



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**

**АВТОРЕФЕРАТ**

на дисертационен труд за присъждане  
на образователната и научна степен „доктор“

Област на висше образование: 4. Природни науки, математика и  
информатика

Професионално направление: 4.2. Химически науки

Докторска програма: Аналитична химия

**Научен ръководител:**

**\доц. д-р Виолета Стефанова\**

**Рецензенти:**

- 1. Проф. Соня Ганева**
- 2. Доц. Албена Дечева**

**П л о в д и в, 2015 г.**

Дисертационният труд е обсъден и насочен за защита на заседание на разширения катедрен съвет на катедра „Аналитична химия и компютърна химия“ на Химическия факултет при Пловдивския университет „Паисий Хилендарски“ проведено на 16.01.2015 г.

Дисертационният труд съдържа 133 страници (формат А4), в които са включени 29 фигури и 16 таблици. Цитирани са 286 източника.

Материалите по защитата са на разположение на интересувашите се в отдел „Развитие на академичния състав и докторантури“ към ПУ „Паисий Хилендарски“, Националния център за информация и документация към Министерството на образованието, младежта и науката и в Централната библиотека на ПУ „Паисий Хилендарски“.

Защитата на дисертационния труд ще се състои на ..... от .....часа в зала .....на ПУ „Паисий Хилендарски“, на заседание на Научно жури.

Използвани съкращения и означения:

SPE – твърдофазна екстракция

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

НЧ – наночастици

МНЧ – магнитни наночастици

М – намагнитеност

TEOS – тетраетоксисилан

CCM – сертифициран сравнителен материал

ФР – фактор на разреждане

ФО – фактор на обогатяване

BEC – концентрация съответстваща на фоновия сигнал

APDC – амониев пиролидин 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. Увод

Плазмените спектрални методи (ICP-OES и ICP-MS) са предпочитани за определяне на елементи в клинични обекти и проби от околната среда. Атрактивните им качества са: широк линеен диапазон, ниски граници на откриване и възможност за много-елементна детекция. И при двата метода, обаче, анализът е обременен от спектрални и неспектрални влияния, породени от вариращия матричен състав на пробите. Възможно решение на проблема е комбинирането им с метод за предварително разделяне и/или концентриране.

Твърдофазната екстракция (SPE) е един от най-разпространените методи за предварително концентриране при определяне на следови съдържания. Основните насоки на развитието и са: разработване на автоматизирани системи, съпроводено с миниатюризация и търсене на нови материали с подходящи сорбционни качества. През последното десетилетие нараства интересът към приложение на материали с наноразмери. Те се отличават със значително по-добре развита повърхност от обемните материали и специфични химични и физични свойства. Магнитните свойства на наночастиците предоставят възможност за бързо и възпроизводимо разделяне на твърдата фаза от пробния разтвор под въздействието на външно магнитно поле (при дисперсивна SPE) или контролирано запълване на колоните (в динамичен режим). Магнитните наночастици от железни оксиди ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) и смесени железни оксиди ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  или  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ) са добре изучени като сорбенти при SPE на органични съединения.

Публикуваните методи за SPE на следови елементи се основават предимно на модифицирани  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  наночастици. До момента не е проучено директното използване на немодифицирани магнитни наночастици и не са изследвани качествата на други типове магнитни материали с наноразмери.

Синтезът на МНЧ от железни оксиди чрез утаяване из разтвори на соли в основна среда се отличава с простота на изпълнението, възпроизводимост на условията и висок добив. Недостатък на метода е нехомогенността на разпределението по размер на получените НЧ. Публикуваните параметри за провеждане на утаечната реакция варират в широки граници, а тълкуването на тяхното влияние е противоречиво.

## 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.***

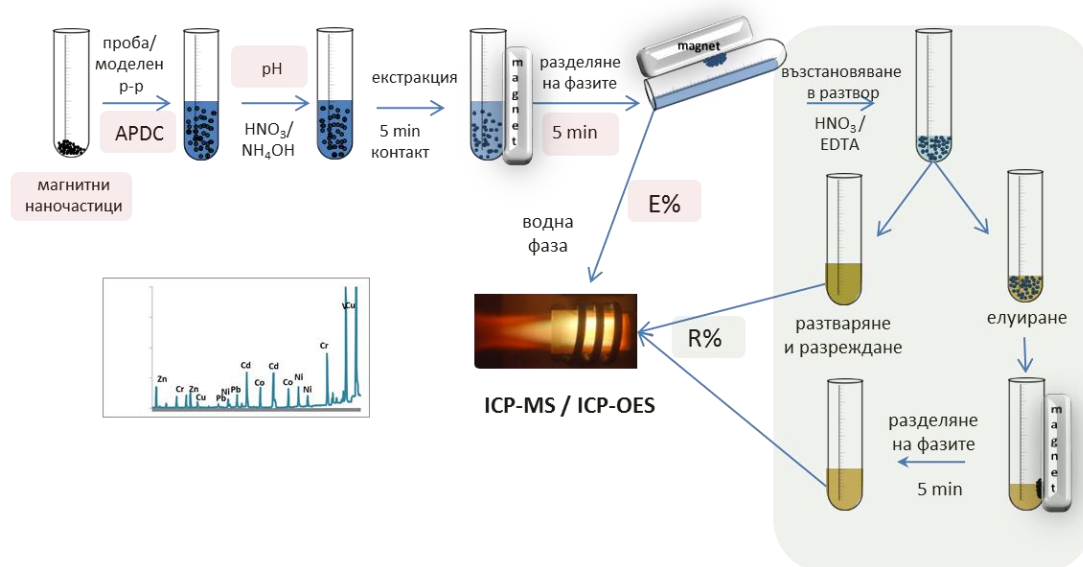
За изпълнение на поставената цел са формулирани следните изследователски задачи:

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 силиконизиране 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 амониев пиролидин 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 силиконизирани наночастици, допълнително импрегнирани с лиганда.
4. Да се избере подход за възстановяване на елементите 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. Описание на процедурата на твърдофазна екстракция

Магнитно-подпомогнатата твърдофазна екстракция беше проведена в статичен режим и схематично е представена на Фигура 1.

Фигура 1. Обобщена схема на процедура за твърдофазна екстракция



Основните стъпки на процедурата могат да бъдат обобщени както следва: 1) при провеждане на комплексобразователната реакция в разтвор: към магнитните наночастици се добавя лиганд – APDC, порцията проба; 2) при импрегнирани с APDC  $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$  наночастици директно се добавя порцията проба и pH на средата се довежда до необходимата стойност. След провеждане на екстракцията, магнитните наночастици, заедно със задържаните на повърхността им комплекси, се разделят от изходния разтвор с помощта на постоянен магнит. Отделената твърда фаза се промива и наночастиците се третира с реагент за възстановяване на елементите обратно в разтвор, предназначен за крайното инструментално измерване. Оптималните стойности на параметрите на SPE са представени на Таблица 1.

За оценка влиянието на отделните параметри върху ефективността на екстракцията са използвани:

$$E\% = \frac{Q_{\text{изх}} - Q_{\text{в.ф}}}{Q_{\text{изх}}} \times 100 \text{ (Ур.1)}$$

$$R\% = \frac{Q_{\text{SPE}}}{Q_{\text{изх}}} \times 100 \text{ (Ур. 2)}$$

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

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 SPE

Таблица 1. Оптимални параметри за провеждане на твърдофазна екстракция с магнитни наночастици

| Параметър   | Екстракция на хидрофобни комплекси                              |   |   | Екстракция върху   |
|---|---|---|---|--|
|   | 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         |
| 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 <sup>0</sup> 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   | -  |

## IV. Резултати и дискусия

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

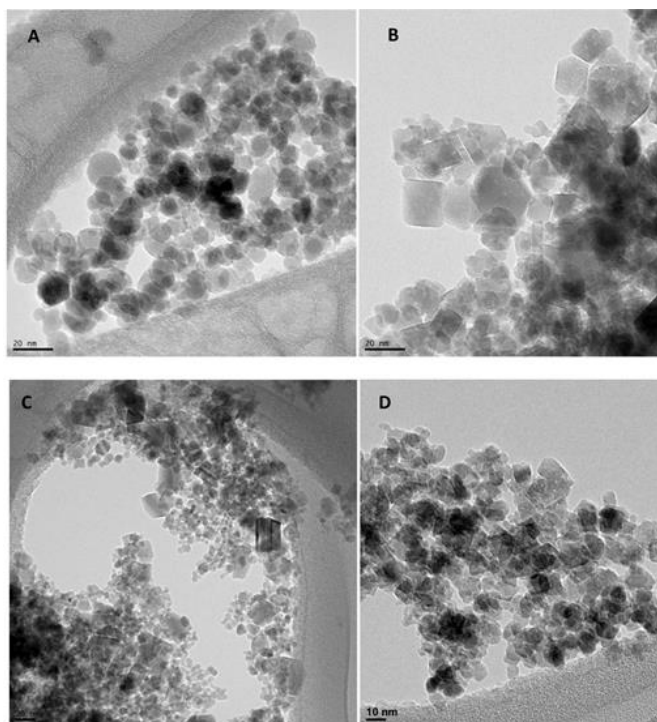
Целта на изследването бе да получим НЧ с желаните магнитни свойства и размери при облекчени условия за провеждане на утаяването (без специални мерки за деоксигениране; по-ниска температура и концентрация на реагентите; съкратено време).

Общата концентрация на металните катиони в изходния разтвор и тяхното стехиометрично отношение бе запазена постоянна съответно 0.05 mol L<sup>-1</sup>, Me<sup>2+</sup>: Fe<sup>3+</sup> 1:2. Вариани бяха вида (NaOH и NH<sub>4</sub>OH) и концентрацията на утайтеля, скорост на смесване на разтворите и време за разбъркване на суспензията след утаяване. Формата и размерите на синтезираните наночастици са проследени с HR-TEM, снабден с енергийно дисперсионна система за микроанализ.

При синтез на Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> наночастици се наблюдава формиране на фина черна суспензия при добавяне и на двата типа хидрооксиди (Фигура 2 А

и B). При утаяване с амониев хидрооксид (Фигура 2A), получените наночастици са с форма близка до сферичната, докато при утаяване с NaOH, се получават по-големи наночастици с плочковидна форма (Фигура 2B). Поради тази причина, синтезът на  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  бе извършван с  $\text{NH}_4\text{OH}$  при стайна температура.

$\text{MnFe}_2\text{O}_4$  бе синтезиран успешно само чрез утаяване с NaOH, добавена към предварително загрят до  $30^\circ\text{C}$  разтвор на стехиометрична смес от металните йони и провеждане на синтеза при  $80^\circ\text{C}$ .



Фигура 2. 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  $0.25 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_4\text{OH}$ ,  
 $t_h = 30 \text{ min}$

Влиянието на концентрацията на използваните хидрооксиди ( $0.025$ ;  $0.25$  и  $2.5 \text{ mol L}^{-1}$ ) върху формата и размера на наночастиците бе проследено при  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . С най-ниската концентрация на утаител се наблюдава червено-кафеникава аморфна утайка без магнитни свойства. При утаяване с  $2.5 \text{ mol L}^{-1}$  хидрооксиди се получават по-големи наночастици, силно нехомогенни, по отношение на разпределението им по размери (Фиг. 2C). По тази причина синтезът бе проведен с  $0.25 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_4\text{OH}$ .

Начинът за добавяне на утаителя при синтез на магнетитни наночастици – (бавно - на капки или бързо - наведнъж) не влияе върху формата и размерите на получените наночастици. Затова с цел да се съкрати времето за синтез бе избран вторият подход.

