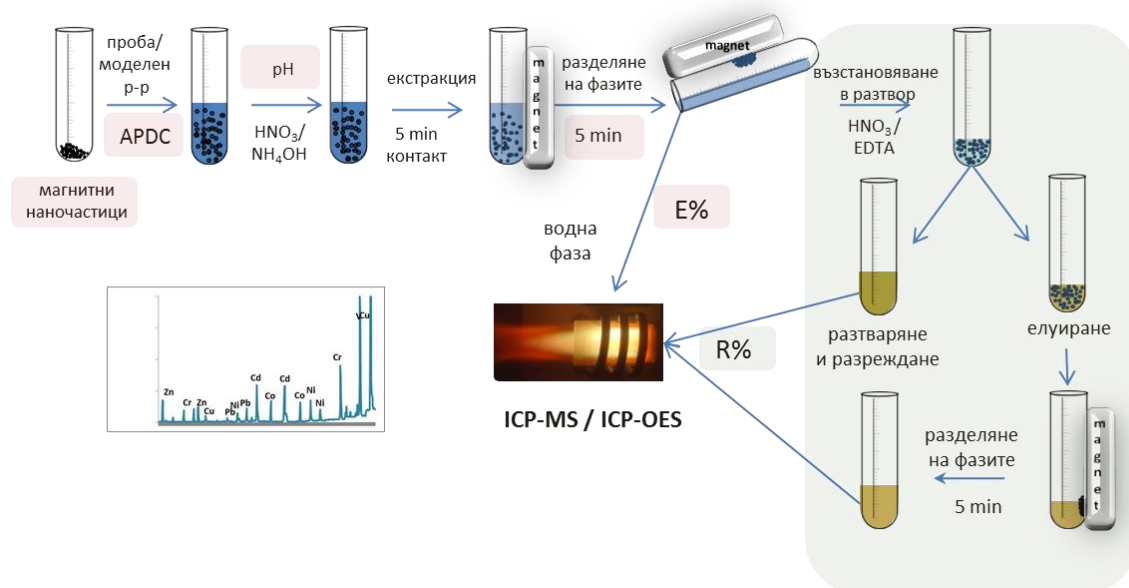
Импрегнирането на силиконирани MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> наночастици се извършва чрез контакт на твърдата фаза със суспензия на амониев пиролидин дитиокарбамат (APDC). Изследвано е влиянието на pH, количеството лиганд и времето за контакт върху ефективността на задържане на лиганда. Оптимизираната процедура на импрегниране включва добавяне на разтвор съдържащ 360 mg APDC (2% g ml<sup>-1</sup> воден разтвор) към 0.5 g наночастици. Киселинността на получената суспензия се довежда до pH=3 и импрегнацията се провежда на стайна температура при непрекъснато разбъркване на клатачна машина за 60 min. След разделяне на модифицираните наночастици с помощта на външен магнит, твърдата фаза се промива двукратно с двойно дестилирана вода и се съхранява под формата на водна суспензия.

### **III.5. Описание на процедурата на твърдофазна екстракция**

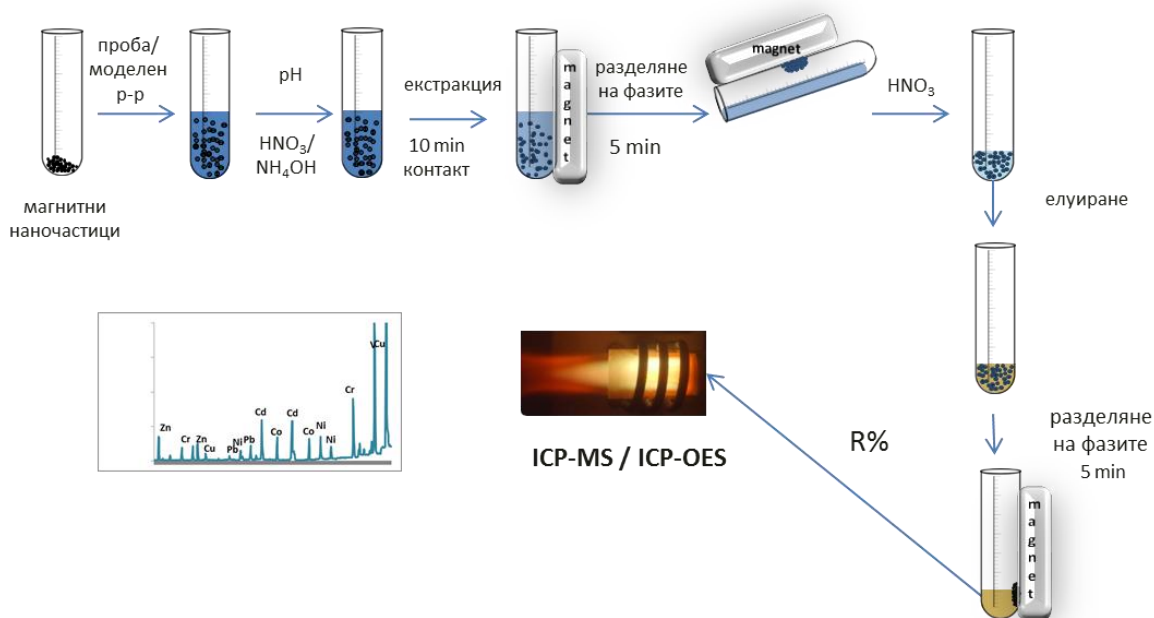
Процедурата за разделяне и концентриране чрез твърдофазна екстракция беше проведена в статичен режим и схематично е представена на Фигура 7.



Фигура 7. Обобщена схема на процедура за твърдофазна екстракция на:  
 А) хидрофобни Me-APDC комплекси върху немодифицирани и силиконирани наночастици



Б) анализите върху модифицирани MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-APDC наночастици



Основните стъпки на процедурата на разделяне и концентриране при използване на немодифицирани наночастици (Фигура7 А) могат да бъдат обобщени както следва: магнитните наночастици се прехвърлят в конична епруветка с обем 50 mL. Добавя се

необходимото количество лиганд - APDC (под формата на 2% g mL<sup>-1</sup> воден разтвор), след това се прибавя порцията проба (или моделен разтвор) и pH на средата се довежда до необходимата стойност (чрез добавяне на капки на разредени разтвори на NH<sub>4</sub>OH или HNO<sub>3</sub>).

Екстракцията на хелатните комплекси се извършва при непрекъснато разбъркване на клатачна машина. Магнитните наночастици, заедно със задържаните на повърхността им комплекси на металите, се разделят от изходния разтвор с помощта на постоянен магнит. След разделянето, пробният разтвор се отдекантира напълно. Отделената твърда фаза се промива с 10 mL двойно дестилирана вода. Изолираните наночастици се третира с реагент (разредена азотна или етилендиаминтетраоцетна киселини) за възстановяване на елементите обратно в разтвор, предназначен за крайното инструментално измерване.

Твърдофазната екстракция със силиконирани мангано-феритни наночастици е проведена по два различни начина: екстракция на хидрофобни комплекси, образувани при добавяне на лиганда към разтвора на пробата (Фигура 7А) или задържане на анализите върху наночастици, предварително импрегнирани с лиганда (Фигура 7Б).

В хода на изследването, за всеки един от разработените варианти на екстракцията е проведена оптимизация на параметрите, влияещи върху ефективността на процедурата.

При екстракцията на хидрофобни комплекси на анализите с APDC са оптимизирани: киселинност на средата, количество на лиганда и наночастиците, време за разделяне на фазите.

При сорбент немодифицирани наночастици за възстановяване на анализите в разтвор след SPE са тествани два подхода – третиране с реагента (разтвор на HNO<sub>3</sub> или EDTA) при температура 25<sup>0</sup>C и при нагряване на кипяща водна баня. В тази стъпка е проследено влиянието на концентрация на реагентите и времето за контакт с наночастиците.

При SPE върху импрегнирани наночастици в етапа на оптимизация е включено и времето за екстракция. Възстановяването на анализите в разтвор е осъществено чрез третиране на твърдата фаза с разредена азотна киселина при загряване на кипяща водна баня.

Оптимизацията на процедурата за твърдофазна екстракция бе проведена с многоелементни моделни разтвори с обем 50 mL и концентрация на изследваните елементи съответно:

- 0.1 mg L<sup>-1</sup> за V, Co, Ni, Cu, Cd, Pb; и 1 mg L<sup>-1</sup> за Zn, As, Se при използване на SPE на хидрофобни комплекси

- 0.01 mg L<sup>-1</sup> за V, Co, Ni, Cu, Ga, Mo, Ag, Cd, Te, Tl, Pb, Bi и 0.1 mg L<sup>-1</sup> за Zn, As, Se при SPE върху импрегнирани MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> наночастици

Оптималните стойности на параметрите за провеждане на екстракцията са представени на Таблица 5.

Таблица 5. Оптимални параметри за провеждане на твърдофазна екстракция с магнитни наночастици

| Параметър   | Екстракция на хидрофобни комплекси                              |   |  | Екстракция върху импрегнирани  |
|---|---|---|--|--|
|   | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                                  | MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                                | MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub>       | MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> -APDC наночастици |
| Киселинност на разтвора (pH)                                      | 4   | 4   | 4  | 6  |
| Количество наночастици (mg)                                       | 10  | 5   | 10   | 20   |
| Количество APDC(mg)   | 60  | 60  | 60   | -  |
| Време за контакт на фазите при екстракция t <sub>extr</sub> (min) | 5   | 5   | 5  | 10   |
| Време за разделяне(min)   | 10  | 5   | 5  | 5  |
| Условия за възстановяване на аналитите в разтвор                  | 0.5 mL, 5 mol L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub> загряване 15 min | 0.5 mL, 7 mol L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub> загряване 20 min | 2 mL, 7 mol L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub> 25°C 10 min | 3 mL, 1 mol L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub> загряване за 15 min     |
| Разреждане преди инструментално определяне                        | до 5 ml   | до 5 ml   | до 5 ml  | -  |

## III.6. Подготовка на пробите за анализ

### III.6.1 Сертифицирани сравнителни материали

#### III.6.1.1 Урина

Лиофилизираните сертифицирани сравнителни материали (CCM) на урина са възстановени като разтвор, следвайки препоръките на производителите, така че да се получи разтвор с краен обем 20 mL. Сравнени са два алтернативни подхода за предварителна обработка на получените разтвори, преди те да бъдат подложени на SPE. Към разтворите на CCM са добавени 4 mL конц. HNO<sub>3</sub> (първи подход) или смес HNO<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в съотношение 3:1 (втори подход). След това пробите от двата подхода са подложени на микровълново третиране за 20 min, при мощност на микровълновото поле 600 W. След охлаждане, разтворите са прехвърлени в конична епруветка и след

довеждане на  $pH \sim 4$  (с  $NH_4OH$ ) са разредени до краен обем 50 mL с двойно дестилирана вода. Получените разтвори са подложени на твърдофазна екстракция.

#### *III.6.1.2 Повърхностни води*

Референтните материали от повърхностни води с обем 50 mL, са прехвърлени в конична епруветка. След довеждане на  $pH$  на разтвора до 6 (с  $NH_4OH$ ) те са подложени на твърдофазна екстракция върху импрегнираните с APDC силиконирани мангано-феритни наночастици.

### **III.6.2 Реални проби**

#### *III.6.2.1 Урина*

Пробите урина са центрофугирани за 10 min при 4000 оборота за минута и е отделена бистрата фракция за анализ. От пробата са взети аликвотни обеми от 50 mL, към които са добавени 8 mL  $HNO_3$  (65%) и са подложени на микровълново третиране за 20 min при мощност на микровълновото поле 600 W. След охлаждане, пробните разтвори са прехвърлени количествено в мерителна колба от 100 mL и доведени до точен обем. Полученият фактор на разреждане (ФР)=2.

При алтернативния ICP-MS анализ на реалните проби (без предварителна процедура на разделяне), аликвотен обем от пробните разтвори, след микровълновото третиране, бе разреден допълнително с двойнодестилирана вода до краен фактор на разреждане ФР = 10.

#### *III.6.2.2 Питейна вода*

Пробата питейна вода е взета от водопроводната мрежа на гр. Пловдив. Аликвотен обем от 50 mL е прехвърлен в конична епруветка и след довеждане на разтвора до необходимата киселинност ( $pH=6$ , с  $3 \text{ mol L}^{-1} NH_4OH$  и  $HNO_3$ ) те са подложени на твърдофазна екстракция върху модифицираните мангано-феритни наночастици.

## **III.7. Стратегии за калибрация при ICP-MS/ICP-OES анализи**

### **III.7.1 SPE с немодифицирани магнитни наночастици**

Разтворите на ССМ и реална човешка урина (след описаната подготовка виж раздел III.6) бяха подложени на твърдофазна екстракция с немодифицирани магнитни наночастици (виж раздел III.5). При инструменталния анализ са използвани три стратегии на калибрация:

- 1) калибрация, при която водни стандартни разтвори преминават по същата процедура на твърдофазна екстракция както и пробите (SPE calib).
- 2) калибрация по стандартни разтвори приготвяни чрез дотиране на многоелементни водни стандарти към процедурната празна проба на SPE (Matrix match calibration)
- 3) метод на стандартната добавка, при който към аликвотни порции от пробите се дотират водни стандартни разтвори, така че да се получи крайна концентрация

на добавките в разтвора  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  и  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  за V, Co, Ni, Cu, Cd, Pb и съответно  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  и  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  за Zn, As, Se (Urine SPE StAdd).

За да се отчете неспектралното матрично влияние при анализа на пробите урина, които не са подложени на SPE (директен анализ) бе използван методът на стандартната добавка. За целта към разредените проби урина ( $\text{ФР} = 10$ ) бяха направени две добавки от многоелементен стандартен разтвор, така че крайните им концентрации да бъдат  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  и  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  за V, Co, Ni, Cu, Cd, Pb и съответно  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  и  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  за Zn, As, Se.

### ***III.7.2 SPE с модифицирани $\text{MnFe}_2\text{@SiO}_2\text{-APDC}$***

Разтворите на референтни материали от повърхностни води и питейна вода (след подготовка, описана в раздел III.6) бяха подложени на твърдофазна екстракция с  $\text{MnFe}_2\text{@SiO}_2\text{-APDC}$  наночастици (виж раздел III.5). При инструменталния анализ е използвана калибрация, при която водни стандартни разтвори преминават по същата процедура на твърдофазна екстракция както и пробите (SPE calib) и метод на стандартната добавка, при който към аликвотни порции от питейна вода се дотират водни стандартни разтвори, така че да се получи крайна концентрация на добавката в разтвора  $5 \mu\text{g L}^{-1}$ .

## IV. Резултати и дискусия

### IV.1. Оптимизация на процедурата за синтез на магнитно активни наночастици.

От литературната справка е видно, че няма систематично изследване за влиянието на параметрите на синтеза (при използване реакция на утаяване) върху размера и хомогенността по размери на получените магнитни наночастици. В публикуваните процедури на синтез дори се срещат противоречиви данни относно въздействието на средата на провеждане на утаечната реакция, вида и концентрацията на използваната основа и времето за допълнително хомогенизиране на суспензията. Това мотивира усилията ни да проведем оптимизация на реакцията на утаяване, с оглед съкращаване на времето за провеждане и опростяване на процедурата. Целта бе да проверим дали е възможно провеждането на реакцията при по-ниска температура и използването на по-слабо агресивни реагенти в ниска концентрация, като в същото време получим сорбенти с желаните магнитни свойства и наноразмери на частиците.

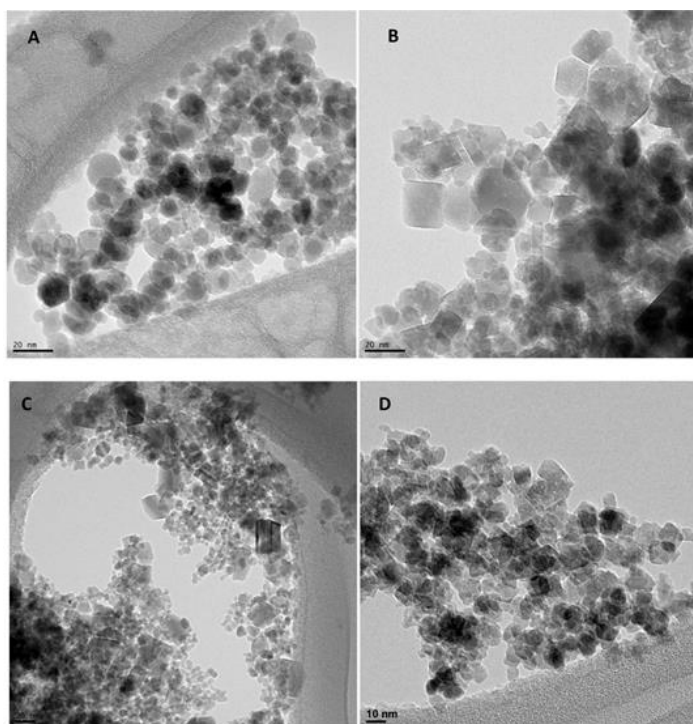
В настоящото изследване общата концентрация на металните катиони в изходния разтвор бе запазена постоянна  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$ , както и тяхното стехиометрично съотношение  $\text{Me}^{2+} : \text{Fe}^{3+} 1:2$ , докато вида и концентрацията на утаителя бяха варирани. Като утаители изследвахме две основи: силна – NaOH и слаба  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

При синтез на магнетитни наночастици се наблюдава формиране на фина черна суспензия при добавяне и на двата типа хидроксиди. Формата и размерите на синтезираните наночастици са проследявани с HR-TEM, снабден с енергийно дисперсионна система за микроанализ, а резултатите са представени на Фигура 8 А и В.

Когато като утаител се използва амониев хидрооксид (Фигура 8А), получените наночастици са с форма близка до сферичната, докато при използването на натриева основа, се получават по-големи наночастици с плочковидна форма (Фигура 8В). Получените от нас резултати съответстват на тези публикувани от Hong и съавтори [162]. Там авторите, обаче използват деоксигениране на разтворите и провеждане на синтеза в инертна среда, докато в нашия случай, процесът се провежда в атмосферна среда, което значително облекчава синтетичната процедура.

Поради тази причина, като утаител за получаване на  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  избрахме  $\text{NH}_4\text{OH}$  и синтезът бе извършван при стайна температура.

Когато синтезът на манганов ферит бе проведен без загряване, независимо от вида на използвания утаител, получената твърда фаза не притежава магнитни свойства. Това най-вероятно се дължи на едновременното утаяване на хидроксиди и оксиди в смес. Получаването на магнитно-активна утайка бе успешно, само когато като утаител се използва натриева основа добавена към предварително загрят до  $30^\circ\text{C}$  разтвор на стехиометрична смес от металните йони и последващо повишаване на температурата до  $80^\circ\text{C}$ . При тези условия се получава черна утайка, която лесно се отделя от матерния разтвор при прилагане на външно магнитно поле. По тази причина натриевата основа бе избрана като утаител за синтез на  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ .



Фигура 8. Изображения на магнетитни наночастици синтезирани при различни условия ( $t^{\circ}\text{C}=25^{\circ}$ ):

A) утаител  $0.25 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_4\text{OH}$ ,  
 $t_h = 180 \text{ min}$

B) утаител  $0.25 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ ,  
 $t_h = 180 \text{ min}$

C) утаител  $2.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ ,  
 $t_h = 180 \text{ min}$

D) утаител  $0.25 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_4\text{OH}$ ,  
 $t_h = 30 \text{ min}$

Концентрацията на използваните основи бе варирана на три нива:  $0.025$ ;  $0.25$  и  $2.5 \text{ mol L}^{-1}$ . С най-ниската концентрация на утаител ( $0.025 \text{ mol L}^{-1}$ ) и за двата вида наночастици се наблюдава червено-кафеникава аморфна утайка (хидроксиди на елементите) която няма магнитни свойства. Увеличаването на концентрацията на основата до  $2.5 \text{ mol L}^{-1}$ , доведе до получаването на по-големи наночастици със силно изразена нехомогенност по отношение на разпределението им по размери (Фигура 8C). По тази причина бе предпочетено средното ниво на концентрация на основата ( $0.25 \text{ mol L}^{-1}$ ), което бе използвано при всички следващи експерименти.

Изследвахме и ефекта от начина за смесване на реагентите при синтеза на магнетитни наночастици – бавно (утаителя се добавя към изходния разтвор на капки) и бързо (цялото количество от разтвора на основата се добавя към изходния разтвор като еднократна порция). Добавянето на основата на капки отнема приблизително 1 час. В началото се наблюдава получаването на аморфна утайка от хидроксиди на желязото, която бавно се променя в черна кристална утайка. Когато разтвора на основата се добавя наведнъж, черната утайка от магнетитни наночастици се получава незабавно. Не се наблюдават разлики по отношение на форма и размери на наночастиците получени и по двата начина на добавяне на утаителя, затова с цел да се съкрати времето за синтез бе избран вторият подход.

Допълнителното разбъркване на суспензията, след добавянето на основата, води до изравняване на размера на отделните наночастици (хомогенизиране). В публикуваните методи за синтез времето за хомогенизиране (след провеждане на утаяването) варира от 30 минути (при едновременно барбутиране на инертен газ през

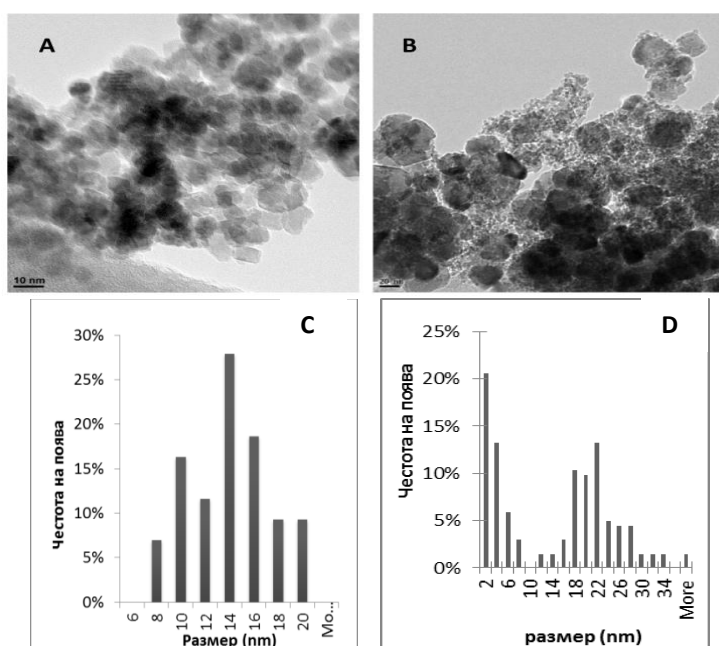
суспензията и нагряване [167]) до 24 часа при стайна температура и атмосферна среда, но с използване на утаител 1,6-хександиамин ( $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ ) [142].

В настоящото изследване проведохме синтеза на магнитни наночастици без продухване с инертен газ или предварително деоксигениране на разтворителя, така че бе желателно общото време на процедурата да е минимално, за да се предпазят  $\text{Me}^{2+}$  йоните от окисление. Освен това, прекаленото удължаване на синтеза може да доведе до агломерация и агрегация на получените наночастици. Варирахме времето на разбъркване на три нива – 0 (без хомогенизиране); 30 минути и 180 минути. Хомогенността на частиците по размер се подобрява през първите 30 минути, но резултатите показват че допълнително удължаване на времето за разбъркване не е необходимо (Фигура 8 A и D). В резултат на проведената оптимизация, съществено е намалено времето на синтез за магнетитните наночастици, в сравнение с подхода предложен в източник [142], като в същото време процедурата е значително опростена.

#### IV.1.1 Охарактеризиране на получените наночастици

Както бе коментирано в раздел 1.2.1, размерът на магнитните наночастици е особено важна характеристика. Той е пряко свързан както с ефективната повърхност на сорбента така и с магнитните му свойства. За да се получат частици, проявяващи суперпарамагнитни свойства, размерите им трябва да са под 30 nm [109]. Това осигурява бързото им размагнетизиране, когато се прекрати действието на външното магнитно поле (използвано в етапа на отделяне на твърдата фаза от пробния разтвор), което подпомага ре-дисперсията им в разтвора. В допълнение, липсата на „остатъчна“ намагнитеност на частиците на сорбента ги предпазва и от магнитно-индуцирана агрегация.

Изображения от трансмисионен електронен микроскоп както и диаграми на разпределение по размер на получените чрез оптимизирани процедури за синтез наночастици са представени на Фигура 9.



Фигура 9. TEM изображения и диаграми на разпределение на по размер на синтезираните наночастици

(A и C) магнетитни ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) и

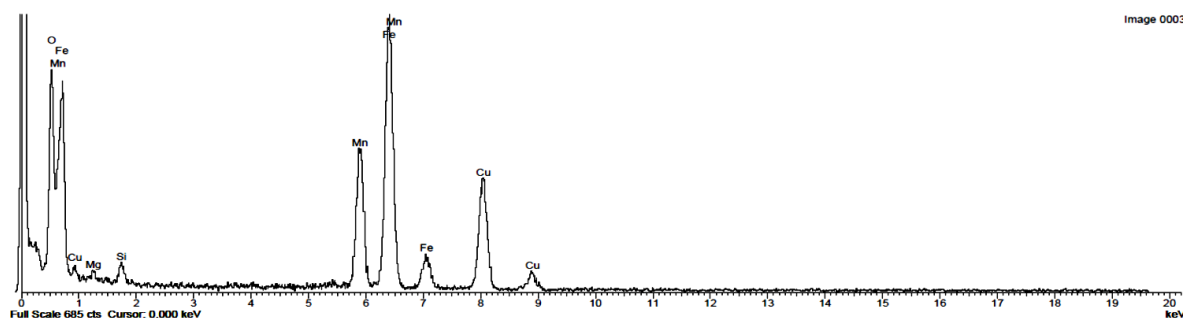
(B и D) мангано-феритни ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ )



Получените при оптималните условия за синтез магнетитни наночастици (Фигура 9A) са с близко до нормално (гаусово) разпределение на размерите в диапазона от 8 nm до 20 nm, като основната част от тях (модата) са с размер 14 nm (Фигура 9C). При синтезираните  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  наночастици (Фигура 9B) се наблюдава бимодално разпределение на частиците по размер, като едната фракция е с доминиращ размер  $\sim 2$  nm, а другата  $\sim 20$  nm (Фигура 9D). За доказване състава на синтезираните мангано-феритни наночастици е проведен EDS анализ. Регистрираният спектър (Фигура 10) показва че мангано-феритните наночастици са с желаното молно съотношение на Mn:Fe = 1:2 (15:29 атомни %).

Фигура 10. EDS спектър на синтезираните  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  наночастици

| Element | Peak Area | Area Sigma | k factor | Abs Corr. | Weight% | Weight% Sigma | Atomic% |
|---------|-----------|------------|----------|-----------|---------|---------------|---------|
| O K     | 3801      | 213        | 1.810    | 1.000     | 25.38   | 1.10          | 53.25   |
| Mg K    | 194       | 57         | 1.085    | 1.000     | 0.78    | 0.23          | 1.07    |
| Si K    | 476       | 65         | 1.000    | 1.000     | 1.76    | 0.24          | 2.10    |
| Mn K    | 5786      | 146        | 1.153    | 1.000     | 24.51   | 0.62          | 15.04   |
| Fe K    | 10999     | 191        | 1.170    | 1.000     | 47.47   | 0.87          | 28.53   |
| Totals  |           |            |          |           | 100.00  |               |         |



Получените  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  наночастици са с подходящи размери, осигуряващи бързото им отделяне от водна суспензия под въздействие на външен магнит и лесно редиспергиране в разтвор след преустановяване действието на магнитното поле. Това предопределя потенциалната им приложимост като сорбенти за SPE с високо развита повърхност.

## IV.2. Твърдофазна екстракция на хидрофобни комплекси на изследваните елементи върху немодифицирани магнитни наночастици

Твърдофазната екстракция на елементите под формата на хидрофобни комплекси с APDC проведохме в статичен режим. Оптимизацията на процедурата на магнитно подпомогната твърдофазна екстракция извършихме чрез еднофакторен експеримент. В оптимизацията включихме както параметрите влияещи върху комплексообразователната реакция между анализите и лиганда, така и параметрите влияещи на сорбцията на хидрофобните комплекси върху повърхността на твърдата фаза. В последния етап на оптимизацията изследвахме възстановяването на анализите обратно в крайния разтвор за инструментално измерване.

Влиянието на параметрите – киселинност на средата (pH), количество на лиганда и на твърдата фаза оценихме чрез анализ на остатъчните концентрации на анализите във водната фаза след провеждане на екстракцията. За целта изчислихме степента на екстракция E% (Уравнение 4) в моделни разтвори (50 mL с концентрация 0.1 mg L<sup>-1</sup> за V, Co, Cu, Ni, Cd и Pb и 1 mg L<sup>-1</sup> за Zn As и Se), които бяха подложени на твърдофазна екстракция със синтезираните от нас магнитни наночастици. Остатъчното съдържание на анализите във водната фаза бе определяно чрез ICP-MS анализ.

$$E\% = \frac{Q_{\text{изх}} - Q_{\text{в.ф}}}{Q_{\text{изх}}} \times 100 \quad \text{Уравнение 4}$$

където E% - степен на екстракция;  $Q_{\text{изх}}$  е изходното количество на анализа в моделния разтвор;  $Q_{\text{в.ф}}$  – е количеството му във водната фаза след SPE.

Процедурата за десорбция бе оценена чрез аналитичния добив (R%) (Уравнение 5). В този случай твърдата фаза отделена след SPE (т.е магнитните наночастици със задържаните върху тях хидрофобни комплекси) бе третирана с реагент (HNO<sub>3</sub> или EDTA), за да се разрушат комплексите на металните йони с APDC. Концентрациите на изследваните елементи в разтворите след SPE са определяни чрез ICP-MS или ICP-OES анализ.

$$R\% = \frac{Q_{\text{SPE}}}{Q_{\text{изх}}} \times 100 \quad \text{Уравнение 5}$$

където R% - аналитичен добив;  $Q_{\text{изх}}$  е изходното количество на анализа в моделния разтвор;  $Q_{\text{SPE}}$  – количеството на анализа определено в разтвора след процедурата на екстракция и възстановяване.

Решението за оценяване влиянието на отделните параметри в етапите на оптимизация на SPE чрез E% се основава на възможността за по-бързо получаване на аналитична информация, в комбинация със съществено по-ниската неопределеност на резултатите, в сравнение с аналитичния добив. Това дава възможност по-ясно да се открият наблюдаваните тенденции.

#### **IV.2.1 Ефект на киселинността на разтвора**

Киселинността на разтвора, при която се извършва SPE също рефлектира върху ефективността на процедурата. От една страна, киселинността на средата оказва влияние върху стабилността на комплексите на анализите с лиганда, което определя превръщането им в желаната екстрахируема форма, способна да се сорбира върху повърхността на наночастиците. От друга страна, повърхностният заряд на наночастиците също зависи от pH на средата. Повърхностният заряд на немодифицираните Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [109] и MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [171] наночастици клони към нула при pH ~ 7 (pH при нулев заряд на частиците pH<sub>pzc</sub>). Когато pH на разтвора е по-ниско от тази стойност, повърхността на сорбента е положително заредена, докато в основна среда (pH > pH<sub>pzc</sub>) - повърхностният заряд на наночастиците е отрицателен. Това е особено

важно да се има в предвид, когато анализите също притежават заряд и механизмът на сорбция е основан на електростатични сили на привличане със сорбента.

В нашия случай, при сорбция на неутрални хидрофобни APDC комплекси не може да се очаква механизмът на задържане да се основава на електростатично привличане. Според нас е по-вероятно киселинността на разтвора да повлиява ефективността на комплексообразувателната реакция между анализите и лиганда. В кисела среда е възможно пиролидин дитиокарбаматният анион да се протонира ( $pK_a=3.300\pm0.002$ ) и същевременно нараства скоростта на деструкция на лиганда в екстракционната система, което ще затрудни комплексообразувателната реакция. В основна среда е възможно протичането на конкурентни реакции на комплексообразуване с участие на елементи, които са способни да формират стабилни хидрохсокомплекси. От литературни данни [274] е известно, че избореният от нас лиганд (APDC) образува комплекси с изследваните метални йони в широк диапазон от рН стойности (рН=2-14).

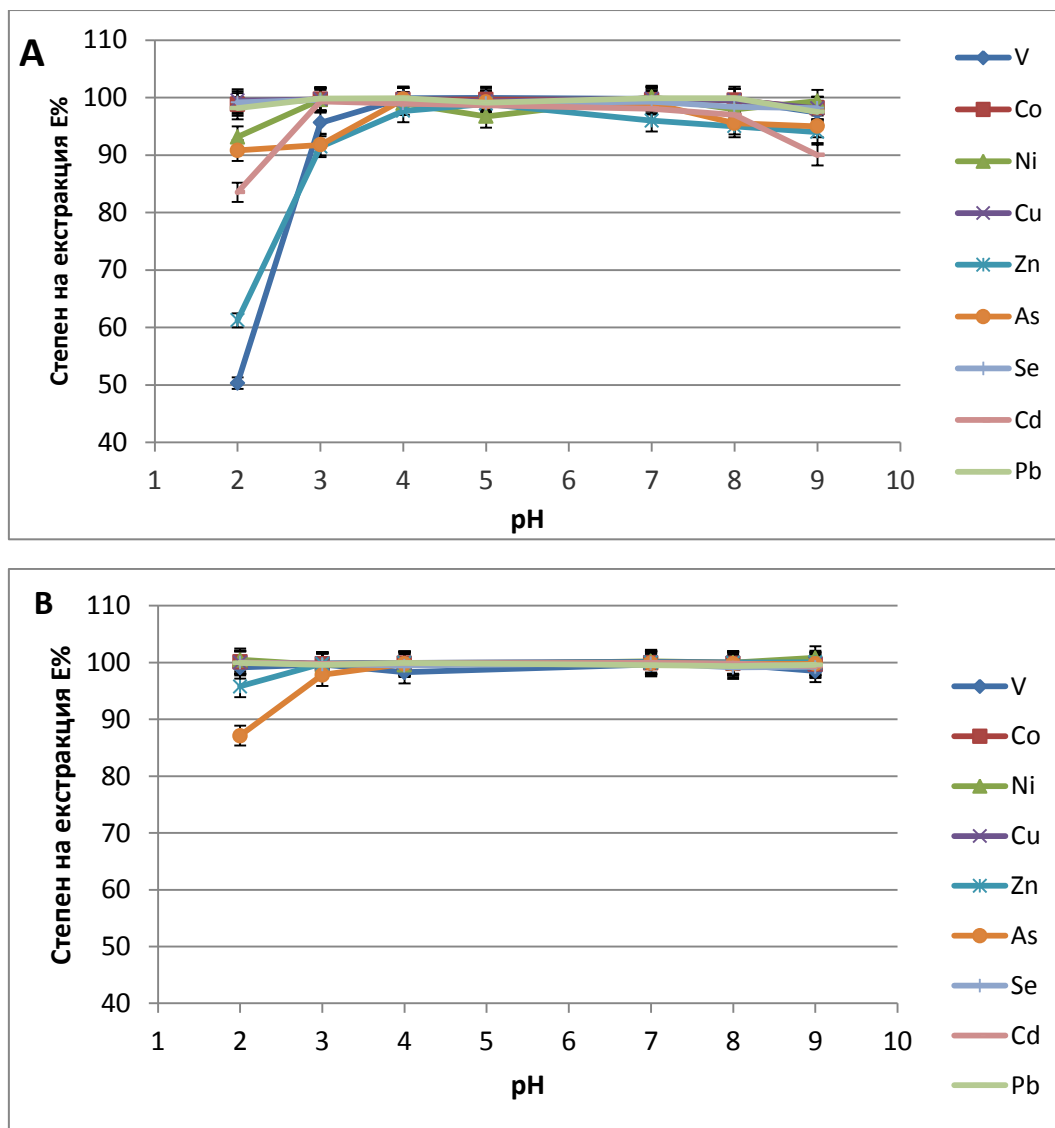
Експерименталните ни наблюдения относно влиянието на рН на разтвора върху степента на екстракция на изследваните елементи обхваща рН интервала от 2 до 9 и при двата типа наночастици използвани като твърда фаза. (Фигура 11). Долната граница на изследвания интервал от рН стойности бе съобразен и с вероятността за частично разтваряне на магнитните наночастици в среда с по-висока киселинност. При рН>9, освен очакваните конкурентни реакции на комплексообразуване, е възможна промяна на сорбционните свойства на наночастиците поради образуване на разтворими хидрохсокомплекси на Fe атоми от повърхността на твърдата фаза.