Разбъркването на суспензията, след приключване на утаяването, подобрява хомогенизирането по размери на наночастиците. В публикуваните методи за синтез времето за хомогенизиране варира



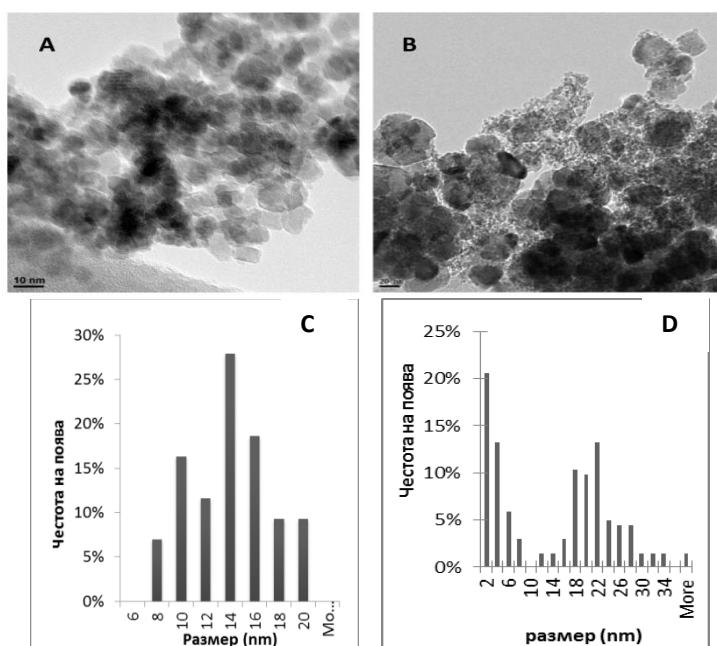
между 30 минути (при барбутиране с инертен газ и нагряване<sup>1</sup>) и 24 часа (при стайна температура, атмосферна среда и утаител  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ <sup>2</sup>).

В настоящото изследване провеждаме синтеза на магнитни наночастици без мерки за деоксигениране, така че бе желателно общото време на процедурата да е минимално, което би намалило и нежеланите ефекти на агломерация и агрегация. Варирахме времето на разбъркване от 0 (без хомогенизиране) до 180 минути. Хомогенността на частиците по размер се подобрява през първите 30 минути, но следващо удължаване на времето не е необходимо (Фиг. 2 А и D).

#### IV.1.1 Охарактеризиране на получените наночастици

Размерът на магнитните наночастици е свързан с ефективната повърхност на сорбента и магнитните му свойства. Суперпарамагнитните свойства на наночастиците се проявяват при размери под 30 nm<sup>3</sup>.

Изображения от HR-TEM, както и диаграми на разпределение по размер на получените при оптималните условия наночастици са представени на Фиг. 3.



Фигура 3. TEM изображения и диаграми на разпределение по размер на синтезираните наночастици (А и С) магнетитни ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) и (В и D) мангано-феритни ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ )

Магнетитните наночастици (Фигура 3А) са с близко до Гаусово разпределение на размерите в диапазон 8-20 nm и максимум при 14 nm (Фигура 3С). При  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  наночастици (Фигура 3В) се наблюдава бимодално разпределение по размер, като едната фракция е с

<sup>1</sup> Khan US, Khattak NS, Ranman A, Faridullah K (2011). *JChemSocPak* 33 (5).p:628-633

<sup>2</sup> Iida H, Takayanagi K, Nakanishi T, Osaka T (2007). *Journal of Colloid and Interface Science* 314.p:274 -280.

<sup>3</sup> Faraji M, Yamini Y, Rezaee M (2010) *Journal of the Iranian Chemical Society* 7).p:1-37.

доминиращ размер  $\sim 2$  nm, а другата  $\sim 20$  nm (Фигура 3D). За доказване състава на мангано-феритните наночастици е проведен EDS анализ. Регистрираният спектър показва че те са с желаното молно отношение на Mn:Fe = 1:2 (15:29 атомни %).

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 ре-диспергиране в разтвор след преустановяване действието на полето. 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 МНЧ**

Твърдофазната екстракция на елементите, под формата на хидрофобни комплекси с APDC, проведохме в статичен режим. Оптимизацията на процедурата на магнитно подпомогната SPE извършихме чрез еднофакторен експеримент. Изследвани са както параметрите влияещи върху комплексообразователната реакция, така и тези влияещи на сорбцията на хидрофобните комплекси. Изследвахме и възстановяването на анализите в крайния разтвор за инструментално измерване.

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

Киселинността на разтвора, при която се извършва SPE оказва влияние върху стабилността на целевите комплекси. От друга страна, повърхностният заряд на наночастиците също зависи от pH на средата.

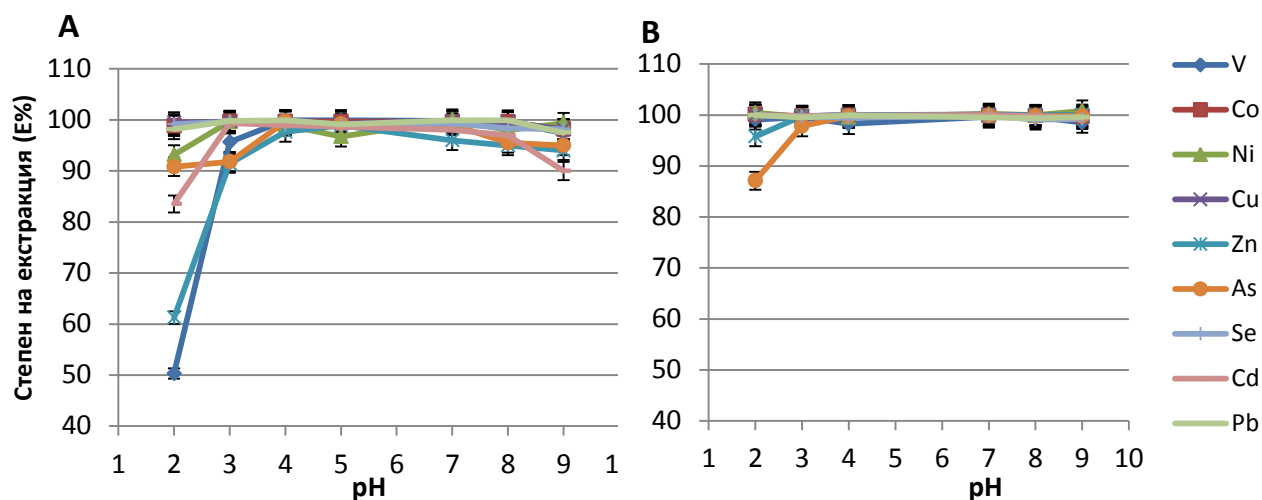
Изследван бе pH интервала от 2 до 9 и при двата типа наночастици (Фиг. 4).

Долната граница бе съобразена с опасността от разтваряне на магнитните наночастици и деструкция на лиганда, както и с неговото протониране ( $\text{pK}_a=3.3$ ). При  $\text{pH}>9$ , се очакват конкурентни реакции на образуване на хидросокомплекси и е възможна промяна на сорбционните свойства на наночастиците.

При използване на магнетитните наночастици, за всички изследвани елементи бе постигната количествена екстракция ( $E\%\geq 90$ ) в pH диапазона 3-8. Ефективността на екстракция за V, Zn и Cd намалява при  $\text{pH}=2$ , което може да се дължи на частичното разтваряне на сорбента в кисела среда.

При 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).

Фигура 4. 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;  $V_A = 50\text{mL}$ .

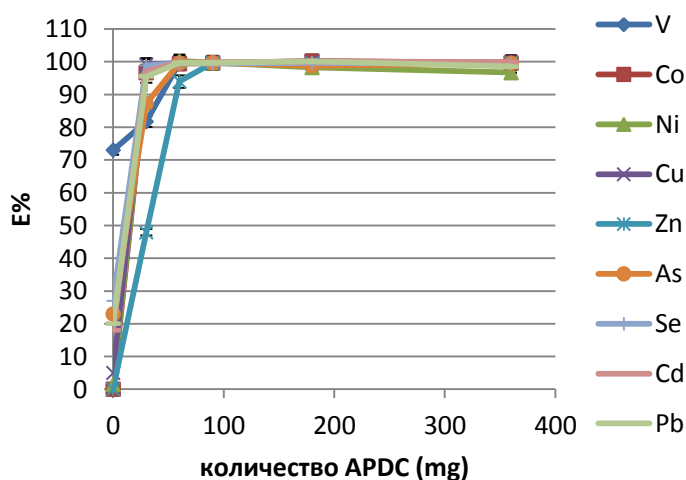


За двата типа наночастици рН=4 бе избрана като оптимална стойност на средата за всички следващи експерименти.

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

Амониевият пиролидин дитиокарбамат е известен широкоспектърен лиганд, но използването му в комбинация с МНЧ не е проучвано.

Изследвахме влиянието на количеството APDC върху степента на екстракция на изследваните елементи върху  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  наночастици (Фиг. 5).



Фигура 5. Влияние на количеството на лиганда (mg) върху степента на екстракция Е% на изследваните елементи. Условия: 10 mg сорбент, рН=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;  $V_A = 50\text{mL}$

Максималното количество лиганд съответства на 400 кратен молен излишък, изчислен спрямо всички елементи в моделния разтвор. В

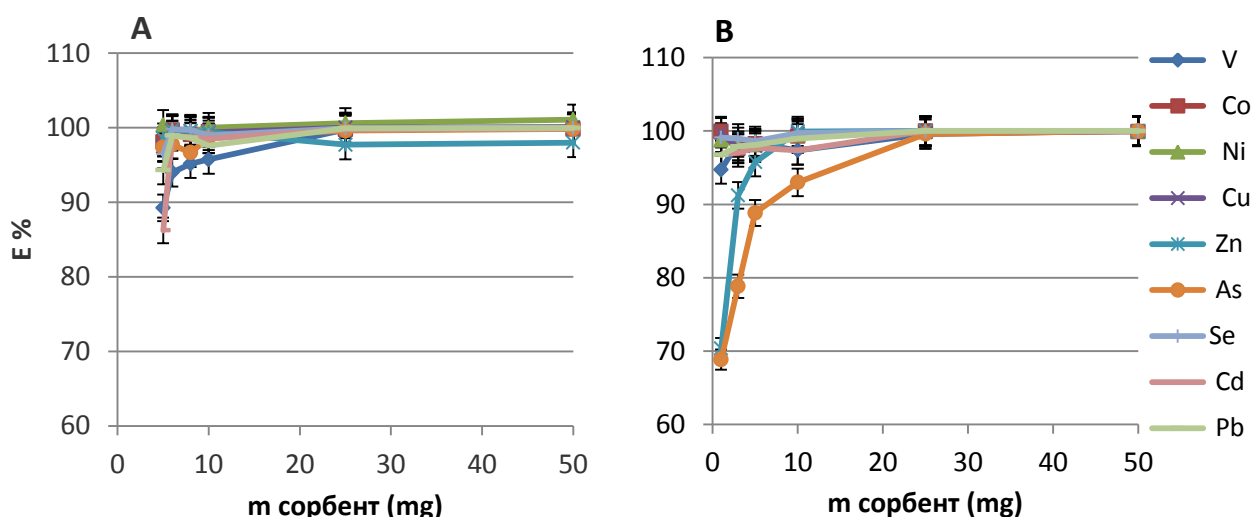
отсъствие на лиганд наблюдавахме частична сорбция само за V ( $E\% \sim 70$ ), а за As и Se  $E\% < 30$ . Добавянето на 30 mg лиганд към моделния разтвор повиши на степените на екстракция  $> 85\%$ , с изключение на Zn ( $E\% \sim 50$ ). За групов количествена екстракция на всички изследвани елементи от 50 mL 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.