Желаната стойност на рН варирахме чрез добавяне на 3 mol L<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub>OH или HNO<sub>3</sub> към моделен разтвор на анализи, в присъствието на лиганд и твърда фаза. В хода на изследването не сме използвали буферни разтвори за да предотвратим вероятността от протичане на странични реакции между анализите и компонентите на буферната система.

При използване на магнетитните наночастици, за всички изследвани елементи бе постигната количествена екстракция (E%≥90) в диапазона 3-8 рН единици. Наблюдавахме намаляване на ефективността на екстракция за V, Zn и Cd при рН=2, което може да се дължи на частичното разтваряне на сорбента в кисела среда. В основна среда (рН > 8) отново се наблюдава леко намаляване на степента на екстракция за Pb, Cd, As и Zn.

Когато като сорбент използвахме мангано-феритни наночастици, се наблюдава устойчиво висока степен на екстракция над 95% за всички изследвани елементи в целия обследван интервал от рН стойности (с изключение на арсен при рН=2). Наблюдаваните по-високи стойности за E% при рН=2 при MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> наночастици, в сравнение с магнетитните, се дължат на по-високата стабилност на първите в кисела среда.

Фигура 11. Влияние на рН на средата върху степента на екстракция (Е%) на анализите при използване на магнетитни (А) и мангано-феритни (В) наночастици като сорбент. Условия: 10 mg сорбент, 60 mg APDC;  $C_A = 100 \mu\text{g L}^{-1}$  за V, Co, Ni, Cu, Cd, Pb и  $1000 \mu\text{g L}^{-1}$  за Zn, As, Se;  $V_A = 50\text{mL}$ .



Отчитайки факта, че и магнетитните наночастици частично се разтварят в кисела среда, което води до загуби при екстракция, достигащи 10% за някои елементи, рН=4 бе избрана като оптимална стойност на средата за всички следващи експерименти и за двата типа наночастици.

Съпоставими стойности на интервала от рН, при който се постига количествена екстракция на Me-APDC комплекси са докладвани в научната периодика за SPE с други материали, като въглеродни нанотръбички [44], мембрани [275], смоли[276] и модифициран алуминиев оксид [277]. Това още веднъж потвърждава изказаната хипотеза, че рН на разтвора (при магнитно подпомогнатата SPE) оказва влияние основно върху ефективността на протичане на комплексообразователната реакция.

#### **IV.2.2 Влияние на количеството на лиганда**

Амониевият пиролидин дитиокарбамат има потенциал да действа като бидентатен лиганд, в резултат на което могат да се образуват стабилни хелатни комплекси с металните катиони. Доказано е, че двувалентните метални катиони като  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  взаимодействат с APDC в стехиометрично съотношение  $\text{Me}:\text{APDC} = 1:2$  [204].

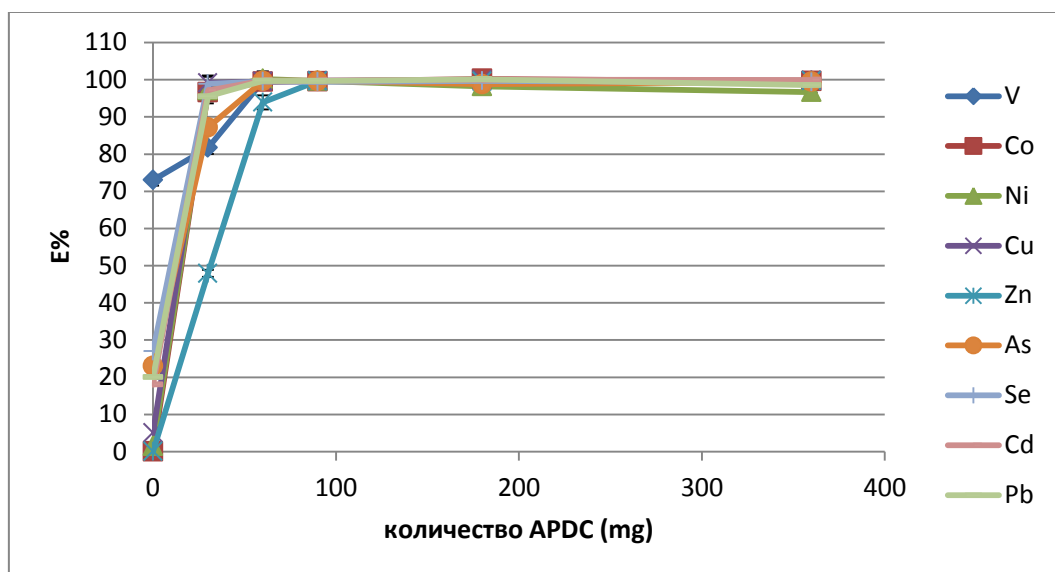
Оптимизацията на количеството на добавеният лиганд е необходимо, за да се осигурят условия за ефективно изтегляне на равновесието към продукта на реакцията, който представлява целевия комплекс. Изследвахме влиянието на количеството APDC, внесен в моделната система, върху степента на екстракция на изследваните елементи, варирайки го в интервал от 0 до 360 mg (Фигура 12). Максималното количество лиганд съответства на 400 кратен молен излишък, изчислен спрямо всички елементи присъстващи в моделния разтвор, които могат да участват в комплексообразователна реакция с него. Проведохме и експеримент без внасяне на лиганд към екстракционната система, за да проверим възможността за директна сорбция на йоните на анализите върху повърхността на наночастиците. Основания за това ни дават някои публикувани изследвания върху способността на немодифицирани магнитни наночастици да адсорбират директно метални йони от разтвори като: Cu, Cr Ni и Cd [140,278]; Cr [171] и Pb [279]. Частична екстракция (~70%) на Cd, Co, Cr, Ni, Pb и Zn върху повърхността на ПАВ - модифицирани наночастици е докладвана и от Faraji и съавтори [146].

На Фигура 12 е представена степента на екстракция на изследваните елементи, в зависимост от количеството на APDC, при използване на магнетитни наночастици. В отсъствие на лиганд наблюдавахме частична сорбция само за V ( $E\% \sim 70$ ), а за As и Se степента на екстракция не надвишава 30%. Това доказва изказаната по-горе теза, че електростатичното привличане между анализите и сорбента в нашия случай отсъства или е незначително. Ефективна екстракция на анализите се осъществява в резултат на задържането на хидрофобни комплекси върху повърхността на твърдата фаза.

Очевидно, без реакция на комплексообразуване не е възможно значимо задържане на изследваните елементи върху наночастиците. Добавянето на 30 mg лиганд към моделния разтвор доведе до повишаване на степените на екстракция на елементите над 90%, с изключение на Zn ( $E\% \sim 50\%$ ), V и As (под 90%). Установихме, че за групова количествена екстракция на всички изследвани елементи ( $E\% > 95\%$ ) от 50 mL моделен разтвор, съдържащ 5  $\mu\text{g}$  V, Co, Ni, Cu, Cd, Pb и 50  $\mu\text{g}$  As, Se, Zn са необходими поне 60 mg APDC.

И при двата изследвани сорбента установихме че е необходимо едно и също количество лиганд за пълна екстракция на изследваните елементи. Наблюдаваната тенденция е очаквана, тъй като излишъка на APDC е свързан с ефективността на провеждане на комплексообразователната реакция в моделния разтвор и няма отношение към вида на използваната твърдата фаза.

Фигура 12. Влияние на количеството на лиганда (mg) върху степента на екстракция E% на изследваните елементи. Условия: 10 mg сорбент, pH=4;  $C_A = 100 \mu\text{g L}^{-1}$  за V, Co, Ni, Cu, Cd, Pb и  $1000 \mu\text{g L}^{-1}$  за Zn, As, Se;  $V_A = 50\text{mL}$ .



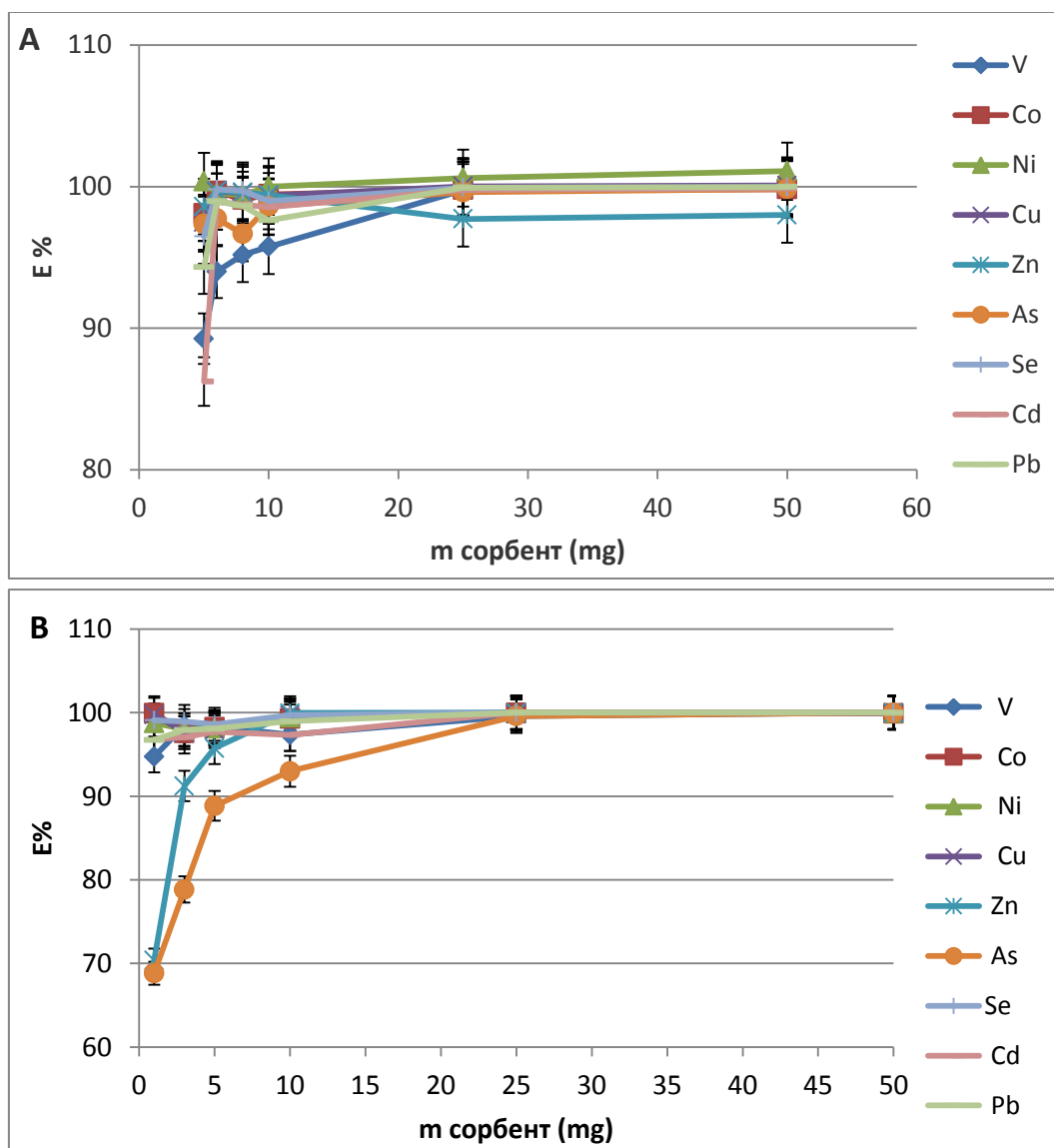
#### IV.2.3 Влияние на количеството на сорбента

В сравнение с класическите системи за твърдофазна екстракция, наноразмерните сорбенти се характеризират със значително по-високо отношение повърхност/маса. Естествено следствие от това предимство е намаляване на необходимото количество адсорбираща твърда фаза, без компромис с ефективността на провеждания екстракционен процес. Влиянието на количеството наночастици върху степента на екстракция на изследваните елементи, за двата изследвани вида магнитни наночастици, е представено на Фигура 13. Количеството на сорбента варирахме в интервала 5 -50 mg за  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и 1- 50 mg за  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  наночастици.

Степени на екстракция около или надвишаващи 90% бяха постигнати при използването само на 5 mg магнетитни и 3 mg  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  наночастици с изключение на Cd (Фигура 13A) и съответно As (Фигура 13B). За осигуряване на групова количествена екстракция ( $E\% \geq 95\%$ ) на всички анализи, при последващите експерименти са използвани 10 mg магнетитни наночастици, докато в случая на  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  - 5 mg са достатъчни за количествено задържане на всички изследвани елементи с изключение на As.

Двойно по-малкото количество от мангано-феритните наночастици може да се обясни с показаното на Фигура 9 разпределение на частиците по размери, където присъствието на една голяма фракция от  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  с размер 2 nm, ще обуславя и по-добре развита повърхност за този сорбент, спрямо магнетитните наночастици (среден диаметър ~ 14 nm).

Фигура 13. Зависимост на степента на екстракция E% на изследваните елементи от количеството на сорбента (mg)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  наночастици(A) и  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ (B). Условия: pH=4; 60 mg APDC;  $C_A = 100 \mu\text{g L}^{-1}$  за V, Co, Ni, Cu, Cd, Pb и  $1000 \mu\text{g L}^{-1}$  за Zn, As, Se;  $V_A = 50\text{mL}$ .



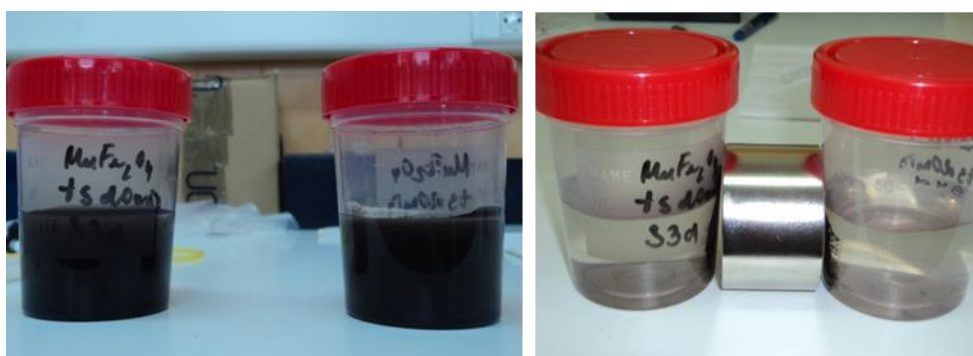
#### IV.2.4 Влияние на времето за разделяне

Времето за пълно разделяне на твърдата фаза от разтвора е специфична стъпка при магнитно подпомогната твърдофазна екстракция и неговият принос към тоталното време за анализ (респективно производителността) следва да се отчита. При постоянни параметри на прилаганото външно магнитно поле, това време ще зависи от размера на наночастиците, техните магнитни свойства и обема на пробния разтвор.

От литературни данни е известно, че от двата изследвани сорбента  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  наночастици притежават по-добри магнитни свойства от  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [171]. От друга страна, намаляването на размера на магнитните наночастици води до отслабване на магнитните им свойства [109,115], а при използваната от нас процедура за синтез на  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  наночастици се получи фина фракция от сорбента (Фигура 9B).

Изследвахме времето за разделяне, при постоянен обем на разтвора (50 mL) и маса на сорбента (10 mg). По-високата намагнитеност на  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  наночастици рефлектира върху бързото разделяне на двете фази. При поставяне на магнита до стената на съда с пробата, разтворът се избистря напълно за  $\sim 5$  min (Фигура 14), а наночастиците формират плътен слой върху стената. За пълното разделяне на  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  от водната фаза бяха необходими поне 10 min. Увеличаването на времето за разделяне до 20 min не повишава степените на екстракция на изследваните елементи. С цел съкращаване на анализа, всички останали експерименти бяха извършени при времена за разделяне 5 min за  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  и 10 min за  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  наночастици

Фигура 14. Разделяне на твърдата фаза от магнитни наночастици чрез постоянен магнит допрян до стената на съда с разтвора.



#### ***IV.2.5 Оптимизация на процедурата за възстановяване в разтвор***

За целите на ICP инструменталния анализ е необходимо реекстрахиране на анализите от колекторната фаза обратно в разтвор. Този процес на възстановяване на елементите обратно в разтвор проведохме след разделяне на магнитните наночастици от пробния разтвор и промиване на твърдата фаза, както е описано в раздел III.5. Като критерий за оценка ефективността на процедурата на възстановяване използвахме аналитичният добив R% (Уравнение 5).

Възможните подходи за десорбция на анализите от твърдата фаза са: намиране на подходящ разтворител за хидрофобните комплекси или разрушаване на вече формирания комплекс чрез подходящи реагенти. В направената литературна справка относно SPE на база формиране на хидрофобни комплекси на анализите с APDC открихме приложения и на двата подхода или комбинация от тях.

Сред елуентите за десорбция на задържаните върху твърдата фаза комплекси на металите с APDC са толуен [280], воден разтвор на азотна киселина [276] или разтвор на азотна киселина в ацетон [44,106,225]. От гледна точка на спектрометрите с индуктивно свързан плазмен разряд, избрани като методи за крайна детекция в настоящото изследване, използването на органични разтворители е нежелателно. Дестабилизацията на плазмения разряд в присъствие на органични разтворители е добре изучена и



широко дискутирана в научната литература. Органичните разтворители усложняват и проблемите с матрични пречения. Поради тази причина ние изследвахме само водни разтвори на реагенти за разрушаване на хелатните комплекси.

#### *IV.2.5.1 Реагент азотна киселина*

Първоначално третирахме  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  наночастици с 0.5 mL киселина за 20 мин на стайна температура при непрекъснато разбъркване. Концентрацията на азотната киселина варирахме в диапазона 3 – 7 mol L<sup>-1</sup>. При тези условия ефективно се възстановява в разтвора единствено V (R%~90%), и то само при най-високата концентрация на  $\text{HNO}_3$  (7 mol L<sup>-1</sup>). За останалите изследвани елементи аналитичните добиви бяха в интервала от 16% (Se) до 80% за Co, Ni, Cu и Pb. Поради незадоволителните резултати, допълнителни експерименти при стайна температура не бяха провеждани.

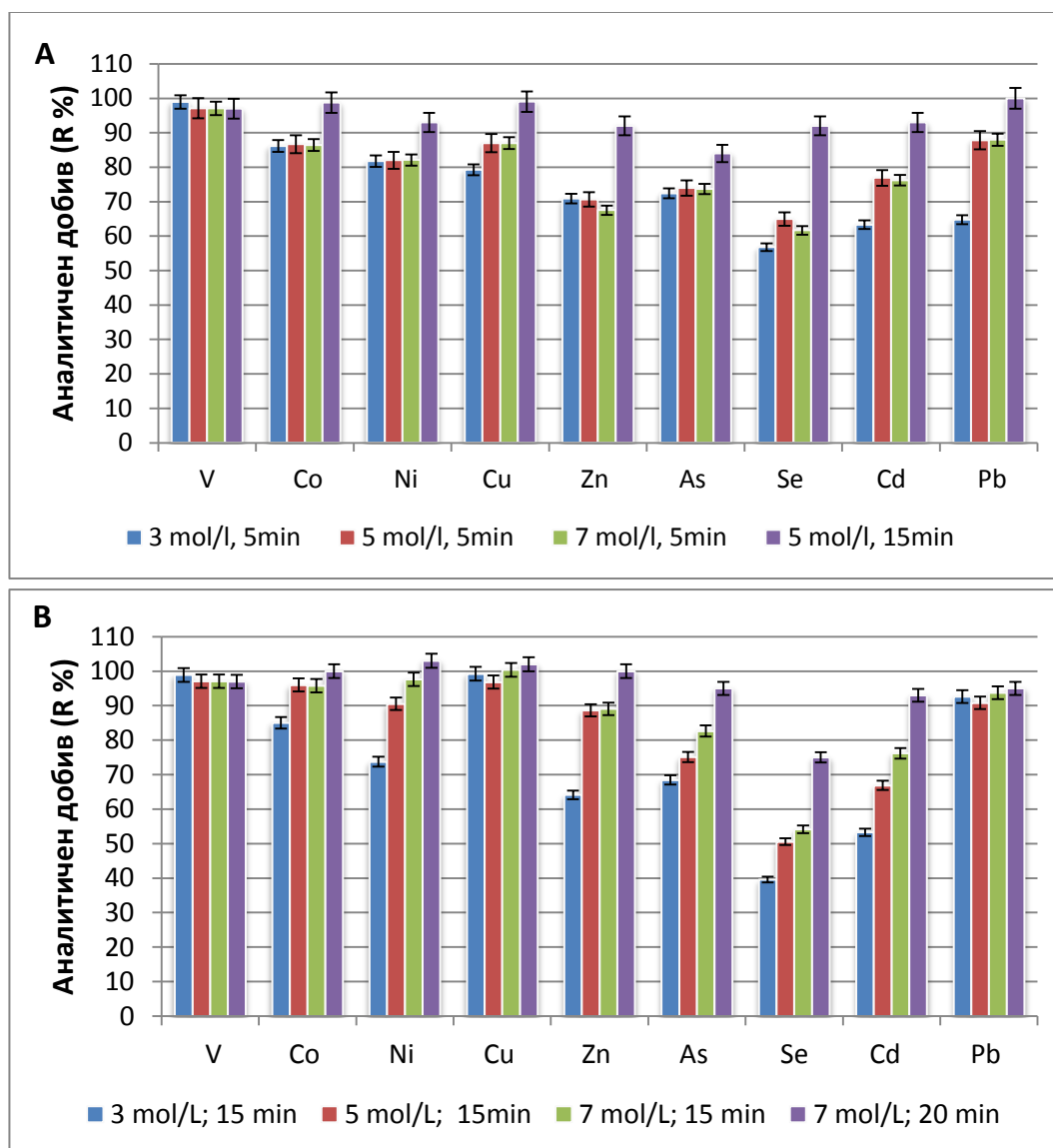
Ефективността на възстановяване се подобрява, когато суспендираната в азотна киселина твърда фаза, бе загрята на кипяща водна баня (Фигура 15A).

Оптимизацията на процедурата на възстановяване на аналитите в разтвор включва и двата фактора, влияещи върху процеса – концентрация на киселината и време на загряване (при обем 0.5 mL). Увеличаването концентрацията на азотната киселина от 3 до 5 mol L<sup>-1</sup> (при постоянно време на загряване 5 min) повишава добивите за елементите Cu, Se, Cd и Pb, но третирането със 7 mol L<sup>-1</sup> не подобрява резултатите. Затова при всички следващи експерименти бе използвана азотната киселина с концентрация 5 mol L<sup>-1</sup>. При всички изследвани концентрации на азотната киселина, аналитичните добиви за Ni, Zn, As, Se и Cd бяха под 90%. Затова следващата стъпка на оптимизацията беше да удължим времето за нагриване. Нагриване до 15 min (при оптималната концентрация на азотна киселина) доведе до достигане на аналитични добиви над 90% за всички изследвани елементи с изключение на As (R= 84%).

За постигане на количествено извличане на задържаните върху магнетитни наночастици APDC- комплекси на целевите аналити е необходимо третиране на твърдата фаза с 0.5 mL, 5 mol L<sup>-1</sup>  $\text{HNO}_3$  и загряване на кипяща водна баня за 15 min. При това третиране обаче, се наблюдава и пълно разтваряне на носещата твърда фаза (магнетитни наночастици). Получените бистри разтвори бяха допълнително разреждени до краен обем 5 mL преди инструменталния анализ.

Същите стъпки бяха следвани и при изучаване възстановяването на комплексите в разтвор от  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  наночастици. Установихме, че при загряване в азотна киселина за 15 min (Фигура 15B), сорбента се разтваря само частично, но остатъчната твърда фаза е с червено-кафяв цвят, без магнитни свойства.

Фигура 15. Влияние на условия за възстановяване на изследваните елементи в разтвор върху аналитичните добиви (R%) при използване на: (A)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и (B)  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  наночастици.



Според поведението в етапа на възстановяване изследваните елементи могат да бъдат разделени в три групи. За елементите V, Cu и Pb се получават добиви над 90% още при най-ниската концентрация на азотна киселина ( $3 \text{ mol L}^{-1}$ ) и 15 min за термично третиране. Повишаването както на концентрацията на киселината, така и на времето за нагряване не влияят върху аналитичните им добиви. При втората група елементи (Co и Zn) увеличаването на концентрацията на азотна киселина до  $5 \text{ mol L}^{-1}$  води до повишаване на аналитичния добив, но използването на по-концентриран разтвор на киселина не оказва влияние върху ефективността на възстановяване на аналитите. Най-значимо повлияни от концентрацията на киселината са аналитичните добиви за Ni, As, Se, и Cd, за които се наблюдава нарастване на R% с увеличаване на концентрацията на киселината.

Най-проблемно е възстановяването в разтвор на Se, Cd и As, за които дори при третиране с  $7 \text{ mol L}^{-1}$  азотна киселина за 15 min не могат да се получат количествени аналитичните добиви ( $R_{\text{Se}}=54\%$ ;  $R_{\text{Cd}}=77\%$ ;  $R_{\text{As}}=82\%$ ). Поради тази причина времето на нагряване беше удължено до 20 min, в резултат на което за всички изследвани елементи са постигнати аналитични добиви над 90% с изключение на Se ( $R=75\%$ ).

Оптималната процедура за възстановяване на анализите в разтвор, при използване на сорбент  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  наночастици включва третиране на твърдата фаза с 0.5 mL,  $7 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  и време на загряване 20 min. Получените колоидни системи със суспендирана твърда фаза са центрофугирани и след разделяне на водната фаза тя е разредена до краен обем 5 mL преди инструменталния анализ.

Въпреки, че чрез третиране само с разтвор на азотна киселина успяхме да разрушим комплексите на анализите с APDC и да ги възстановим количествено в разтвор, този подход има следните недостатъци:

- разтваряне на твърдата фаза, което не дава възможност за многократно използване на наночастиците за SPE;
- получените крайни разтвори за анализ са с висока концентрация на  $\text{HNO}_3$  киселина ( $5 \text{ mol L}^{-1}$  и  $7 \text{ mol L}^{-1}$ ) и минерално съдържание, което предполага наличие на сериозно матрично влияние при инструменталното измерване на крайните разтвори;
- необходимостта от разреждане с цел облекчаване на матричното влияние води до намаляване на фактора на обогатяване.

#### *IV.2.5.2 Регент етилендиаминтетраоцетна киселина*

Изброените по-горе недостатъци при използването на азотна киселина ни мотивираха да потърсим друг подход за възстановяване на анализите след SPE. Насочихме се към другата възможност за разрушаване на APDC комплексите, а именно чрез конкурентна комплексообразователна реакция. За целта след SPE на хидрофобните комплекси, разделяне и промиване на твърдата фаза, тя бе третирана с амонячен разтвор на етилендиаминтетраоцетна киселина. Съображенията ни при избора на EDTA, като реагент за възстановяване на анализите в разтвор, са:

- образува стабилни, разтворими във водна среда комплекси с изследваните елементи;
- очаква се по-меко въздействие върху сорбента в етапа на възстановяване (в сравнение с  $\text{HNO}_3$ );
- прост фонов спектър при ICP-MS анализ, който е предпоставка за незначителни спектрални пречения;
- слаб несектрален матричен ефект - не се очаква потискане на аналитичните сигнали, а за трудно йонизиращите елементи като As и Se се очаква положителен матричен ефект, поради високото съдържание на въглерод в крайните разтвори.

За елуиране използвахме изходен разтвор на EDTA приготвен в  $3 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_4\text{OH}$ . Това се наложи, поради ниската разтворимост на органичната киселина във вода. Причината да използваме като реагент киселината, а не по-широко употребяваната ѝ разтворима нейна натриева сол, бе да избегнем загубата на чувствителност породена от високата концентрация на лесно-йонизиращи елементи в крайния разтвор.

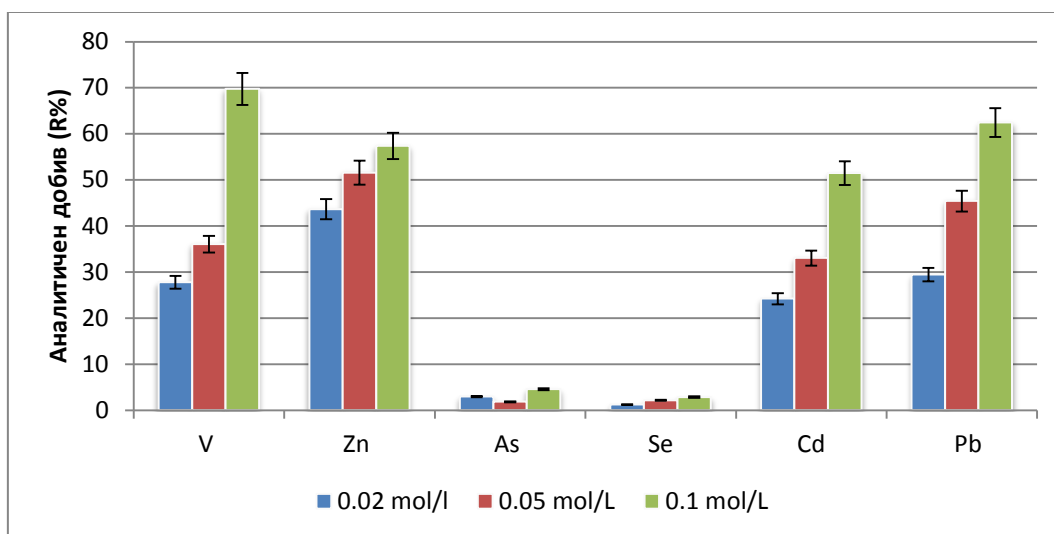
Проследени бяха параметрите, влияещи върху процеса на формиране на комплексите с EDTA като: концентрация на лиганда, pH на средата, време на контакт между фазите и температура.

Първоначално елуирането бе проведено с 5ml разтвор на EDTA при стайна температура и непрекъснато разбъркване. Концентрацията на елуента варирахме от  $0.01 \text{ mol L}^{-1}$  до  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ , а времето за контакт между двете фази варирахме на три нива: 5, 10 и 20 min. Дори и при 20 минути третиране на наночастиците с  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  разтвор на елуента, получените аналитични добиви за всички изследвани елементи бяха под 25%. Вероятно недостатъчното количество на реагента или кинетиката на конкурентния процес на комплексообразуване са причината за получаването на ниски аналитични добиви. Повишаването на концентрацията на EDTA на  $1 \text{ mol L}^{-1}$  и третиране на твърдата фаза за 20 min доведе до разтваряне на наночастиците, най-вероятно поради образуване на разтворими комплекси на Fe и Mn с EDTA. Тъй като целта на това изследване, бе по-меко въздействие върху наночастиците с оглед запазването им след етапа на възстановяване, решихме, че използването на по-високи концентрации е нежелателно.

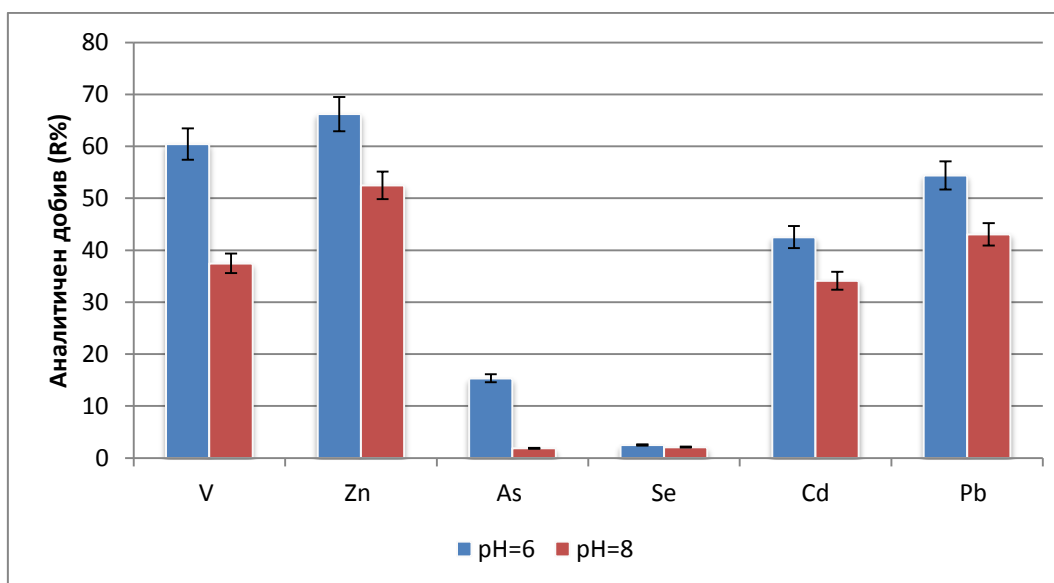
Предвид нестабилността на APDC при висока температура и с цел евентуално ускоряване на образуването на Me-EDTA комплексите, проведохме елуирането при загряване на кипяща водна баня за 5 min. И при този подход количеството на EDTA (Фигура 16), бе варирано на три стъпки в интервала  $0.1 - 0.5 \text{ mmol}$  (5ml разтвор), което отговаря на 100 до 500 кратен молен излишък, спрямо изследваните елементи. Увеличаването на концентрацията на EDTA съществено повишава аналитичния добив за V (70%), Cd (51%) и Pb (62%), докато ефектът за Zn, As и Se не е толкова ясно изразен. Дори при най-високата изследвана концентрация на EDTA, ефективността на възстановяване за As и Se остава под 10%. Имайки предвид предходните ни опити с провеждане на елуирането на студено, считаме че следващо увеличаване на концентрацията на EDTA би довело отново до разтваряне на твърдата фаза, поради което такива изследвания не са провеждани.

Киселинността на средата играе съществена роля върху стабилността на образуваните комплекси. Реакцията на комплексообразуване с EDTA бе проведена при pH 6 и pH 8 (Фигура 17). При pH 6, все още не се очаква значимо протониране на лиганда и условията са благоприятни за формиране на комплекси с йоните с висок положителен заряд, докато по-основната среда е подходяща за двузарядните йони. Резултатите показани на Фигура 17 демонстрират, че слабо киселата среда е по-подходяща за провеждане елуирането за всички аналити.