### IV.2.3 Влияние на количеството на сорбента

Естествено следствие от високоразвитата повърхност на наноразмерните сорбенти е възможността за намаляване на количеството твърда фаза, без компромис с ефективността на екстракционния процес. Влиянието на количеството наночастици върху степента на екстракция на изследваните елементи, за двата вида магнитни наночастици, е представено на Фигура 6. Сорбентите варирахме в интервала 5 - 50 mg за  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и 1 - 50 mg за  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ .

Степени на екстракция  $\geq 95\%$  бяха постигнати при използването само на 10 mg  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Фиг. 6A) и 5 mg  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  (Фиг. 6B), с изключение на As. Двойно по-малкото количество от мангано-феритните наночастици може да се обясни с присъствието на голяма фракция с размер 2 nm.

Фигура 6. 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:  $\text{pH}=4$ ; 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

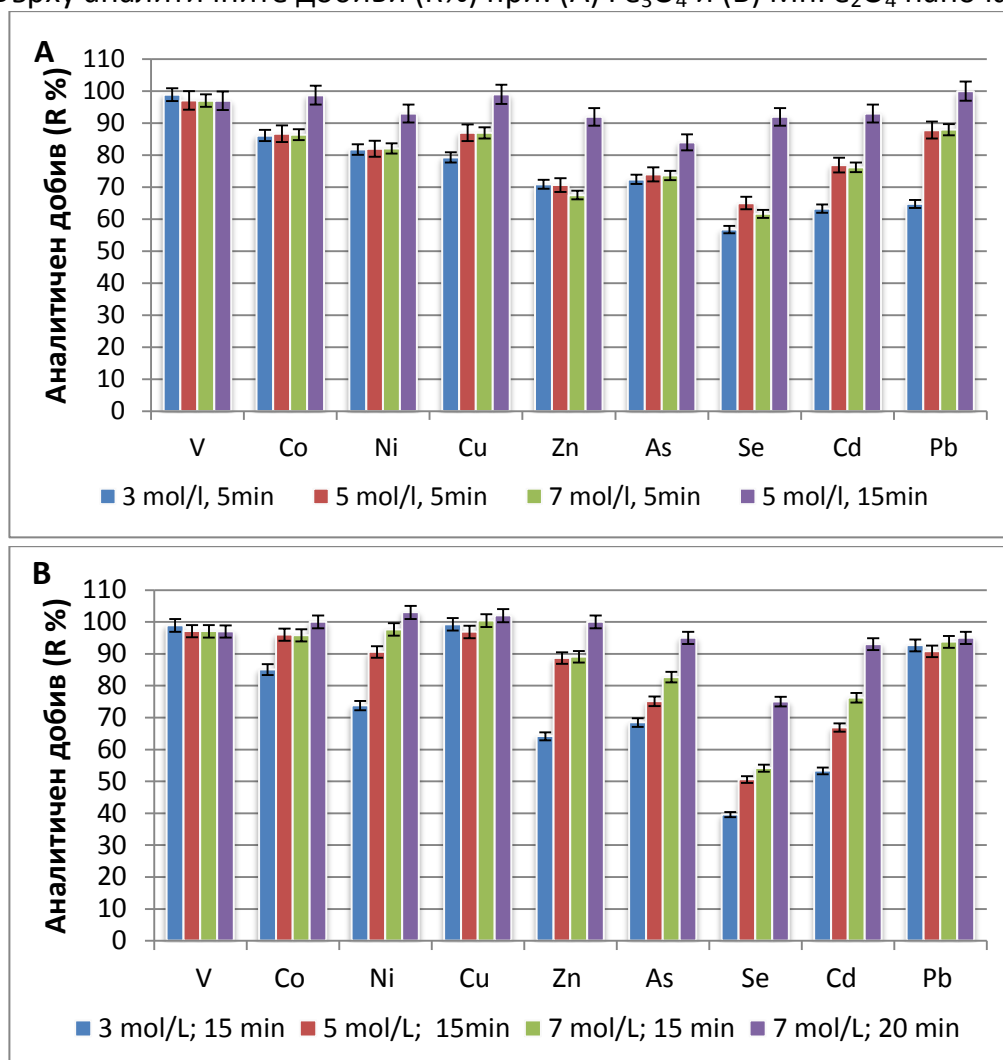
По-високата намагнитеност на  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  наночастици рефлектира върху бързото разделяне на двете фази. При поставяне на магнит до стената на съда, разтворът се избистря напълно за  $\sim 5 \text{ min}$ , а

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.

#### IV.2.5 Възстановяване на елементите в разтвор

От гледна точка на спектрометрите с индуктивно свързан плазмен разряд, използвани за крайна детекция в настоящото изследване, елуирането с органични разтворители е нежелателно. Поради тази причина ние изследвахме само водни разтвори на реагенти за разрушаване на хелатните комплекси.

Фигура 7. Влияние на условията за възстановяване на изследваните елементи в разтвор върху аналитичните добиви (R%) при: (A)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и (B)  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  наночастици.



При третиране на  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  наночастици с 0.5 mL,  $7 \text{ mol L}^{-1} \text{HNO}_3$  за 20 min на стайна температура ефективно се възстановява в разтвора единствено V (R%~90). Ефективността на възстановяване се подобрява, когато системата бе загрята на кипяща водна баня (Фиг. 7A).

Увеличаването концентрацията на  $\text{HNO}_3$  от 3 до  $5 \text{ mol L}^{-1}$  (при загряване 5 min) повишава добивите за елементите Cu, Se, Cd и Pb, но третирането със  $7 \text{ mol L}^{-1}$  не подобрява резултатите. При нагряване до 15 min (в  $5 \text{ mol L}^{-1}$ ) се достигат  $R\% > 90$  за всички изследвани елементи с изключение на As ( $R = 84\%$ ). При това носещата твърда фаза ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) се разтваря напълно.

При  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  наночастици изследваните елементи могат да бъдат разделени в три групи, според поведението си в етапа на възстановяване (Фиг. 7B). За V, Cu и Pb се получават добиви над 90% още при  $3 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  и 15 min загряване. При Co и Zn увеличаването на концентрацията на киселина до  $5 \text{ mol L}^{-1}$  повишава на добивите, но по-концентрирания разтвор не подобрява ефективността на възстановяване. Най-проблемно е възстановяването в разтвор на Se, Cd и As, за които дори при третиране с  $7 \text{ mol L}^{-1}$  киселина за 15 min не могат да се получат количествени добиви ( $R_{\text{Se}}=54\%$ ;  $R_{\text{Cd}}=77\%$ ;  $R_{\text{As}}=82\%$ ).

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.

Въпреки, че с разтвор на азотна киселина успяхме да възстановим количествено елементите в разтвор, този подход има следните недостатъци:

- разтварянето на МНЧ не позволява многократното им използване;
- получените крайни разтвори с висока концентрация на  $\text{HNO}_3$  (5 и  $7 \text{ mol L}^{-1}$ ) и минерално съдържание, са предпоставка за сериозно матрично влияние при инструменталното измерване;
- необходимо е разреждане преди измерването, което намалява на фактора на обогатяване.

#### ***IV.2.6 Матрични ефекти при ICP-MS определянето на анализите в разтвори след SPE***

В хода на оптимизацията на SPE процедурата 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. Матричните ефекти (спектрални и неспектрални) са изследвани и в двата случая.

При анализ на водната фаза и крайните разтвори, получени след SPE не бяха установени спектрални пречения, затова и в двата случая бяха

измервани свободните изотопи с най-високо природно разпространение.

Неспектралните матрични ефекти бяха оценени използвайки ур. 3.

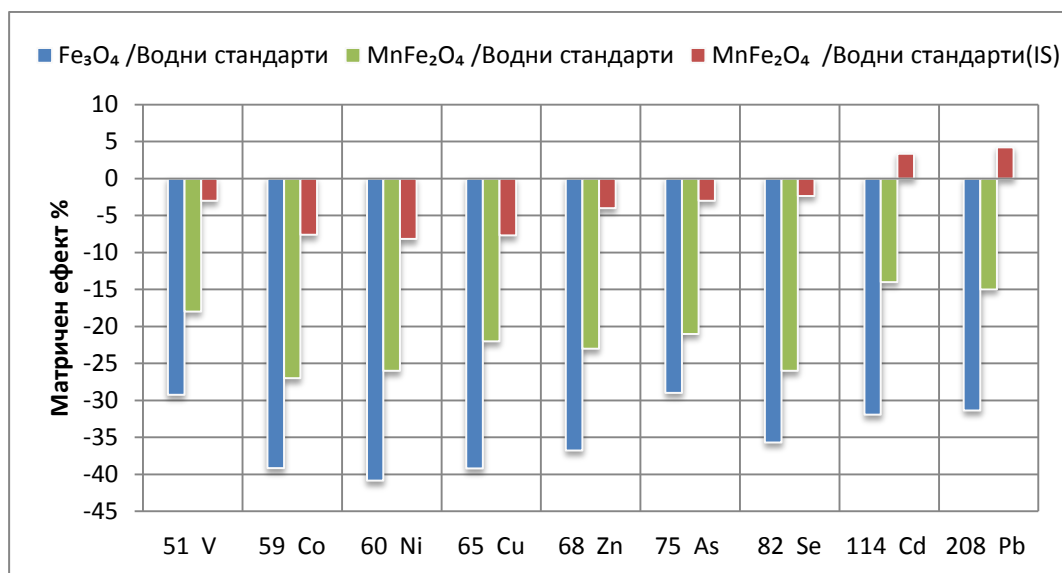
$$Matrix\ Effect\% = \frac{Sens_{Matrix} - Sens_{AquaStd}}{Sens_{AquaStd}} \times 100 \quad \text{Уравнение 3}$$

където:  $Sens_{Matrix}$  е наклон на калибрационната линия в присъствие на изследваната матрица;  $Sens_{AquaStd}$  наклон на линията получена при калибрация по водни стандарти, съдържащи  $0.08\ mol\ L^{-1}\ HNO_3$ .

При измерване остатъчните концентрации на елементите във водната фаза (за оценка на E%) регистрирахме потискане на сигналите до 10% за всички елементи, което се коригира с вътрешен стандарт  $^{103}Rh$ .

По-съществено бе матричното влияние при ICP-MS анализ на крайните разтвори съпроводено с дълговременен инструментален дрейф на чувствителността. Присъствието на  $HNO_3$  слабо потиска сигналите само за Co, V, Zn, As и Se (-7, -12%). Най-сериозна загуба на чувствителност (-30, -40 %) предизвиква напълно разтворения  $Fe_3O_4$ . Частично разтворения  $MnFe_2O_4$  води до загуба на чувствителност в интервала -14, -27% (Фиг. 8).

Фигура 8. Неспектрални матрични ефекти (в %) при ICP-MS анализ на крайните разтвори след SPE, изразени като загуба на чувствителност в съответната среда, спрямо калибрация по водни стандарти (виж Уравнение 3).



От резултатите представени на Фигура 8 е видно, че наблюдаваното матрично потискане не е елемент-специфично и добре се компенсира с метода на вътрешния стандарт.