Фигура 16. Влияние на количеството EDTA върху аналитични добиви (R%) на изследваните елементи. Условия:  $C_A = 10 \mu\text{g L}^{-1}$  за V, Cd, Pb и  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  за Zn, As, Se;  $V_E = 5\text{mL}$ ; време за елуиране 5 min при загряване; pH = 6



Фигура 17. Влияние на pH върху аналитични добиви (R%) на изследваните елементи. Условия:  $C_A = 10 \mu\text{g L}^{-1}$  за V, Cd, Pb и  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  за Zn, As, Se;  $V_A = 50\text{mL}$ ; време за елуиране 5 min при загряване;  $C_{\text{EDTA}} = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$



Използването на разредени разтвори на EDTA, като елуент ни позволява работа при по-меки условия и видимо не атакува сорбента. Този начин за възстановяване на аналитите в разтвор е неприложим за Cu, Ni, As и Se, а за останалите елементи аналитичният добив не надвишава 70%.

Поради това елуирането с EDTA не е включено в следващите изследвания.

#### ***IV.2.6 Оптимизация на параметрите на инструменталните методи за детекция – матрични ефекти при ICP-MS определянето на анализите в разтвори след SPE***

В хода на оптимизацията на параметрите на SPE бе необходимо да се осигури адекватно измерване чрез ICP-MS на два вида пробни разтвори: водната фаза след задържане на Me-APDC комплексите върху повърхността на наночастиците и крайният разтвор след SPE (получен след възстановяване на анализите в разтвор). Матричните ефекти (спектрални и неспектрални) са изследвани и в двата случая, като са тествани и различни подходи за тяхната корекция.

За оценка на възможните спектрални пречения измервахме поне два изотопа за елемент, когато това бе възможно. За анализ бяха избрани свободни от изобарно пречене изотопи на елементите като  $^{60,62}\text{Ni}$ ,  $^{63,65}\text{Cu}$ ,  $^{66,68}\text{Zn}$ ,  $^{111,114}\text{Cd}$  и  $^{206,208}\text{Pb}$ . Освен това, за корекция на спектрални пречения бе използвана октополната реакционна система на инструмента в колизионен режим на работа (с колизионен газ He). За моноизотопните елементи като  $^{59}\text{Co}$  и  $^{75}\text{As}$  бе направено второ измерване и в колизионен режим. Ванадият, който има само един свободен от изобарно пречене изотоп  $^{51}\text{V}$  ( $^{50}\text{V}$  може да бъде запречен от  $^{50}\text{Cr}$  или  $^{50}\text{Ti}$ ) беше също измерван в He режим.

При анализа на водната фаза и крайните разтвори, получени след SPE не бяха установени спектрални пречения, затова и в двата случая при анализ бяха регистрирани изотопите с по-високо природно разпространение и не бе необходимо използването на колизионен газ.

Неспектралните матрични ефекти изследвахме посредством сравняване на чувствителността при анализа на всеки един от изследваните типове разтвори, спрямо тази, получена при анализ на водни стандарти, подкислени с  $0.5 \text{ g cm}^{-3} \text{ HNO}_3$  ( $0.08 \text{ mol L}^{-1}$  за стабилизиране на разтвора). Във всички случаи неспектралните матрични ефекти бяха оценени използвайки Уравнение 6.

$$\text{Matrix Effect}\% = \frac{\text{Sens}_{\text{Matrix}} - \text{Sens}_{\text{AquaStd}}}{\text{Sens}_{\text{AquaStd}}} \times 100 \quad \text{Уравнение 6}$$

където:  $\text{Sens}_{\text{Matrix}}$  е наклон на калибрационната линия в присъствие на изследваната матрица;  $\text{Sens}_{\text{AquaStd}}$  наклон на линията получена при калибрация по водни стандарти, съдържащи  $0.08 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ .

При измерването на остатъчните концентрации на елементите след SPE (когато се оценява E%) регистрирахме потискане на сигналите до 10%, дължащо се на останалото количество лиганд във водната фаза след провеждане на екстракцията.

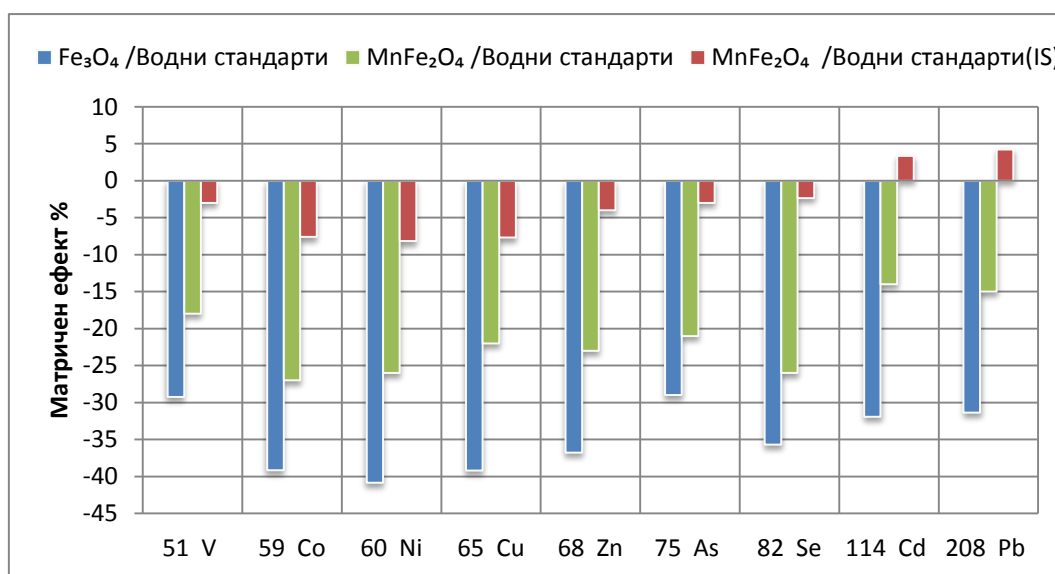
Изследвахме два изотопа  $^{103}\text{Rh}$  и  $^{89}\text{Y}$  като кандидати за вътрешен стандарт и  $^{103}\text{Rh}$  беше избран като по-подходящ за корекция на наблюдаваното матрично влияние за всички елементи.

По-съществено бе матричното влияние, отчетено при ICP-MS анализ на крайните разтвори след SPE, когато възстановяването е провеждано с азотна киселина.

Регистрираното общо матрично влияние може да се дължи на две основни причини: от една страна въвеждането на разтвори с високо съдържание на азотна киселина ( $0.5$  или  $0.7 \text{ mol L}^{-1}$ ); а също така и на матрицата, дължаща се на разтворените наночастици. Приносът на всеки един от двата ефекта оценихме отделно. За да открием влиянието на киселината, приготвихме стандартни разтвори в среда на  $0.5$  или  $0.7 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ . А за да определим матричното влияние на разтворените наночастици - стандартите бяха приготвени в процедурната празна проба, съдържаща същото количество сорбент и преминала през всички етапи на SPE.

Присъствието на азотна киселина причинява слабо потискане на сигналите в интервала от  $7$  до  $12\%$  само за елементите Co, V, Zn, As и Se. Най-сериозна загуба на чувствителност (в диапазона  $-30$ ,  $-40\%$ ) предизвикват напълно разтворените магнетитни наночастици. Почти два пъти по-слабо проявен е матричният ефект, дължащ се на частичното разтваряне на  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  наночастици, където отчетената загуба на чувствителност за всички изследвани елементи беше в диапазона  $-14$ ,  $-27\%$  (Фигура 18).

Фигура 18. Неспектрални матрични ефекти (в %) при ICP-MS анализ на крайните разтвори след SPE, изразени като загуба на чувствителност за елементите в съответната среда, спрямо чувствителността при калибрация по водни стандарти (виж Уравнение 6).



Проведохме допълнителни експерименти, за да установим дали присъствието на разтворените наночастици, сами по себе си, или комбинацията с присъстващия лиганд (APDC) е причината за значимото потискане. За целта сравнихме сигналите за изотопите, регистрирани в разтвори, съдържащи само разтворените наночастици, с тези, получени при измерването на разтвори, съдържащи едновременно разтворената твърда фаза и лиганда. Наблюдаваният неспектрален матричен ефект и в двата случая бе от един и същи порядък, което е доказателство, че основната причина за наблюдаваното потискане на сигналите на анализите е присъствието на матрични компоненти от

разтворения сорбент. Освен това, регистрирахме и дълговременен инструментален дрейф на чувствителността при продължително въвеждане (~2h) на крайните разтвори.

От резултатите представени на Фигура 18 е видно, че наблюдаваното матрично потискане не е елемент-специфично, следователно то по скоро се дължи на затруднения в етапа на пулверизация и транспорт на аерозол, отколкото на ефект на промяна в ефективността на йонизация в плазмения разряд (дължаща се на присъствието на матричните компоненти) или на мас-дискриминация (при транспорта на йонния поток през интерфейс и масспектрометъра). Поради тази причина предположихме, че един вътрешен стандарт ще е в състояние да компенсира матричния ефект. Като потенциален кандидат за вътрешен стандарт изследвахме  $^{103}\text{Rh}$ , който се намира в средата на масовия диапазон. Установено бе, че методът на вътрешния стандарт, добре компенсира матричното влияние – промяната в чувствителността на отношенията аналит/вътрешен стандарт при водни калибрационни разтвори и в присъствие на матрицата варира от +4% за Cd и Pb до -9% за Ni (Фигура 18). Освен това, използването на вътрешен стандарт позволява да се направи корекция на инструменталния дрейф на чувствителността.

***Според нас са възможни две успешни стратегии за решаване на проблема с матричния ефект:***

***1) да се използват за калибрация стандарти, съдържащи разтворени наночастици. Това може да бъде осъществено като стандартните разтвори се приготвят в процедурната празна проба (Matrix Matched Calibration)***

***2) водни стандартни разтвори да бъдат подложени на процедурата на твърдофазна екстракция, при същите условия както и пробните разтвори (SPEcalib).***

***За да се коригира инструменталният дрейф на чувствителността и в двата случая е желателно прилагането на метода на вътрешния стандарт.***

#### ***IV.2.7 Аналитични характеристики на комбинирания SPE-ICP-MS метод***

За да оценим надеждността на предложения метод, 5 многоелементни стандартни разтвора с градиращи концентрации в диапазона 1 - 100  $\mu\text{g L}^{-1}$  за V, Co, Ni, Cd, Pb и 10-1000  $\mu\text{g L}^{-1}$  за Zn, As, Se) бяха подложени на процедурата на магнитно подпомогната SPE при оптималните условия (Таблица 5). Като сорбенти са използвани немодифицирани магнетитни и мангано-феритни наночастици. Чрез прилагане на метода на вътрешния стандарт, бяха изчислени параметрите на регресионните уравнения. Статистическите оценки на отреза и наклона на калибрационните уравнения са извършени чрез функцията LINEST от пакета за статистическа обработка на Microsoft Excel. За всяка матрица определихме и процедурните граници на откриване (PLOD) съгласно  $3s_0$  критерия по Уравнение 7. Резултатите са представени в Таблица 6.



$$PLOD_{SPE} = \frac{3 \times SD_{Bl}}{\text{Наклон}_{SPE \text{Calib}}} \quad \text{Уравнение 7}$$

където:  $PLOD$  са процедурните граници на откриване;  $SD_{Bl}$  е стандартното отклонение на сигналите в разтвори на празна проба (5 повторения). Наклонът е получен при калибрация по стандарти подложени на SPE.

Постигнатата добра прецизност на наклоните на калибрационните линии (RSD% в интервала от 0.5% за V до 5.6% за Se) в комбинация с високите стойности на коефициентите на корелация (>0.999) доказват, че предложеният от нас метод за SPE, основан на използването на сорбенти немодифицирани магнитни наночастици е възпроизводим и приложим за концентриране на пробни разтвори, в които количеството на всеки от анализите не надвишава 5 µg за V, Co, Ni, Cu, Pb и 50 µg за As, Se и Zn.

Таблица 6. Аналитични характеристики, постигнати при ICP-MS анализ на разтвори след SPE при използване на немодифицирани магнитни наночастици.

| Елемент<br>[изотоп] | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                        |                          |                       |                            |     | MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                      |                          |                       |                            |     |
|---------------------|---|--------------------------|-----------------------|----------------------------|-----|---|--------------------------|-----------------------|----------------------------|-----|
|                     | Параметри на калибрационното уравнение <sup>a,b</sup> |                          |                       | PLOD<br>µg L <sup>-1</sup> | ΦO  | Параметри на калибрационното уравнение <sup>a,b</sup> |                          |                       | PLOD<br>µg L <sup>-1</sup> | ΦO  |
|                     | Наклон ±SD<br>(IS ratio µg <sup>-1</sup> L)           | Отрез ±SD<br>(IS ratio ) | Коеф. на<br>корелация |                            |     | Наклон ±SD<br>(IS ratio µg <sup>-1</sup> L)           | Отрез ±SD<br>(IS ratio ) | Коеф. на<br>корелация |                            |     |
| V [51]              | 0.760±0.004   | 0.09±0.05                | 1.0000                | 0.2                        | 9.7 | 1.14±0.01   | 0.02±0.04                | 0.9998                | 0.1                        | 10  |
| Co [59]             | 0.77±0.01   | 1.8±0.2                  | 0.9999                | 0.7                        | 9.7 | 1.17±0.05   | 1.8±0.1                  | 0.9997                | 0.4                        | 10  |
| Ni [60]             | 0.170±0.003   | 0.61±0.07                | 0.9996                | 1.6                        | 9.7 | 0.42±0.04   | 0.24±0.02                | 0.9991                | 0.5                        | 10  |
| Cu [65]             | 0.19±0.01   | 0.21±0.03                | 0.9999                | 2.9                        | 10  | 0.29±0.01   | 0.19±0.01                | 0.9999                | 1.0                        | 10  |
| Zn [66]             | 0.103±0.002   | 0.55±0.09                | 0.9999                | 12                         | 9.2 | 0.149±0.001   | 0.87±0.09                | 0.9997                | 6.9                        | 9.9 |
| As [75 ]            | 0.115±0.002   | 0.16±0.14                | 0.9996                | 3.5                        | 8.4 | 0.150±0.005   | 0.01±0.02                | 0.9995                | 0.9                        | 9.1 |
| Se [82]             | 0.018±0.001   | -0.04±0.04               | 0.9991                | 5.3                        | 9.3 | 0.010±0.001   | 0.002±0.003              | 0.9991                | 1.5                        | 7.4 |
| Cd [111]            | 0.41±0.01   | 0.06±0.03                | 0.9998                | 1.2                        | 9.3 | 0.44±0.01   | 0.04±0.05                | 0.9993                | 0.7                        | 9.8 |
| Pb [208]            | 1.56±0.06   | 0.32±0.15                | 0.9998                | 1.5                        | 10  | 1.12±0.01   | 0.14±0.03                | 0.9996                | 0.8                        | 10  |

<sup>a</sup> Използвани са 5 стандартни разтвора за калибрация в концентрационен интервал 1.0 - 100 µg L<sup>-1</sup> за V, Co, Ni, Cd, Pb и 10-1000 µg L<sup>-1</sup> за Zn, As, Se

<sup>b</sup> <sup>103</sup>Rh е използван като вътрешен стандарт.

ФО – фактор на обогатяване (виж Уравнение 8)

От резултатите представени в Таблица 6 е видно, че и за двата сорбента стойностите получени за отреза на калибрационните линии за елементите Co, Ni, Cu, Zn и Pb са статистически различни от нула, което е индикация за замърсяване на празните проби. Имайки предвид, че следови съдържания от посочените елементи са декларираны от производителите на солите на металите, използвани за синтез на магнитните наночастици, както и избраната от нас процедура за възстановяване, включваща пълно или частично разтваряне на твърдата фаза, ние считаме, че това замърсяване е неизбежно и относително постоянно за отделните сорбенти. За да проверим дали отчетеното замърсяване на празната проба е възпроизводимо, изчислихме относителното стандартно отклонение (RSD%) при анализ на 5 празни проби, приготвени в различни дни и измерени независимо. При използването на сорбент магнетитни наночастици бяха получени стойности за RSD% в интервала от 3.1%

(Ni) до 6.5% (Pb), а за празните проби, приготвени с  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  наночастици, RSD% варира от 1.2%(Co) до 7.1% (Pb). Изследването доказва, че въпреки наличието на замърсяване от използваните реактиви, то е възпроизводимо и може да бъде отчетено и коригирано в хода на анализа.

Факторът на обогатяване е важна характеристика на методите за концентриране. Той се дефинира като отношение на концентрациите на елемента преди и след концентриране. Факторите на обогатяване (ФО) представени в Таблица 6 са изчислени съгласно Уравнение 8, като отношение на наклоните на калибрационните линии получени при използване на двата подхода SPEcalib и Matrix Matched Calibration.

$$\text{ФО} = \frac{\text{Наклон}_{\text{SPE calib}}}{\text{Наклон}_{\text{Matrix Calib}}} \quad \text{Уравнение 8}$$

Постигнатите фактори на обогатяване за всички елементи с изключение, на As (за  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) и As и Se (за  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ), са близки до отношението на изходния и крайния обем (10), което е доказателство за ефективността на проведената процедура за разделяне и концентриране и потвърждава количествените добиви, постигнати от нас.

#### ***IV.2.8 Валидиране на метода на магнитно подпомогната SPE със сорбент немодифицирани наночастици с последващ ICP-MS анализ***

Предложената процедура за твърдофазна екстракция при използване на немодифицирани наночастици като сорбент в комбинация с ICP-MS метод за анализ бе валидирана чрез анализ на сертифицирани сравнителни материали на човешка урина: Medisafe 05404 (след SPE със сорбент  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  наночастици), и Seronorm™ Trace Elements Urine 201205 (с  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  наночастици). Възстановените под формата на разтвор сертифицирани сравнителни материали са обработени преди да преминат процедурата на SPE, както е описано в раздел III.6.1. Екстракцията е проведена при оптималните за всеки сорбент параметри. За да се коригират отчетените матрични влияния както и непълните аналитични добиви за As и Se, като калибрационна стратегия избрахме SPE calib (където пет водни стандартни разтвора с концентрации съответно: 1, 5, 10, 50, 100  $\mu\text{g L}^{-1}$  за V, Co, Ni, Cd, Pb и 10, 50, 100, 500, 1000  $\mu\text{g L}^{-1}$  за Zn, As, Se преминават също през процедурата на SPE) и Rh бе използван като вътрешен стандарт за корекция на инструменталният дрейф. Сертифицираните стойности за концентрациите на елементите както и получените от SPE-ICP-MS анализа резултати, изчислени като средна стойност от пет паралелни измервания със съответната разширена неопределеност U (k=2) са представени в Таблица 7 и Таблица 8.

В тях са включени и методичните граници на откриване за комбинирания SPE-ICP-MS метод за анализ за всеки един от проучените сорбенти, изчислени по Уравнение 9.

$$MLOD_{SPE} = \frac{3 \times SD_{Bl}}{\text{Наклон}_{SPEcalib}} \times \Phi P$$

Уравнение 9

където:  $MLOD$  методични граници на откриване;  $SD_{Bl}$  е стандартното отклонение на сигналите на 5 независими паралелни празни проби, преминали през процедурата на SPE;  $\text{Наклон}_{SPEcalib}$  е наклона на калибрационната линия получен при калибрация SPE calib;  $\Phi P$  е фактор на разреждане.

Резултатите, получени за  $(Fe_3O_4)$ -SPE-ICP-MS анализа на Co, Ni, Cu, Zn, Cd и Pb в сравнителния материал Medisafe (Таблица 7) са статистически неразличими от посочените сертифицирани стойности. За елементите As и Se получихме по-ниски от посочените в сертификата концентрации. Предположихме, че причината за това може да бъде присъствието на различни форми на елементите в реалната проба урина. В своята публикация Yu и съавтори [281] доказват присъствието на множество неорганични, органични и метаболитни форми на арсена в човешката урина измежду които: двете валентни форми на арсена: арсенит (As(III)), арсенат (As(V)), монометиларсенова киселина (MMA), диметиларсинова киселина (DMA), триметиларсинов оксид (ТМАО), арсенобетаин (AB), и арсенохолин (AC). В използваният от нас сертифициран материал е посочена само общата концентрация на арсен.

Таблица 7. Валидиране на  $(Fe_3O_4)$ -SPE- ICP-MS чрез анализ на CCM Medisafe 05404

| Елемент<br>[изотоп]                         | V<br>[51]                | Co<br>[59] | Ni<br>[60] | Cu<br>[65] | Zn<br>[66]           | As<br>[75]          | Se<br>[82] | Cd<br>[111] | Pb<br>[208] |
|---|--------------------------|------------|------------|------------|----------------------|---------------------|------------|-------------|-------------|
| Сертиф.<br>стойност<br>$\mu g L^{-1} \pm U$ | <i>Not<br/>certified</i> | 18±3.8     | 15±3.6     | 250±60     | 800±200 <sup>b</sup> | 250±40 <sup>c</sup> | 200±50     | 8±1.86      | 80±18       |
| SPE-ICP-MS<br>$\mu g L^{-1} \pm U^a$        | < 0.02                   | 17±1.7     | 15±1.8     | 249±22     | 780±90               | 130±16              | 72±10      | 9.1±0.9     | 75±9        |
| $MLOD_{SPE}^d$<br>$\mu g L^{-1}$            | 0.02                     | 0.07       | 0.16       | 0.29       | 1.30                 | 0.42                | 0.57       | 0.13        | 0.15        |

<sup>a</sup> Разширената неопределеност е изчислена при  $k=2$

<sup>b</sup> концентрацията в сертификата е дадена в  $mg L^{-1}$  и преизчислена като  $\mu g L^{-1}$

<sup>c</sup> сертифицирано е общото съдържание на елемента

<sup>d</sup>  $MLOD_{SPE}$  са изчислени съгласно Уравнение 9

За да проверим хипотезата, че причина за занижените резултати са именно различните форми на присъствие на As, проведохме два допълнителни експеримента. Първо проверихме дали различните неорганични форми на присъствие на As имат различно поведение при SPE. За целта бяха приготвени отделни стандартни разтвори на As(III) и As(V) и бе изследван аналитичния добив при SPE. Не открихме различие в поведението на двете форми в зависимост от степента им на окисление, като и за двете форми получихме стойности на аналитичния добив близки до 80%. Резултати за количествена сорбция на As(V) в кисела среда върху немодифицирани магнитни наночастици без допълнителна комплексообразователна реакция е докладвана при пречистване на отпадни води [282,283].

Резултатите, получени от първия експеримент ни насочиха да търсим причината за отклонението на резултата за As поради присъствие на не-деструктирани органични форми, които не се задържат върху наночастиците. Независимо, че разтворите на CCM Medisafe бяха подложени на предварителна MW обработка в присъствие на  $\sim 30\%$  ( $\text{ml ml}^{-1}$ ) азотна киселина, крайните резултати от анализа са по-ниски от сертифицираните стойности. Вероятно разрежданата киселина не е била достатъчна за да разруши напълно или да промени формата на присъствие на органо-арсеновите съединения. За да решим този проблем се насочихме към въздействие на пробите от урина с по-силно окисляваща смес  $\text{KNO}_3:\text{H}_2\text{O}_2$  (30%). Основание да пристъпим към тази стъпка ни даде регистрираното еднакво задържане на двете валентни форми на арсена на повърхността на немодифицираните наночастици, както и публикуваното от Chatterjee [284,285] изследване върху поведението на различните специационни форми на As при третиране със смес азотна киселина-водороден пероксид в MW поле. Според това изследване в зависимост от мощността на приложеното MW поле (температурата), е възможно в крайния разтвор да присъстват само три (As (V); DMA и TMAO) от формите на присъствие на арсена.

Таблица 8. Валидиране на  $(\text{MnFe}_2\text{O}_4)\text{-SPE-ICP-MS}$  чрез анализ на CCM Seronorm™201205

| Елемент<br>[изотоп] | Сертифици-<br>рана<br>стойност<br>$\mu\text{g L}^{-1} \pm U$ | $(\text{MnFe}_2\text{O}_4)\text{-SPE-ICP-MS}$        |  |  |  | ICP-MS анализ на CCM по<br>метода на стандартната<br>добавка |  |
|---------------------|--|--|--|--|--|--|--|
|                     |  | MW третиране с $\text{HNO}_3$                        | MW третиране с $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}_2$ (3:1) |  |  |  |  |
|                     |  | Измерена<br>стойност<br>$\mu\text{g L}^{-1} \pm U^a$ | $\text{MLOD}_{\text{SPE}}^d$<br>$\mu\text{g L}^{-1}$     | Измерена<br>стойност<br>$\mu\text{g L}^{-1} \pm U^a$ | $\text{MLOD}_{\text{SPE}}^d$<br>$\mu\text{g L}^{-1}$ | Измерена<br>стойност<br>$\mu\text{g L}^{-1} \pm U^a$         | $\text{MLOD}_{\text{MCD}}^e$<br>$\mu\text{g L}^{-1}$ |
| V [51]              | $25.2 \pm 1.4$   | $22 \pm 1.8$   | 0.01   | $25 \pm 2.4$   | 0.02   | $29^c \pm 1.2$   | 0.2  |
| Co [59]             | $10.0 \pm 0.6$   | $11.1 \pm 0.9$                                       | 0.04   | $8 \pm 1.8$  | 0.1  | $10.6 \pm 0.8$   | 0.1  |
| Ni [60]             | $50.4 \pm 3.2$   | $52.1 \pm 2.6$                                       | 0.05   | $51 \pm 3.3$   | 0.1  | $55 \pm 2.2$   | 0.2  |
| Cu [65]             | $78 \pm 8^b$   | $70 \pm 6$   | 0.1  | $72 \pm 7$   | 0.3  | $77 \pm 7$   | 0.8  |
| Zn [66]             | $1168 \pm 92$  | $1230 \pm 30$  | 0.7  | $1040 \pm 33$  | 1.5  | $1280 \pm 40$  | 2.3  |
| As [75]             | $142 \pm 6$  | $34 \pm 1.1$   | 0.1  | $121 \pm 16$   | 0.3  | $174^c \pm 15$   | 2.2  |
| Se [82]             | $58.6 \pm 3.1$   | $52 \pm 3$   | 0.2  | $59 \pm 10$  | 0.7  | $66 \pm 9$   | 3.4  |
| Cd [111]            | $4.6 \pm 0.4$  | $5.1 \pm 1$  | 0.07   | $4.7 \pm 2$  | 0.15   | $5.4 \pm 1$  | 0.3  |
| Pb [208]            | $40.3 \pm 2.6$   | $45 \pm 4$   | 0.08   | $44 \pm 4$   | 0.08   | $42 \pm 2$   | 0.6  |

<sup>a</sup>Разширената неопределеност е изчислена при  $k=2$

<sup>b</sup>Съдържанието на Cu в Seronorm™201205 не е сертифицирано, резултата е представен като информационна стойност  $\pm SD$

<sup>c</sup>Измерванията са провеждани с използване на октополната реакционна система с He като колизионен газ

<sup>d</sup> $\text{MLOD}_{\text{SPE}}$  са изчислени съгласно Уравнение 9

<sup>e</sup> $\text{MLOD}_{\text{MCD}}$  са изчислени съгласно Уравнение 10

При анализа на Seronorm 201205 (Таблица 8) сравнихме два подхода за MW подпомогната обработка на пробата – третиране само с разредена азотна киселина и алтернативно - със смес  $\text{к. HNO}_3 : \text{H}_2\text{O}_2$  (30%) в съотношение 3:1. И при двата подхода добавихме едно и също количество от реагентите (4 mL) към аликвотни порции от 10 mL от разтвора на CCM. От резултатите представени на Таблица 8 се вижда, че след въздействието със по-силно окислителната смес от азотна киселина и водороден пероксид измерените концентрации за As и Se в Seronorm 201205 са статистически неразличими от сертифицираните стойности. В сертификата на референтния материал, няма посочена информация за изходните форми на присъствие на арсена, поради което не сме провеждали допълнителни изследвания относно промяната им в резултат на MW третиране, както и точният механизъм за задържане върху твърдата фаза.

Третирането на урината със смес, включваща водороден пероксид, обаче, доведе до намаляване на чувствителността при определянето за всички изследвани елементи, спрямо пробите обработени само с азотна киселина. Наблюдаваният ефект най-вероятно се дължи на присъствието на нереагирал водороден пероксид в разтворите, подложени на SPE. Загубата на чувствителност се отразява в повишаване границите на откриване средно около три пъти (Таблица 8).

**Като обобщение на наблюдаваните резултати можем да кажем, че ако е наложително определянето на As и Se в проби от човешка урина, то е необходимо пробоподготовката да се извърши с  $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O}_2$ , но за сметка на повишени методични граници на откриване. За всички останали аналити могат да бъдат получени по-ниски граници на откриване без компромис с точността на определянето при използване само на азотна киселина в етапа на пробоподготовка.**

Предложеният от нас  $(\text{MnFe}_2\text{O}_4)\text{-SPE-ICP-MS}$  метод за анализ бе сравнен и с ICP-MS анализ на разреден разтвор на CCM Seronorm 201205 без предварителна процедура на разделяне на аналитите от матрицата (Таблица 8). В този случай бяха взети мерки за преодоляване на матричното влияние при ICP-MS определянето, а именно: V и As бяха определяни в колизионен режим, за определянето на мед бе избран свободния от спектрално пречене изотоп с маса 65 аму, и метода на стандартната добавка бе използван като калибрационна стратегия.

Въпреки взетите мерки за корекция на спектралните пречения, за V и As се получават статистически различни резултати, когато ICP-MS анализа се провежда без предварителна процедура за разделяне. **Очевидно инструменталните подходи за корекция на спектралното пречене не са достатъчно ефективни и за точното определяне на тези елементи в урина е наложително да се използва метод за предварително разделяне.**

Методичните граници на откриване получени при анализа на урина по метода на стандартната добавка представени в Таблица 8 са изчислени по Уравнение 10

$$MLOD_{\text{МСД}} = \frac{3 \times SD_{\text{BI}} \times \text{ФР}}{\text{Наклон}} \quad \text{Уравнение 10}$$

където:  $MLOD$  са методични граници на откриване;  $SD_{\text{BI}}$  е стандартното отклонение на сигналите в разтвори на празна проба от MW киселинно разтваряне (5 паралела); ФР е фактора на разреждане на пробата. Наклонът е получен при калибрация по метода на стандартната добавка.

Сравнението на методичните граници на откриване по двата метода (Уравнения 9 и 10) показват подобряване на  $MLOD$  от 3-20 пъти при  $(\text{MnFe}_2\text{O}_4)$ -SPE- ICP-MS анализа спрямо директен анализ по метода на стандартната добавка.

#### IV.2.9 Анализ на проби урина

Разработеният метод беше приложен за анализ на 2 реални проби човешка урина. Към аликутна порция от пробата бе направена добавка от многоелементен стандарт (Merck VI) преди процедурата на SPE. Измерените концентрации (в  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), със съответната разширена неопределеност (U, при  $k=2$ ), в оригиналната проба и пробата с добавка са представени в Таблица 9.

Всички измерени концентрации (с изключение на Cd и Pb) в човешката урина бяха по-ниски от концентрациите в анализирания по-рано ССМ. Поради тази причина като процедура за пробоподготовка предпочетохме третиране само с азотна киселина. В този случай концентрациите за As и Se не могат да бъдат определени коректно, но границите на откриване за останалите елементи са по-ниски.

Таблица 9. Концентрация на елементите в (в  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) със съответната разширена неопределеност U ( $k=2$ ), получени при SPE – ICP-MS анализ на проби човешка урина.

| Елемент<br>[изотоп] | (MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )-SPE- ICP-MS |                                 |  |                      | (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )-SPE- ICP-MS |   |
|---------------------|---|---------------------------------|--|----------------------|---|---|
|                     | Проба1 урина                                    | Проба + добавка                 |  | Аналитичен<br>добив% | Проба2 урина                                  |   |
|                     | $\mu\text{g L}^{-1} \pm U$                      | Добавка<br>$\mu\text{g L}^{-1}$ | Определено<br>$\mu\text{g L}^{-1} \pm U$ |                      | МСД<br>$\mu\text{g L}^{-1} \pm U$             | SPE calib<br>$\mu\text{g L}^{-1} \pm U$ |
| V [51]              | 0.83 ± 0.09                                     | 10                              | 10.6 ± 0.9                               | 98                   | < 0.02  | < 0.02                                  |
| Co [59]             | < 0.3   | 10                              | 9.9 ± 0.7                                | 99                   | 1.7 ± 0.03                                    | 1.3 ± 0.4                               |
| Ni [60]             | 24.4 ± 1.2                                      | 10                              | 33.9 ± 1.6                               | 95                   | 3.9 ± 0.3                                     | 4.0 ± 0.4                               |
| Cu [65]             | 27.1 ± 1.3                                      | 10                              | 36.6 ± 1.9                               | 95                   | 8.8 ± 0.9                                     | 10.8 ± 0.9                              |
| Zn [66]             | 960 ± 20  | 100                             | 1060 ± 50                                | 96                   | 252 ± 21                                      | 291 ± 25                                |
| Cd [111]            | 5.4 ± 0.6                                       | 10                              | 15.2 ± 1.2                               | 98                   | 1.6 ± 0.1                                     | 1.8 ± 0.2                               |
| Pb [208]            | 46.9 ± 1.6                                      | 10                              | 57.2 ± 1.6                               | 103                  | 1.2 ± 0.1                                     | 1.2 ± 0.1                               |

За всички изследвани елементи в проба 1 получихме аналитични добиви на добавките над  $R>95\%$ , което доказва, че **предложената магнитно-подпомогната твърдофазна екстракция е надежден и възпроизводим метод за групово разделяне и концентриране на изследваните елементи**. Статистически идентичните резултати за съдържанието на елементите получени при анализ на проба 2 по МСД и SPEcalib доказват, че **калибрацията чрез стандарти подложени на SPE процедурата**

**ефективно коригира неспектралното матрично влияние и може да се прилага успешно при серийни анализи на урина.**

#### ***IV.2.10 Матрични ефекти при ICP-OES определянето в разтвори след SPE върху немодифицирани мангано-феритни наночастици***

Процедурата на твърдофазна екстракция на целевите елементи може да се комбинира и с последващ ICP-OES анализ. Сериозните матрични ефекти, проявени при измерване на разтворите след твърдофазна екстракция върху немодифицирани наночастици с ICP-MS метода ни мотивираха да проверим и проявлението им при ICP-OES.

Проведохме изследване на спектралните и неспектрални матрични ефекти, проявявани при ICP-OES метода след екстракция с мангано-феритни наночастици. Възстановяването на анализите бе извършено с азотна киселина ( $7 \text{ mol L}^{-1}$ ) чрез третиране: за 10 min при стайна температура (елуиране) и престояване в киселината до 24 часа за разтваряне на твърдата фаза. При кратко време за контакт на азотната киселина с твърдата фаза и ниска температура, не се наблюдава значимо разтваряне на наночастиците. Поради тази причина очаквахме и по-слабо изразени матрични ефекти при инструменталното определяне.

От групата наблюдавани елементи са изключени As и Se, поради ниската им чувствителност при ICP-OES метода.

При емисионния анализ са наблюдавани най-малко две емисионни линии за елемент (Таблица 4), като интензитетите на емисионните линии са измервани само при аксиално наблюдение на разряда, защото то осигурява по-висока чувствителност.

За да изберем подходящите спектрални линии и начина на фонова корекция проучихме емисионните спектри на празна проба и моделни разтвори, преминали през SPE.