**Възможни са две стратегии за решаване на проблема с матричния ефект: 1) да се използват за калибрация стандарти,**

**съдържащи разтворени наночастици - стандартните разтвори се приготвят в процедурната празна проба (Matrix Matched Calibration); 2) стандартни разтвори да бъдат подложени на SPE (SPEcalib).**

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

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

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 1). Като сорбенти са използвани немодифицирани магнетитни и мангано-феритни наночастици. Бяха изчислени параметрите на регресионните уравнения (с вътрешен стандарт Rh). Статистическите оценки на отреза и наклона са извършени чрез функцията LINEST (Microsoft Excel). За всяка матрица определихме и процедурните граници на откриване (PLOD) съгласно  $3s_0$  критерия. Резултатите са представени в Таблица 2.

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 върху немодифицирани магнитни наночастици е възпроизводим и приложим за концентриране на пробни разтвори в изследвания диапазон.

Отрезите на калибрационните уравнения за Co, Ni, Cu, Zn и Pb са статистически различни от нула, което е индикация за замърсяване на празните проби в двата сорбента. Имайки предвид, че следови съдържания от посочените елементи са декларирани от производителите на солите, използвани за синтез на магнитните наночастици, както и избраната от нас процедура за възстановяване, включваща пълно или частично разтваряне на твърдата фаза, считаме, че това замърсяване е неизбежно. За да проверим възпроизводимостта на замърсяването на празната проба, изчислихме относителното стандартно отклонение (RSD%) при анализ на 5 празни проби, приготвени в различни дни и измерени независимо. Стойностите на RSD% за  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  са интервала от 3.1% (Ni) до 6.5% (Pb), а за  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  варират от 1.2%(Co) до 7.1% (Pb). Изследването доказва, че



замърсяването от използваните реактиви е възпроизводимо и може да бъде коригирано в хода на анализа.

Факторите на обогатяване (ФО) представени в Табл. 2 са изчислени съгласно Ур. 4, като отношение на наклоните на калибрационните линии, получени при използване на двата подхода SPEcalib и Matrix Matched Calibration.

$$\Phi O = \frac{\text{Наклон}_{\text{SPE calib}}}{\text{Наклон}_{\text{Matrix Calib}}} \quad \text{Уравнение 4}$$

Постигнатите ФО 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 изходен/краен обем (10), което доказва че са постигнати количествени добиви.

#### ***IV.2.8 Валидиране на магнитно подпомогната SPE с немодифицирани наночастици в комбинация с ICP-MS***

Предложената процедура за твърдофазна екстракция с немодифицирани наночастици, в комбинация с ICP-MS метод бе валидирана чрез анализ на сертифицирани сравнителни материали на човешка урина: Medisafe 05404 (след SPE с  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  наночастици), и Seronorm™ Trace Elements Urine 201205 (с  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  наночастици). Сертифицираните сравнителни материали са подложени на микровълново третиране с  $\text{HNO}_3$  (Medisafe 05404) или със смес от  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Seronorm™). Разтворите са подложени на SPE при оптималните за всеки сорбент параметри. За да се коригират матричните влияния, както и непълните аналитични добиви за As и Se, като калибрационна стратегия избрахме SPEcalib (където пет 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 през SPE) и Rh бе използван като вътрешен стандарт. 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 Таблицы 3 и 4. В тях са включени и методичните граници на откриване за комбинирания SPE-ICP-MS метод, изчислени по Уравнение 5.

Таблица 2. Аналитични характеристики, постигнати при ICP-MS анализ на разтвори след SPE при използване на немодифицирани магнитни наночастици.

| Елемент<br>[изо-топ ] | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>              |                          |                              |                            |     | MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>            |                          |                              |                            |     |
|-----------------------|---|--------------------------|------------------------------|----------------------------|-----|---|--------------------------|------------------------------|----------------------------|-----|
|                       | Параметри на калибрационното уравнение      |                          |                              | PLOD<br>µg L <sup>-1</sup> | ФО  | Параметри на калибрационното уравнение      |                          |                              | PLOD<br>µg L <sup>-1</sup> | ФО  |
|                       | Наклон ±SD<br>(IS ratio µg <sup>-1</sup> L) | Отрез ±SD<br>(IS ratio ) | Коеф.<br>на<br>корела<br>ция |                            |     | Наклон ±SD<br>(IS ratio µg <sup>-1</sup> L) | Отрез ±SD<br>(IS ratio ) | Коеф.<br>на<br>корела<br>ция |                            |     |
|                       |   |                          |                              |                            |     |   |                          |                              |                            |     |
| 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  |

ФО – фактор на обогатяване (виж Уравнение 4)

$$MLOD_{SPE} = \frac{3 \times SD_{Bl}}{\text{Наклон}_{SPEcalib}} \times \Phi P \quad \text{Уравнение 5}$$

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.

Таблица 3. Валидиране на  $(Fe_3O_4)$ -SPE-ICP-MS чрез анализ на CCM Medisafe

| 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>$\mu g L^{-1} \pm U$ | <sup>a</sup> | 18<br>$\pm 3.8$ | 15<br>$\pm 3.6$ | 250<br>$\pm 60$ | 800<br>$\pm 200$ | 250<br>$\pm 40^b$ | 200<br>$\pm 50^b$ | 8 $\pm$<br>1.86  | 80<br>$\pm 18$ |
| SPE-ICP-MS<br>$\mu g L^{-1} \pm U$          | < 0.02       | 17<br>$\pm 1.7$ | 15<br>$\pm 1.8$ | 249<br>$\pm 22$ | 780<br>$\pm 90$  | 130<br>$\pm 16$   | 72<br>$\pm 10$    | 9.1<br>$\pm 0.9$ | 75<br>$\pm 9$  |
| $MLOD_{SPE}$<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> няма сертифицирана стойност

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

Резултатите, получени при  $(Fe_3O_4)$ -SPE-ICP-MS определяне на Co, Ni, Cu, Zn, Cd и Pb в сравнителния материал Medisafe (Табл. 3) са статистически неразличими от посочените сертифицирани стойности. За елементите As и Se получихме по-ниски концентрации от посочените в сертификата. Причина за това може да бъде присъствието на различни форми на елементите в реалната проба урина, за което открихме доказателство в източник<sup>4</sup>. В използвания от нас сертифициран материал е посочена само общата концентрация на елементите.

Проверихме дали неорганичните форми на присъствие As(III) и As(V) имат различно поведение при SPE. И за двете форми получихме статистически неразличими стойности на аналитичния добив ( $R\% \sim 80$ ). Вероятно, причината за отклонението на измерените от сертифицираните концентрации в CCM Medisafe е присъствието на не-деструктирани органични форми, които не се задържат върху наночастиците. За да решим този проблем се насочихме към микровълново третиране на пробите от урина с по-силно окисляваща смес  $KNO_3:H_2O_2$  (30%).

При анализ на Seronorm 201205 сравнихме двата подхода за MW третиране на урина - само с разредена азотна киселина и със смес

<sup>4</sup> Yu LL, Verdon CP, Davis WC, Turk GC, Caldwell KL, Jones RL, Buckley B, Xie R (2011) *Analytical Methods* 3 (5):p:1107-1115. doi:10.1039/c0ay00611d

к.  $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O}_2$  (30%) в съотношение 3:1. От резултатите представени в Табл. 4 се вижда, че след въздействието със по-силно окислителната смес от азотна киселина и водороден пероксид измерените концентрации за As и Se са статистически неразличими от сертифицираните стойности.

Таблица 4. Валидиране на  $(\text{MnFe}_2\text{O}_4)$ -SPE-ICP-MS чрез анализ на CCM Seronorm™

| Елемент<br>[изотоп] | Сертифицирана стойност<br>$\mu\text{g L}^{-1} \pm U$ | $(\text{MnFe}_2\text{O}_4)$ -SPE-ICP-MS       |   |  |   | ICP-MS анализ на CCM по метода на стандартната добавка |   |
|---------------------|--|---|---|--|---|--|---|
|                     |  | MW третиране с $\text{HNO}_3$                 |   | MW третиране с $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O}_2$ (3:1) |   | Измерена стойност<br>$\mu\text{g L}^{-1} \pm U$        | MLOD <sup>d</sup><br>$\mu\text{g L}^{-1}$ |
|                     |  | Измер. стойност<br>$\mu\text{g L}^{-1} \pm U$ | MLOD <sup>c</sup><br>$\mu\text{g L}^{-1}$ | Измер. стойност<br>$\mu\text{g L}^{-1} \pm U$              | MLOD <sup>c</sup><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                                      | $29^b \pm 1.2$   | 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]             | $78 \pm 8^a$   | $70 \pm 6$                                    | 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                                       | $174^b \pm 15$   | 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> Съдържанието на Cu в Seronorm™201205 не е сертифицирано, резултатът е представен като информационна стойност  $\pm SD$

<sup>b</sup> Измерванията са провеждани с използване с He като колизионен газ

<sup>c</sup> MLOD<sub>SPE</sub> са изчислени съгласно Уравнение 5

<sup>d</sup> MLOD<sub>МСД</sub> са изчислени съгласно Уравнение 6

При анализ на Seronorm 201205 сравнихме двата подхода за MW третиране на урина - само с разредена азотна киселина и със смес к.  $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O}_2$  (30%) в съотношение 3:1. От резултатите представени в Табл. 4 се вижда, че след въздействието със по-силно окислителната смес от азотна киселина и водороден пероксид измерените концентрации за As и Se са статистически неразличими от сертифицираните стойности.

Трябва да се отбележи, че третирането на урината със смес  $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O}_2$ , доведе до намаляване на чувствителността за всички изследвани елементи, което повиши границите на откриване 2-3 пъти (Табл. 4).

**В обобщение можем да кажем, че ако е наложително определянето на As и Se в проби от човешка урина, то е необходимо пробо-подготовката да се извърши с  $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O}_2$ , но за сметка на**

**повишени методични граници на откриване. Всички останали елементи могат да се определят чрез SPE-ICP-MS с по-ниски граници на откриване, без компромис с точността при MB третиране само с  $\text{HNO}_3$ .**

Предложеният от нас  $(\text{MnFe}_2\text{O}_4)$ -SPE- ICP-MS метод бе сравнен и с директен ICP-MS анализ на разреден разтвор на CCM Seronorm 201205 (Табл. 4). В този случай бяха взети мерки за преодоляване на матричното влияние: V и As бяха измервани в колизионен режим, а за мед бе избран свободния изотоп  $^{65}\text{Cu}$ . Калибрацията бе извършена по метода на стандартната добавка. Методичните граници на откриване, при директен анализ на урина по метода на стандартната добавка представени в Таблица 4 са изчислени по уравнение 6.

$$MLOD_{\text{мсд}} = \frac{3 \times SD_{\text{BI}} \times \text{ФР}}{\text{Наклон}} \quad \text{Уравнение 6}$$

където:  $MLOD_{\text{мсд}}$  са методични граници на откриване по метода на стандартната добавка;  $SD_{\text{BI}}$  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.

Въпреки взетите мерки за корекция на спектралните пречения, получените резултати за V и As са по високи и статистически различни от сертифицираните стойности. **Очевидно, инструменталните подходи за корекция на спектралното пречене не са ефективни и за точното определяне на тези елементи в урина е наложително да се използва метод за предварително разделяне.**

Сравнението на методичните граници на откриване по двата метода (Ур. 5 и 6) показват подобряване на  $MLOD$  от 3-20 пъти при  $(\text{MnFe}_2\text{O}_4)$ -SPE-ICP-MS, спрямо директния анализ на урина по метода на стандартната добавка.

#### **IV.2.9 Анализ на проби урина**

Разработеният метод беше приложен за анализ на 2 реални проби човешка урина, подложени на MB третиране само с  $\text{HNO}_3$ . Към аликвотни порции от пробите бяха направени добавки от многоелементен стандартен разтвор, преди 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 5.