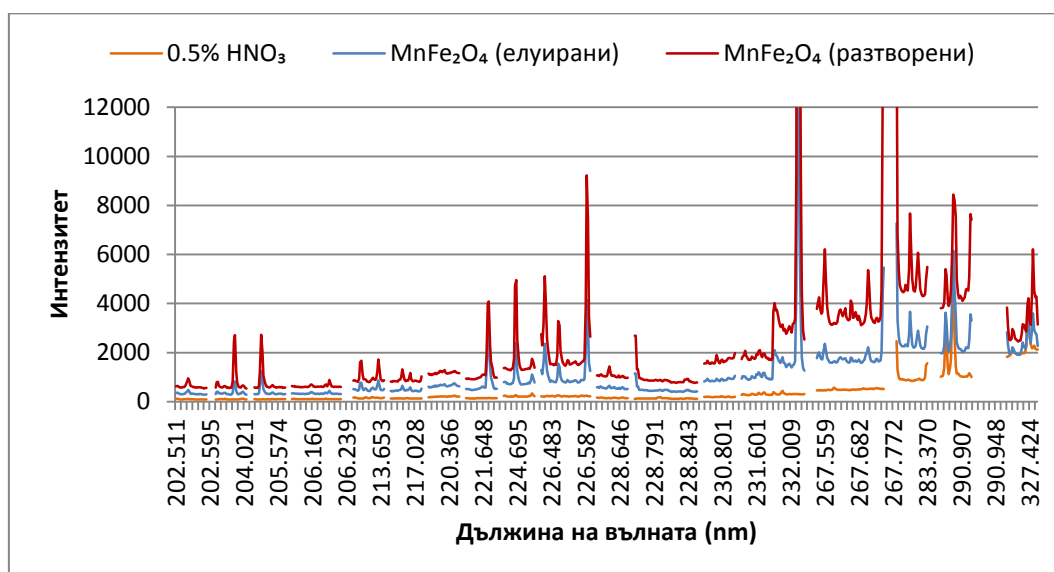
На Фигура 19 са представени фоновите спектри в празна проба след SPE (съдържаща частично или напълно разтворената матрица от мангано-феритни наночастици), които са сравнени със спектъра на двойно дестилирана вода с добавка на азотна киселина ( $0.08 \text{ mol L}^{-1}$ ). Наблюдаваните спектрални диапазони обхващат избраните емисионни линии на изследваните елементи.

Присъствието на матрицата в крайните разтвори след SPE води до нарастване на непрекъснатото фоново излъчване на плазмата в целия диапазон на дължини на вълните, което се засилва с увеличаване концентрацията на матрични елементи в крайния разтвор.

Повишаването на фоновите сигнали на празна проба (спрямо тези за дестилирана вода), е различно в отделните области на изследвания спектрален интервал. В началото на диапазона от 202 nm до 220 nm фоновите сигнали нарастват съответно 3 пъти за елуираните и 6 пъти за напълно разтворените наночастици. След 220 nm този фактор нараства до 4 за елуираните и 7 за разтворените наночастици. Най-значимо повишаване

на фона е регистрирано в диапазона 230 nm - 232 nm, съответно от 5 до 10кратно. След 267 nm факторът на промяна на фона започва да намалява, като след 290.8 nm регистрирахме средно повишаване на фоновите сигнали съответно 2 (за разтворените 4) пъти. Причините за наблюдаваната промяна на фоновите сигнали най-вероятно са: неквантуващи се процеси на йонизация и рекомбинация на матричните компоненти или емисия на молекулни или радикалови форми с тяхно участие, образувани в студените зони на плазменият разряд, както и на термична емисия от твърди частици, които могат да бъдат регистрирани при аксиално наблюдение на разряда.

Фигура 19 Фонове емисионни сигнали в празна проба след SPE при различните подходи на възстановяване и воден стандарт.



Освен това, заснетият емисионен спектър на празните проби след SPE, включва и дискретните емисионни линии на матричните компоненти (Fe и Mn), чийто интензитет, ширина и брой очаквано нарастват при пълно разтваряне на сорбента. Регистрирани бяха забележими сигнали, дори и за ниско-чувствителни линии основно на Fe и в по-малка степен на Mn, което усложнява емисионния спектър и е предпоставка за поява на спектрално пречене върху линиите на изследваните елементи.

За да са се изберат подходящи спектрални линии на анализите са наблюдавани общо 15 емисионни линии. За идентифициране на някои от пречещите линии на матричните елементи е използвана базата данни от емисионни линии на NIST [286].

Свободни от спектрално пречене са емисионните линии на Cd (228.802 nm); Co (228.616 nm и 230.786 nm); Pb (220.353 nm) и V (290.880 nm). В близост до емисионните линии за елементите Cd (214.440 nm и 226.502 nm); Cu (327.390 nm и 213.597 nm) и Ni (232.003 nm и 231.604 nm) бяха регистрирани спектрални линии и на матричните компоненти – най-вече на желязо (Фигура 20). Въпреки това, горепосочените линии могат да бъдат използвани за анализ при адекватно избрани позиции за фонова корекция и начин за отчитане на емисионните сигнали. За да



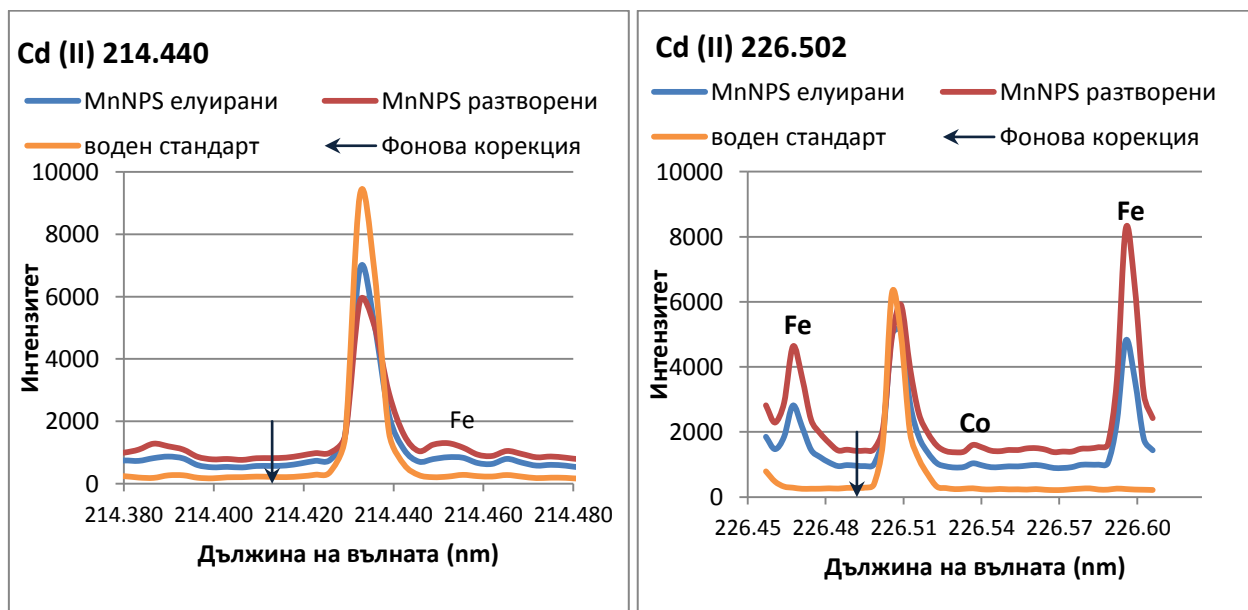
предотвратим завишаване на измерения аналитичен сигнал, поради влияние от съседните пикове на матричните компоненти, отчитаме интензитета за конкретната линия само по максимум, вместо обичайния подход за измерване на спектралния пик по площ, препоръчан от фирмата производител на ICP-OES инструмента. Променихме и позицията за корекция на фона в тези случаи (както е показано на графиките във Фигура 20). За всички изброени линии предпочетохме да направим едностранна корекция на фоновия сигнал, от лявата страна на спектралния пик.

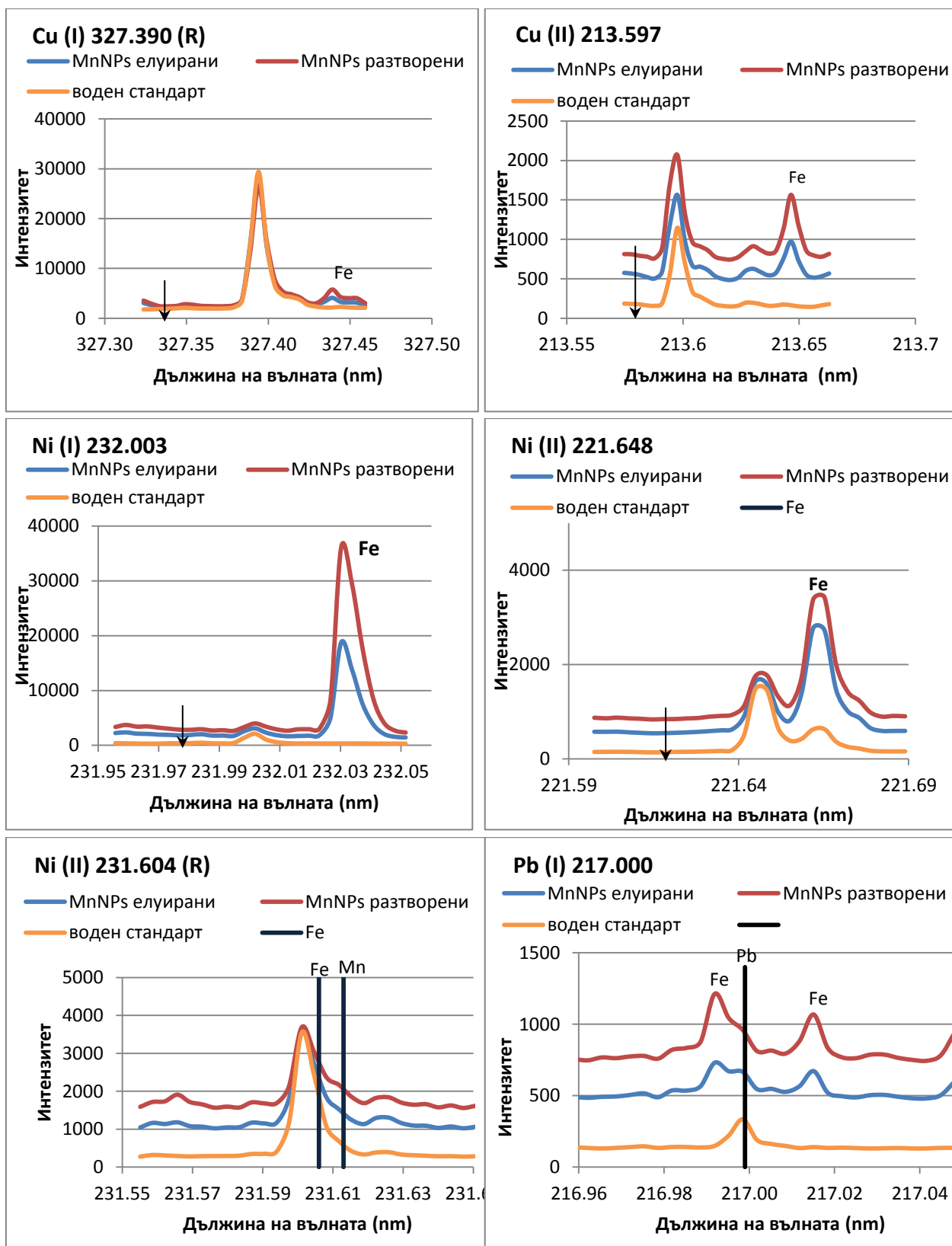
Емисионната линия на Ni (231.604 nm), която е препоръчана от производителя, не може да бъде използвана в случаите на SPE с немодифицирани наночастици, защото е препокрита от близко разположените емисионни линии на Fe (231.606 nm) и Mn (231.609 nm). Подобно спектрално пречене регистрирахме и за емисионната линия на Pb (217.000 nm) и пречеща линия на Fe (216.995 nm), а линията на Zn (202.548 nm) е директно препокрита от ниско-чувствителна линия на Fe. Последните три линии не са подходящи за анализ в присъствие на мангано-феритна матрица.

От получените резултати е видно, че възстановяването на аналитите в разтвор чрез елуиране, не облекчава съществено спектралните пречения, дължащи се на разтворения сорбент.

Представените на Фигура 20 спектри показват, че регистрираните спектрални пречения се дължат основно на присъствието на Fe в разтворите след SPE. Затова считаме, че ако екстракцията се проведе върху магнетитни наночастици, наблюдаваните ефекти ще бъдат още по-силно изразени, поради по-високата концентрация на пречещият елемент.

Фигура 20. Емисионни линии за аналитите регистрирани във водни стандартни разтвори и разтвори след SPE при двата изследвани начина за възстановяване. Концентрацията на елементите във всички разтвори е  $0.5 \text{ mg L}^{-1}$ . С (R) са отбелязани препоръчаните от производителя линии за анализ





Неспектралните матрични ефекти бяха изследвани посредством сравняване на чувствителността при въвеждане на всеки един от изследваните типове разтвори, спрямо тази, за водни стандарти подкислени само с  $\text{HNO}_3$  ( $0.08 \text{ mol L}^{-1}$ ). Нормираните чувствителности спрямо водни стандарти отчетени при двата начина на възстановяване

на анализите в разтвор са представени на Фигура 21. Сериозно потискане на аналитичните сигнали бе регистрирано и при двете серии разтвори.

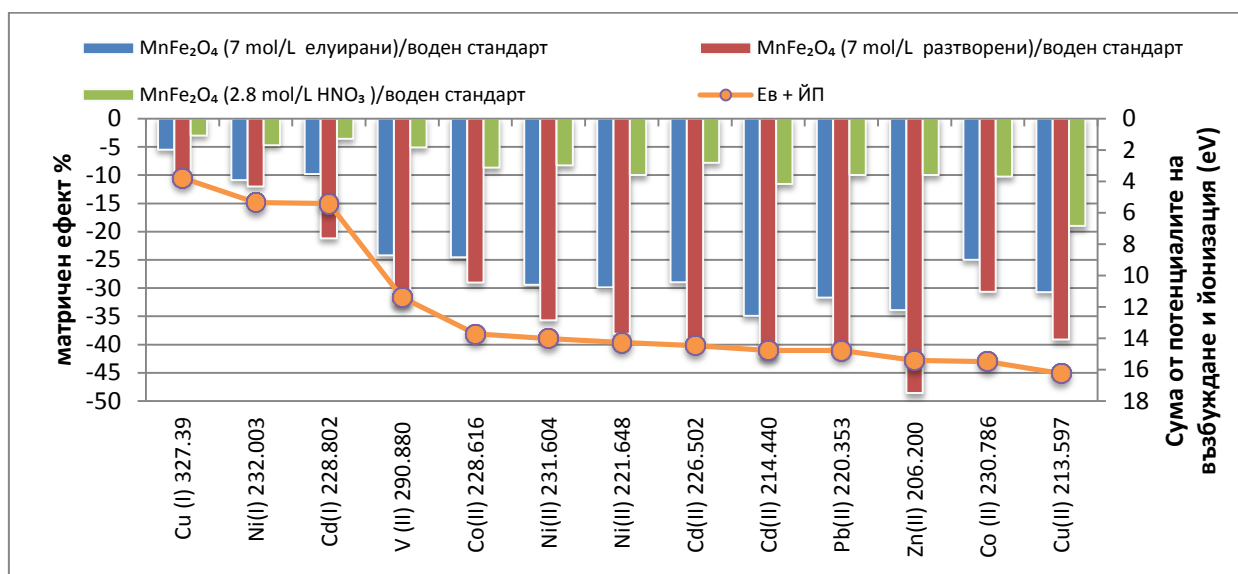
За разлика от маспектрометрията, където неспектралния матричен ефект, не е елемент специфичен, тук поведението за различните типове емисионни линии, дори и за един и същ елемент, е доста различно. Сериозна разлика в поведението се регистрира в зависимост от вида на излъчващата частица, като по-слабо повлияни са атомните емисионни линии. Сравнението за двойките атомна/йонна линии на елементите: Cu; Ni и Cd показва, че във всички случаи матричното влияние е по-силно изразено при йонните линии. Регистрираното намаляване на чувствителността на йонните, спрямо атомните линии, е от 2 (Cd) до 4 (Cu) пъти. Ясно изразена е тенденцията на усилване на матричното влияние в зависимост от потенциала на възбуждане (за атомните линии) или сумата от потенциалите на възбуждане и йонизация за йонните линии (представен също на Фигура 21). От фигурата е видно, че най-слабо е матричното влияние при меката ( $E_b=3.78$  eV) атомна линия на Cu (327.393 nm) и се засилва при междинните линии на Ni 232.003 и Cd 228.802 (с потенциали на възбуждане съответно 5.34 и 5.48 eV). Отклонение от общата тенденция на поведение отчетохме при твърдата йонна линия на Co (230.786 nm), при която относителната промяна на чувствителността (-19%) е близо два пъти по-малка в сравнение с линията на Pb (-40%), която е със съпоставими стойности на потенциалите на възбуждане и йонизация. Възможно обяснение на това поведение е вероятността за инверсно възбуждане поради увеличената непрекъсната фонова емисия на плазмения разряд в този диапазон от спектъра в присъствие на матричните елементи (Фигура 19). При експеримента с елуиране на твърдата фаза, където количеството на матричните елементи Fe и Mn е по-ниско, матричният ефект е намален, но коментираните тенденции се запазват. Облекчаването на матрицата води до редукция на неспектралния ефект за всички линии, но въпреки това за Cd (214.440 nm) и Zn (206.200 nm) загубата на чувствителност достига до -34%. Наблюдаваното поведение е индикация за промяна на условията в плазменият разряд при ICP-OES определяне на анализите в разтвори след SPE.

Принос в неспектралното матрично влияние може да има и високата концентрация на азотна киселина ( $7 \text{ mol L}^{-1}$ ). За да се намали матричният ефект проведохме експеримент с допълнително разреждане на пробите (след пълно разтваряне на наночастиците) с фактор 2.5, с което се намалява и концентрацията на матричните компоненти и на  $\text{HNO}_3$ . Резултатите от този експеримент (Фигура 21) показват, че потискането е намалено с от 3 до 6 пъти, тоест надвишава фактора на разреждане и е ясно доказателство за облекчен матричен ефект при измерване на разтворите след SPE. Поради тази причина всички следващи измервания бяха проведени с допълнително разреждане на пробите до краен обем 5 mL преди инструменталното определяне.

Както вече бе коментирано по-горе, големите разлики в поведението на аналитичните сигнали за един и същи елемент, в зависимост от типа на линията и потенциалите на възбуждане и йонизация, правят изборът на адекватен вътрешен

стандарт практически невъзможен. При ICP-OES определянето не бе отчетен значим дълговременен инструментален дрейф (< 5% за 1h). Следователно и при ICP-OES анализа, е препоръчително калибрационните стандарти да бъдат приготвяни в присъствие на матрицата, тоест чрез добавки на анализите в процедурната празна проба (Matrix Matched Calibration) или да бъдат подложени на SPE (SPE Calib)

Фигура 21. Неспектрални матрични ефекти (в %) при ICP-OES анализ на крайните разтвори след SPE изразени като загуба на чувствителност за елементите в съответната среда, нормирана спрямо чувствителността при калибрация по водни стандарти съгласно Уравнение 6



И при двата инструментални метода (ICP-OES и ICP-MS) за анализ на разтворите след SPE отчетохме потискане на сигналите на елементите, дължащо се на разтворената твърда фаза. За разлика от мас-спектрометрията обаче, при емисионния метод допълнително затруднение създават както множеството спектрални пречения, така и специфичното неспектрално матрично влияние върху всяка конкретна аналитична линия. Комбинацията от мерки за корекция на матричното влияние: 1) адекватен избор на аналитична линия и 2) калибрационна стратегия, предопределят границите на откриване (респ. определяне) на комбинирания SPE-ICP-OES метод.

#### IV.2.11 Аналитични характеристики на разработения SPE-ICP-OES метод за анализ.

Аналитичните характеристики на метода за наблюдаваните емисионни линии определихме при калибрация по стандарти преминали през процедурата на SPE (SPE Calib). Всяка калибрационна серия съдържа празна проба и 3 стандартни разтвора, в концентрационен диапазон 20 - 100  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Възстановяването на елементите в разтвор е извършено чрез пълно разтваряне на наночастиците с азотна киселина. След измерване при аксиално наблюдение на плазмения разряд и отчитане на интензитета по максимум

на емисионния пик, определихме наклоните на регресионните уравнения със съответните статистически оценки и фоновите еквивалентни концентрации (BEC).

Таблица 10. Аналитични характеристики постигнати при SPE-ICP-OES анализа

| Елемент<br>( $\lambda$ nm) | Наклон $\pm$ SD<br>Инт. $\mu\text{g}^{-1}$ L | BEC<br>$\mu\text{g L}^{-1}$ | Коеф. на<br>корелация | Процедурни<br>границы на<br>откриване<br>$\text{PLOD}_{\text{SPE}}$<br>$\mu\text{g L}^{-1}$ | Фактор на<br>обогаляване |
|----------------------------|--|-----------------------------|-----------------------|---|--------------------------|
| Cd<br>(214.440)            | $98 \pm 3$                                   | 1.3                         | 0.9993                | 2.7   | 8.9                      |
| Cd<br>(226.502)            | $63 \pm 2$                                   | 5.6                         | 0.9997                | 3.8   |                          |
| Cd<br>(228.802)            | $75 \pm 4$                                   | 1.5                         | 0.9997                | 3.2   |                          |
| Co<br>(228.616)            | $43 \pm 2$                                   | 11                          | 1.0000                | 1.8   |                          |
| Co<br>(230.786)            | $37 \pm 1$                                   | 8.1                         | 0.9999                | 1.7   | 9.7                      |
| Cu<br>(213.597)            | $11 \pm 2$                                   | 22                          | 0.9995                | 5.5   |                          |
| Cu<br>(327.390)            | $490 \pm 20$                                 | 1.2                         | 0.9999                | 0.4   | 9.0                      |
| Ni<br>(232.003)            | $24 \pm 4$                                   | 8.5                         | 0.9997                | 1.1   | 9.8                      |
| Ni<br>(221.648)            | $15 \pm 3$                                   | 11                          | 0.9995                | 1.5   |                          |
| Pb<br>(220.353)            | $6.4 \pm 0.5$                                | 22                          | 0.9998                | 4.2   | 9.9                      |
| Zn<br>(206.500)            | $22 \pm 1$                                   | 3.4                         | 0.9990                | 1.1   | 9.0                      |
| V<br>(290.880)             | $189 \pm 9$                                  | 23                          | 0.9990                | 1.5   | 9.9                      |

За всички спектрални линии (Таблица 10) изчислихме процедурните граници на откриване (Уравнение 7) на база 3  $S_0$  критерий и постигнатите фактори на обогаляване. За всички изследвани елементи, с изключение на Cd, Cu и Zn получихме фактори на обогаляване близки до теоретичния фактор на концентриране 10.

При създаване на крайния метод за ICP-OES анализ след провеждане на SPE с немодифицирани мангано-феритни наночастици избрахме следните спектрални линии: Cd 214.440 nm; Co 230.786 nm; Cu 327.393 nm; Ni 232.003 nm; Pb 220.353 nm; V 290.880 nm; Zn 206.500 nm. Критериите, който спазвахме при този избор бяха: по-ниска граница на откриване (като комплексна оценка за чувствителност и повторяемост на емисионните сигнали) за свободна от спектрални пречения аналитична линия. Представените аналитични характеристики показват, че процедурата на магнитно

подпомогната SPE успешно може да се съчетае с последващ ICP-OES анализ на Cd, Co, Cu, Ni, Pb и Zn в концентрационен диапазон от 20 до 100  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

### **IV.3. Твърдофазна екстракция на изследваните елементи върху модифицирани наночастици**

В предишния раздел доказахме, че немодифицирани магнитни наночастици могат успешно да се използват като твърда фаза при екстракция на хидрофобните APDC комплекси на изследваните елементи. Проблем при така проведената магнитно-подпомогната екстракция бе етапът на възстановяване на анализите в разтвор, при който се разтваря и твърдата фаза. В резултат бяха наблюдавани силни матрични ефекти при инструменталното определяне и с двата метода (ICP-MS и ICP-OES). Освен това, порцията наночастици се използва еднократно.

Възможно решение на наблюдаваните проблеми е модификация на твърдата фаза, която да осигури предпазването ѝ от агресивното действие на азотната киселина, използвана за възстановяване на анализите в разтвор. Според нас, от разгледаните в раздел I.2.3.1 начини за модификация на магнитни наночастици, най-подходяща е модификация от типа ядро-обвивка със слой  $\text{SiO}_2$ .

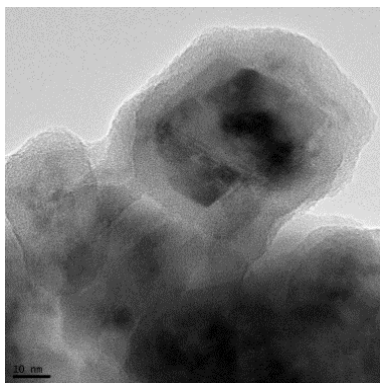
#### ***IV.3.1 Силиконирани мангано феритни наночастици***

Повърхностното модифициране на магнитните наночастици със силиконов слой ги предпазва от агломерация и ги стабилизира в кисела среда, но в същото време води до намаляване на магнитните им свойства [109,201]. Това би увеличило времето за магнитно сепариране на твърдата фаза и следователно ще удължи процедурата на SPE. По тази причина, при модифициране на повърхността работихме само с мангано-феритните наночастици. За тях очакваме, че въпреки екранирането на силиконовия слой, бързината и ефективността на магнитно стимулираното разделяне при SPE може да се запазят в разумни граници, поради по-високата намагнитеност на материала.

Обвиването на магнитните ядра със  $\text{SiO}_2$ , проведохме по модифициран метод на Ströber (раздел III.4), успешно приложен за силиконирание на  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  наночастици [175]. Покриването на магнитното ядро с повърхностен слой се осъществява с помощта на ултразвуково поле. Това допринася за значително ускоряване на реакцията, като в същото време осигурява по-добро хомогенизиране на суспензията и възпрепятства агломерацията на наноразмерната твърда фаза в процеса на модификацията.

##### ***IV.3.1.1 Охарактеризиране на $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ наночастици***

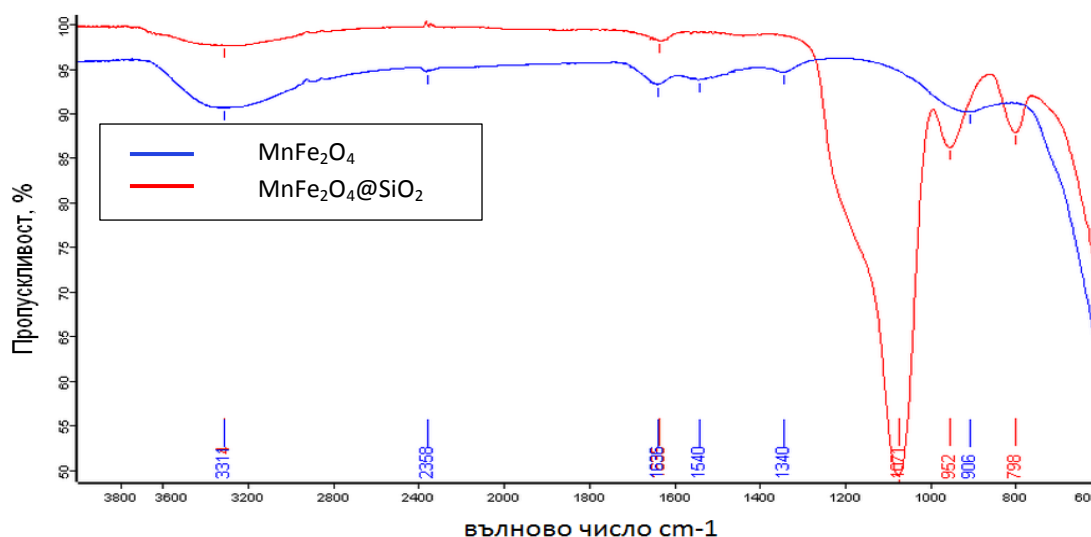
Ефективността на модификацията на наночастиците оценихме чрез заснемането им посредством трансмисионен електронен микроскоп (ТЕМ) (Фигура 22). Покриването със силиконов слой увеличава размера на наночастиците. Въпреки използването на ултразвук, очевидно е протекъл и процес на частична агломерация. В резултат най-фината фракция от наночастиците (тази с диаметър  $\sim 2\text{ nm}$ ) не може да бъде различена, но въпреки това, модифицираните наночастици остават с диаметър под 50 nm.



Фигура 22. ТЕМ изображение на модифицирани  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  наночастици

Получените силиконирани наночастици са охарактеризирани и чрез ATR-FTIR (Фигура 23). Наблюдаваната интензивна ивица при  $1071\text{ cm}^{-1}$  в ATR FTIR спектъра на модифицираните наночастици, отговаряща на асиметрично трептене на връзката Si-O-Si, както и ивицата при  $798\text{ cm}^{-1}$  (Si-O), доказват успешното покритие на магнитното ядро със слой  $\text{SiO}_2$ .

Фигура 23. ATR-FTIR спектър на  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$  наночастици.



#### ***IV.3.2 Твърдофазна екстракция на хидрофобни Me-APDC комплекси върху $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ наночастици***

Проверихме възможността за SPE на изследваните елементи под формата на хидрофобните им комплекси с APDC върху модифицираните наночастици. При този експеримент условията за провеждане на SPE свързани с провеждането на комплексообразователната реакция като: рН на средата, количество на лиганда и време за екстракция запазихме на оптималните стойности, установени за немодифицираните мангано-феритни наночастици (Таблица 5). Количеството на твърдата фаза бе увеличено двукратно (10 mg), имайки предвид отчетеното увеличаване размера на наночастиците след силиконирание (Фигура 22). Направена бе промяна и в процедурата на

възстановяване на елементите в разтвора. Елуирането беше проведено за 10 min, при стайна температура, и непрекъснато разбъркване, като бе увеличен обемът на азотната киселина на 2 mL (при оптималната концентрация  $7 \text{ mol L}^{-1}$ ). След третирането с киселина не беше отчетена промяна на количеството на сорбента. При това изследване избрахме ICP-OES като инструментален метод за детекция, защото той се оказа по-проблемен от гледна точка на спектрални и неспектрални пречения в крайните разтвори, при използване на немодифицирани наночастици.

Фоновите сигнали в процедурната празна проба не се отличаваха от тези на двойно дестилирана вода, а спектърът в близост до емисионните линии на анализите не съдържа линии на матричните компоненти. Това доказва, че покривният слой от  $\text{SiO}_2$  успешно предпазва магнитното ядро от агресивното действие на киселината и възпрепятства разтварянето на твърдата фаза в етапа на елуиране. Последното дава възможност да се измерват най-чувствителните емисионни линии на анализите при комбинацията на SPE с ICP-OES метода. Следователно може да се заключи, че модификацията на твърдата фаза, елиминира спектралното пречене.

И в този случай е необходимо допълнително разреждане на разтворите преди ICP-OES измерване, за да се намали концентрацията на азотната киселина (до краен обем 5 ml, т.е. работи се с фактор на концентриране 10). При измерване на крайните разтвори след SPE върху силиконирани наночастици регистрирахме по-ниски аналитични добиви, спрямо постигнатите при немодифицирани. Аналитични добиви над 90% са получени за Cu, Co, Ni и Pb, докато за Zn, V и Cd стойностите им варират около 70%. Възможно обяснение за получените резултати е протичането на конкурентна сорбция на Me-APDC комплексите върху хидрофобната повърхност на съда, в които се провежда екстракцията. За да проверим тази хипотеза, след екстракция на елементите от моделен разтвор (концентрация  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  за Cd, Co, Cu, Ni, Pb, V и  $1000 \mu\text{g L}^{-1}$  за Zn), твърдата фаза е пренесена в друг съд. Стените и капачката на епруветката, в която е проведено разделянето, са третирани с 2 ml,  $7 \text{ mol L}^{-1}$  азотна киселина при загряване на водна баня за 15 min и са измерени концентрациите на анализите в киселия извлек от стените на съда. Установихме, че сорбцията върху стените на съда варира в интервал от 5 до 15% от общото количество на изследваните елементи в моделния разтвор, подложен на SPE. Очевидно, повърхностната модификация на наночастиците води до намаляване способността им да адсорбират Me-APDC комплекси, при което част от тях се отлагат върху хидрофобните повърхности на реакционния съд.

Считаме, че най-подходящата стратегия за калибрация при SPE върху силиконирани мангано-феритни наночастици в комбинация с ICP-OES метод за измерване е стандартните разтвори да преминат през процедурата на екстракция (SPECalib), което ще коригира както непълните аналитични добиви, така и неспектралния матричен ефект.

На Таблица 11 са сравнени процедурните граници на определяне постигнати при SPE върху немодифицирани и силиконирани мангано-феритни наночастици, изчислени на база  $10 S_0$  критерий и постигнатите фактори на обогатяване. (Уравнение 11)



$$PLOQ_{SPE} = \frac{10 \times SD_{Bl}}{\text{Наклон}_{SPECalib}} \quad \text{Уравнение 11}$$

където:  $PLOQ$  са процедурните граници на определяне;  $SD_{Bl}$  е стандартното отклонение на сигналите в разтвори на празна проба (5 повторения). Наклонът е получен при калибрация по стандарти подложени на SPE.

Наклоните и в двата случая са изчислени за калибрационни серии, съдържащи празна проба и 3 стандартни разтвора, в концентрационен диапазон 20 - 100  $\mu\text{g L}^{-1}$ , преминали през процедурата на SPE. Възстановяването на елементите в разтвор е чрез елуиране с 2 ml азотна киселина (7 mol  $\text{L}^{-1}$ ).

Таблица 11. Процедурни граници на определяне  $PLOQ$  в  $\mu\text{g L}^{-1}$  постигнати при SPE върху силиконирани и немодифицирани мангано-феритни наночастици в комбинация с ICP-OES

| Елемент ( $\lambda$ nm) | Процедурни граници на определяне $PLOQ$ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) |   | Елемент ( $\lambda$ nm) | Процедурни граници на определяне $PLOQ$ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) |   |
|-------------------------|--|---|-------------------------|--|---|
|                         | MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub>               | MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (елуиране) |                         | MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub>               | MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (елуиране) |
| Cd (214.440)            | 6.6  | 5.1   | Ni (231.604)            | 3.3  | <b>ЗАПРЕЧЕНА</b>                            |
| Cd (226.502)            | 5.4  | 4.8   | Ni (232.003)            | 3.7  | 3.4   |
| Cd (228.802)            | 3.0  | 2.8   | Ni (221.648)            | 1.6  | 4.8   |
| Co (228.616)            | 1.2  | 3.0   | Pb (220.353)            | 9.1  | 14  |
| Co (230.786)            | 0.6  | 2.8   | Pb (217.000)            | 11   | <b>ЗАПРЕЧЕНА</b>                            |
| Cu (213.597)            | 5.3  | 9.1   | Zn (206.200)            | 2.2  | 3.1   |
| Cu (327.390)            | 1.2  | 1.2   | Zn (202.548)            | 1.3  | <b>ЗАПРЕЧЕНА</b>                            |
|                         |  |   | V (290.880)             | 7.2  | 4.9   |

От данните представени в таблицата е видно, че кадмий и ванадий имат леко повишени граници на определяне при използването на силиконирани, спрямо немодифицирани магнитни наночастици. Причина за това е намалената ефективност на задържане на комплексите върху силиконираната повърхност на твърда фаза.