Таблица 5. 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 |   |
|---------------------|---|---------------------------------|---|---------------------------|---|---|
|                     | Проба 1<br>урина                                | Проба + добавка                 |   | Анали-<br>тичен<br>добив% | Проба 2 урина                                 |   |
|                     | $\mu\text{g L}^{-1} \pm U$                      | Добавка<br>$\mu\text{g L}^{-1}$ | Опреде-<br>лено<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]              | $0.83 \pm 0.09$                                 | 10                              | $10.6 \pm 0.9$                                | 98                        | $< 0.02$                                      | $< 0.02$                                |
| Co [59]             | $< 0.3$   | 10                              | $9.9 \pm 0.7$                                 | 99                        | $1.7 \pm 0.03$                                | $1.3 \pm 0.4$                           |
| Ni [60]             | $24.4 \pm 1.2$                                  | 10                              | $33.9 \pm 1.6$                                | 95                        | $3.9 \pm 0.3$                                 | $4.0 \pm 0.4$                           |
| Cu [65]             | $27.1 \pm 1.3$                                  | 10                              | $36.6 \pm 1.9$                                | 95                        | $8.8 \pm 0.9$                                 | $10.8 \pm 0.9$                          |
| Zn [66]             | $960 \pm 20$                                    | 100                             | $1060 \pm 50$                                 | 96                        | $252 \pm 21$                                  | $291 \pm 25$                            |
| Cd [111]            | $5.4 \pm 0.6$                                   | 10                              | $15.2 \pm 1.2$                                | 98                        | $1.6 \pm 0.1$                                 | $1.8 \pm 0.2$                           |
| Pb [208]            | $46.9 \pm 1.6$                                  | 10                              | $57.2 \pm 1.6$                                | 103                       | $1.2 \pm 0.1$                                 | $1.2 \pm 0.1$                           |

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 MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> наночастици**

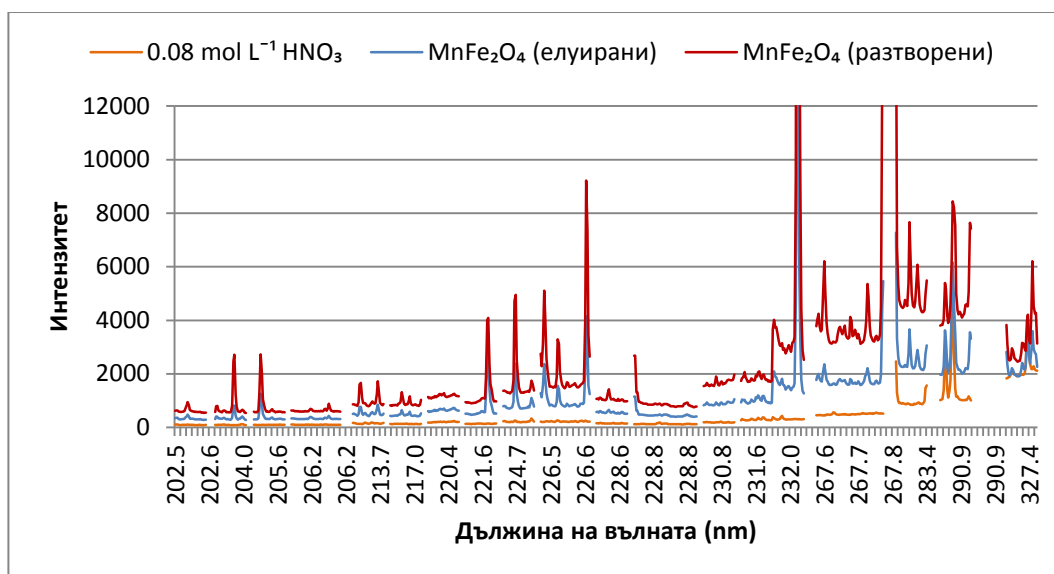
Процедурата на твърдофазна екстракция на целевите елементи може да се комбинира и с ICP-OES анализ. Проведохме изследване на спектралните и неспектрални матрични ефекти, проявявани при ICP-OES метода след екстракция с MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> наночастици. Възстановяването в крайния разтвор бе извършено със  $7 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$  за 10 min при стайна температура (елуиране) или чрез пълно разтваряне на твърдата фаза. От групата наблюдавани елементи са изключени As и Se, поради ниската им чувствителност.

Проучени бяха общо 15 емисионни линии, като интензитетите им са измервани само при аксиално наблюдение на разряда. На Фигура 9 са представени фоновите спектри в празните проби след SPE, които са

сравнени със спектъра на двойно дестилирана вода с добавка на  $\text{HNO}_3$  ( $0.08 \text{ mol L}^{-1}$ ) в изследвания спектрален диапазон.

Присъствието на матрицата (Fe и Mn) в крайните разтвори предизвиква нарастване на непрекъснатото фоново излъчване на плазмата в целия диапазон на дължини на вълните, пропорционално на концентрацията на матрични елементи.

Фигура 9. Фонови емисионни сигнали в празни проби след SPE при различните подходи на възстановяване и воден стандарт.



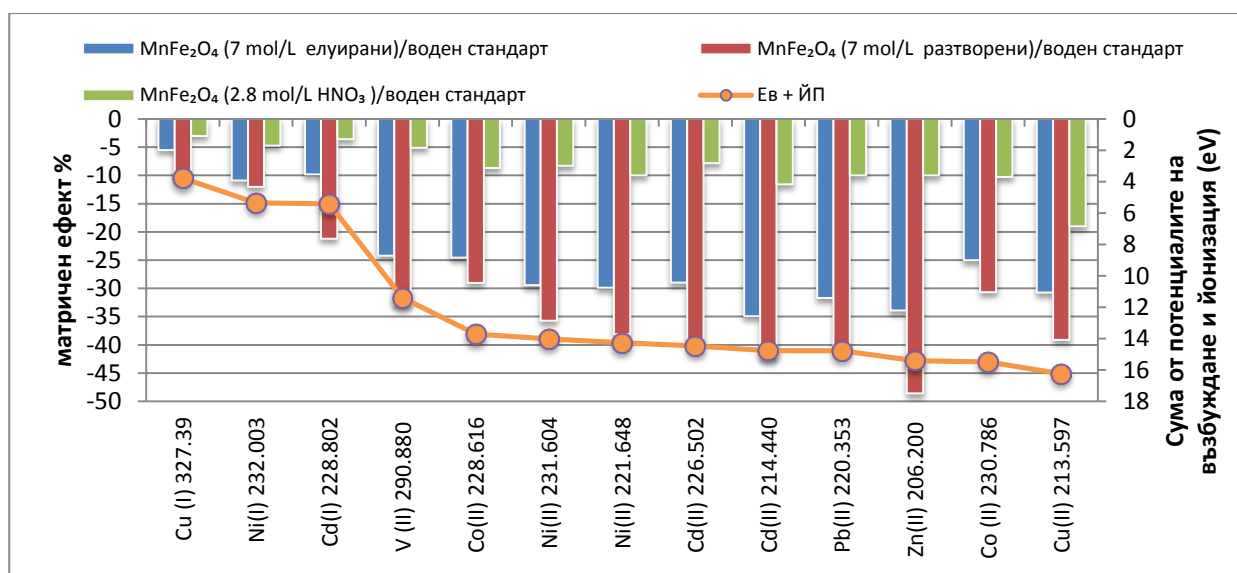
Повишаването на фона на празна проба (спрямо дест. вода) в диапазона: от 202-220 nm е съответно 3 пъти за елуираните и 6 пъти за разтворените наночастици; след 220 nm нараства до 4 за елуираните и 7 за разтворените, а в диапазона 230-232 nm, съответното увеличение е 5-10 кратно. След 267 nm факторът на промяна на фона започва да намалява. Освен това, спектърът на празните проби включва и дискретните емисионни линии на матричните компоненти (Fe и Mn), чийто интензитет, ширина и брой нарастват при пълно разтваряне на сорбента, което усложнява емисионния спектър и е предпоставка за поява на спектрално пречене върху линиите на изследваните елементи.

Свободни от спектрално пречене са линиите 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 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) се появяват пречеци сигнали на матричните компоненти – най-вече Fe. Въпреки това, те могат да бъдат използвани за измерване при: адекватно избрани позиции за фонова корекция и отчитане на интензитета по максимум на спектралния пик.

Чувствителните емисионни линии на Ni (231.604 nm), Pb (217.000 nm) и Zn (202.548 nm) са припокрити от близко разположени линии на Fe и Mn и не могат да бъдат използвани при SPE с немодифицирани наночастици. Елуирането не облекчава съществено спектралните пречения, дължащи се на разтворения сорбент.

Неспектралните матрични ефекти бяха изследвани посредством сравняване на чувствителността при въвеждане на всеки един от изследваните типове разтвори, спрямо тази, за водни стандарти (в  $0.08 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ ). Матричният ефект, изчислен съгласно уравн. 3, е представен на Фиг. 10.

Фигура 10. Неспектрални матрични ефекти (в %) при ICP-OES анализ на крайните разтвори след SPE, изчислен съгласно Уравнение 3.



При ICP-OES поведението за различните типове линии, дори и за един и същ елемент, е доста различно. 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, за които потискането е между 2 (Cd) до 4 (Cu) пъти по-силно. Ясно може да се проследи тенденция на засилване на матричното влияние, в зависимост от потенциала на възбуждане (за атомните линии) или сумата от потенциалите на възбуждане и йонизация за йонните линии (Фиг. 10). Най-слабо е матричното влияние при меката атомна линия на Cu (327.393 nm, 3.78 eV) и се засилва при междинните линии на Ni 232.003 и Cd 228.802 (съответно 5.34 и 5.48 eV). За йонните линии матричният ефект достига и дори надвишава -40%. При елуиране на твърдата фаза, матричният ефект е намален, но коментираните тенденции се запазват и загубата на чувствителност достига до -34%.



Разреждането на пробите (преди измерване) с фактор 2.5, намалява потискането от 3 до 6 пъти.

Големите разлики в поведението на аналитичните сигнали за един и същи елемент, в зависимост от типа на избраната линия и потенциалите на възбуждане и йонизация, правят изборът на адекватен вътрешен стандарт практически невъзможен. При ICP-OES не бе отчетен значим дълговременен инструментален дрейф (<5% за 1h), затова е препоръчително калибрационните стандарти да бъдат приготвяни в присъствие на матрицата.

***И при двата инструментални метода (ICP-OES и ICP-MS) отчетохме потискане на сигналите на елементите в разтворите след SPE, 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 комбинирания SPE-ICP-OES метод определихме при калибрация по 4 стандартни разтвора (в интервал 20 - 100  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), преминали през процедурата на SPE (SPE Calib). Възстановяването на елементите в разтвор е извършено чрез пълно разтваряне на наночастиците с  $\text{HNO}_3$ . След измерване при аксиално наблюдение на плазмения разряд и отчитане на интензитета по максимум на емисионния пик, определихме наклоните на регресионните уравнения; фоновите еквивалентни концентрации (BEC) и процедурните граници на откриване (PLOD) и съответните фактори на обогатяване (Табл. 6).

Представените аналитични характеристики показват, че процедурата на магнитно подпомогната SPE успешно може да се съчетае със следващ ICP-OES анализ на V, Cd, Co, Cu, Ni, Pb и Zn ако количеството им в пробните разтвори не надвишава 5  $\mu\text{g}$ . Подходящи са спектралните 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. Критерият за избор се основава на възможност за постигане на по-ниска граница на откриване

(като комплексна оценка за чувствителност и повторяемост на емисионните сигнали).

Таблица 6. Аналитични характеристики постигнати при SPE-ICP-OES анализа

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

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

В предишния раздел доказахме, че немодифицирани магнитни наночастици могат успешно да се използват като сорбенти 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 наночастиците, която да осигури стабилността им в кисела среда при възстановяване на анализите в разтвор. Според нас, 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 слой силициев диоксид ги предпазва от агломерация и ги стабилизира в кисела среда, но в същото време води до намаляване на магнитните им свойства. Това би увеличило времето за магнитно сепариране на твърдата фаза и ще удължи процедурата на SPE. Мангано-феритните

наночастици, характеризиращи се с по-високата намагнитеност, са подходящи за целта на настоящото изследване.

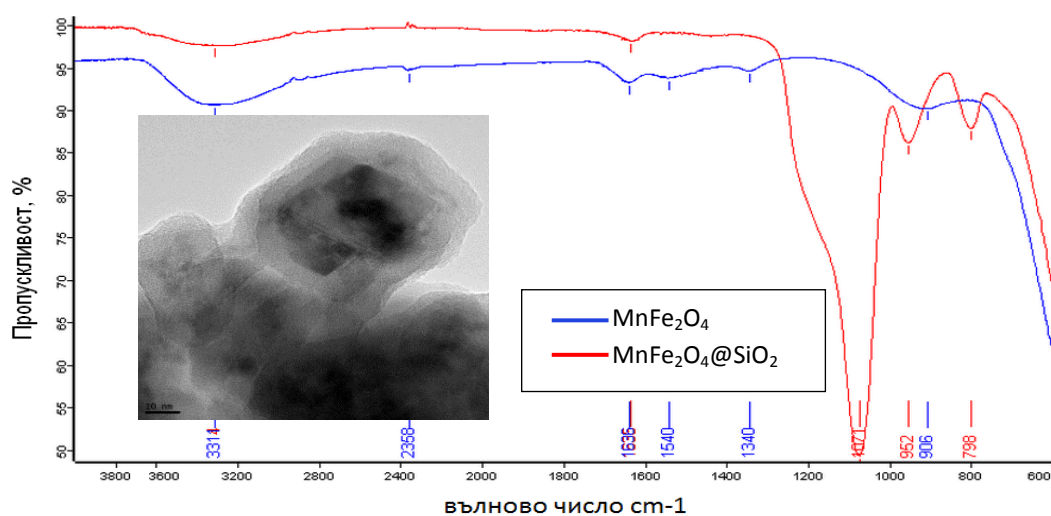
Създаването на защитен слой  $\text{SiO}_2$  върху магнитните ядра, проведохме по модифициран метод на Ströber, разработен за силиконирание на  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  наночастици. Реакцията е подпомогната от въздействие на ултразвуково поле, което значително ускорява процеса, осигурява по-добро хомогенизиране на суспензията и възпрепятства агломерацията.

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

Ефективността на модификация оценихме чрез трансмисионен електронен микроскоп (TEM). Покриването със силиконов слой увеличава размера на наночастиците, които са агломерирали частично, въпреки използването на ултразвук. В резултат най-фината фракция (с  $d \sim 2 \text{ nm}$ ) не може да бъде различена, но размерът им остава с  $d < 50 \text{ nm}$ .

Получените  $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$  наночастици са охарактеризирани и чрез ATR-FTIR. Интензивната ивица при  $1071 \text{ cm}^{-1}$  в ATR-FTIR спектъра (Фиг. 11), отговаряща на асиметрично трептене на връзката Si-O-Si, както и ивицата при  $798 \text{ cm}^{-1}$  (Si-O), доказват успешното покритие със слой  $\text{SiO}_2$ .

Фигура 11. TEM изображение и ATR-FTIR спектър на  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ .



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

Проучихме ефективността на твърдофазната екстракция на хидрофобни комплекси на елементите с APDC върху  $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$  наночастици. Условиата за провеждане на SPE като: рН на средата, количество на лиганда и време за екстракция запазихме на оптималните стойности за немодифицираните мангано-феритни

наночастици (Табл. 1). Количеството на твърдата фаза бе увеличено двукратно (10 mg), поради нарасналите размери на наночастиците. Процедурата на възстановяване на елементите в разтвора е облекчена (елуиране за 10 min, при стайна температура в 2 mL, 7 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>). Крайните разтвори са измерени чрез ICP-OES като инструментален метод за детекция. Установихме, че спектралните пречещи влияния са отстранени: фоновите сигнали в процедурната празна проба не се отличават от тези на двойно дестилирана вода, а спектърът не съдържа линии на матричните компоненти. Това доказва, че създаденият слой от SiO<sub>2</sub> успешно предпазва магнитното ядро и възпрепятства разтварянето на твърдата фаза при елуиране. Последното позволява да се измерват най-чувствителните емисионни линии на анализите при комбинацията SPE-ICP-OES.

Таблица 7. Процедурни граници на определяне (PLOQ) в µg L<sup>-1</sup> постигнати при SPE върху силиконирани и немодифицирани мангано-феритни наночастици в комбинация с ICP-OES

| Елемент (λ, nm) | Процедурни граници на определяне PLOQ (µg L <sup>-1</sup> ) |   | Елемент (λ, nm) | Процедурни граници на определяне PLOQ (µg L <sup>-1</sup> ) |   |
|-----------------|---|---|-----------------|---|---|
|                 | 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   |

И в този случай е необходимо разреждане на разтворите преди ICP-OES измерване, за да се намали концентрацията на киселина (до обем 5 ml, т.е. работи се с фактор на концентриране 10).

Аналитичните добиви при MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> са по-ниски от постигнатите при немодифицирани (R%> 90 за Cu, Co, Ni и Pb, докато за Zn, V и Cd R%~70). Възможно обяснение на тези резултати е протичането на конкурентна сорбция на Me-APDC комплексите върху хидрофобната повърхност на реакционния съд. Установихме, че сорбцията върху

стените варира в интервал от 5 до 15% от общото количество на изследваните елементи в моделния разтвор, подложен на SPE.

Считаме, че най-подходящата стратегия за калибрация при  $(\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2)\text{SPE-ICP-OES}$  отново е  $\text{SPEcalib}$ , която ще компенсира непълните аналитични добиви и неспектралния матричен ефект.

В Таблица 7 са сравнени процедурните граници на определяне постигнати при SPE върху немодифицирани и силиконирани  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  наночастици, изчислени на база 10  $S_0$  критерий и факторите на обогатяване. Леко повишените граници на определяне за Cd и V при  $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$  се дължат на по-ниската ефективност на задържане на комплексите. Отстраненият ефект от повдигане на плазмения фон в интервала 200-232 nm води да понижаване на PLOQ за Co, Cu (213.597), Pb (220.353) и Ni (221.648). Възможността да се използва почувствителната линия на Zn, при SPE върху силиконирани наночастици позволява да се постигне почти двукратно намаляване на PLOQ.

#### ***IV.3.3 Импрегниране на $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ с лиганд APDC***

Протичането на конкурентна сорбция на хидрофобните комплекси върху стените на реакционния съд може да бъде преодоляно, ако лигандът се фиксира върху наночастиците и комплексите му с аналитите се формират директно на повърхността. Затова изследвахме възможността за допълнителна модификация  $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$  с APDC. Според нас, опитите 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 чрез импрегнирането му върху силиконирани наночастици. Проследихме влиянието на: времето на контакт между суспензия от APDC и порция наночастици; киселинност на разтвора и концентрацията на APDC. Ефективността на импрегниране оценихме чрез количеството задържан реагент на единица маса от наночастиците. За целта бе измервано остатъчното количество сяра в разтворите след модификация (чрез ICP-OES). Постигнахме до ~68% ефективност на задържане на лиганда върху твърдата фаза, което съответства на задържане на  $410 \pm 5$  mg APDC върху 1 g  $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ . Импрегнирането е проведено за 1 час.

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.3.4 Твърдофазна екстракция на изследваните елементи върху $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APDC}$ наночастици***

Изследвахме приложимостта на импрегнираните с APDC силиконирани наночастици, като сорбенти за твърдофазна екстракция на многоелементен моделен разтвор (ICP multi-element standard solution VI).

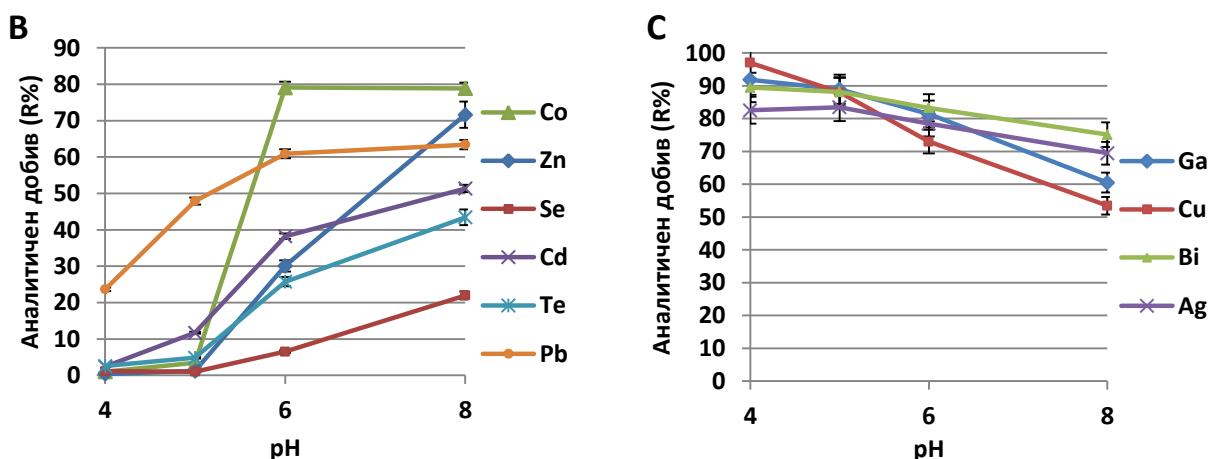
Чрез еднофакторен експеримент са оптимизирани параметрите, свързани с протичането на комплексообразувателната реакция: киселинност на средата, количество на сорбента (импрегниран с лиганда) и времето за екстракция. Проучени са възможностите за възстановяване на анализите в разтвор и за многократно използване на наночастиците. Във всички случаи, за оценка е използван аналитичният добив (R%).

##### ***IV.3.4.1 Влияние на киселинността на средата***

Ефективността на комплексообразувателната реакцията, протичаща на повърхността на импрегнираните наночастици зависи от това, колко от атомите на лиганда участващи в създаването на донорно-акцепторни връзки, са останали свободни след модификацията. Няма предварителна информация, дали след импрегнирането и двата серни атома в пиролдин дитиокарбаматния анион са свободни да взаимодействат с анализите. Това ни дава основание да очакваме промяна във влиянието на киселинността на водната фаза върху ефективността на екстракция, спрямо вече изследваната при екстракция на хидрофобни комплекси върху немодифицирани НЧ.

Проследихме промяната на аналитичния добив за изследваните елементи в диапазона  $4 \div 8$  pH единици. Горната граница на изследвания pH интервал е определена от гледна точка на стабилност на модифицираните наночастици. Установихме, че задържаният на повърхността лиганд преминава в разтвора при  $\text{pH} \geq 9$ . Резултатите от проведеното изследване показват, че изследваните елементи могат да се разделят в три основни групи, в зависимост от поведението си при промяна на pH на разтвора (Фигура 12).

Фигура 12. 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 -  $1\text{mol L}^{-1}\text{HNO}_3$ ;  $t_{\text{el}}=15\text{min}$ .