Обратната тенденция се отчита за двете линии на кобалт, Cu (213.597 nm), Pb (220.353 nm) и Ni (221.648 nm). В този случай, границите на определяне намаляват, поради отстранения ефект от повдигане на плазмения фон в спектралния интервал 200-232 nm. Възможността да се използва по-чувствителната линия на Zn, при SPE върху силиконирани наночастици позволява да се постигне почти двукратно намаляване на границата за определяне.

Предпазването на магнитните ядра със защитен слой, възпрепятства разтварянето на фазата при контакта с азотната киселина. По този начин се елиминира спектралното пречене, от присъствието на Fe и Mn, регистрирано при използването на немодифицирани НЧ в комбинация с ICP-OES и се облекчава неспектралния матричен ефект. При използването на силиконирани наночастици обаче, доказахме че протича конкурентна сорбция на хидрофобните комплекси на анализите върху стените на епруветката. Това води до намаляване на аналитичните добиви и факторите на обогатяване и рефлектира в повишаване на процедурните граници на определяне.

#### ***IV.3.1 Силиконирани мангано-феритни наночастици, импрегнирани с лиганд APDC***

С цел преодоляване на проблема с непълните аналитични добиви, поради конкурентната сорбция на хидрофобните комплекси върху стените на реакционния съд, се насочихме към промяна начина на задържане на анализите върху твърдата фаза. Един от възможните подходи е лигандът да се фиксира на повърхността на наночастиците и комплексообразувателната реакция с анализите да се извършва директно на повърхността на твърдата фаза. От възможностите разгледани в раздел I.2.3.1 избрахме да подложим на допълнителна модификация силиконирани мангано-феритни наночастици, чрез импрегниране с APDC. Причината да се насочим към това решение е структурата на лиганда (Фигура 6). Според нас, опитът за химична модификация на голите наночастици с пиролидин дитиокарбаматния анион, би довел до намаляване на капацитета му като лиганд, поради вероятността от включване на серните атоми в химична връзка с желязо или манган от твърдата фаза.

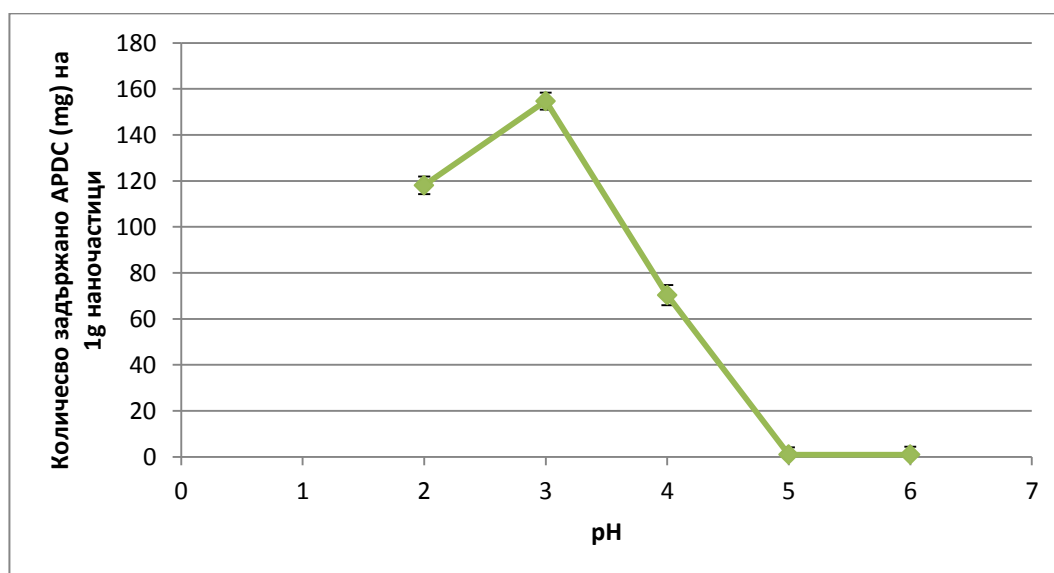
За да запазим активни потенциалните координационни места на лиганда, се насочихме към създаване на процедура за задържането му върху силиконирани наночастици чрез третиране на твърдата фаза със суспензия от APDC във водна среда. За да изберем оптималните условия за провеждане на импрегнирането, проследихме влиянието на: киселинността на разтвора; времето на контакт между двете фази и концентрацията на APDC. Като оценка за влиянието на отделните фактори използвахме количеството задържан реагент на единица маса от наночастиците. За целта бе проведен ICP-OES анализ на сярата във водните разтвори след провеждане на модификацията. Условиата на инструменталното определяне са дадени в Таблица 4. Стандартните разтвори за калибрация са приготвяни от изходния разтвор на лиганда използван за модификация.

Киселинността на разтвора оказва влияние върху повърхностния заряд на твърдата фаза и формата на присъствие на лиганда. И двата фактора влияят върху адсорбцията на реагента върху наночастиците. От литературни данни е известно че рН на средата, при която силиконирани наночастици имат нулев повърхностен заряд ( $pH_{zch}$ ) е  $\sim 3$  [180]. При по-висока киселинност, зарядът на наночастиците е положителен, а при  $pH > pH_{zch}$  повърхността на твърдата фаза е отрицателно заредена. От друга страна, имайки предвид протолизната константа на пиролидин дитиокарбаматната киселина

( $pK_a = 3.300 \pm 0.002$ ) е ясно, че при стойности на  $pH \leq 3$  тя присъства основно в протонирана форма, която е електро-неутрална и с ограничена разтворимост във вода.

Поради тези причини, ефективността на импрегниране бе изследвана в диапазона  $pH$  стойности от 2 до 8 варирани със стъпка 1  $pH$  (Фигура 24). Долната граница на изследвания  $pH$  интервал е избрана имайки предвид, че лигандът се разлага сравнително бързо при  $pH$  на разтвора под 2. При тази постановка на експеримента са обхванати възможностите – повърхностният заряд на наночастиците да е положителен, нулев и отрицателен, а лиганда да присъства в системата под формата на анион, в протонирана форма, или при съизмерими концентрации на двете форми ( $pH = 3$ ).

Фигура 24. Влияние на киселинността на водната фаза върху количеството APDC (mg) импрегнирано върху  $MnFe_2O_4@SiO_2$  наночастици. Условия:  $C_{APDC} = 2 \text{ g L}^{-1}$ ;  $m_{HCl} = 0.5 \text{ g}$ ;  $V_{\text{водна фаза}} = 50 \text{ mL}$ ; време за контакт 2 h



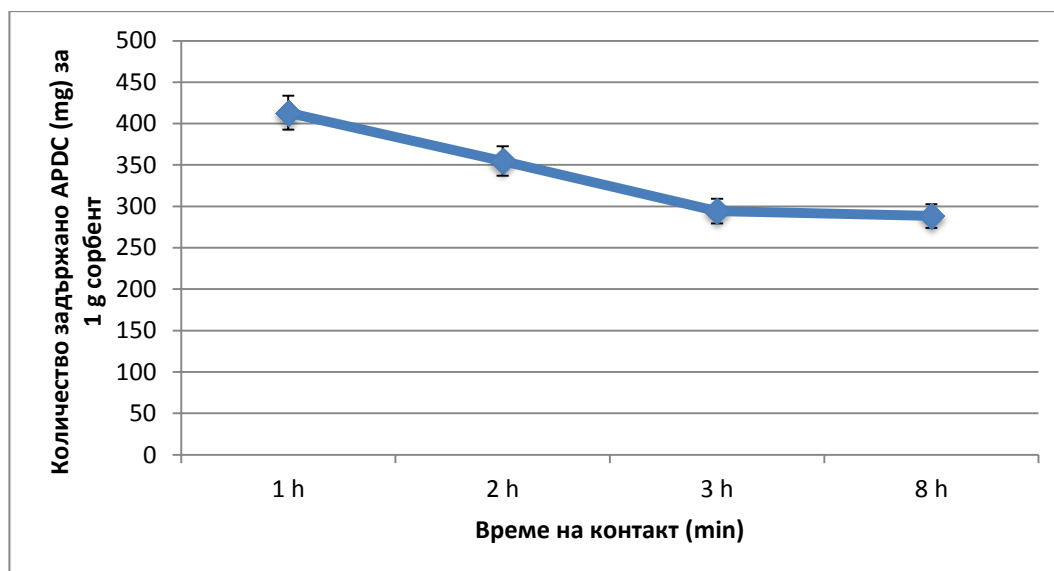
Най-добри резултати бяха получени при провеждане на процедурата в кисела среда ( $pH$  2-3). При тези условия повърхностният заряд на наночастиците е 0 ( $pH=3$ ) или слабо положителен ( $pH=2$ ), а лигандът е преимуществено под форма на пирролидин дитиокарбаматна киселина. Това според нас подпомага неговата физична адсорбция на повърхността на силиконирани частици. При понижаване на киселинността на разтвора ( $pH \geq 4$ ) степента на задържане на лиганда рязко намалява под 5%. Обяснение на ефекта може да се търси в отблъскването между отрицателно заредената повърхност на сорбента и присъствието на лиганда под формата на анион.

Тъй като от концентрацията на хидроксониеви катиони в разтвора оказва влияние, както върху повърхностния заряд на сорбента, така и върху степента на протониране на пирролидин дитиокарбаматния йон, проверихме как се отразява начинът на смесване на реагенти и твърда фаза върху количеството задържан лиганд. За целта са проведени три серии експерименти, при които достигането на оптималната киселинност е постигано по различен начин: 1) смесват се сорбент и лиганд, след което се достига

желаната стойност  $pH=3$ ; 2) Двете изходни суспензии на сорбент и лиганд се довеждат до  $pH=3$  и след това се смесват 3) Суспензията на лиганда се обработва до  $pH=3$  и към нея се добавя суспензия от наночастици. Резултатите от проведените експерименти показват, че по първите два подхода се получават най-добри и статистически неразличими резултати, т.е. необходимо е киселинността на средата да се довежда до желаната стойност в присъствие и на сорбента и на лиганда, независимо дали присъстват едновременно в системата или самостоятелно.

Проследихме влиянието на времето за контакт, между суспендиращия лиганд и твърдата фаза, върху ефективността на импрегнирането. Времето за импрегниране е варирано в интервал от 1 до 8 часа (Фигура 25). Най-добри резултати се получават при кратко време за контакт (1h). Двукратното удължаване на импрегнирането води до намаляване на количеството задържан APDC с 14%, след което загубите нарастват на 30% и остават постоянни при третиране от 3 до 8 h.

Фигура 25. Влияние на времето за контакт между двете фази върху количеството APDC (mg) импрегнирано върху  $MnFe_2O_4@SiO_2$  наночастици. Условия:  $C_{APDC} = 6 \text{ g L}^{-1}$ ;  $m_{HCl} = 0.5 \text{ g}$ ;  $V_{\text{водна фаза}} = 50 \text{ mL}$ ;  $pH=3$



Един час третиране на твърдата фаза е достатъчно за ефективно задържане на лиганда върху наночастиците, без да удължава излишно етапа на подготовка на сорбента. Затова за всички следващи експерименти, импрегнирането е проведено за време 1 час.

При оптималните условия на киселинност и време за импрегниране, проследихме влиянието на количеството лиганд в системата, върху ефективността му на задържане върху силиконирани наночастици. Изходното количество на APDC е варирано на 4 стъпки – 50, 100, 200 и 300 mg. Закономерно с нарастване на изходното количество се увеличава и количеството импрегниран лиганд, като при третиране на твърдата фаза със суспензия с най-високата изследвана концентрация ( $6 \text{ g.L}^{-1}$ ) достигнахме до задържане

на  $410 \pm 5$  mg APDC на 1 g твърда фаза, което съответства на ~68% ефективност на задържане на лиганда, върху силиконирани наночастици.

След модификацията, импрегнираните наночастици се промиват двукратно с двойно дестилирана вода и се съхраняват под формата на суспензия във вода с концентрация  $50 \text{ mg ml}^{-1}$ . Установихме, че е възможно съхранение на получения сорбент до 30 дни, без промяна на качествата на модифицираните наночастици.

#### ***IV.3.2 Твърдофазна екстракция на изследваните аналити върху $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -APDC наночастици***

Изследвахме приложимостта на импрегнираните с APDC силиконирани наночастици, като сорбенти при твърдофазна екстракция на многоелементен моделен разтвор (ICP multi-element standard solution VI). Екстракцията проведехме в статичен режим.

Чрез еднофакторен експеримент са оптимизирани параметрите, свързани с провеждането на комплексообразувателната реакция като: киселинност на средата, количество на твърдата фаза (респективно внесения с нея лиганд) и времето за екстракция. Проучени са възможностите за възстановяване на аналитите в разтвор и многократно използване на наночастиците. Във всички случаи, като параметър за оценка е използван аналитичния добив, изчислен съгласно Уравнение 5.

##### ***IV.3.2.1 Влияние на киселинността на средата***

Механизмът на задържане на металните катиони при твърдофазна екстракция върху импрегнирани наночастици е чрез реакция на комплексообразуване, протичаща на повърхността. Ефективността на протичане на реакцията зависи от това, колко от атомите на лиганда участващи в създаването на донорно-акцепторни връзки с комплексообразувателя, са останали свободни след модификацията. В нашият случай нямаме предварителна информация, дали след импрегнирането и двата серни атома в пиролдин дитиокарбаматния анион са свободни да взаимодействат с аналитите. Освен това считаме, че най-вероятно докладваната в научната периодика стехиометрия на комплексите за двувалентни йони (молно отношение метал: лиганд 1:2 [204]) също няма да бъде запазена. Всичко това ни дава основание да очакваме промяна във влиянието на киселинността на водната фаза върху ефективността на екстракцията, спрямо вече изследваната при екстракция на хидрофобни комплекси върху немодифицирани магнитни наночастици (раздел IV.2.1).

За да изберем оптимална стойност на pH проследихме промяната на аналитичния добив за изследваните елементи при вариране на киселинността в диапазона  $4 \div 8$  pH единици. Желаната стойност на pH е постигната чрез добавяне на  $\text{NH}_4\text{OH}$  ( $3 \text{ mol L}^{-1}$ ). Горната граница на изследвания pH интервал е определена от гледна точка на стабилност на модифицираните наночастици. При третиране на твърдата фаза с воден

разтвор с  $\text{pH} \geq 9$  установихме, че задържаният на повърхността лиганд преминава в разтвора. Освен това, в основна среда очакваме и протичане на конкурентни реакции на образуване на хидроксокомплекси на изследваните елементи. Резултатите от проведеното изследване са представени на Фигура 26.

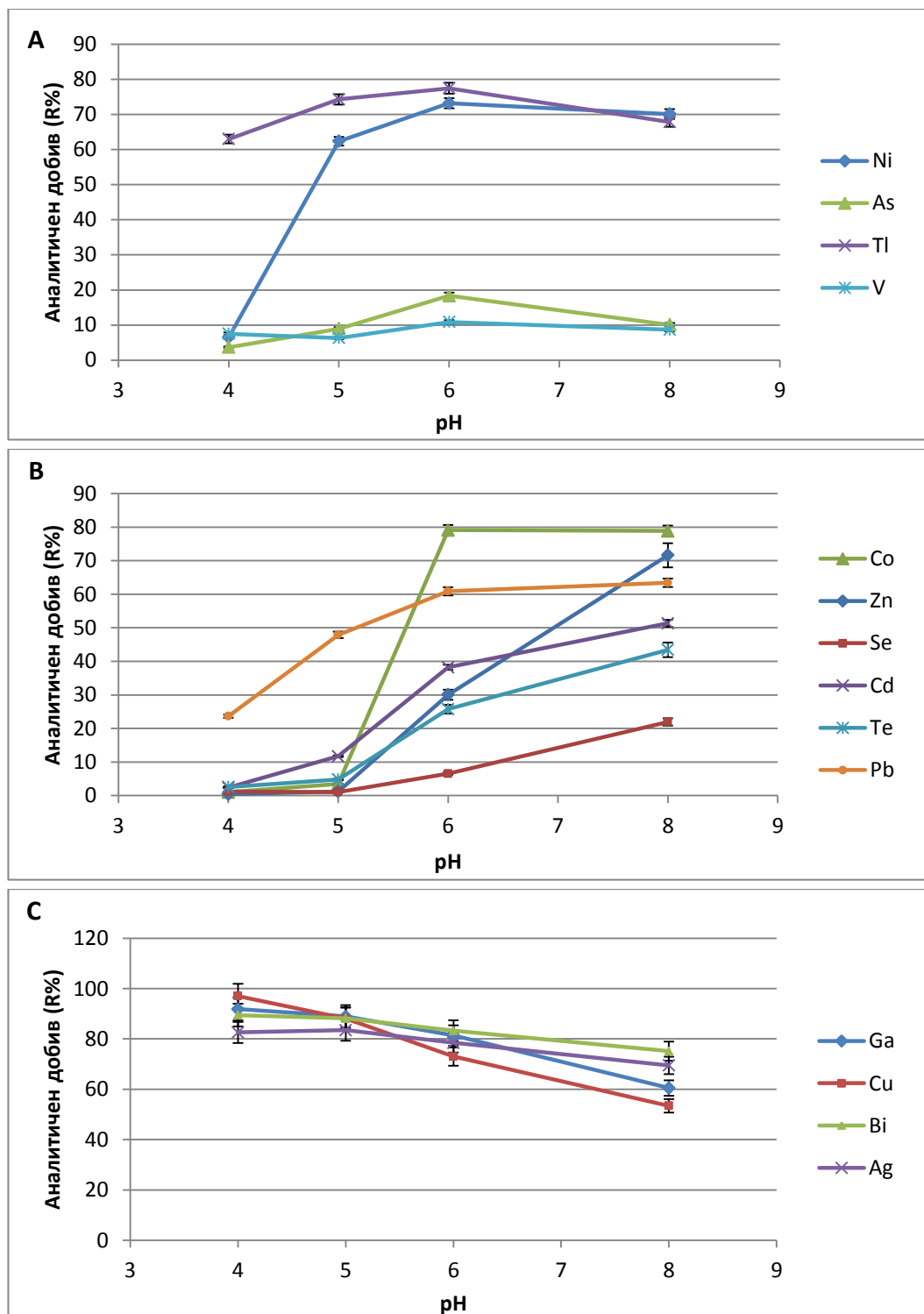
Изследваните елементи могат да се разпределят в три основни групи, в зависимост от поведението си при промяна на  $\text{pH}$  на разтвора. За анализите включени в първата група (Ni, As, Tl и V на Фигура 26 А) се наблюдава нарастване на аналитичния добив с намаляване на киселинността на средата, достига се до максимум ( $\text{pH} = 6$ ), а в основна среда добивът отново намалява. За втората група елементи (Фигура 26 В) аналитичният добив нараства с повишаване на  $\text{pH}$  на средата. Тази тенденция е много ясно изразена за Zn, Se, Cd и Te, докато при Co и Pb при  $\text{pH} \geq 6$  аналитичният добив остава относително постоянен. Точно обратното поведение показват елементите от третата група (Ga, Cu, Bi и Ag Фигура 26 С). Единствено при тях екстракцията преимуществено протича в кисела среда и с увеличаване на  $\text{pH}$  на разтвора се наблюдава ясна тенденция към намаляване на аналитичния добив.

От данните, представени на Фигура 26 е видно, че за V, Zn, As, Se и Te в целия изследван диапазон от стойности на  $\text{pH}$  получаваме много ниски аналитични добиви ( $R\% < 40\%$ ). При SPE на хидрофобни комплекси с APDC върху немодифицираните наночастици, доказахме че за количествената екстракция на V, Zn и As е необходимо по-голямо количество от лиганда (60 mg - Фигура 12). От данните за процедурата на импрегниране изчислихме, че внесеното количество на APDC с порцията модифицирани наночастици е приблизително 8 пъти по-малко.

Резултатите от това изследване показват, че при провеждане на комплексообразователната реакция на повърхността на наночастиците, в която участва вече адсорбирания лиганд, влиянието на киселинността на разтвора е по-критично. Това от една страна налага да се работи при по-ниска киселинност на разтвора, за да се стимулира задържането на по-голяма част от изследваните елементи, а от друга предоставя възможност за увеличаване на селективността и екстрахиране на малки групи от елементи, чрез вариране на  $\text{pH}$  на разтвора. Например Ga, Cu, Bi и Ag могат селективно да се екстрахират с високи добиви при  $\text{pH}=4$ , докато Zn, Cd, Se и Te най-добре (макар и непълно) се екстрахират в основна среда. Поради това, елементите от последната група не са включени в следващите изследвания.

С оглед приложението на твърдофазната екстракция за целите на многоелементния анализ считаме, че най-подходящо е разделянето да се провежда в слабо кисела среда при  $\text{pH} = 6$ . За сравнение може да се отбележи, че оптималната киселинност при провеждане на комплексообразователната реакция в разтвор и последващо задържане на хидрофобните комплекси върху голи наночастици бе  $\text{pH}=4$ .

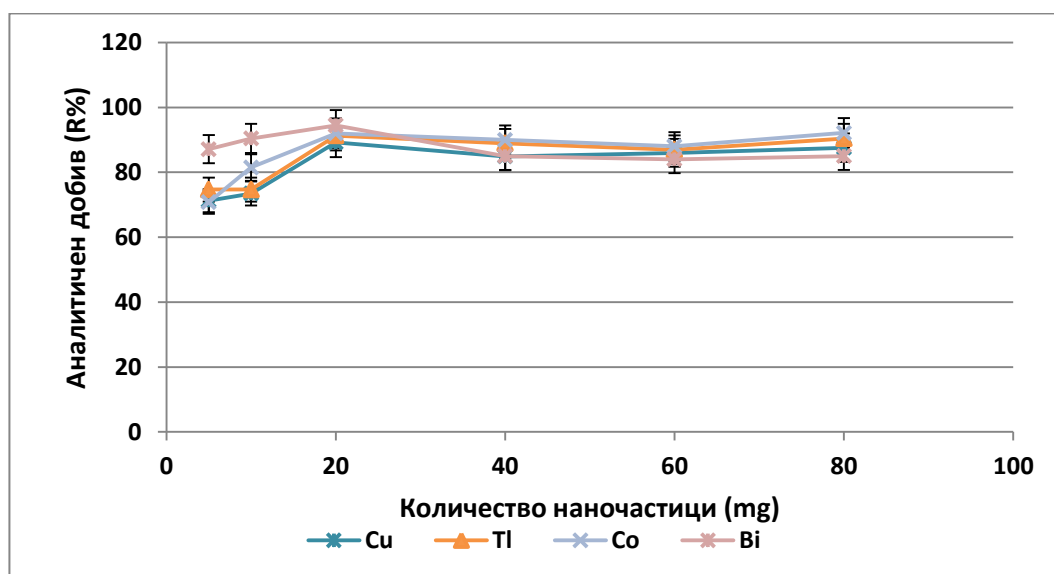
Фигура 26. Влияние на pH на средата върху аналитичния добив на елементите при използване на импрегнирани с APDC силиконирани мангано-феритни наночастици. Условия: 20 mg сорбент,  $C_A = 10 \mu\text{g L}^{-1}$  за V, Co, Ni, Cu, Ga, Ag, Cd, Te, Tl, Pb, Bi и  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  за Zn, As, Se;  $V_A = 50\text{mL}$ ;  $t_{\text{extr}}=15\text{min}$ ; елуент -  $1\text{mol L}^{-1}\text{HNO}_3$ ;  $t_{\text{el}}=15\text{min}$ .



#### IV.3.2.2 Влияние на количеството на твърдата фаза

Количеството на модифицираните наночастици, оказва влияние върху ефективността на екстракционната процедура, както от гледна точка на контактната повърхност на внесената в системата твърда фаза, така и от броя активни центрове (формирани от задържания лиганд) върху, които се извършва реакцията с анализите. При проведената оптимизация, количеството на наночастиците е варирано в интервала от 5mg до 80 mg (Фигура 27). В това изследване са представени резултатите за Cu, Tl, Co и Bi избрани като представители за всяка група елементи разгледани в предния раздел.

Фигура 27. Влияние на количеството на  $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APDC}$  наночастици върху аналитичния добив на елементите. Условия:  $\text{pH}=6$ ;  $C_A = 10 \mu\text{g L}^{-1}$ ;  $V_A = 50\text{mL}$ ;  $t_{\text{extr}}=15\text{min}$ ; елуент -  $7\text{mol L}^{-1}\text{HNO}_3$ ;  $t_{\text{el}}=15\text{min}$ .



Както вече показахме в раздел IV.3.1.1 силиконирането на наночастиците е свързано с увеличаване на размера и масата на частиците от твърдата фаза. Това е съпроводено с агломерация и загуба на най-фината фракция, което неминуемо намалява съотношението повърхност/маса на наночастиците. Вследствие на това, бе логично да очакваме увеличаване на количеството на твърдата фаза. От данните представени на Фигура 27 е видно, че при модифицираните наночастици за ефективно провеждане на екстракцията са необходими поне 20 mg, като последващото увеличаване на масата им до 80 mg не подобрява аналитичните добиви. Това количество е близо 7 пъти по-голямо от порцията немодифицирани наночастици (Фигура 13), при които само 3 mg сорбент бяха достатъчни за постигане на степени на екстракция над 90%.

Всички следващи изследвания са провеждани при използване на 20 mg  $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APDC}$  наночастици



#### *IV.3.2.3 Влияние на времето за екстракция*

Промяната в механизма на задържане на анализите при използване на импрегнирани наночастици, би трябвало да рефлектира и върху необходимото време за контакт между разтвора и твърдата фаза ( $t_{\text{extr}}$ ). За разлика от провеждането на комплексообразователната реакция в разтвор, където вероятността за ефективни удари между участниците в реакцията е по-голяма, в този случай йоните на анализите трябва да достигнат повърхността на наночастиците, където се намира импрегнирания лиганд, за да протече взаимодействието. Поради това проследихме влиянието на времето на екстракция, като го варирахме в диапазона от 5 до 30 минути на 4 стъпки: 5, 10, 20 и 30 min. Установихме, че при силиконирани и импрегнирани наночастици двукратното увеличаване на времето на контакт (от 5 на 10 min) незначително подобрява аналитичните добиви (с 5-10%), след което те остават относително постоянни. Затова считаме, че време на контакт между двете фази 10 min е добър компромис между ефективност и бързина на стъпката на екстракция.

#### *IV.3.2.4 Възстановяване на анализите в разтвор*

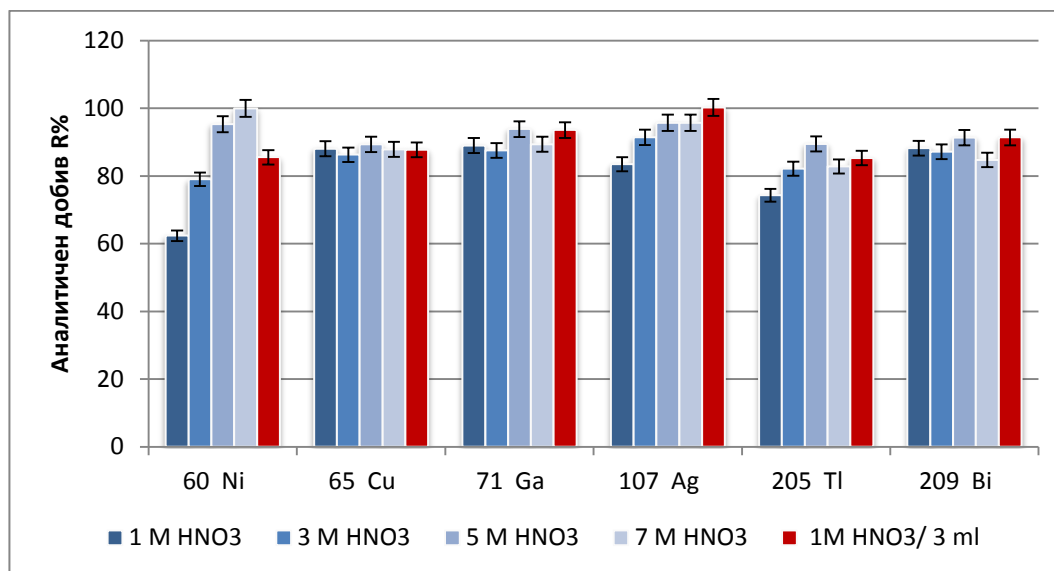
След разделяне на двете фази, модифицираните наночастици са промити двукратно с двойно дестилирана вода. За възстановяване на анализите в разтвор избрахме третиране на наночастиците с азотна киселина. Доказахме, че покриването на магнитното ядро със слой  $\text{SiO}_2$  го предпазва от агресивното действие на киселината, затова не очаквахме да се проявят проблемите свързани с разтваряне на сорбента, които бяха дискутирани в раздел IV.2.5.1. Елуирането е проведено при нагриване на кипяща водна баня за 15 min с 1ml разтвор на азотна киселина. Крайните разтвори са разреждени с фактор 5 преди инструменталното измерване. В хода на оптимизацията проследихме влиянието на концентрацията на киселината (от  $1 \text{ mol L}^{-1}$  до  $7 \text{ mol L}^{-1}$ ) върху получените аналитични добиви (Фигура 28).

Третирането с по-концентриран разтвор на азотна киселина (до  $5 \text{ mol L}^{-1}$ ) води до увеличаване на аналитичните добиви за Ni, Ag и Tl. За останалите анализи се получават статистически неразличими резултати. При всички случаи, работата с най-концентрирания разтвор ( $7 \text{ mol L}^{-1}$ ) не повишава ефективността на елуирането. С оглед на неспектралното матрично влияние, при инструменталните методи за детекция (ICP-OES и ICP-MS) считаме, че използването на толкова висока концентрация на киселината не е необходимо.

От данните представени на Фигура 28 е видно, че елуирането с 3 mmol азотна киселина е достатъчно за получаване на аналитични добиви близки до 80% за всички изследвани анализи. Това ни мотивира да проверим възможността за елуиране на анализите с по-разреден разтвор, запазвайки количеството на киселината (3 mL,  $1 \text{ mol L}^{-1}$  разтвор) без да разреждаме допълнително елуата (Фигура 28). По този начин постигаме увеличаване на фактора на концентриране, при приемлива от гледна точка на матричен ефект, концентрация на киселината. Резултатите от проведения експеримент, показват че при този начин на третиране на твърдата фаза се постигат аналитични добиви в

интервала от 85% за Tl до 100% за Ag, а теоретичният фактор на концентриране е 16.7 (при 50 ml изходен обем, 3 ml елуент).

Фигура 28. Влияние на условията за възстановяване на изследваните елементи в разтвор върху аналитичните добиви (R%) при използване на импрегнирани с APDC силиконирани мангано-феритни наночастици



#### IV.3.2.5 Фактор на обогатяване

При внасянето на лиганда заедно с твърдата фаза и провеждането на реакцията с аналитите на повърхността ѝ, факторът на обогатяване може да бъде повишен чрез многократна екстракция върху една и съща порция наночастици или чрез голямо вариране на изходен спрямо краен обем. И двата подхода не са приложими при провеждане на SPE чрез задържане на хидрофобните комплекси на аналитите върху немодифицирани наночастици. В този случай екстракция от голям изходен обем ще е свързана с увеличаване на вероятността за загуби поради конкурентна сорбция на комплексите по значително по-голямата повърхност на стените на съда, а също така и до съществено увеличаване на количеството на APDC, необходимо за количествено протичане на реакцията.

Възможността за повишаване фактора на обогатяване при използването на импрегнирани с лиганд наночастици, проверихме като тествахме и двата посочени подхода. За целта моделни разтвори бяха подложени на:

- Акумулиране на изследваните елементи чрез многократна SPE (от порция проба с обем 50 ml), като броят на проведените екстракции е вариран на 3 нива съответно: един, два и десет пъти.
- еднократна екстракция от изходен обем проба 500 ml

Всеки един от двата използвани начина за постигане на по-висок фактор на обогатяване има своите предимства и недостатъци. Екстракцията от малък изходен обем е благоприятна от гледна точка на по-голяма вероятност за ефективни удари между

аналитите и активните центрове на повърхността на наночастиците (необходимо е по-малко време за контакт между фазите) и в същото време отделянето на наночастиците от малък обем проба е облекчено, защото те се намират в обсега на по-силно магнитно поле. Стойностите и на двата параметъра (време за контакт и разделяне) са установени в етапа на оптимизация на SPE. От друга страна, необходимостта от многократно повторение на процедурата на екстракция увеличава вероятността за загуби на наночастици в етапа на разделяне и значително удължава общото време необходимо за провеждане цялата процедура (~5 h и 30 min при десетократна екстракция).

При еднократна екстракция от голям изходен обем, вероятността за загуба на твърдата фаза в етапа на разделяне е минимална, но следва да се увеличат както времето на контакт между фазите, така и времето за магнитна сепарация (~ 50 min за ефективно разделяне на наночастиците, при увеличаване на изходния обем на 500 ml).

При експеримента, оценяващ различните начини на провеждане на екстракцията, количеството на всеки от анализите беше запазено постоянно (0.5 µg). Параметрите, касаещи ефективност на провеждане на комплексообразувателната реакция (като киселинност на средата и количество наночастици), бяха запазени на оптималните им стойности, съответно pH=6 и 20mg MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-APDC наночастици. Възстановяването на анализите проведохме чрез третиране на наночастиците с 5ml, 1mol L<sup>-1</sup> азотна киселина при загряване за 15 min. Увеличаването на крайният обем на елуента, бе наложително заради големия реакционен съд, в който се провежда екстракцията с обем на моделния разтвор 500 ml. Резултатите от проведеното изследване са обобщени в Таблица 12

Таблица 12. Фактори на обогатяване, постигнати при многократно провеждане на SPE или увеличаване на изходния обем.

| Елемент<br>[изотоп] | Фактор на обогатяване |          |          |          |
|---------------------|-----------------------|----------|----------|----------|
|                     | 1 x 50ml              | 2 x 50ml | 10x 50ml | 1x 500ml |
| Co [59]             | 7.5                   | 5.5      | 9.4      | 4.6      |
| Ni [60]             | 7.9                   | 4.6      | 10       | 25       |
| Cu [63]             | 8.4                   | 16       | 77       | 74       |
| Ga [71]             | 8.9                   | 18       | 43       | 52       |
| Ag [107]            | 9.2                   | 18       | 78       | 54       |
| Cd [111]            | 4.4                   | 3.1      | 15       | 7.1      |
| Tl [205]            | 6.6                   | 14       | 78       | 81       |
| Pb [208]            | 5.8                   | 11       | 51       | 59       |
| Bi [209]            | 9.3                   | 16       | 67       | 39       |

В зависимост от получените резултати, изследваните елементи могат да бъдат разделени в три групи. За елементите Co, Ni и Cd не могат да се постигнат високи фактори на обогатяване и по двата изследвани начина. Максималното увеличение на ФО достига само до 3 пъти при десетократна екстракция на Cd и съответно еднократна

екстракция из голям изходен обем за Ni, което не оправдава усложняването или удължаването на екстракционната процедура. За другите елементи ФО може да бъде повишен от 6 (Ga) до 12 пъти (Tl), като за Ag и Bi по добри резултати се получават при десетократна екстракция на 50 ml от изходния разтвор, а за Cu, Ga, Tl и Pb и при двата подхода се получават съпоставими резултати.