За първата група, включваща (Ni, As, Tl и V (Фиг. 12 A)) се наблюдава нарастване на R% с намаляване на киселинността на средата, достигаш до максимум при pH = 6, а в основна среда добивът отново намалява. За втората група елементи (Фиг. 12 B) аналитичният добив нараства с повишаване на pH на средата и достига максималните си стойности при pH=8. Тенденцията 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 (Фиг. 12C)). Единствено при тях екстракцията преимуществено протича в кисела среда, а с увеличаване на pH – добивите намаляват.

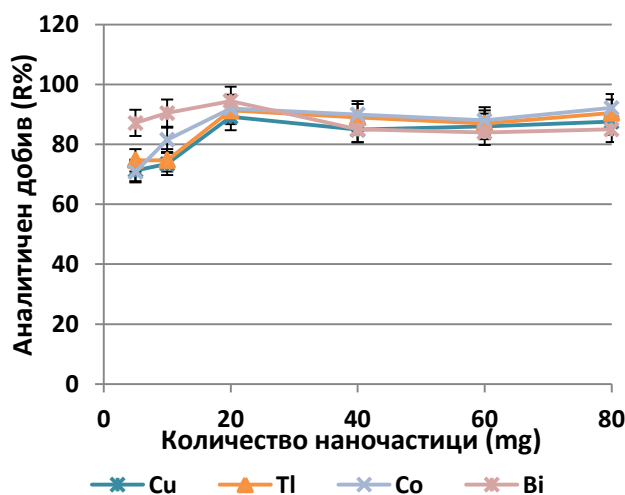
В целия изследван диапазон от pH получаваме много ниски аналитични добиви за V, Zn, As, Se и Te ( $R\% < 40\%$ ). При SPE на хидрофобни комплекси, формирани в разтвора и последваща сорбция върху немодифицираните наночастици, доказахме че за количествено провеждане на груповата екстракция са необходими 60 mg лиганд (Фиг. 5). От данните за процедурата на импрегниране изчислихме, че внесено количество лиганд с порцията  $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APDC}$  наночастици тук е приблизително 8 пъти по-малко. Резултатите от това изследване показват, че при провеждане на комплексобразователната

реакция на повърхността на  $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APDC}$  наночастиците, 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 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 SPE да се провежда в по-слабо кисела среда при  $\text{pH} = 6$ .

#### IV.3.4.2 Влияние на количеството на твърдата фаза

Количеството на модифицираните наночастици влияе 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. Количеството на наночастиците е варирано в интервала от 5 до 80 mg. На Фигура 13 са представени резултатите за Cu, Tl, Co и Bi избрани като представители за всяка от коментираните в предния раздел групи елементи.



Фигура 13. 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 -  $7\text{mol L}^{-1}\text{HNO}_3$ ;  $t_{\text{el}}=15\text{min}$ .

Вследствие нарастването диаметъра на наночастиците при силиконирание, което неминуемо намалява отношението повърхност/маса, бе логично да очакваме увеличаване на количеството сорбент, необходимо да провеждане на SPE. От данните представени на



Фиг. 13 е видно, че за ефективно провеждане на екстракцията са необходими поне 20 mg  $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APDC}$  наночастици, като следващото увеличаване на масата им до 80 mg не подобрява аналитичните добиви. Това количество е близо 7 пъти по-голямо от  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  наночастици (Фиг.6B), от които само 3 mg бяха достатъчни за постигане на степени на екстракция над 90%.

#### *IV.3.4.3 Влияние на времето за екстракция*

Промяната в механизма на задържане на аналитите при използване на импрегнирани  $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APDC}$  наночастици, би следвало да рефлектира и върху необходимото време за контакт между разтвора и твърдата фаза ( $t_{\text{extr}}$ ). За разлика от провеждането на комплексобразователната реакция в разтвор, където вероятността за ефективни удари между участниците в реакцията е по-голяма, в този случай йоните на аналитите трябва да достигнат повърхността на сорбента (с импрегнирания лиганд), за да протече взаимодействието. Поради това проследихме влиянието на времето на екстракция в диапазона от 5 до 30 минути. Установихме, че при  $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APDC}$  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 10 min контакт между двете фази е добър компромис между ефективност и бързина на екстракцията.

#### *IV.3.4.4 Възстановяване на аналитите в разтвор*

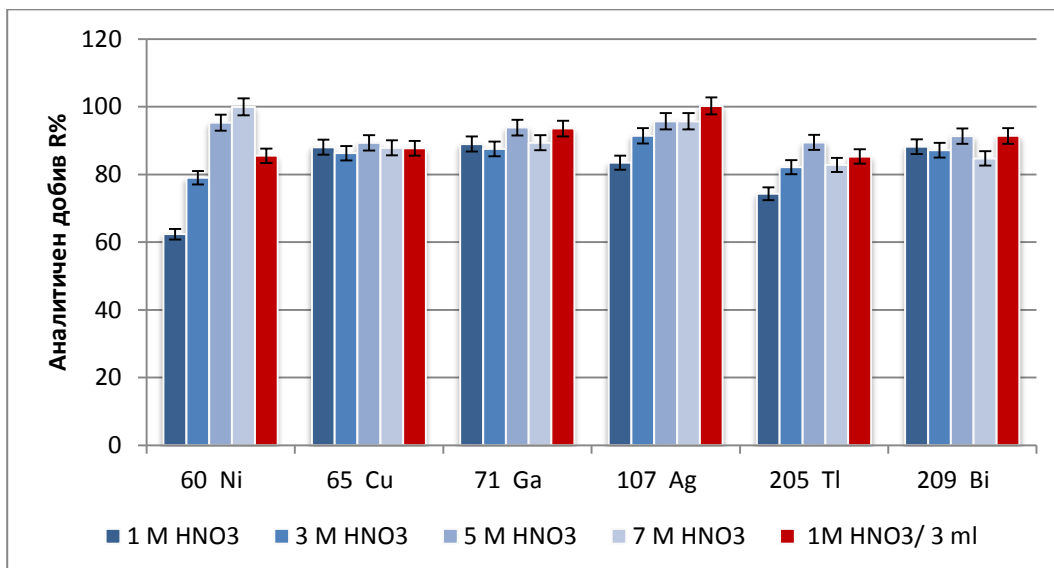
Елуирането  $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APDC}$  наночастиците отново е проведено при нагриване на кипяща водна баня за 15 min с 1ml разтвор на азотна киселина с концентрация от 1 до 7 mol L<sup>-1</sup> (Фиг. 14).

Увеличаването на концентрацията на киселината (до 5 mol L<sup>-1</sup>) се отразява позитивно само на аналитичните добиви за Ni, Ag и Tl. Използването на 7 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> няма позитивен ефект върху елуирането, но оказва забележим неспектрален матричен ефект и при двата метода за детекция (ICP-OES и ICP-MS). Затова считаме, че високата концентрация на киселината не е подходяща за целта.

От данните представени на Фигура 14 се вижда, че елуирането с 3 mmol HNO<sub>3</sub> осигурява аналитични добиви близки до 80% за всички изследвани елементи. Това ни мотивира да проверим възможността за елуиране при по-меки условия, запазвайки количеството на киселината (3 mL, 1 mol L<sup>-1</sup> разтвор) без да разреждаме допълнително елуата.

Резултатите от проведения експеримент, показват че при този начин на третиране се постигат аналитични добиви в интервала от 85% за Tl до 100% за Ag, а теоретичният фактор на концентриране е 16.7 (50 ml проба, 3 ml елуент).

Фигура 14. 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.3.4.5 Фактор на обогатяване

При внасянето на лиганда заедно с твърдата фаза и провеждането на реакцията с анализите на повърхността ѝ, факторът на обогатяване може да бъде повишен чрез многократна екстракция върху една и съща порция наночастици или чрез увеличаване обема на пробата. И двата подхода са неприложими при провеждане на комплексобразователната реакция в разтвор и последваща адсорбция върху немодифицирани наночастици. Възможността за повишаване фактора на обогатяване при използването на  $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APDC}$  наночастици, проверихме като тествахме и двата посочени подхода. За целта моделни разтвори бяха подложени на:

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

Количеството на всеки от изследваните елементи беше запазено постоянно (0.5  $\mu\text{g}$ ). Параметрите, касаещи ефективност на провеждане на комплексобразователната реакция, бяха запазени на оптималните им стойности (Табл.1). Елуирането проведохме с 5ml, 1mol L<sup>-1</sup> азотна

киселина при загряване за 15 min. Увеличаването на обема на елуента, бе наложително заради големия реакционен съд, в който се провежда екстракцията (500 ml). Крайните разтвори след SPE са измерени с ICP-MS и резултатите са обобщени в Таблица 8.

Таблица 8. Фактори на обогатяване, постигнати при многократно провеждане на SPE или увеличаване обема на пробата.

| Елемент | Фактор на обогатяване |          |          |          |
|---------|-----------------------|----------|----------|----------|
|         | 1 x 50ml              | 2 x 50ml | 10x 50ml | 1x 500ml |
| Co      | 7.5                   | 5.5      | 9.4      | 4.6      |
| Ni      | 7.9                   | 4.6      | 10       | 25       |
| Cu      | 8.4                   | 16       | 77       | 74       |
| Ga      | 8.9                   | 18       | 43       | 52       |
| Ag      | 9.2                   | 18       | 78       | 54       |
| Cd      | 4.4                   | 3.1      | 15       | 7.1      |
| Tl      | 6.6                   | 14       | 78       | 81       |
| Pb      | 5.8                   | 11       | 51       | 59       |
| Bi      | 9.3                   | 16       | 67       | 39       |

За Co, Ni и Cd не могат да се постигнат високи фактори на обогатяване и по двата изследвани начина. За другите елементи ФО може да бъде повишен при еднократна екстракция от голям обем проба между 6 (Ga) до 12 пъти (Tl). Значително по-добри резултати се получават при десетократна екстракция само за Ag и Bi .

***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.3.4.6 Многократно използване на наночастиците

Безспорно предимство на  $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APDC}$  наночастици е възможността за многократно им използване за екстракция. В този случай, магнитното ядро е защитено от слоя силициев диоксид, но се разрушава импрегнирания на повърхността лиганд при елуирането. Поради това изследвахме възможността за многократно използване на силиконирани наночастици, като преди всяка твърдофазна екстракция бе провеждано ново импрегниране с APDC. Получените резултати показват, че е възможно петкратно използване на наночастиците, при минимален компромис с ефективността на екстракционната процедура (регистрираното намаляване на аналитичните добиви е до 30%).

Предполагаме, че при третиране с  $\text{HNO}_3$ , с всеки цикъл се променят свойствата на повърхностния слой, което влошава качествата му.

#### *IV.3.4.7 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. Както и при немодифицираните наночастици, отделянето на анализите отстранява спектралните пречения.

Неспектралният матричен ефект бе оценен чрез фактора на промяна на чувствителностите в елуатите след екстракция (в  $1 \text{ mol L}^{-1} \text{HNO}_3$ ), спрямо стандартни разтвори в двойно дестилирана вода ( $0.08 \text{ mol L}^{-1} \text{HNO}_3$ ) – Уравн. 3. При провеждане на SPE с  $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APDC}$  наночастици регистрираната промяна на чувствителностите за всички изследвани елементи не надвишаваше 5%. Комбинацията от двата фактора: защитна функция на слоя  $\text{SiO}_2$ , и елуиране в по-разреден разтвор на  $\text{HNO}_3$ , значимо облекчава матричното влияние (което за немодифицираните  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  наночастици се изразяваше в потискане на сигналите до  $\sim 30\%$  - Фиг.8). В резултат на това и инструменталният дрейф бе напълно отстранен.