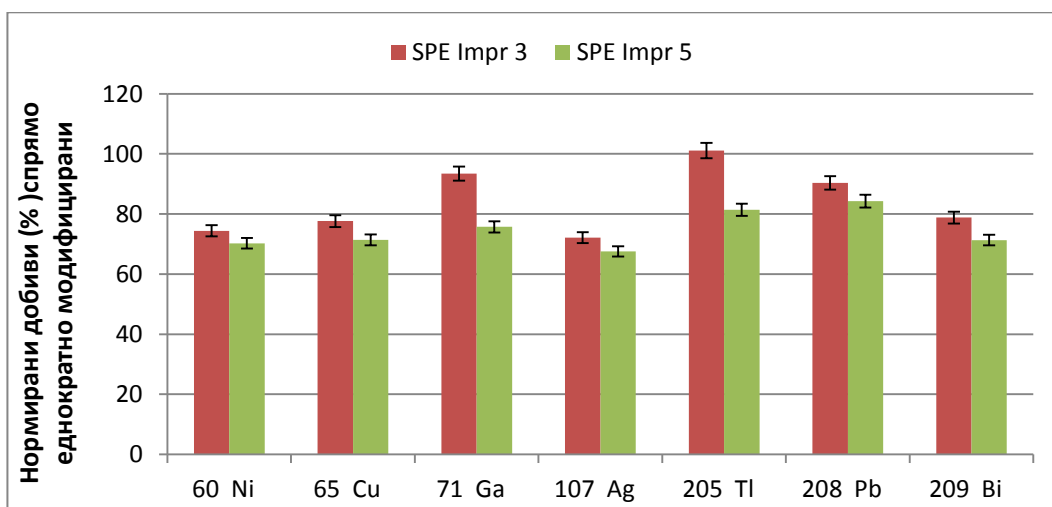
***Считаме, че ако е необходимо достигането на по-високи фактори на обогатяване, компромисен вариант от гледна точка на бързина и простота на изпълнението на екстракционната процедура, е провеждането на еднократна екстракция от голям изходен обем.***

#### IV.3.2.6 Многократно използване на наночастиците

Безспорно предимство на импрегнираните наночастици е възможността за многократно им използване за целите на екстракцията. В този случай, магнитното ядро е защитено от слоя силициев диоксид, но се разрушава импрегнирания на повърхността лиганд при възстановяване на анализите в разтвор (третиране с азотна киселина и загряване на кипяща водна баня). Поради това изследвахме възможността за многократно използване на силиконирани наночастици, като преди всяка твърдофазна екстракция бе провеждано ново импрегнирането с APDC. (Фигура 29)

Получените резултати показват, че е възможно до петкратно използване на наночастиците, при минимален компромис с ефективността на екстракционната процедура, защото регистрираното намаляване на аналитичните добиви е до 30% (Фигура 29). Предполагаме, че третирането с азотна киселина, с всеки следващ цикъл променя и свойствата на повърхностния слой, което влошава качествата му.

Фигура 29. Аналитични добиви за изследваните елементи при многократно използване на наночастиците за твърдофазна екстракция. Резултатите са нормирани спрямо еднократна модификация.



#### IV.3.2.7 Аналитични характеристики на разработения $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APDC}$ -SPE-ICP-MS метод

Разработеният метод за твърдофазна екстракция с импрегнирани мангано-феритни наночастици бе комбиниран с ICP-MS метод за детекция. Оценихме матричното влияние при инструменталното определяне на изследваните елементи разтворите след SPE. И в този вариант на провеждане на твърдофазната екстракция, както и при немодифицираните наночастици, отделянето на анализите чрез SPE отстранява спектралните пречения.

За оценка за неспектралния матричен ефект, използвахме фактора на промяна на чувствителностите за анализите в елуатите след екстракция (среда на  $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ ), спрямо стандартни разтвори в двойно дестилирана вода (съдържащи само  $0.08 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ ) – Уравнение 6. При провеждане на екстракционната процедура с импрегнираните наночастици регистрираната промяна на чувствителностите за всички изследвани елементи не надвишаваше 5%. За сравнение при немодифицираните мангано-феритни наночастици, матрицата предизвикваше потискане на аналитичните сигнали достигащо до ~30% (Фигура 18). Комбинацията от двата фактора: защитна функция на слоя  $\text{SiO}_2$ , и възстановяване на анализите в по-разреден разтвор на азотна киселина значимо облекчава матричното влияние. В резултат на това инструменталният дрейф в хода на анализа бе отстранен (не надвишава 2% за период от 2h).

Очаквахме облекчените условия на инструментална детекция да доведат до подобряване на аналитичните характеристики на разработения SPE-ICP-MS метод. Като стратегия за калибрация отново препоръчваме стандартите да преминават през процедурата на екстракция (SPEcalib), за да се коригират адекватно по-ниските аналитични добиви, получени когато като сорбент се използват  $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APDC}$  наночастици.

Аналитичните характеристики на метода (Таблица 13) са оценени чрез ICP-MS анализ на избраните елементи в калибрационни разтвори, преминали през твърдофазна екстракция върху  $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APDC}$ , проведена при оптимизираните условия, описани в Таблица 5. Концентрацията на елементите в 5-те разтвора за калибрация е варирана в диапазона от 1 до  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  на 5 нива (1, 5, 10, 20 и  $50 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Получените коефициенти на калибрационните уравнения с техните статистически оценки, както и постигнатите процедурни граници на откриване (изчислени съгласно Уравнение 7) са представени в Таблица 13.

Високите стойности на коефициентите на корелация ( $>0.999$ ), за всички изследвани елементи, с изключение на Co, показват че екстракцията върху импрегнирани наночастици е възпроизводима и приложима за концентриране на пробни разтвори, в които количеството на всеки от анализите не надвишава  $2.5 \mu\text{g}$ . Като резултат облекчения матричен ефект, в комбинация с по-ниските фонове сигнали и възможността да се достигнат по-високи фактори на обогатяване, спрямо докладваните при SPE с немодифицирани наночастици, води до намаляване на процедурните граници на откриване с около 1 порядък.

Таблица 13. Аналитични характеристики постигнати при (MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-APDC)-SPE-ICP-MS

| Елемент<br>[изотоп] | Параметри на калибрационните уравнения <sup>a,b</sup> |                 |                       | PLOD<br>ng L <sup>-1</sup> |
|---------------------|---|-----------------|-----------------------|----------------------------|
|                     | Наклон±SD<br>cps µg <sup>-1</sup> L                   | Отрез±SD<br>cps | Коеф. на<br>корелация |                            |
| Co [59]             | 2730 ±250   | 2.2 ±1.4        | 0.9946                | 9.4                        |
| Ni [60]             | 1170 ±20  | 2.4 ±4.9        | 0.9997                | 47                         |
| Cu [63]             | 2820 ±30  | 1.9 ±0.6        | 0.9998                | 11                         |
| Cu [65]             | 1380 ±60  | 0.9 ±0.3        | 0.9997                | 19                         |
| Ga [71]             | 3720 ±60  | 3.8 ±1.4        | 0.9998                | 32                         |
| Ag [107]            | 5060 ±70  | 7.3 ±1.6        | 1.0000                | 18                         |
| Cd [111]            | 386 ±2  | -0.07 ±0.04     | 0.9999                | 3.4                        |
| Cd [114]            | 917 ±4  | -0.14 ±0.08     | 0.9999                | 3.3                        |
| Tl [205]            | 13400 ±300  | 11.5 ±6.4       | 0.9996                | 0.8                        |
| Pb [208]            | 8780 ±70  | -0.9 ±1.9       | 0.9998                | 2.8                        |
| Bi [209]            | 16100 ±200  | 7.2 ±37         | 0.9999                | 0.3                        |

<sup>a</sup> Използвани са 6 стандартни разтвора за калибрация в концентрационен интервал 0 – 50 µg L<sup>-1</sup> за Co, Ni, Ga, Ag, Cd, Tl, Pb и Bi

<sup>b</sup> Всички стойности са x 10<sup>5</sup>.

При създаване на крайния метод за ICP-MS анализ след провеждане на SPE с импрегнирани мангано-феритни наночастици, на база по-ниски PLOD (като комплексна оценка за чувствителност и повторяемост) избрахме следните изотопи за анализ: <sup>59</sup>Co, <sup>60</sup>Ni, <sup>63</sup>Cu, <sup>71</sup>Ga, <sup>107</sup>Ag, <sup>114</sup>Cd, <sup>205</sup>Tl, <sup>208</sup>Pb и <sup>209</sup>Bi.

#### IV.3.2.8 Валидиране на метода на магнитно подпомогната SPE с MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-APDC и последващ ICP-MS анализ

Предложеният метод за магнитно-подпомогната твърдофазна екстракция върху импрегнирани наночастици в комбинация с ICP-MS метод за анализ бе валидиран чрез анализ на референтен материал – повърхността вода SPS-SW 1.

След довеждане до необходимата киселинност на разтвора, 50 mL от референтния материал директно са подложени на екстракция, както е описано в раздел III.6.1. Като калибрационна стратегия бе избрана SPE calib (където пет водни стандартни разтвора с концентрации съответно: 0.5, 2, 5, 10, 20 µg L<sup>-1</sup> за всички изследвани елементи преминават също през процедурата на SPE). В Таблица 14 са представени резултатите, получени от SPE-ICP-MS анализа, изчислени като средна стойност от пет паралелни измервания със съответната разширена неопределеност U (k=2), както и сертифицираните стойности за концентрациите на елементите.

От получените резултати, се вижда че за всички изследвани елементи измерените концентрации след екстракция върху импрегнирани наночастици са статистически неразличими от сертифицираните стойности в референтния материал.

Лесното и бързо изпълнение на екстракционната процедура при използване на импрегнирани наночастици, позволява пробоподготовката при анализ на води да се проведе още на мястото на пробовземането.

Таблица 14. Валидиране на (MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-APDC) - SPE- ICP-MS чрез анализ на СМ повърхностна вода SPS-SW 1

| Елемент | Референтен материал SPS_SW 1                        |  |
|---------|---|--|
|         | Измерена концентрация<br>$\mu\text{g L}^{-1} \pm U$ | Сертифицирана стойност<br>$\mu\text{g L}^{-1} \pm U$ |
| Co      | 1.84 $\pm 0.18$                                     | 2 $\pm 0.02$   |
| Ni      | 10.4 $\pm 1.1$                                      | 10 $\pm 0.1$   |
| Cu      | 21.8 $\pm 1.7$                                      | 20 $\pm 1$   |
| Cd      | 0.52 $\pm 0.09$                                     | 0.5 $\pm 0.01$                                       |
| Tl      | 0.47 $\pm 0.02$                                     | 0.5 $\pm 0.01$                                       |
| Pb      | 4.79 $\pm 0.16$                                     | 5 $\pm 0.1$  |

#### IV.3.2.9 Анализ на Co, Ni, Cu, Ga, Ag, Cd, Tl, Pb и Bi във води след SPE върху импрегнирани с APDC силиконирани мангано-феритни наночастици

Разработеният метод беше приложен за анализ на проба питейна вода от водопроводната мрежа на гр. Пловдив (Химически Факултет, Пловдивски Университет). Към аликвотна порция от пробата бе направена добавка (преди процедурата на SPE) от многоелементен стандарт на ниво 5  $\mu\text{g L}^{-1}$  за всички изследвани елементи. Измерените концентрации (в  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) в питейната вода и пробата с добавка, охарактеризирани със съответната разширена неопределеност, са представени в Таблица 15.

Таблица 15. Концентрация на елементите в (в  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) със съответната разширена неопределеност U (k=2)получени при SPE - ICP-MS анализ на проби питейна вода.

| Елемент | Проба                      | Проба + добавка<br>(5 $\mu\text{g L}^{-1}$ ) |            | Аналитичен<br>добив R% |
|---------|----------------------------|--|------------|------------------------|
|         | $\mu\text{g L}^{-1} \pm U$ | $\mu\text{g L}^{-1}$                         | $\pm U$    |                        |
| Co      | <0.03 <sup>a</sup>         | 4.81   | $\pm 0.22$ | 96                     |
| Ni      | 1.43 $\pm 0.06$            | 6.28   | $\pm 0.24$ | 97                     |
| Cu      | 4.46 $\pm 0.14$            | 9.51   | $\pm 0.24$ | 101                    |
| Ga      | < 0.096 <sup>a</sup>       | 4.97   | $\pm 0.31$ | 99                     |
| Ag      | 0.16 $\pm 0.04$            | 5.18   | $\pm 0.38$ | 100                    |
| Cd      | 0.13 $\pm 0.04$            | 4.90   | $\pm 0.25$ | 95                     |
| Tl      | < 0.002 <sup>a</sup>       | 5.06   | $\pm 0.38$ | 101                    |
| Pb      | 0.54 $\pm 0.10$            | 5.24   | $\pm 0.20$ | 94                     |
| Bi      | < 0.001 <sup>a</sup>       | 4.82   | $\pm 0.29$ | 99                     |

<sup>a</sup> стойностите са по-малки от съответната методична граница на определяне

За всички изследвани елементи получихме аналитични добиви на направените добавки над  $R \geq 94\%$ , което още веднъж доказва, че предложената магнитно-подпомогната твърдофазна екстракция върху импрегнирани с APDC силиконирани мангано-феритни наночастици е надежден и възпроизводим метод за определяне на следови съдържания от изследваните елементи във води.

#### **IV.4. Сравнение на различните подходи за провеждане на SPE с магнитни наночастици**

Получените характеристики на оптимизираните процедури за магнитно-подпомогната твърдофазна екстракция върху: 1) немодифицирани наночастици от  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  (след комплексообразувателна реакция в разтвор с APDC) и 2) импрегнирани с лиганда, силиконирани мангано-феритни наночастици, сравнихме с други сорбенти с наноразмери както и такива използвани за SPE на Me-APDC комплекси (Таблица 16).

За първи път е показано, че немодифицирани магнитни наночастици от  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  са приложими като сорбенти за групов SPE на хелатни комплекси на следови съдържания от метални йони. Доказана е ефективността на комплексообразувателната реакция в широк интервал от рН стойности. Получените от нас резултати са съпоставими със диапазона от стойности на рН при екстракция на Me-APDC върху ПАВ модифициран алуминиев оксид [277].

Трябва да отбележим, че количеството на магнитно-активните наночастици, необходими за провеждане на SPE е от 30-200 пъти по-малко от другите сорбенти използвани за екстракция на Me-APDC комплекси [277], поради по-добре развитата повърхност на наноразмерните сорбенти.

Само 5 mg от  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  наночастици са необходими за групов екстракция на 9 метални катиона, което е двойно по-малко от съответните магнетитни наночастици използвани за SPE както в нашето изследване, така и докладваните в източник [146]. Това най-вероятно се дължи на по-доброто отношение повърхност обем на този сорбент, спрямо други ферити с наноразмери [171].

Единственото предимство на магнетитните наночастици спрямо  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  е възможността за постигане на количествени добиви (с изключение на As  $R = 84\%$ ) при използване на по-разредени разтвори на азотна киселина ( $5 \text{ mol L}^{-1}$ ) и по кратко време за нагриване в етапа на възстановяване на наночастиците.

При използването на импрегнираните с лиганда силиконирани  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  наночастици количеството на твърдата фаза е увеличено, спрямо немодифицираните такива, но въпреки това то остава съпоставимо с това на магнетитните наночастици [146] и е пет пъти по-малко от модифицираните с  $\gamma$ -меркаптопропилтриметоксисилан  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  докладвани в [147]. За възстановяването на анализите в разтвор е необходимо третиране само с  $1 \text{ mol L}^{-1}$  азотна киселина, което елиминира матричните ефекти при инструменталното определяне. Това в комбинация с по-високите фактори на обогатяване води до намаляване на процедурните граници на откриване спрямо немодифицираните наночастици с до 2 порядъка.



Таблица 16. Сравнително разглеждане на характеристиките на SPE постигнати при различни сорбенти

| Сорбент  | Аналити                           | pH диапазон | Маса сорбент (mg) | Маса лиганд (mg)/Вид             | Елуент   | Обем проба/ елуент (mL) ( <b>ΦO</b> ) | Инструментален метод | LOD                          | Ref   |
|--|-----------------------------------|-------------|-------------------|----------------------------------|--|---------------------------------------|----------------------|------------------------------|-------|
| Алуминиев оксид модиф. с натриев додецил сулфат                                    | Cu, Ni, Cd, Pb, Co, Fe            | 2-8         | 1500              | 100/APDC                         | 3mL, 4 mol L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub>                | 20/3                                  | ICP-MS               | не са докладвани             | [277] |
| Модифицирана смола Amberlite XAD-4   | Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn            | 4-7         | 1000              | Модиф на повърхността APDC       | 10 mL, 4 mol L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub>              | 100/10                                | ICP-OES              | 0.1-0.5 µg L <sup>-1</sup>   | [276] |
| Модифициран силикагел с импрегнирани сребърни наночастици                          | Pb                                | 7-8         | 300               | Модиф. на повърхността APDC      | 5 mL 3 mol L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub>                | 50/5                                  | FAAS                 | 0.36 ng mL <sup>-1</sup>     | [106] |
| Въглеродни нанотръбички  | Cu, Cd, Pb, Zn, Ni, Co            | 2-6         | 300               | 1/APDC                           | 10 mL, 1 mol L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub> в ацетон     | 25-400/10                             | FAAS                 | 0.3-0.6 µg L <sup>-1</sup>   | [44]  |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> наночастици модифицирани с деканова киселина        | Cd, Co, Cr, Ni, Pb, Zn            | 10          | 12                | MR <sup>b</sup> /PAN             | 0.3mL, 0.25 mol L <sup>-1</sup> HCl в пропанол             | 50/0.3 ( <b>116-150</b> )             | FI-ICP-OES           | 0.2-0.8 µg L <sup>-1</sup>   | [146] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> -γ меркаптопропил триметоксисилан | Cd, Cu, Hg, Pb                    | 6           | 50                | γ-меркаптопропил триметоксисилан | 0.5 ml, 1 mol L <sup>-1</sup> HCl +2% тиурея               | 250/0.5 ( <b>413-476</b> )            | ICP-MS               | 0.02-0.11 ng L <sup>-1</sup> | [147] |
| MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> наночастици                                       | V, Co, Ni, Cu, Cd, Pb, Zn, As, Se | 3-9         | 5                 | 60/APDC                          | 0.5 mL <sup>a</sup> 7 mol L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub> | 50/5 ( <b>7.4-10</b> )                | ICP-MS               | 0.1- 6.9 µg L <sup>-1</sup>  | тук   |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> наночастици   | V, Co, Ni, Cu, Cd, Pb, Zn, As, Se | 4-8         | 10                | 60/APDC                          | 0.5 mL <sup>a</sup> 5 mol L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub> | 50/5 ( <b>8.4-10</b> )                | ICP-MS               | 0.2 - 12 µg L <sup>-1</sup>  | тук   |
| MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> -APDC                           | Co, Ni, Cu, Ga, Ag, Tl, Pb, Bi    | 6           | 20                | 8/ Модиф на повърхността APDC    | 3 ml 1 mol L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub>                | 50-500/3 ( <b>4.6-81</b> )            | ICP-MS               | 0.3 - 47 ng L <sup>-1</sup>  | тук   |

<sup>a</sup> разреден до 5 mL преди ICP-MS анализ.<sup>b</sup>MR - Посочено е молното съотношение (PAN/Метални йони) =3

#### IV.5. Изводи и заключения

- Получени са наночастици магнетит и мангано-ферит, които са подходящи сорбенти за твърдофазна екстракция. Оптимизирани процедури за синтез са бързи и лесно реализуеми. Получените частици са с размери между 2 и 20 nm, бързо се отделят от водна среда, под въздействие на външен магнит и лесно ре-диспергират в разтвора.
- За първи път е показано, че немодифицирани магнитни наночастици (магнетит и мангано-ферит) са ефективни сорбенти за твърдофазна екстракция на комплекси на V, Co, Ni, Cu, Cd, Pb, Zn, As и Se с пиролдин дитиокарбамат:
  - количествена групова екстракция на хидрофобните комплекси, образувани в пробния разтвор, протича бързо (5 мин.), в слабокисела среда (pH=4) и изисква минимални количества от наночастиците (5-10 mg респективно за  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ );
  - възстановяването на анализите в разтвор изисква третиране с  $5\text{-}7 \text{ mol.L}^{-1} \text{ HNO}_3$  при загряване, което е съпроводено с пълно или частично разтваряне на сорбентите;
  - разтворите след екстракция са съвместими с ICP инструменталните методи, но са отчетени сериозни матрични ефекти. Докато при ICP-MS доминиращи са загуба и дрейф на чувствителността, то към тях при ICP-OES се добавят спектралните пречения, които изцяло блокират най-чувствителните линии за някои от изследваните елементи (Ni, Zn, Pb);
  - наблюдаваното матрично влияние ефективно се коригира чрез калибрация с разтвори преминали през твърдофазна екстракция, а дрейфът на чувствителността при ICP-MS се компенсира с вътрешен стандарт (Rh).
- Валидиран е метод за определяне на следови съдържания Cd, Co, Cu, Ni, Pb, V, Zn, As и Se в урина, основан на магнитно подпомогната SPE със сорбент немодифицирани наночастици с последващ ICP-MS анализ при който:
  - се отстранява спектралното пречене при определянето на V и As;
  - унифицира се неспектралното матрично влияние;
  - доказано е, че за коректно определяне на тоталното съдържание As и Se в урина е необходимо пробата да се третира в MB система с окислително действащата смес  $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}_2$ ;
  - окисляващото въздействие на реагентите води до загуба на чувствителност и повишаване на методичните граници на определяне
- Силиконирането на мангано-феритни наночастици стабилизира сорбента при условията на елуиране (в кисела среда), но ефективността на екстракция на APDC комплексите на Cd, Co, Cu, Ni, Pb, V и Zn намалява с до 30 %. Отстранени са

спектралните пречения при ICP-OES, което рефлектира в намаляване инструменталните граници на откриване.

- За първи път е предложена процедура за импрегниране на силиконирани мангано-феритни наночастици с APDC. Модифицираните наночастици ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{-APDC}$ ) са приложени за твърдофазна екстракция на Co, Ni, Cu, Ga, Ag, Cd, Tl, Pb и Bi:
  - те съчетават устойчивост към киселинно въздействие и възможност за провеждане на целевата комплексообразователна реакция с анализите директно върху повърхността на твърдата фаза;
  - за провеждане на екстракцията е необходимо по-голямо количество сорбент (до 20 mg) и удължено време на контакт между двете фази;
  - постига се ефективно възстановяване на анализите в разтвор, чрез използване на разредена азотна киселина, което отстранява неспектралното матрично влияние при ICP-MS определянето;
  - възможно многократно провеждане на екстракцията или увеличаване на обема на пробата, което позволява достигане на по-високи фактори на обогатяване и съществено подобрява границите на определяне на комбинирания метод.
- Валидиран е метод за ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{-APDC}$ )-SPE-ICP-MS анализ на Co, Ni, Cu, Ga, Ag, Cd, Tl, Pb и Bi в повърхностни води.

# Д Е К Л А Р А Ц И Я

от *Деяна Любомирова Георгиева*

докторант на *самостоятелна подготовка* към  
катедра *Аналитична химия и компютърна химия*  
на *Химически факултет*

Във връзка с провеждането на процедура за придобиване на образователната и научна степен **“доктор”** в Пловдивския университет “Паисий Хилендарски” и защита на представения от мен дисертационен труд, декларирам:

Резултатите и приносите на проведеното дисертационно изследване, представени в дисертационния ми труд на тема: ***Твърдофазна екстракция с магнитни наночастици при анализ на следови елементи чрез плазмена спектрометрия*** са оригинални и не са заимствани от изследвания и публикации, в които нямам участия.

22. 01. 2015 г.  
гр. Пловдив.

Д Е К Л А Р А Т О Р :.....  
Деяна Любомирова Георгиева

## V. Използвана литература

1. Ramos L (2012) *Critical overview of selected contemporary sample preparation techniques. Journal of Chromatography A* **1221**.p:84-98. doi:10.1016/j.chroma.2011.12.026.
2. Lemos VA, Teixeira LSG, Bezerra MdA, Spínola Costa AC, Castro JT, Cardoso LAM, de Jesus DS, Santos ES, Baliza PX, Santos LN (2008) *New materials for solid-phase extraction of trace elements. Applied Spectroscopy Reviews* **43 (4)**.p:303-334. doi:10.1080/05704920802031341
3. Das D, Dutta M, Cervera ML, de la Guardia M (2012) *Recent advances in on-line solid-phase pre-concentration for inductively-coupled plasma techniques for determination of mineral elements. TrAC - Trends in Analytical Chemistry* **33**.p:35-45
4. Das D, Gupta U, Das AK (2012) *Recent developments in solid phase extraction in elemental speciation of environmental samples with special reference to aqueous solutions. TrAC - Trends in Analytical Chemistry* **38**.p:163-171
5. Wang J, Hansen EH (2003) *On-line sample-pre-treatment schemes for trace-level determinations of metals by coupling flow injection or sequential injection with ICP-MS. TrAC - Trends in Analytical Chemistry* **22 (11)**.p:836-846. doi:10.1016/s0165-9936(03)01207-x
6. Hansen EH, Wang J-H (2002) *Implementation of suitable flow injection/sequential injection-sample separation/preconcentration schemes for determination of trace metal concentrations using detection by electrothermal atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry. Analytica Chimica Acta* **467**.p:3-12
7. Duan T, Song X, Jin D, Li H, Xu J, Chen H (2005) *Preliminary results on the determination of ultratrace amounts of cadmium in tea samples using a flow injection on-line solid phase extraction separation and preconcentration technique to couple with a sequential injection hydride generation atomic fluorescence spectrometry. Talanta* **67 (5)**.p:968-974. doi:10.1016/j.talanta.2005.04.017
8. Kim M, Stripeikis J, Tudino M (2009) *Flow injection solid phase extraction electrothermal atomic absorption spectrometry for the determination of Cr(VI) by selective separation and preconcentration on a lab-made hybrid mesoporous solid microcolumn. Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* **64 (6)**.p:500-505. doi:10.1016/j.sab.2009.01.006
9. Savio M, Parodi B, Martinez LD, Smichowski P, Gil RA (2011) *On-line solid phase extraction of Ni and Pb using carbon nanotubes and modified carbon nanotubes coupled to ETAAS. Talanta* **85 (1)**.p:245-251. doi:10.1016/j.talanta.2011.03.054
10. Wang J, Hansen EH, Miró M (2003) *Sequential injection-bead injection-lab-on-valve schemes for on-line solid phase extraction and preconcentration of ultra-trace levels of heavy metals with determination by electrothermal atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry. Analytica Chimica Acta* **499 (1-2)**.p:139-147. doi:10.1016/s0003-2670(03)00509-9
11. Yu YL, Jiang Y, He RH (2012) *Development of a miniature analytical system in a lab-on-valve for determination of trace copper by bead injection spectroscopy. Talanta* **88**.p:352-357. doi:10.1016/j.talanta.2011.10.052
12. Yu Y-L, Jiang Y, Chen M-L, Wang J-H (2011) *Lab-on-valve in the miniaturization of analytical systems and sample processing for metal analysis. Trends in Analytical Chemistry* **30 (10)**.p:1649-1657. doi:10.1016/j.trac.2011.04.024

13. Miró M, Hansen EH (2007) *Miniaturization of environmental chemical assays in flowing systems: The lab-on-a-valve approach vis-à-vis lab-on-a-chip microfluidic devices*. **Analytica Chimica Acta** **600** (1–2).p:46-57. doi:10.1016/j.aca.2007.02.035
14. Giakissikli G, Anthemidis AN (2013) *Automated magnetic sorbent extraction based on octadecylsilane functionalized maghemite magnetic particles in a sequential injection system coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry for metal determination*. **Talanta** **110** (0).p:229-235. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2013.02.035
15. Lee PL, Sun YC, Ling YC (2009) *Magnetic nano-adsorbent integrated with lab-on-valve system for trace analysis of multiple heavy metals*. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry** **24** (3).p:320-327. doi:10.1039/b814164a
16. Wang Y, Luo X, Tang J, Hu X, Xu Q, Yang C (2012) *Extraction and preconcentration of trace levels of cobalt using functionalized magnetic nanoparticles in a sequential injection lab-on-valve system with detection by electrothermal atomic absorption spectrometry*. **Analytica Chimica Acta** **713** (0).p:92-96. doi:10.1016/j.aca.2011.11.022
17. Wang Y, Wang L, Tian T, Hu X, Yang C, Xu Q (2012) *Automated solid-phase extraction hyphenated to voltammetry for the determination of quercetin using magnetic nanoparticles and sequential injection lab-on-valve approach*. **Analyst** **137** (10).p:2400-2405. doi:10.1039/c2an35300h
18. Giordano BC, Burgi DS, Hart SJ, Terray A (2012) *On-line sample pre-concentration in microfluidic devices: A review*. **Analytica Chimica Acta** **718**.p:11-24
19. Armenta S, Garrigues S, de la Guardia M (2008) *Green Analytical Chemistry*. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry** **27** (6).p:497-511. doi:10.1016/j.trac.2008.05.003
20. Dittrich PS, Manz A (2005) *Single-molecule fluorescence detection in microfluidic channels—the Holy Grail in  $\mu$ TAS?* **Analytical and Bioanalytical Chemistry** **382** (8).p:1771-1782. doi:10.1007/s00216-005-3335-9
21. Giakissikli G, Anthemidis AN (2013) *Magnetic materials as sorbents for metal/metalloid preconcentration and/or separation. A review*. **Analytica Chimica Acta** **789** (0).p:1-16. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2013.04.021
22. Türker AR (2007) *New Sorbents for Solid-Phase Extraction for Metal Enrichment*. **Clean** **35** (6).p:548 – 557. doi:10.1002/clen.200700130
23. Türker AR (2012) *Separation, preconcentration and speciation of metal ions by solid phase extraction*. **Separation and Purification Reviews** **41** (3).p:169-206
24. Tian J, Xu J, Zhu F, Lu T, Su C, Ouyang G (2013) *Application of nanomaterials in sample preparation*. **Journal of Chromatography A** **1300**.p:2-16
25. Khajeh M, Laurent S, Dastafkan K (2013) *Nano-adsorbents: Classification, Preparation, and Applications (with Emphasis on Aqueous Media)*. **Chemical Reviews** **113** (10).p:7728-7768. doi:10.1021/cr400086v
26. Lucena R, Simonet BM, Cárdenas S, Valcárcel M (2011) *Potential of nanoparticles in sample preparation*. **Journal of Chromatography A** **1218** (4).p:620–637. doi:10.1016/j.chroma.2010.10.069
27. Zhang BT, Zheng X, Li HF, Lin JM (2013) *Application of carbon-based nanomaterials in sample preparation: A review*. **Analytica Chimica Acta** **784**.p:1-17. doi:10.1016/j.aca.2013.03.054
28. Baena JR, Gallego M, Valcarcel M (2002) *Fullerenes in the analytical sciences*. **TrAC - Trends in analytical chemistry** **21** (3).p:187-198

29. Baena JR, Gallego M, Valcárcel M (2002) *Speciation of lead in environmental waters by preconcentration on a new fullerene derivative. Analytical Chemistry 74 (7).p:1519-1524.* doi:10.1021/ac0111457
30. Ballesteros E, Gallego M, Valcárcel M (2000) *Analytical potential of fullerene as adsorbent for organic and organometallic compounds from aqueous solutions. Journal of Chromatography A 869 (1-2).p:101-110.* doi:10.1016/s0021-9673(99)01050-x
31. De Peña YP, Gallego M, Valcárcel M (1995) *Preconcentration of copper traces on C60-C70 fullerenes by formation of ion pairs and chelates. Analytical Chemistry 67 (15).p:2524-2529*
32. Gallego M, De Peña YP, Valcárcel M (1994) *Fullerenes as Sorbent Materials for Metal Preconcentration. Analytical Chemistry 66 (22).p:4074-4078*
33. Muñoz J, Baena JR, Gallego M, Valcárcel M (2002) *Development of a method for the determination of inorganic cadmium and cadmium metallothioneins in fish liver by continuous preconcentration on fullerene and flame atomic absorption spectrometry. Journal of Analytical Atomic Spectrometry 17 (7).p:716-720.* doi:10.1039/b202535n
34. Muñoz J, Gallego M, Valcárcel M (2005) *Speciation analysis of mercury and tin compounds in water and sediments by gas chromatography-mass spectrometry following preconcentration on C 60 fullerene. Analytica Chimica Acta 548 (1-2).p:66-72.* doi:10.1016/j.aca.2005.05.062
35. Muñoz J, Gallego M, Valcárcel M (2005) *Speciation of organometallic compounds in environmetal samples by gas chromatography after flow preconcentration on fullerenes and nanotubes. Analytical Chemistry 77 (16).p:5389-5395.* doi:10.1021/ac050600m
36. Muñoz J, Gallego M, Valcárcel M (2006) *Speciation of copper by using a new fullerene derivative as a mixed-mode sorbent. Journal of Analytical Atomic Spectrometry 21 (12).p:1396-1402.* doi:10.1039/b605537k
37. Petit De Peña Y, Gallego M, Valcárcel M (1997) *Fullerene: A sensitive and selective sorbent for the continuous preconcentration and atomic absorption determination of cadmium. Journal of Analytical Atomic Spectrometry 12 (4).p:453-457*
38. Silva MM, Arruda MAZ, Krug FJ, Oliveira PV, Queiroz ZF, Gallego M, Valcárcel M (1998) *On-line separation and preconcentration of cadmium, lead and nickel in a fullerene (C60) minicolumn coupled to flow injection tungsten coil atomic absorption spectrometry. Analytica Chimica Acta 368 (3).p:255-263.* doi:10.1016/s0003-2670(98)00216-5
39. Baena JR, Gallego M, Valcárcel M (1999) *Speciation of inorganic lead and trialkyllead compounds by flame atomic absorption spectrometry following continuous selective preconcentration from aqueous solutions. Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy 54 (13).p:1869-1879*
40. Herrera-Herrera AV, González-Curbelo MT, Hernández-Borges J, Rodríguez-Delgado MT (2012) *Carbon nanotubes applications in separation science: A review. Analytica Chimica Acta 734.p:1-30*
41. Ravelo-Pérez LM, Herrera-Herrera AV, Hernández-Borges J, Rodríguez-Delgado MÁ (2010) *Carbon nanotubes: Solid-phase extraction. Journal of Chromatography A 1217 (16).p:2618-2641.* doi:10.1016/j.chroma.2009.10.083
42. Pyrzyńska K (2010) *Carbon nanostructures for separation, preconcentration and speciation of metal ions. TrAC - Trends in Analytical Chemistry 29 (7).p:718-727.* doi:10.1016/j.trac.2010.03.013

43. Sitko R, Zawisza B, Malicka E (2012) Modification of carbon nanotubes for preconcentration, separation and determination of trace-metal ions. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* **37**:p:22-31. doi:10.1016/j.trac.2012.03.016
44. Tuzen M, Saygi KO, Soylak M (2008) Solid phase extraction of heavy metal ions in environmental samples on multiwalled carbon nanotubes. *Journal of Hazardous Materials* **152**:p:632-639. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.07.026
45. Cho J, Chung KW, Choi MS, Kim HJ (2012) Analysis of rare earth elements in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry after pre-concentration using TSK™-HD-MW-CNTs (highly dispersive multi-walled carbon nanotubes). *Talanta* **99**:p:369-374. doi:10.1016/j.talanta.2012.05.066
46. Alothman ZA, Habila M, Yilmaz E, Soylak M (2012) Solid phase extraction of Cd(II), Pb(II), Zn(II) and Ni(II) from food samples using multiwalled carbon nanotubes impregnated with 4-(2-thiazolylazo)resorcinol. *Microchimica Acta* **177** (3-4).p:397-403. doi:10.1007/s00604-012-0789-2
47. Anthemidis AN, Paschalidou M (2012) Unmodified Multi-Walled Carbon Nanotubes as Sorbent Material in Flow Injection on-Line Sorbent Extraction Preconcentration System for Cadmium Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Analytical Letters* **45** (9).p:1098-1110. doi:10.1080/00032719.2012.670792
48. Biparva P, Hadjmohammadi MR (2011) Selective Separation/Preconcentration of Silver Ion in Water by Multiwalled Carbon Nanotubes Microcolumn as a Sorbent. *Clean - Soil, Air, Water* **39** (12).p:1081-1086. doi:10.1002/clen.201000198
49. Dai B, Cao M, Fang G, Liu B, Dong X, Pan M, Wang S (2012) Schiff base-chitosan grafted multiwalled carbon nanotubes as a novel solid-phase extraction adsorbent for determination of heavy metal by ICP-MS. *Journal of Hazardous Materials* **219-220**:p:103-110. doi:10.1016/j.jhazmat.2012.03.065
50. Méndez JA, García JB, Crecente RMP, Martín SG, Latorre CH (2011) A new flow injection preconcentration method based on multiwalled carbon nanotubes for the ETA-AAS determination of Cd in urine. *Talanta* **85** (5).p:2361-2367. doi:10.1016/j.talanta.2011.07.092
51. Zawisza B, Skorek R, Stankiewicz G, Sitko R (2012) Carbon nanotubes as a solid sorbent for the preconcentration of Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn and Pb prior to wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry. *Talanta* **99**:p:918-923. doi:10.1016/j.talanta.2012.07.059
52. Skorek R, Zawisza B, Marguá E, Queralt I, Sitko R (2013) Dispersive micro solid-phase extraction using multiwalled carbon nanotubes for simultaneous determination of trace metal ions by energy-dispersive x-ray fluorescence spectrometry. *Applied Spectroscopy* **67** (2).p:204-209. doi:10.1366/12-06738
53. Afzali D, Jamshidi R, Ghaseminezhad S, Afzali Z (2012) Preconcentration procedure trace amounts of palladium using modified multiwalled carbon nanotubes sorbent prior to flame atomic absorption spectrometry. 1st Nano Update. *Arabian Journal of Chemistry* **5** (4).p:461-466. doi:10.1016/j.arabjc.2011.01.017
54. Dalali N, Ashouri M, Nakisa S (2012) Solid phase extraction based on modified multi-walled carbon nanotubes packed column for enrichment of copper and lead on-line incorporated with flame atomic absorption spectrometry. *Journal of the Iranian Chemical Society* **9** (2).p:181-188. doi:10.1007/s13738-011-0039-2
55. Ghaedi M, Mortazavi K, Jamshidi M, Roosta M, Karami B (2012) Oxidized multiwalled carbon nanotubes modified with 2-(2-hydroxy-5-nitrophenyl)-4,5-diphenyl imidazole for solid phase



- extraction and preconcentration of some metal ions. **Toxicological and Environmental Chemistry** **94** (5).p:846-859. doi:10.1080/02772248.2012.678998
56. Li R, Chang X, Li Z, Zang Z, Hu Z, Li D, Tu Z (2011) Multiwalled carbon nanotubes modified with 2-aminobenzothiazole modified for uniquely selective solid-phase extraction and determination of Pb(II) ion in water samples. **Microchimica Acta** **172** (3-4).p:269-276. doi:10.1007/s00604-010-0488-9
57. Mortazavi K, Ghaedi M, Montazerzohori M, Roosta M (2011) Multiwalled carbon nanotubes (MMWCNTS) modified with 4-(4-isopropylbenzylideneamino)thiophenol as efficient adsorbent for solid phase extraction and preconcentration of some metal ions in environmental and food samples. **Fresenius Environmental Bulletin** **20** (11).p:2847-2854
58. Pyrzynska K, Stafiej A (2012) Sorption Behavior of Cu(II), Pb(II), and Zn(II) onto Carbon Nanotubes. **Solvent Extraction and Ion Exchange** **30** (1).p:41-53. doi:10.1080/07366299.2011.581056
59. Soylak M, Yilmaz E, Ghaedi M, Montazerzohori M (2011) Solid phase extraction on multiwalled carbon nanotubes and flame atomic absorption spectrometry combination for determination of some metal ions in environmental and food samples. **Toxicological and Environmental Chemistry** **93** (5).p:873-885. doi:10.1080/02772248.2011.572885
60. Tajik S, Taher MA (2011) A new sorbent of modified MWCNTs for column preconcentration of ultra trace amounts of zinc in biological and water samples. **Desalination** **278** (1-3).p:57-64. doi:10.1016/j.desal.2011.05.002
61. Wang J, Ma X, Fang G, Pan M, Ye X, Wang S (2011) Preparation of iminodiacetic acid functionalized multi-walled carbon nanotubes and its application as sorbent for separation and preconcentration of heavy metal ions. **Journal of Hazardous Materials** **186** (2-3).p:1985-1992. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.12.087
62. Tuzen M, Soylak M (2007) Multiwalled carbon nanotubes for speciation of chromium in environmental samples. **Journal of Hazardous Materials** **147**.p:219-225. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.12.069
63. Soylak M, Murat I (2012) Determination of Copper, Cobalt, Lead, and Iron in Table Salt by FAAS After Separation Using Violuric Acid and Multiwalled Carbon Nanotubes. **Food Analytical Methods** **5** (5).p:1003-1009. doi:10.1007/s12161-011-9332-z
64. Soylak M, Unsal YE (2011) Use of multiwalled carbon nanotube disks for the SPE of some heavy metals as 8-hydroxquinoline complexes. **Journal of AOAC International** **94** (4).p:1297-1303
65. Tavallali H, Asvad H (2011) Flame atomic absorption spectrometric determination of trace amounts of pb (II) after soild phase extraction using multiwalled carbon nanotube. **International Journal of ChemTech Research** **3** (3).p:1635-1640
66. Tavallali H, Fakhraee V (2011) Preconcentration and determination of trace amounts of Cd<sup>2+</sup> using multiwalled carbon nanotubes by solid phase extraction-flame atomic absorption spectrometry. **International Journal of ChemTech Research** **3** (3).p:1628-1634
67. Soylak M, Unsal YE (2012) Determination of traces of iron and lead in food and water samples after preconcentration on multiwalled carbon nanotubes. **Journal of AOAC International** **95** (4).p:1183-1188. doi:10.5740/jaoacint.11-168
68. Yilmaz E, Alothman ZA, Sumayli HMT, Ibrahim M, Soylak M (2012) Sorbent extraction of Pb(II), Cu(II), Ni(II), and Fe(III) Ions as 2-(5-Bromo-2-Pyridylazo)-5-diethylamino-phenol chelates

- on single-walled carbon nanotube disks prior to their flame atomic absorption spectrometric determinations in animal feeds and natural water samples. **Journal of AOAC International** **95** (4).p:1205-1210. doi:10.5740/jaoacint.10-485
69. Kaur A, Gupta U (2010) Rejected solid phase extraction of Cd(II) using mesoporous organosilica nanoparticles modified with resacetophenone. **Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry** **9** (8).p:1334-1342
70. Kaur A, Gupta U (2010) Solid phase extraction of lead using SiO<sub>2</sub>-DHAQ nanoparticles. **Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry** **9** (4).p:752-759
71. Kaur A, Gupta U (2010) Solid-phase extraction of antimony using chemically modified SiO<sub>2</sub>-PAN nanoparticles. **Journal of AOAC International** **93** (4).p:1302-1307
72. Kaur A, Gupta U (2008) A preconcentration procedure using 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol anchored to silica nanoparticle for the analysis of cadmium in different samples. **E-Journal of Chemistry** **5** (4).p:930-939
73. Lu Q, Chen X, Nie L, Luo J, Jiang H, Chen L, Hu Q, Du S, Zhang Z (2010) Tuning of the vinyl groups' spacing at surface of modified silica in preparation of high density imprinted layer-coated silica nanoparticles: A dispersive solid-phase extraction materials for chlorpyrifos. **Talanta** **81** (3).p:959-966. doi:10.1016/j.talanta.2010.01.044
74. Ma J, Yuan L, Ding M, Wang S, Ren F, Zhang J, Du S, Li F, Zhou X (2011) The study of core-shell molecularly imprinted polymers of 17 $\beta$ -estradiol on the surface of silica nanoparticles. **Biosensors and Bioelectronics** **26** (5).p:2791-2795. doi:10.1016/j.bios.2010.10.045
75. Peng Y, Xie Y, Luo J, Nie L, Chen Y, Chen L, Du S, Zhang Z (2010) Molecularly imprinted polymer layer-coated silica nanoparticles toward dispersive solid-phase extraction of trace sulfonylurea herbicides from soil and crop samples. **Analytica Chimica Acta** **674** (2).p:190-200. doi:10.1016/j.aca.2010.06.022
76. Thabano JRE, Breadmore MC, Hutchinson JP, Johns C, Haddad PR (2009) Silica nanoparticle-templated methacrylic acid monoliths for in-line solid-phase extraction-capillary electrophoresis of basic analytes. **Journal of Chromatography A** **1216** (25).p:4933-4940. doi:10.1016/j.chroma.2009.04.012
77. Yuan L, Ma J, Ding M, Wang S, Wu X, Li Y, Ma K, Zhou X, Li F (2012) Preparation of estriol-molecularly imprinted silica nanoparticles for determining oestrogens in milk tablets. **Food Chemistry** **131** (3).p:1063-1068. doi:10.1016/j.foodchem.2011.09.090
78. Yuan LY, Liu YL, Shi WQ, Lv YL, Lan JH, Zhao YL, Chai ZF (2011) High performance of phosphonate-functionalized mesoporous silica for U(VI) sorption from aqueous solution. **Dalton Transactions** **40** (28).p:7446-7453. doi:10.1039/c1dt10085h
79. Zhai C, Lu Q, Chen X, Peng Y, Chen L, Du S (2009) Molecularly imprinted layer-coated silica nanoparticles toward highly selective separation of active diosgenin from *Dioscorea nipponica* Makino. **Journal of Chromatography A** **1216** (12).p:2254-2262. doi:10.1016/j.chroma.2009.01.030
80. Zhang L, Zhai Y, Chang X, He Q, Huang X, Hu Z (2009) Determination of trace metals in natural samples by ICP-OES after preconcentration on modified silica gel and on modified silica nanoparticles. **Microchimica Acta** **165** (3-4).p:319-327. doi:10.1007/s00604-009-0137-3
81. Zhu R, Zhao W, Zhai M, Wei F, Cai Z, Sheng N, Hu Q (2010) Molecularly imprinted layer-coated silica nanoparticles for selective solid-phase extraction of bisphenol A from chemical

- cleansing and cosmetics samples. *Analytica Chimica Acta* **658** (2).p:209-216. doi:10.1016/j.aca.2009.11.008
82. Zhu X, Yang D, Chang X, Cui Y, Hu Z, Zou X (2008) Selective solid-phase extraction of trace Fe(III) from biological and natural water samples using nanometer SiO<sub>2</sub> modified with acetylsalicylic acid. *Microchimica Acta* **161** (1-2).p:115-122. doi:10.1007/s00604-007-0790-3
83. Kaur A, Gupta U (2011) Preconcentration of Cd<sup>2+</sup> in different samples by chemically modified sio2+-dhaq nanoparticles. *Journal of the Chilean Chemical Society* **56** (2).p:649-652
84. Zou X, Cui Y, Zhu X, Hu Z, Chang X (2009) Preparation of morin modified nanometer SiO<sub>2</sub> as a sorbent for solid-phase extraction of trace heavy metals from biological and natural water samples. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **50** (1).p:35-43. doi:10.1007/s10971-009-1901-x
85. Milja TE, Prathish KP, Prasada Rao T (2011) Synthesis of surface imprinted nanospheres for selective removal of uranium from simulants of Sambhar salt lake and ground water. *Journal of Hazardous Materials* **188** (1-3).p:384-390. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.01.121
86. Khajeh M, Sanchooli E (2011) Silver nanoparticles as a new solid-phase adsorbent and its application to preconcentration and determination of lead from biological samples. *Biological Trace Element Research* **143** (3).p:1856-1864. doi:10.1007/s12011-011-9013-1
87. Nukatsuka I, Osanai S, Ohzeki K (2008) Preparation of open tubular solid-phase extraction column with 5-amino-8-hydroxyquinoline-modified gold nanoparticle phase for the enrichment of heavy metal ions. *Analytical Sciences* **24** (2).p:267-271. doi:10.2116/analsci.24.267
88. Sounderajan S, Kiran Kumar G, Kumar SA, Udas AC, Venkateswaran G (2009) Characterization of As (V), As (III) by selective reduction/adsorption on palladium nanoparticles in environmental water samples. *Talanta* **78** (3).p:1122-1128. doi:10.1016/j.talanta.2009.01.027
89. Zhang F, Li L, Ding Y, Wang Y (2010) Application of functionalized ZnSe nanoparticles to determinate heavy metal ions. *Journal of Fluorescence* **20** (4).p:837-842. doi:10.1007/s10895-010-0626-0
90. Afkhami A, Saber-Tehrani M, Bagheri H, Madrakian T (2011) Flame atomic absorption spectrometric determination of trace amounts of Pb(II) and Cr(III) in biological, food and environmental samples after preconcentration by modified nano-alumina. *Microchimica Acta* **172** (1).p:125-136. doi:10.1007/s00604-010-0478-y
91. Ezoddin M, Shemirani F, Abdi K, Saghezchi MK, Jamali MR (2010) Application of modified nano-alumina as a solid phase extraction sorbent for the preconcentration of Cd and Pb in water and herbal samples prior to flame atomic absorption spectrometry determination. *Journal of Hazardous Materials* **178** (1-3).p:900-905. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.02.023
92. Ghanemi K, Nikpour Y, Omidvar O, Maryamabadi A (2011) Sulfur-nanoparticle-based method for separation and preconcentration of some heavy metals in marine samples prior to flame atomic absorption spectrometry determination. *Talanta* **85** (1).p:763-769. doi:10.1016/j.talanta.2011.04.066
93. Manzoori JL, Amjadi M, Darvishnejad M (2012) Separation and preconcentration of trace quantities of copper ion using modified alumina nanoparticles, and its determination by flame atomic absorption spectrometry. *Microchimica Acta* **176** (3-4).p:437-443. doi:10.1007/s00604-011-0738-5
94. Najafi E, Sadeghi O, Tavassoli N, Mirahmadpour P, Zhad HRLZ (2010) Flame atomic absorption spectrometric determination of palladium in aqueous samples after preconcentration

- using nanoparticles of  $\gamma$ -alumina functionalized with pyridine groups. **Analytical Sciences** **26** (4).p:479-483. doi:10.2116/analsci.26.479
95. Baysal A, Akman S, Demir S, Kahraman M (2011) Slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometric determination of chromium after separation/enrichment by mercaptoundecanoic acid modified gold coated  $\text{TiO}_2$  nanoparticles. **Microchemical Journal** **99** (2).p:421-424. doi:10.1016/j.microc.2011.06.017
96. Baytak S, Zereen F, Arslan Z (2011) Preconcentration of trace elements from water samples on a minicolumn of yeast (*Yamadazyma spartinae*) immobilized  $\text{TiO}_2$  nanoparticles for determination by ICP-AES. **Talanta** **84** (2).p:319-323. doi:10.1016/j.talanta.2011.01.020
97. Gunduz S, Akman S, Kahraman M (2011) Slurry analysis of cadmium and copper collected on 11-mercaptoundecanoic acid modified  $\text{TiO}_2$  core-Au shell nanoparticles by flame atomic absorption spectrometry. **Journal of Hazardous Materials** **186** (1).p:212-217. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.10.103
98. Lian N, Chang X, Zheng H, Wang S, Cui Y, Zhai Y (2005) Application of dithizone-modified  $\text{TiO}_2$  nanoparticles in the preconcentration of trace chromium and lead from sample solution and determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Microchimica Acta** **151** (1-2).p:81-88. doi:10.1007/s00604-005-0381-0
99. Liang P, Yang L, Hu B, Jiang Z (2003) ICP-AES detection of ultratrace aluminum(III) and chromium(III) ions with a microcolumn preconcentration system using dynamically immobilized 8-hydroxyquinoline on  $\text{TiO}_2$  nanoparticles. **Analytical Sciences** **19** (8).p:1167-1171. doi:10.2116/analsci.19.1167
100. Ma X, Huang B, Cheng M (2007) Analysis of trace mercury in water by solid phase extraction using dithizone modified nanometer titanium dioxide and cold vapor atomic absorption spectrometry. **Rare Metals** **26** (6).p:541-546. doi:10.1016/s1001-0521(08)60004-2
101. Manzoori JL, Amjadi M, Hallaj T (2009) Preconcentration of trace cadmium and manganese using 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol-modified  $\text{TiO}_2$  nanoparticles and their determination by flame atomic absorption spectrometry. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry** **89** (8-12).p:749-758. doi:10.1080/03067310902736955
102. Quétel CR, Vassileva E, Petrov I, Chakarova K, Hadjiivanov KI (2010) First results on Fe solid-phase extraction from coastal seawater using anatase  $\text{TiO}_2$  nano-particles. **Analytical and Bioanalytical Chemistry** **396** (6).p:2349-2361. doi:10.1007/s00216-009-3436-y
103. Xiao Y, Ling J, Qian S, Lin A, Zheng W, Xu W, Luo Y, Zhang M (2007) Preconcentration of trace arsenite and arsenate with titanium dioxide nanoparticles and subsequent determination by silver diethyldithiocarbamate spectrophotometric method. **Water Environment Research** **79** (9).p:1015-1022. doi:10.2175/106143007x183998
104. Zheng H, Chang X, Lian N, Wang S, Cui Y, Zhai Y (2006) A pre-enrichment procedure using diethyldithiocarbamate-modified  $\text{TiO}_2$  nanoparticles for the analysis of biological and natural water samples by ICP-AES. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry** **86** (6).p:431-441. doi:10.1080/03067310500248429
105. Zheng H, Ma S (2009) Tetrahydroxyflavanol-modified  $\text{TiO}_2$  nanoparticles for solid phase extraction of trace Al(III) and Cr(III) from food and natural water samples. **Chemia Analityczna** **54** (6).p:1309-1320

106. Baysal A, Kahraman M, Akman S (2009) *The solid phase extraction of lead using silver nanoparticles - Attached to Silica gel prior to its determination by FAAS. Current Analytical Chemistry 5 (4).p:352-357.* doi:10.2174/157341109789077740
107. Rios A, Zougagh M, Bouri M (2013) *Magnetic (nano)materials as an useful tool for sample preparation in analytical methods. A review. Analytical Methods 5 (18).p:4558-4573.* doi:10.1039/c3ay40306h
108. Xie L, Jiang R, Zhu F, Liu H, Ouyang G (2014) *Application of functionalized magnetic nanoparticles in sample preparation. Analytical and Bioanalytical Chemistry 406 (2).p:377-399.* doi:10.1007/s00216-013-7302-6
109. Faraji M, Yamini Y, Rezaee M (2010) *Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Functionalization, Characterization, and Applications. Journal of the Iranian Chemical Society 7 (1).p:1-37.* doi:10.1007/BF03245856
110. Teja AS, Koh P-Y (2009) *Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials 55.p:22-45.* doi:10.1016/j.pcrysgrow.2008.08.003
111. Губин СП, Кокшаров ЮА, Хомутов ГБ, Юрков ГЮ (2005) *Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойств. Успехи химии 74 (6).p:36*
112. Lin J-H, Wu Z-H, Tseng W-L (2010) *Extraction of environmental pollutants using magnetic nanomaterials. Analytical Methods 2 (12).p:1874-1879.* doi:10.1039/C0AY00575D
113. Cao G (ed) (2004) *NANOSTRUCTURES & NANOMATERIALS Synthesis, Properties & Applications.* Imperial College Press, London
114. O'Connor CJ, Tang J, Zhang JH (2002) *Nanosized Magnetic Materials.* In: Miller JS, Drillon M (eds) *Nanostructured Magnetic Materials. Magnetism: Molecules to Materials III.* WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, pp 1-36
115. Ortega D (2012) *Structure and Magnetism in Magnetic Nanoparticles.* In: Than NTK (ed) *Magnetic Nanoparticles: From Fabrication to Clinical Applications.* CRC Press Inc, GB,
116. Lu A-H, Salabas EL, Schüth F (2007) *Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application. Angewandte Chemie International Edition 46 (8).p:1222-1244.* doi:10.1002/anie.200602866
117. Ren GH, Yu ZS (2012) *Synthesis of monodisperse Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanospheres by using a solvothermal reduction method. Solid State Phenomena 181-182.p:393-396.* doi:10.4028/www.scientific.net/SSP.181-182.393
118. Wang J, Sun J, Sun Q, Chen Q (2003) *One-step hydrothermal process to prepare highly crystalline Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles with improved magnetic properties. Materials Research Bulletin 38 (7).p:1113-1118.* doi:10.1016/s0025-5408(03)00129-6
119. Yan H, Zhang J, You C, Song Z, Yu B, Shen Y (2009) *Influences of different synthesis conditions on properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. Materials Chemistry and Physics 113 (1).p:46-52.* doi:10.1016/j.matchemphys.2008.06.036
120. Ozel F, Kockar H (2014) *Growth and characterizations of magnetic nanoparticles under hydrothermal conditions: Reaction time and temperature. Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* doi:10.1016/j.jmmm.2014.02.072
121. Geng M, Liu F, Zhao Z (2010) *Preparation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles by two different methods. Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications - 9th*

International Symposium on Ceramic Materials for Energy and Environmental Applications and the 4th Laser Ceramics Symposium, vol 210. Shanghai

122. Sreeja V, Joy PA (2007) *Microwave-hydrothermal synthesis of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles and their magnetic properties.* **Materials Research Bulletin** **42** (8).p:1570-1576. doi:10.1016/j.materresbull.2006.11.014

123. Li C, Wei Y, Liivat A, Zhu Y, Zhu J (2013) *Microwave-solvothermal synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles.* **Materials Letters** **107**.p:23-26. doi:10.1016/j.matlet.2013.05.117

124. Adireddy S, Lin C, Palshin V, Dong Y, Cole R, Caruntu G (2009) *Size-controlled synthesis of quasi-monodisperse transition-metal ferrite nanocrystals in fatty alcohol solutions.* **Journal of Physical Chemistry C** **113** (49).p:20800-20811. doi:10.1021/jp905955k

125. Lin FH, Doong RA (2010) *Synthesis of ferrite nanoparticle and ferrite-gold heterostructures.* **123-125**.p:251-255

126. Solano E, Perez-Mirabet L, Martinez-Julian F, Guzmán R, Arbiol J, Puig T, Obradors X, Yañez R, Pomar A, Ricart S, Ros J (2012) *Facile and efficient one-pot solvothermal and microwave-assisted synthesis of stable colloidal solutions of MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel magnetic nanoparticles.* **Journal of Nanoparticle Research** **14** (8). doi:10.1007/s11051-012-1034-y

127. Wang D, Ma Q, Yang P (2012) *Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles with tunable and uniform size through simple thermal decomposition.* **Journal of Nanoscience and Nanotechnology** **12** (8).p:6432-6438. doi:10.1166/jnn.2012.6439

128. Wang Y, Zhu Z, Xu F, Wei X (2012) *One-pot reaction to synthesize superparamagnetic iron oxide nanoparticles by adding phenol as reducing agent and stabilizer.* **Journal of Nanoparticle Research** **14** (4). doi:10.1007/s11051-012-0755-2

129. Xiao HM, Liu XM, Fu SY (2006) *Synthesis, magnetic and microwave absorbing properties of core-shell structured MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposites.* **Composites Science and Technology** **66** (13).p:2003-2008. doi:10.1016/j.compscitech.2006.01.001

130. Yang H, Zhang C, Shi X, Hu H, Du X, Fang Y, Ma Y, Wu H, Yang S (2010) *Water-soluble superparamagnetic manganese ferrite nanoparticles for magnetic resonance imaging.* **Biomaterials** **31** (13).p:3667-3673. doi:10.1016/j.biomaterials.2010.01.055

131. Hao JJ, Chen HL, Ren CL, Yan N, Geng HJ, Chen XG (2010) *Synthesis of superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals in reverse microemulsion at room temperature.* **Materials Research Innovations** **14** (4).p:324-326. doi:10.1179/143307510x12777574295307

132. Mathew DS, Juang RS (2007) *An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions.* **Chemical Engineering Journal** **129** (1-3).p:51-65. doi:10.1016/j.cej.2006.11.001

133. Pillai V, Kumar P, Hou MJ, Ayyub P, Shah DO (1995) *Preparation of nanoparticles of silver halides, superconductors and magnetic materials using water-in-oil microemulsions as nano-reactors.* **Advances in Colloid and Interface Science** **55** (0).p:241-269. doi:10.1016/0001-8686(94)00227-4

134. Scano A, Ennas G, Frongia F, La Barbera A, López-Quintela MA, Marongiu G, Paschina G, Peddis D, Piloni M, Vázquez-Vázquez C (2011) *Mn-ferrite nanoparticles via reverse microemulsions: Synthesis and characterization.* **Journal of Nanoparticle Research** **13** (7).p:3063-3073. doi:10.1007/s11051-010-0205-y

135. Santra S, Tapeç R, Theodoropoulou N, Dobson J, Hebard A, Tan W (2001) *Synthesis and characterization of silica-coated iron oxide nanoparticles in microemulsion: The effect of nonionic surfactants*. **Langmuir** **17** (10).p:2900-2906. doi:10.1021/la0008636
136. Okoli C, Sanchez-Dominguez M, Boutonnet M, Järås S, Civera C, Solans C, Kuttuva GR (2012) *Comparison and functionalization study of microemulsion-prepared magnetic iron oxide nanoparticles*. **Langmuir** **28** (22).p:8479-8485. doi:10.1021/la300599q
137. Bellusci M, Canepari S, Ennas G, La Barbera A, Padella F, Santini A, Scano A, Seralessandri L, Varsano F (2007) *Phase evolution in synthesis of manganese ferrite nanoparticles*. **Journal of the American Ceramic Society** **90** (12).p:3977-3983. doi:10.1111/j.1551-2916.2007.02061.x
138. Lee HS, Lee WC, Furubayashi T (1999) *A comparison of coprecipitation with microemulsion methods in the preparation of magnetite*. **Journal of Applied Physics** **85** (8 II A).p:5231-5233
139. Ngo TH, Tran DL, Do HM, Tran VH, Le VH, Nguyen XP (2010) *Facile and solvent-free routes for the synthesis of size-controllable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles*. **Adv Nat Sci: Nanosci Nanotechnol** **1**.p:7. doi:doi:10.1088/2043-6254/1/3/035001
140. Shen YF, Tang JH, Nie ZH, Wang YD, Ren Y, Zuo L (2009) *Tailoring size and structural distortion of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for the purification of contaminated water*. **Bioresource Technology** **100**.p:4139-4146
141. Cushing BL, Kolesnichenko VL, O'Connor CJ (2004) *Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles*. **Chemical Reviews** **104** (9).p:3893-3946. doi:10.1021/cr030027b
142. Iida H, Takayanagi K, Nakanishi T, Osaka T (2007) *Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles with various sizes and magnetic properties by controlled hydrolysis*. **Journal of Colloid and Interface Science** **314**.p:274 - 280. doi:10.1016/j.jcis.2007.05.047
143. Chen B, Heng S, Peng H, Hu B, Yu X, Zhang Z, Pang D, Yue X, Zhu Y (2010) *Magnetic solid phase microextraction on a microchip combined with electrothermal vaporization-inductively coupled plasma mass spectrometry for determination of Cd, Hg and Pb in cells*. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry** **25** (12).p:1931-1938. doi:10.1039/c0ja00003e
144. Compeán-Jasso ME, Ruiz F, Martínez JR, Herrera-Gómez A (2008) *Magnetic properties of magnetite nanoparticles synthesized by forced hydrolysis*. **Materials Letters** **62**.p:4248-4250. doi:10.1016/j.matlet.2008.06.053
145. Faraji M, Yamini Y, Rezaee M (2010) *Extraction of trace amounts of mercury with sodium dodecyl sulphate-coated magnetite nanoparticles and its determination by flow injection inductively coupled plasma-optical emission spectrometry*. **Talanta** **81** (3).p:831-836. doi:10.1016/j.talanta.2010.01.023
146. Faraji M, Yamini Y, Saleh A, Rezaee M, Ghambarian M, Hassani R (2010) *A nanoparticle-based solid-phase extraction procedure followed by flow injection inductively coupled plasma-optical emission spectrometry to determine some heavy metal ions in water samples*. **Analytica Chimica Acta** **659**.p:172-177. doi:10.1016/j.aca.2009.11.053
147. Huang C, Hu B (2008) *Silica-coated magnetic nanoparticles modified with  $\gamma$ -mercaptopropyltrimethoxysilane for fast and selective solid phase extraction of trace amounts of Cd, Cu, Hg, and Pb in environmental and biological samples prior to their determination by inductively coupled plasma mass spectrometry*. **Spectrochimica Acta Part B** **63**.p:437-444. doi:10.1016/j.sab.2007.12.010

148. Huang C, Hu B (2008) Speciation of inorganic tellurium from seawater by ICP-MS following magnetic SPE separation and preconcentration. **Journal of Separation Science** 31.p:760-767. doi:10.1002/jssc.200700405
149. Huang C, Xie W, Li X, Zhang J (2011) Speciation of inorganic arsenic in environmental waters using magnetic solid phase extraction and preconcentration followed by ICP-MS. **Microchimica Acta** 173 (1-2).p:165-172. doi:10.1007/s00604-010-0532-9
150. Huang C, Xie W, Liu X, Zhang J, Xu H, Li X, Liu Z (2012) Highly sensitive method for speciation of inorganic selenium in environmental water by using mercapto-silica-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and ICP-MS. **Analytical Methods** 4 (11).p:3824-3829. doi:10.1039/c2ay25734c
151. Khajeh M, Sanchooli E (2010) Optimization of pre-concentration procedure using magnetic nanoparticles for the determination of manganese in cereal samples. **Journal of Food Composition and Analysis** 23.p:677-680. doi:10.1016/j.jfca.2010.03.013
152. Khajeh M, Sanchooli E (2011) Magnetic nanoparticles as sorbent for preconcentration and determination of lead in fish and water samples. **J Appl Spectrosc** 78 (3).p:414-420. doi:10.1007/s10812-011-9481-2
153. Khajeh M, Sanchooli E (2012) Pre-concentration of trace amounts of manganese in water samples based on (1-(2-pyridylazo)-2-naphthol) modified magnetic nanoparticles. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry** 92 (5).p:613-619. doi:10.1080/03067310903573365
154. Liu ZL, Wang HB, Lu QH, Du GH, Peng L, Du YQ, Zhang SM, Yao KL (2004) Synthesis and characterization of ultrafine well-dispersed magnetic nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** 283.p:258-262. doi:10.1016/j.jmmm.2004.05.031
155. Martínez-Mera I, Espinosa-Pesqueira ME, Pérez-Hernández R, Arenas-Alatorre J (2007) Synthesis of magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles without surfactants at room temperature. **Materials Letters** 61.p:4447-4451. doi:10.1016/j.matlet.2007.02.018
156. Suleiman JS, Hu B, Peng H, Huang C (2009) Separation/preconcentration of trace amounts of Cr, Cu and Pb in environmental samples by magnetic solid-phase extraction with Bismuthiol-II-immobilized magnetic nanoparticles and their determination by ICP-OES. **Talanta** 77.p:1579-1583. doi:10.1016/j.talanta.2008.09.049
157. Tao K, Dou H, Sun K (2008) Interfacial coprecipitation to prepare magnetite nanoparticles: Concentration and temperature dependence. **Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects** 320.p:115-122. doi:10.1016/j.colsurfa.2008.01.051
158. Petcharoen K, Sirivat A (2012) Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles via the chemical co-precipitation method. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology** 177 (5).p:421-427. doi:10.1016/j.mseb.2012.01.003
159. Wang F, Li D, Zhang M, Zhang Z (2012) Experimental study of property of magnetic nanoparticle prepared in different temperatures. vol 412. Kunming
160. Khajeh M (2009) Application of Box–Behnken design in the optimization of a magnetic nanoparticle procedure for zinc determination in analytical samples by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Journal of Hazardous Materials** 172.p:385-389. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.07.025
161. Khajeh M (2009) Synthesis of magnetic nanoparticles for analytical applications. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry** 89 (7).p:479-487. doi:10.1080/03067310802655339



162. Hong RY, Li JH, Li HZ, Ding J, Zheng Y, Wei DG (2008) Synthesis of  $Fe_3O_4$  nanoparticles without inert gas protection used as precursors of magnetic fluids. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** 320.p:1605-1614. doi:10.1016/j.jmmm.2008.01.015
163. Faiyas APA, Vinod EM, Joseph J, Ganesan R, Pandey RK (2010) Dependence of pH and surfactant effect in the synthesis of magnetite ( $Fe_3O_4$ ) nanoparticles ant its properties. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** 322.p:400 - 404. doi:10.1016/j.jmmm.2009.09.064
164. Kulkarni SA, Sawadh PS, Palei PK (2014) Synthesis and characterization of Superparamagnetic  $Fe_3O_4@SiO_2$  Nanoparticles. **J Korean Chem Soc** 58 (1).p:100-104. doi:10.5012/jkcs.2014.58.1.100
165. Kulkarni SA, Sawadh PS, Palei PK, Kokate KK (2014) Effect of synthesis route on the structural, optical and magnetic properties of  $Fe_3O_4$  nanoparticles. **Ceram Int** 40 (1 PART B).p:1945-1949. doi:10.1016/j.ceramint.2013.07.103
166. Wang HC, Wang FX, Yu GH (2012) Synthesis and control of  $Fe_3O_4$  magnetic nanoparticles. **Gongneng Cailiao/Journal of Functional Materials** 43 (8).p:1034-1037
167. Khan US, Khattak NS, Ranman A, Faridullah K (2011) Optimal Method for Preparation of Magnetite Nanoparticles. **JChemSocPak** 33 (5).p:628-633
168. Amighian J, Pourbaferani S, Behdadfar B, Mozaffari M Preparation of Mn ferrite nanoparticles via ultrasonic assisted Co-precipitation method for hyperthermia. In, 2011. pp 1110-1112
169. Chinnasamy CN, Yang A, Yoon SD, Hsu K, Shultz MD, Carpenter EE, Mukerjee S, Vittoria C, Harris VG (2007) Size dependent magnetic properties and cation inversion in chemically synthesized Mn  $Fe_2O_4$  nanoparticles. **Journal of Applied Physics** 101 (9). doi:10.1063/1.2710218
170. Hou XY, Feng J, Liu XH, Zhang ML (2011) Comparable studies of adsorption and magnetic properties of ferrite  $MnFe_2O_4$  nanoparticles, porous bulks and nanowires. **Chemical Research in Chinese Universities** 27 (4).p:543-546
171. Hu J, Lo IMC, Chen G (2007) Comparative study of various magnetic nanoparticles for Cr(VI) removal. **Separation and Purification Technology** 56.p:249-256. doi:10.1016/j.seppur.2007.02.009
172. Liang HF, Wang ZC (2010) Adsorption of bovine serum albumin on functionalized silica-coated magnetic  $MnFe_2O_4$  nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics** 124.p:964-969. doi:10.1016/j.matchemphys.2010.07.073
173. Pereira C, Pereira AM, Fernandes C, Rocha M, Mendes R, Fernández-García MP, Guedes A, Tavares PB, Grenéche JM, Araújo JP, Freire C (2012) Superparamagnetic  $MFe_2O_4$  (M = Fe, Co, Mn) nanoparticles: Tuning the particle size and magnetic properties through a novel one-step coprecipitation route. **Chemistry of Materials** 24 (8).p:1496-1504. doi:10.1021/cm300301c
174. Tang ZX, Sorensen CM, Klabunde KJ, Hadjipanayis GC (1991) Size-dependent magnetic properties of manganese ferrite fine particles. **J Appl Phys** 69 (8).p:5279-5281
175. Román IP, Chisvert A, Canals A (2011) Dispersive solid-phase extraction based on oleic acid-coated magnetic nanoparticles followed by gas chromatography-mass spectrometry for UV-filter determination in water samples. **Journal of Chromatography A** 1218 (18).p:2467-2475. doi:10.1016/j.chroma.2011.02.047
176. Chen B, Hu B, He M, Huang Q, Zhang Y, Zhang X (2013) Speciation of selenium in cells by HPLC-ICP-MS after (on-chip) magnetic solid phase extraction. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry** 28 (3).p:334-343. doi:10.1039/c2ja30280b

177. Wu Y-W, Zhang J, Liu J-F, Chen L, Deng Z-L, Han M-X, Wei X-S, Yu A-M, Zhang H-L (2012) *Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZrO<sub>2</sub> nanoparticles magnetic solid phase extraction coupled with flame atomic absorption spectrometry for chromium(III) speciation in environmental and biological samples. **Applied Surface Science** 258 (18).p:6772-6776. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.03.057*
178. Zhang M, Zhang Z, Liu Y, Yang X, Luo L, Chen J, Yao S (2011) *Preparation of core-shell magnetic ion-imprinted polymer for selective extraction of Pb(II) from environmental samples. **Chemical Engineering Journal** 178.p:443– 450. doi:10.1016/j.cej.2011.10.035*
179. Shishehbore MR, Afkhami A, Bagheri H (2011) *Salicylic acid functionalized silica-coated magnetite nanoparticles for solid phase extraction and preconcentration of some heavy metal ions from various real samples. **Chemistry Central Journal** 5 (1).p:10. doi:doi:10.1186/1752-153X-5-41*
180. Karatapanis AE, Fiamegos Y, Stalikas CD (2011) *Silica-modified magnetic nanoparticles functionalized with cetylpyridinium bromide for the preconcentration of metals after complexation with 8-hydroxyquinoline. **Talanta** 84 (3).p:834-839. doi:10.1016/j.talanta.2011.02.013*
181. Wu YW, Zhang J, Liu JF, Deng ZL, Han MX, Jiang F, Wang DZ, Wang HK, Yuan HZ (2011) *Determination of chromium species in environmental water and human serum samples by FAAS after magnetic solid phase extraction. **Atomic Spectroscopy** 32 (1).p:41-47*
182. Mashhadizadeh MH, Karami Z (2011) *Solid phase extraction of trace amounts of Ag, Cd, Cu, and Zn in environmental samples using magnetic nanoparticles coated by 3-(trimethoxysilyl)-1-propanthiol and modified with 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole and their determination by ICP-OES. **Journal of Hazardous Materials** 190 (1-3).p:1023-1029. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.04.051*
183. Zhai Y, Duan S, He Q, Yang X, Han Q (2010) *Solid phase extraction and preconcentration of trace mercury(II) from aqueous solution using magnetic nanoparticles doped with 1,5-diphenylcarbazine. **Microchimica Acta** 169 (3).p:353-360. doi:10.1007/s00604-010-0363-8*
184. Eskandari H, Khoshandam M (2011) *Sensitive and selective spectrophotometric determination of palladium(II) ion following its preconcentration using modified magnetite nanoparticles and 3-phasic backextraction. **Microchimica Acta** 175.p:291-299. doi:10.1007/s00604-011-0674-4*
185. Baghban N, Shabani AMH, Dadfarnia S (2012) *Solid phase extraction of trace amounts of cadmium with cetyltrimethylammonium bromide-coated magnetic nanoparticles prior to its determination by flame atomic absorption spectrometry. **Journal of the Chinese Chemical Society** 59 (6).p:782-787. doi:10.1002/jccs.201100561*
186. Bagheri A, Behbahani M, Amini MM, Sadeghi O, Tootoonchi A, Dahaghin Z (2012) *Preconcentration and separation of ultra-trace palladium ion using pyridine-functionalized magnetic nanoparticles. **Microchimica Acta** 178 (3-4).p:261-268. doi:10.1007/s00604-012-0815-4*
187. Bagheri H, Afkhami A, Saber-Tehrani M, Khoshsafar H (2012) *Preparation and characterization of magnetic nanocomposite of Schiff base/silica/magnetite as a preconcentration phase for the trace determination of heavy metal ions in water, food and biological samples using atomic absorption spectrometry. **Talanta** 97.p:87-95. doi:10.1016/j.talanta.2012.03.066*

188. Cheng G, He M, Peng H, Hu B (2012) Dithizone modified magnetic nanoparticles for fast and selective solid phase extraction of trace elements in environmental and biological samples prior to their determination by ICP-OES. **Talanta** **88** (0).p:507-515. doi:10.1016/j.talanta.2011.11.025
189. Davudabadi Farahani M, Shemirani F (2012) Supported hydrophobic ionic liquid on magnetic nanoparticles as a new sorbent for separation and preconcentration of lead and cadmium in milk and water samples. **Microchimica Acta** **179** (3-4).p:219-226. doi:10.1007/s00604-012-0885-3
190. Jiang HM, Yan ZP, Zhao Y, Hu X, Lian HZ (2012) Zincon-immobilized silica-coated magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for solid-phase extraction and determination of trace lead in natural and drinking waters by graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Talanta** **94**.p:251-256. doi:10.1016/j.talanta.2012.03.035
191. Rezaei A, Khani H, Masteri-Farahani M, Rofouei MK (2012) A novel extraction and preconcentration of ultra-trace levels of uranium ions in natural water samples using functionalized magnetic-nanoparticles prior to their determination by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. **Analytical Methods** **4** (12).p:4107-4114. doi:10.1039/c2ay25664a
192. Sadeghi O, Aboufazeli F, Lotfi Zadeh Zhad HR, Karimi M, Najafi E (2012) Determination of Pb(II) Ions Using Novel Ion-Imprinted Polymer Magnetic Nanoparticles: Investigation of the Relation Between Pb(II) Ions in Cow's Milk and Their Nutrition. **Food Analytical Methods**.p:1-8. doi:10.1007/s12161-012-9481-8
193. Sadeghi S, Aboobakri E (2012) Magnetic nanoparticles with an imprinted polymer coating for the selective extraction of uranyl ions. **Microchimica Acta** **178** (1-2).p:89-97. doi:10.1007/s00604-012-0800-y
194. Sadeghi S, Azhdari H, Arabi H, Moghaddam AZ (2012) Surface modified magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as a selective sorbent for solid phase extraction of uranyl ions from water samples. **Journal of Hazardous Materials** **215-216**.p:208-216. doi:10.1016/j.jhazmat.2012.02.054
195. Zhai Y, He Q, Han Q, Duan S (2012) Solid-phase extraction of trace metal ions with magnetic nanoparticles modified with 2,6-diaminopyridine. **Microchimica Acta** **178** (3-4).p:405-412. doi:10.1007/s00604-012-0857-7
196. Safdarian M, Hashemi P, Adeli M (2013) One-step synthesis of agarose coated magnetic nanoparticles and their application in the solid phase extraction of Pd(II) using a new magnetic field agitation device. **Analytica Chimica Acta** **774** (0). p:44-50. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2013.03.006
197. Cui C, Hu B, Chen B, He M (2013) Ionic liquid-based magnetic solid phase extraction coupled with inductively coupled plasma-optical emission spectrometry for the determination of Cu, Cd, and Zn in biological samples. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry** **28** (7).p:1110-1117. doi:10.1039/c3ja50108f
198. Stöber W, Fink A, Bohn E (1968) Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. **Journal of Colloid and Interface Science** **26** (1).p:62-69. doi:http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797(68)90272-5
199. Turcheniuk K, Tarasevych AV, Kukhar VP, Boukherroub R, Szunerits S (2013) Recent advances in surface chemistry strategies for the fabrication of functional iron oxide based magnetic nanoparticles. **Nanoscale** **5** (22).p:10729-10752. doi:10.1039/c3nr04131j
200. Morel A-L, Nikitenko SI, Gionnet K, Wattiaux A, Lai-Kee-Him J, Labrugere C, Chevalier B, Deleris G, Petibois C, Brisson A, Simonoff M (2008) Sonochemical Approach to the Synthesis of

- Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> Core-Shell Nanoparticles with Tunable Properties. ACS Nano 2 (5).p:847-856. doi:10.1021/nn800091q*
201. Vestal CR, Zhang ZJ (2003) *Synthesis and Magnetic Characterization of Mn and Co Spinel Ferrite-Silica Nanoparticles with Tunable Magnetic Core. Nano Letters 3 (12).p:1739-1743. doi:10.1021/nl034816k*
  202. Augusto F, Carasek E, Gomes RCS, Rivellino SR, Batista AD, Martendal E (2010) *New sorbents for extraction and microextraction techniques. Journal of Chromatography A 1217 p:2533-2542. doi:10.1016/j.chroma.2009.12.033*
  203. Yilmaz E, Soylak M (2013) *Ionic liquid-linked dual magnetic microextraction of lead(II) from environmental samples prior to its micro-sampling flame atomic absorption spectrometric determination. Talanta 116 (0).p:882-886. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2013.08.002*
  204. Arnac M, Verboom G (1974) *Solubility Product Constants of Some Divalent Metal Ions with Ammonium Pyrrolidine Dithiocarbamate. ANALYTICAL CHEMISTRY 46 (13).p:2059 - 2061*
  205. Sun Y, Sun M (2007) *Determination of 42 Trace Elements in Seawater by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry After APDC Chelate Co-precipitation Combined With Iron. Analytical Letters 40 (12).p:2391-2404. doi:10.1080/00032710701576056*
  206. Amankwah SA, Fasching JL (1985) *Separation and determination of arsenic(V) and arsenic(III) in sea-water by solvent extraction and atomic-absorption spectrophotometry by the hydride-generation technique. Talanta 32 (2).p:111-114*
  207. Anezaki K, Nukatsuka I, Ohzeki K (1999) *Determination of arsenic(III) and total arsenic(III,V) in water samples by resin suspension graphite furnace atomic absorption spectrometry. Analytical Sciences 15 (9).p:829-834*
  208. Chen M, Huo Y, Wang J (2009) *Speciation of inorganic arsenic in a sequential injection dual mini-column system coupled with hydride generation atomic fluorescence spectrometry. Talanta 78 (1).p:88-93. doi:10.1016/j.talanta.2008.10.060*
  209. Jiang Y, Wu Y, Liu J, Xia X, Wang D (2008) *Ammonium pyrrolidinedithiocarbamate-modified activated carbon micro-column extraction for the determination of As(III) in water by graphite furnace atomic absorption spectrometry. Microchimica Acta 161.p:137-142. doi:DOI 10.1007/s00604-007-0908-7*
  210. Latva S, Peräniemi S, Ahlgrén M (1999) *Separation of microgram quantities of As(V), As(III) and organoarsenic species in aqueous solutions and determination by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry. Analyst 124 (7).p:1105-1108. doi:10.1039/a903091c*
  211. Liang P, Peng L, Yan P (2009) *Speciation of As(III) and As(V) in water samples by dispersive liquid-liquid microextraction separation and determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry. Microchimica Acta 166 (1-2).p:47-52. doi:10.1007/s00604-009-0162-2*
  212. Mulugeta M, Wibetoe G, Engelsen CJ, Lund W (2010) *Speciation analysis of As, Sb and Se in leachates of cementitious construction materials using selective solid phase extraction and ICP-MS. Journal of Analytical Atomic Spectrometry 25 (2).p:169-177. doi:10.1039/b919994m*
  213. Sano Y, Kato T, Nukatsuka I, Ohzeki K (2003) *Spectrophotometric determination of arsenic(III) based on solid-phase extraction of the arsenic-APDC complex and the conversion to the copper complex. Bunseki Kagaku 52 (12).p:1153-1158. doi:10.2116/bunsekikagaku.52.1153*
  214. Zwicker R, Zwicker BM, Laoharojanaphand S, Chatt A (2011) *Determination of arsenic (III) and arsenic (V) in freshwater biological samples from Thailand by solvent extraction and neutron*

- activation. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **287** (1).p:211-216. doi:10.1007/s10967-010-0670-x
215. Bittner M, Broekaert JAC (1998) Speciation of chromium by solid-phase extraction coupled to reversed-phase liquid chromatography with UV detection. *Analytica Chimica Acta* **364** (1-3).p:31-40. doi:10.1016/s0003-2670(98)00124-x
216. Hossain MA, Kumita M, Michigami Y, Islam TSA, Mori S (2005) Rapid speciation analysis of Cr(VI) and Cr(III) by reversed-phase high-performance liquid chromatography with UV detection. *Journal of Chromatographic Science* **43** (2).p:98-103
217. Wang JS, Chiu K (2004) Simultaneous extraction of Cr(III) and Cr(VI) with a dithiocarbamate reagent followed by HPLC separation for chromium speciation. *Analytical Sciences* **20** (5).p:841-846. doi:10.2116/analsci.20.841
218. Wang L, Hu B, Jiang Z, Li Z (2002) Speciation of Cr(III) and Cr(VI) in aqueous samples by coprecipitation/slurry sampling fluorination assisted graphite furnace atomic absorption spectrometry. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* **82** (6).p:387-393. doi:10.1080/03067310290007813
219. Anthemidis AN, Zachariadis GA, Farastelis CG, Stratis JA (2004) On-line liquid-liquid extraction system using a new phase separator for flame atomic absorption spectrometric determination of ultra-trace cadmium in natural waters. *Talanta* **62** (3).p:437-443. doi:10.1016/j.talanta.2003.07.019
220. Han H, Xu Y, Zhang C (2011) Determination of available cadmium and lead in soil by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* **42** (14).p:1739-1751. doi:10.1080/00103624.2011.584595
221. Simitchiev K, Harizanova E, Stefanova V, Kmetov V, Kovachev N, Canals A (2011) Microwave-assisted cloud point extraction in combination with air segmented discrete sample introduction as a Green method for flame atomic absorption analysis of Zn, Cu, Pb and Cd. *Asian Chemistry Letters* **15**.p:51-60
222. Chen H, Du P, Chen J, Hu S, Li S, Liu H (2010) Separation and preconcentration system based on ultrasonic probe-assisted ionic liquid dispersive liquid-liquid microextraction for determination trace amount of chromium(VI) by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Talanta* **81** (1-2).p:176-179. doi:10.1016/j.talanta.2009.11.054
223. Baysal A, Akman S (2010) Solid-phase extraction of Mn(II) and slurry analysis of the sorbent by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Environmental Monitoring and Assessment* **160** (1-4).p:199-206. doi:10.1007/s10661-008-0687-6
224. Baysal A, Tokman N, Akman S, Ozeroglu C (2008) Slurry analysis after lead collection on a sorbent and its determination by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Journal of Hazardous Materials* **150** (3).p:804-808. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.05.033
225. Daorattanachai P, Unob F, Imyim A (2005) Multi-element preconcentration of heavy metal ions from aqueous solution by APDC impregnated activated carbon. *Talanta* **67**.p:59-64. doi:10.1016/j.talanta.2005.02.006
226. Baysal A, Kahraman M, Akman S (2009) The Solid Phase Extraction of Lead Using Silver Nanoparticles –Attached to Silica Gel Prior to its Determination by FAAS. *Current Analytical Chemistry* **5**.p:352-357

227. Parsons PJ, Barbosa Jr F (2007) Atomic spectrometry and trends in clinical laboratory medicine. ***Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* 62 (9).p:992-1003.** doi:10.1016/j.sab.2007.03.007
228. Sekhar CK, Chary SN, Tirumala KC, Aparna V (2003) Determination of trace metals in sea water by ICP-MS after matrix separation. ***Acta Chimica Slovenica* 50 (3).p:409-418**
229. Su S, Chen B, He M, Hu B, Xiao Z (2014) Determination of trace/ultratrace rare earth elements in environmental samples by ICP-MS after magnetic solid phase extraction with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@polyaniline-graphene oxide composite. ***Talanta* 119.p:458-466.** doi:10.1016/j.talanta.2013.11.027
230. Bortoleto GG, De Sousa RA, Cadore S (2010) Direct and simultaneous determination of Ca, Cl, K, Mg, Na, and P in human urine by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. ***Atomic Spectroscopy* 31 (3).p:89-91**
231. Krejčová A, Černohorský T, Čurdová E (2001) Determination of sodium, potassium, magnesium and calcium in urine by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. The study of matrix effects. ***Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 16 (9).p:1002-1005.** doi:10.1039/b101941o
232. Lech T (2013) Application of ICP-OES to the determination of barium in blood and urine in clinical and forensic analysis. ***Journal of Analytical Toxicology* 37 (4).p:222-226**
233. Ivanenko NB, Ganeev AA, Solovyev ND, Moskvina LN (2011) Determination of trace elements in biological fluids. ***Journal of Analytical Chemistry* 66 (9).p:784-799.** doi:10.1134/s1061934811090036
234. Hsiung CS, Andrade JD, Costa R, Ash KO (1997) Minimizing interferences in the quantitative multielement analysis of trace elements in biological fluids by inductively coupled plasma mass spectrometry. ***Clinical Chemistry* 43 (12).p:2303-2311**
235. D'Illo S, Violante N, Majorani C, Petrucci F (2011) Dynamic reaction cell ICP-MS for determination of total As, Cr, Se and V in complex matrices: Still a challenge? A review. ***Analytica Chimica Acta* 698 (1-2).p:6-13.** doi:10.1016/j.aca.2011.04.052
236. Hu W, Hu B, Jiang Z (2006) On-line preconcentration and separation of Co, Ni and Cd via capillary microextraction on ordered mesoporous alumina coating and determination by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). ***Analytica Chimica Acta* 572.p:55-62.** doi:10.1016/j.aca.2006.05.024
237. Zheng F, Hu B (2007) Preparation of a high pH-resistant AAPTS-silica coating and its application to capillary microextraction (CME) of Cu, Zn, Ni, Hg and Cd from biological samples followed by on-line ICP-MS detection. ***Analytica Chimica Acta* 605 (1).p:1-10.** doi:10.1016/j.aca.2007.10.018
238. Suzuki Y, Endo Y, Ogawa M, Matsuda M, Nakajima Y, Onda N, Iwasaki M, Tsugane S (2008) Determination of sub-ppb cadmium in urine by solid-phase extraction and inductively coupled plasma-mass spectrometry. ***Analytical Sciences* 24 (8).p:1049-1052.** doi:10.2116/analsci.24.1049
239. Goossens J, Vanhaecke F, Moens L, Dams R (1993) Elimination of interferences in the determination of arsenic and selenium in biological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry. ***Analytica Chimica Acta* 280 (1).p:137-143.** doi:http://dx.doi.org/10.1016/0003-2670(93)80251-F

240. Chang YL, Jiang SJ (2001) Determination of chromium in water and urine by reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry** 16 (12).p:1434-1438. doi:10.1039/b107107f
241. Brodzka R, Trzcinka-Ochocka M, Janasik B (2013) Multi-element analysis of urine using dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-DRC-MS) - A practical application. **International Journal of Occupational Medicine and Environmental Health** 26 (2).p:302-312. doi:10.2478/s13382-013-0106-2
242. Minnich MG, Miller DC, Parsons PJ (2008) Determination of As, Cd, Pb, and Hg in urine using inductively coupled plasma mass spectrometry with the direct injection high efficiency nebulizer. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy** 63 (3).p:389-395
243. Colon M, Hidalgo M, Iglesias M (2011) Arsenic determination by ICP-QMS with octopole collision/reaction cell. Overcome of matrix effects under vented and pressurized cell conditions. **Talanta** 85 (4).p:1941-1947. doi:10.1016/j.talanta.2011.07.017
244. Ivanenko NB, Ivanenko AA, Solovyev ND, Zeimal AE, Navolotskii DV, Drobyshhev EJ (2013) Biomonitoring of 20 trace elements in blood and urine of occupationally exposed workers by sector field inductively coupled plasma mass spectrometry. **Talanta** 116.p:764-769. doi:10.1016/j.talanta.2013.07.079
245. Krachler M, Alimonti A, Petrucci F, Forastiere F, Caroli S (1998) Influence of sample pre-treatment on the determination of trace elements in urine by quadrupole and magnetic sector field inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry** 13 (8).p:701-705
246. Krachler M, Alimonti A, Petrucci F, Irgolic KJ, Forastiere F, Caroli S (1998) Analytical problems in the determination of platinum-group metals in urine by quadrupole and magnetic sector field inductively coupled plasma mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta** 363 (1).p:1-10. doi:10.1016/s0003-2670(98)00052-x
247. Marchante-Gayón JM, Muñiz CS, Alonso JIG, Sanz-Medel A (1999) Multielemental trace analysis of biological materials using double focusing inductively coupled plasma mass spectrometry detection. **Analytica Chimica Acta** 400 (1-3).p:307-320. doi:10.1016/s0003-2670(99)00618-2
248. Schramel P, Wendler I (1998) Capabilities of double focussing magnetic sector-ICP-MS for the determination of trace elements in body fluids (blood, blood serum, urine) at the example of control materials. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry** 361 (5).p:487-491
249. Boumans PWJM (ed) (1987) Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy: Methodology, Instrumentation and Performance, vol 90. CHEMICAL ANALYSIS. Wiley, New York
250. Todolí JL, Gras L, Hernandis V, Mora J (2002) Elemental matrix effects in ICP-AES. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry** 17 (2).p:142-169. doi:10.1039/b009570m
251. Boumans PWJM, Vrakking JJAM (1987) Detection limit including selectivity as a criterion for line selection in trace analysis using inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES)—a tutorial treatment of a fundamental problem of AES. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy** 42 (6).p:819-840. doi:http://dx.doi.org/10.1016/0584-8547(87)80144-1
252. Velitchkova N, Pentcheva EN, Daskalova N (2004) Determination of arsenic, mercury, selenium, thallium, tin and bismuth in environmental materials by inductively coupled plasma emission spectrometry. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy** 59 (6).p:871-882. doi:10.1016/j.sab.2004.03.004

253. Velitchkova N, Veleva O, Velichkov S, Daskalova N (2013) Possibilities of high resolution inductively coupled plasma optical emission spectrometry in the determination of trace elements in environmental materials. *J Spectroscopy* **1** (1). doi:10.1155/2013/505871
254. Borkowska-Burnecka J, Leśniewicz A, Zyrnicki W (2006) Comparison of pneumatic and ultrasonic nebulizations in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry - matrix effects and plasma parameters. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* **61** (5).p:579-587
255. Chan GCY, Chan WT, Mao X, Russo RE (2001) Comparison of matrix effects in inductively coupled plasma using laser ablation and solution nebulization for dry and wet plasma conditions. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* **56** (8).p:1375-1386
256. Niessen JOOV, Petersen JH, Schaper JN, Bings NH (2012) Comparison of novel and conventional calibration techniques for the analysis of urine samples using plasma source mass spectrometry combined with a new dual-drop-on-demand aerosol generator. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **27** (8).p:1234-1244
257. Razpotnik P, Budič B, Veber M (2002) Effects of matrix elements on the analyte emission signals in inductively coupled plasma optical emission spectrometry using a thermospray sample introduction system. *Applied Spectroscopy* **56** (8).p:1000-1005
258. Sun YC, Wu SH, Lee CC (2003) Investigation of non-spectroscopic interference and internal standardization method in axially and radially viewed inductively coupled plasma optical emission spectrometry using cross-flow and ultrasonic nebulization. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **18** (9).p:1163-1170
259. Montaser A (1998) Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. Wiley-VCH. Inc, New York
260. Todoli J-L, Mermet J-M (2008) Matrix Effects. In: Liquid Sample Introduction in ICP Spectrometry. Elsevier., pp 147-190
261. Agatemor C, Beauchemin D (2011) Matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry: A review. *Analytica Chimica Acta* **706** (1).p:66-83. doi:10.1016/j.aca.2011.08.027
262. Vanhaecke F, Dams R, Vandecasteele C (1993) 'Zone model' as an explanation for signal behaviour and non-spectral interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **8** (3).p:433-438
263. De Boer JLM, Ritsema R, Piso S, Van Staden H, Van Den Beld W (2004) Practical and quality-control aspects of multi-element analysis with quadrupole ICP-MS with special attention to urine and whole blood. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **379** (5-6).p:872-880
264. Lum T-S, Tsoi Y-K, Leung KS-Y (2014) Current developments in clinical sample preconcentration prior to elemental analysis by atomic spectrometry: a comprehensive literature review. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **29** (2).p:234-241. doi:10.1039/c3ja50316j
265. Barnes RM, Genna JS (1979) Concentration and spectrochemical determination of trace metals in urine with a poly(dithiocarbamate) resin and inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *Analytical Chemistry* **51** (7).p:1065-1070
266. Burguera JL, Burguera M (2009) Recent on-line processing procedures for biological samples for determination of trace elements by atomic spectrometric methods. *Spectrochimica Acta Part B* **64**.p:451-458. doi:10.1016/j.sab.2009.01.004



267. Dutra RL, Maltez HF, Carasek E (2006) Development of an on-line preconcentration system for zinc determination in biological samples. *Talanta* **69** (2 SPEC. ISS.).p:488-493. doi:10.1016/j.talanta.2005.10.019
268. Shih TT, Chen WY, Sun YC (2011) Open-channel chip-based solid-phase extraction combined with inductively coupled plasma-mass spectrometry for online determination of trace elements in volume-limited saline samples. *Journal of Chromatography A* **1218** (16).p:2342-2348. doi:10.1016/j.chroma.2011.02.037
269. Souzaa JMO, Tarleya CRT (2009) Sorbent separation and enrichment method for cobalt ions determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry in water and urine samples using multiwall carbon nanotubes. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* **89** (7).p:489-502. doi:10.1080/03067310802617602
270. Sun YC, Lu YW, Chung YT (2007) Online in-tube solid phase extraction coupled to ICP-MS for in vivo determination of the transfer kinetics of trace elements in the brain extracellular fluid of anesthetized rats. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **22** (1).p:77-83. doi:10.1039/b611717a
271. Yin J, Hu B, He M, Zheng M, Feng YQ (2009) Polymer monolith microextraction combined with electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of trace Cd, Tl, and Pb in human serum and urine. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **24** (1).p:76-82. doi:10.1039/b810442e
272. Nuhu AA, Basheer C, Saad B (2011) Liquid-phase and dispersive liquid-liquid microextraction techniques with derivatization: Recent applications in bioanalysis. *Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences* **879** (17-18).p:1180-1188. doi:10.1016/j.jchromb.2011.02.009
273. Donati GL, Pharr KE, Calloway Jr. CP, Norbreg JA, Jones BT (2008) Determination of Cd in urine by cloud point extraction–tungsten coil atomic absorption spectrometry. *Talanta* **76**.p:1252–1255
274. Dean JR (2003) Methods for Environmental Trace Analysis. Analytical Techniques in the Sciences (AnTS), vol 6. John Wiley & Sons Ltd, Chichester
275. Soylak M, Cay RS (2007) Separation/preconcentration of silver(I) and lead(II) in environmental samples on cellulose nitrate membrane filter prior to their flame atomic absorption spectrometric determinations. *Journal of Hazardous Materials* **146** (1-2).p:142-147. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.12.005
276. Ramesh A, Mohan KR, Sessaiah K (2002) Preconcentration of trace metals on Amberlite XAD-4 resin coated with dithiocarbamates and determination by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry in saline matrices. *Talanta* **57**.p:243-252. doi:10.1016/S0039-9140(02)00033-4
277. Hiraide M, Iwasawa J, Kawaguchi H (1997) Collection of trace heavy metals complexed with ammonium pyrrolidinedithiocarbamate on surfactant-coated alumina sorbents. *Talanta* **44**.p:231-237. doi:10.1016/S0039-9140(96)02038-3
278. Shen YF, Tang J, Nie ZH, Wang YD, Ren Y, Zuo L (2009) Preparation and application of magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for wastewater purification. *Separation and Purification Technology* **68** (3).p:312-319. doi:10.1016/j.seppur.2009.05.020

279. Mohammadi SZ, Shamspur T, Karimi MA, Naroui E (2012) Preconcentration of trace amounts of Pb(II) ions without any chelating agent by using magnetic iron oxide nanoparticles prior to ETAAS determination. **The Scientific World Journal** 2012. doi:10.1100/2012/640437
280. Ivanova E, Benkhedda K, Adams F (1998) Determination of copper, manganese and nickel in biological samples and sea-water by flow injection on-line sorption preconcentration in a knotted reactor coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry** 13.p:527-531. doi:10.1039/a709150h
281. Yu LL, Verdon CP, Davis WC, Turk GC, Caldwell KL, Jones RL, Buckley B, Xie R (2011) A human urine standard reference material for accurate assessment of arsenic exposure. **Analytical Methods** 3 (5).p:1107-1115. doi:10.1039/c0ay00611d
282. Tuutijärvi T, Lu J, Sillanpää M, Chen G (2009) As(V) adsorption on maghemite nanoparticles. **Journal of Hazardous Materials** 166.p:1415–1420. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.12.069
283. Chowdhury SR, Yanful EK (2010) Arsenic and chromium removal by mixed magnetite-maghemite nanoparticles and the effect of phosphate on removal. **Journal of Environmental Management** 91.p:2238-2247. doi:10.1016/j.jenvman.2010.06.003
284. Chatterjee A (1999) Behaviour of anionic arsenic compounds in microwave system with nitric acid and hydrogen peroxide - Preliminary laboratory study. **Science of The Total Environment** 228 (1).p:25-34. doi:10.1016/s0048-9697(99)00035-2
285. Chatterjee A (2000) Behaviour of cationic arsenic compounds in a microwave system with nitric acid and hydrogen peroxide. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry** 15 (6).p:753-758. doi:10.1039/b001519i
286. NIST Atomic Spectra Database Lines Form.  
[http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines\\_form.html](http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html). Accessed 09.2014

## • Съдържание

|   |    |
|---|----|
| I. Литературен обзор .....  | 3  |
| I.1. Преглед на тенденциите в развитието на методите за твърдофазна екстракция .....                              | 3  |
| I.1.1 Автоматизация и миниатюризация на процедурата на SPE .....  | 3  |
| I.1.2 Разработване на нови сорбенти .....   | 8  |
| I.2. Приложение на магнитни наночастици при SPE .....   | 13 |
| I.2.1 Специфични свойства на магнитните наночастици .....   | 13 |
| I.2.2 Методи за синтез на магнитни наночастици .....  | 16 |
| I.2.3 Приложение на магнитните наночастици, като сорбенти при SPE на следови елементи .....                       | 24 |
| I.3. Приложение на амониев пиролидин дитиокарбамат (APDC) като лиганд в методи за разделяне и концентриране ..... | 34 |
| I.4. Приложение на спектрометри с индуктивно свързана плазма при анализ на биологични и клинични проби .....      | 35 |
| I.4.1 Спектрални пречения .....   | 35 |
| I.4.2 Неспектрални пречения .....   | 39 |
| II. Цел и задачи на изследването .....  | 43 |
| III. Апаратура, реактиви и подготовка на разтвори .....   | 44 |
| III.1. Апаратура и апаратурни условия .....   | 44 |
| III.2. Реактиви, стандартни разтвори и проби за анализ .....  | 46 |
| III.2.1 Използвани реактиви .....   | 46 |
| III.2.2 Стандартни разтвори .....   | 47 |
| III.2.3 Сертифицирани референтни материали и проби за анализ .....  | 47 |
| III.3. Синтез на наночастици с магнитни свойства .....  | 47 |
| III.4. Повърхностна модификация на $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ наночастици .....                                    | 48 |
| III.4.1 Получаване на $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ наночастици .....                                    | 48 |
| III.4.2 Импрегниране на силиконирани мангано феритни наночастици с лиганд .....                                   | 48 |
| III.5. Описание на процедурата на твърдофазна екстракция .....  | 48 |

|         |  |    |
|---------|--|----|
| III.6.  | Подготовка на пробите за анализ .....  | 51 |
| III.6.1 | Сертифицирани сравнителни материали .....  | 51 |
| III.6.2 | Реални проби.....  | 52 |
| III.7.  | Стратегии за калибрация при ICP-MS/ICP-OES анализи .....   | 52 |
| III.7.1 | SPE с немодифицирани магнитни наночастици .....  | 52 |
| III.7.2 | SPE с модифицирани $\text{MnFe}_2\text{@SiO}_2$ -APDC.....   | 53 |
| IV.     | Резултати и дискусия .....   | 54 |
| IV.1.   | Оптимизация на процедурата за синтез на магнитно активни наночастици.<br>.....   | 54 |
| IV.1.1  | Охарактеризиране на получените наночастици .....   | 56 |
| IV.2.   | Твърдофазна екстракция на хидрофобни комплекси на изследваните<br>аналити върху немодифицирани магнитни наночастици .....                            | 57 |
| IV.2.1  | Ефект на киселинността на разтвора .....   | 58 |
| IV.2.2  | Влияние на количеството на лиганда .....   | 61 |
| IV.2.3  | Влияние на количеството на сорбента .....  | 62 |
| IV.2.4  | Влияние на времето за разделяне .....  | 63 |
| IV.2.5  | Оптимизация на процедурата за възстановяване в разтвор .....   | 64 |
| IV.2.6  | Оптимизация на параметрите на инструменталните методи за детекция<br>– матрични ефекти при ICP-MS определянето на анализите в разтвори след SPE..... | 70 |
| IV.2.7  | Аналитични характеристики на комбинирания SPE-ICP-MS метод.....  | 72 |
| IV.2.8  | Валидиране на метода на магнитно подпомогната SPE със сорбент<br>немодифицирани наночастици с последващ ICP-MS анализ .....                          | 74 |
| IV.2.9  | Анализ на проби урина.....   | 78 |
| IV.2.10 | Матрични ефекти при ICP-OES определянето в разтвори след SPE върху<br>немодифицирани мангано-феритни наночастици.....                                | 79 |
| IV.2.11 | Аналитични характеристики на разработения SPE-ICP-OES метод за<br>анализ. ....   | 84 |
| IV.3.   | Твърдофазна екстракция на изследваните аналити върху модифицирани<br>наночастици .....   | 86 |
| IV.3.1  | Силиконирани мангано феритни наночастици .....   | 86 |

|        |   |     |
|--------|---|-----|
| IV.3.2 | Твърдофазна екстракция на хидрофобни Me-APDC комплекси върху $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ наночастици ..... | 87  |
| IV.3.1 | Силиконирани мангано-феритни наночастици, импрегнирани с лиганд APDC .....  | 90  |
| IV.3.2 | Твърдофазна екстракция на изследваните анализи върху $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -APDC наночастици .....   | 93  |
| IV.4.  | Сравнение на различните подходи за провеждане на SPE с магнитни наночастици .....                                     | 104 |
| IV.5.  | Изводи и заключения.....  | 106 |
| V.     | Използвана литература .....   | 109 |