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

Аналитичните характеристики на ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-APDC}$ )-SPE-ICP-MS метода са оценени чрез измерване на избраните елементи в калибрационни разтвори, преминали през процедурата на екстракция, при оптимални условия (Табл. 1). Концентрацията на елементите 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 са представени в Таблица 9.

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 µg. Облекченият 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 9. Аналитични характеристики на (MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-APDC)- SPE-ICP-MS

| Елемент<br>[Изотоп] | Параметри на калибрационните<br>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>.

#### IV.3.4.8 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. Пет калибрационни разтвора преминават също през процедурата на SPE. В Таблица 10 са представени резултатите от MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-APDC-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 измерените концентрации за всички изследвани елементи са статистически неразличими от сертифицираните стойности в референтния материал.

Таблица 10. 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 $\pm 0.1$  |

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.

#### *IV.3.4.9 Приложение на (MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-APDC)-SPE-ICP-MS метода за определяне на Co, Ni, Cu, Ga, Ag, Cd, Tl, Pb и Bi във води*

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 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 11.

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

Таблица 11. 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 MLOQ

#### 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)  $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -APDC, сравнихме с други сорбенти с наноразмери както и такива използвани за SPE на Me-APDC комплекси (Таблица 12).

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 групова 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 интервала от рН при екстракция на Me-APDC върху модифициран с ПАВ  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Трябва да отбележим, за провеждане на SPE е необходимо от 30-200 пъти по-малко количество от магнитите наночастици, спрямо другите сорбенти използвани за екстракция на Me-APDC комплекси.

При използването на  $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -APDC наночастици количеството на твърдата фаза е увеличено, спрямо немодифицираните такива, но въпреки това то остава съпоставимо с това на  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ . Елуирането с  $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ , елиминира матричните ефекти при инструменталното определяне. Това в комбинация с по-високите фактори на обогатяване намалява процедурните граници на откриване спрямо  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  наночастици с до 2 порядъка.

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

| Сорбент  | Елементи                                | pH<br>диапа-<br>зон | Маса<br>сорбент<br>(mg) | Маса лиганд<br>(mg)/Вид             | Елуент  | Обеми<br>проба/елуент<br>(mL) ( <b>ΦO</b> ) | Инстр.<br>метод | LOD                             | Ref  |
|--|---|---------------------|-------------------------|-------------------------------------|---|---|-----------------|---------------------------------|--|
| Алуминиев оксид<br>модиф. с натриев<br>додецил сулфат                                    | Cu, Ni, Cd, Pb,<br>Co, Fe               | 2-8                 | 1500                    | 100/APDC                            | 3mL, 4 mol L <sup>-1</sup><br>HNO <sub>3</sub>                  | 20/3  | ICP-MS          | не са<br>доклад-<br>вани        | Tal. 1997<br>44.p:231-237                          |
| Модифицирана смола<br>Amberlite XAD-4  | Cd, Cu, Mn, Ni,<br>Pb, Zn               | 4-7                 | 1000                    | Модиф на<br>повърхността<br>APDC    | 10 mL, 4 mol L <sup>-1</sup><br>HNO <sub>3</sub>                | 100/10                                      | ICP-OES         | 0.1-0.5<br>µg L <sup>-1</sup>   | Tal. (2002)<br>57.p:243-252                        |
| Модиф. силикагел с<br>импрегнирани<br>сребърни наночастици                               | Pb                                      | 7-8                 | 300                     | Модиф. на<br>повърхността<br>APDC   | 5 mL, 3 mol L <sup>-1</sup><br>HNO <sub>3</sub>                 | 50/5  | FAAS            | 0.36<br>ng mL <sup>-1</sup>     | Curr. Anal.<br>Chem. (2009)<br>5 .p:352-357.       |
| Въглеродни<br>нанотръбички   | Cu, Cd, Pb, Zn,<br>Ni, Co               | 2-6                 | 300                     | 1/APDC                              | 10 mL, 1 mol L <sup>-1</sup><br>HNO <sub>3</sub> в ацетон       | 25-400/10                                   | FAAS            | 0.3-0.6<br>µg L <sup>-1</sup>   | J of Hazard.<br>Mater. (2008)<br>152.p:632-<br>639 |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> наночастици<br>модиф. с деканова<br>киселина              | Cd, Co, Cr, Ni,<br>Pb, Zn               | 10                  | 12                      | MR <sup>b</sup> /PAN                | 0.3mL,<br>0.25 mol L <sup>-1</sup><br>HCl в пропанол            | 50/0.3<br><b>(116-150)</b>                  | FI-ICP-OES      | 0.2-0.8<br>µg L <sup>-1</sup>   | Anal Chim<br>Acta (2010)<br>659.p:172-<br>177      |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> -γ<br>меркаптопропил<br>триметоксисилан | Cd, Cu, Hg, Pb                          | 6                   | 50                      | γ-меркаптопропил<br>триметоксисилан | 0.5 ml, 1 mol L <sup>-1</sup><br>HCl +2% тиурей                 | 250/0.5<br><b>(413-476)</b>                 | ICP-MS          | 0.02-0.11<br>ng L <sup>-1</sup> | Spectrochim.<br>Acta B (2008)<br>63.p:437-444      |
| MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> наночастици   | V, Co, Ni, Cu,<br>Cd, Pb, Zn, As,<br>Se | 3-9                 | 5                       | 60/APDC                             | 0.5 mL <sup>a</sup> , 7 mol L <sup>-1</sup><br>HNO <sub>3</sub> | 50/5<br><b>(7.4-10)</b>                     | ICP-MS          | 0.1- 6.9<br>µg L <sup>-1</sup>  | тук  |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> наночастици   | V, Co, Ni, Cu,<br>Cd, Pb, Zn, As,<br>Se | 4-8                 | 10                      | 60/APDC                             | 0.5 mL <sup>a</sup> , 5 mol L <sup>-1</sup><br>HNO <sub>3</sub> | 50/5<br><b>(8.4-10)</b>                     | ICP-MS          | 0.2 - 12<br>µg L <sup>-1</sup>  | тук  |
| MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> -APDC                                 | Co, Ni, Cu, Ga,<br>Ag, Tl, Pb, Bi       | 6                   | 20                      | 8/ Модиф на<br>повърхността<br>APDC | 3 ml, 1 mol L <sup>-1</sup><br>HNO <sub>3</sub>                 | 50-500/3<br><b>(4.6-81)</b>                 | ICP-MS          | 0.3 - 47<br>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



## V. Изводи и заключения

- Получени са наночастици магнетит и мангано-ферит, които са подходящи сорбенти за твърдофазна екстракция. Оптимизираните 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 амониев пиролидин дитиокарбамат:

- количествена групова екстракция на хидрофобните комплекси, образувани в пробния разтвор, протича бързо (5 мин.), в слабо кисела 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 -7 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> 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 определяне на Co, Ni, Cu, Ga, Ag, Cd, Tl, Pb и Bi при анализ на повърхностни води.

## **Научни съобщения по темата на дисертацията**

### **Публикации в специализирани издания:**

1. V. Stefanova, D. Georgieva, V. Kmetov, I. Roman, A. Canals, Unmodified manganese ferrite nanoparticles as a new sorbent for solid-phase extraction of trace metal–APDC complexes followed by inductively coupled plasma mass spectrometry analysis. (2012) Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 27, p1743. (IF 3.155)
2. D. Georgieva, V. Stefanova, V. Kmetov, I. Roman, N. Kovachev, A. Canals, Application of bare and silica coated  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  magnetic nanoparticles as a sorbent for solid phase extraction and ICP-OES trace elements determination, (2011) University of Plovdiv „Paisii Hilendarski“, Scientific Papers – Chemistry, 38, 5, 7-20

### **Участия в научни конференции и семинари:**

3. D. Georgieva, N. Ivanova, V. Stefanova, Surface modification of silica coated  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  magnetic nanoparticles applied as a sorbent for solid phase extraction of trace elements, 8th National Conference on Chemistry, Chemistry for sustainable development, 26-28 June 2014, Sofia, Bulgaria (доклад)
4. Д. Георгиева, Г. Танчева, В. Кметов, В. Стефанова, Сравнение на подходи за елуиране на V, Co, Cu, Ni, Zn, As, Se, Cd и Pb след твърдофазна екстракция на техните APDC комплекси върху немодифицирани магнитни  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  наночастици, ACM2 and University of Plovdiv international workshop 21.05.2014 Plovdiv, Bulgaria
5. D. Georgieva, V. Stefanova, V. Kmetov, I. Román, N. Kovachev, A. Canals, Magnetic nanoparticles as a sorbent for solid phase extraction of trace elements before ICP-OES determination: Evaluation of matrix and spectral interferences, Scientific Conference of the University Institute of Materials, 19-20 January 2012, University of Alicante, Alicante, Spain
6. D. Georgieva, V. Stefanova, V. Kmetov, I. Román, N. Kovachev, A. Canals, Application of bare and silica-coated  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  magnetic nanoparticles as a sorbent for solid phase extraction and ICP-OES trace elements determination, 9<sup>th</sup> Chemistry Conference, Faculty of Chemistry, University of Plovdiv, Plovdiv, Bulgaria 14-16 October 2011, P-9
7. D. Georgieva, V. Stefanova, V. Kmetov, I. Román, A. Canals, Magnetic nanoparticles solid phase extraction of trace metals - APDC complexes prior to inductively coupled plasma - mass spectrometry analysis,

European winter conference on plasma spectrochemistry, 30.01-3.02. 2011, Zaragoza, Spain

8. D. Georgieva, Z. Valkova, V. Paskaleva, V. Stefanova, V. Kmetov, I. Roman, A. Canals, Application of magnetic nanoparticles for preconcentration of trace elements by solid phase extraction, 8<sup>th</sup> Chemistry Conference, Faculty of Chemistry, University of Plovdiv, Koprivshtitsa, Bulgaria, 18-19.06.2010, P-13

### **Забелязани цитати**

#### ***Публикация 1 цитирана в:***

1. G. Giakisikli, A.N. Anthemidis, Magnetic materials as sorbents for metal/metalloid preconcentration and/or separation. A review, *Analytica Chimica Acta* (2013), 789, 1-16
2. P. Pohl and J. Dedina, A glance at achievements in analytical atomic spectrometry in Central and Eastern Europe, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, (2013) 28, 175
3. V. Romero, I. Costas-Mora, I. Lavilla and C. Bendicho, In situ ultrasound-assisted synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles with simultaneous ion co-precipitation for multielemental analysis of natural waters by total reflection X-ray fluorescence spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, (2013) 28, 923
4. Tsz-Shan Lum, Yeuk-Ki Tsoi and Kelvin Sze-Yin Leung, Current developments in clinical sample preconcentration prior to elemental analysis by atomic spectrometry: a comprehensive literature review, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, (2014) 29, 234
5. M. J. Pirouz, M. H. Beyki, F. Shemirani, Anhydride functionalised calcium ferrite nanoparticles: A new selective magnetic material for enrichment of lead ions from water and food samples, *Food Chemistry* (2015) 170, 131–137
6. M. Camba, V. Romero, I. Lavilla, C. Bendicho, In situ growth of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for dispersive magnetic micro-solid phase extraction of cadmium followed by ETAAS detection. *Analytical Methods* (2015).  
doi:10.1039/c4ay02522a
7. B. Hu, M. He, B. Chen, Nanometer-sized materials for solid-phase extraction of trace elements, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2015,  
doi:10.1007/s00216-014-8429-9

## Приноси в дисертационният труд

| Принос   | Препратка           |
|--|---------------------|
| Предложени са бързи и ефективни процедури за синтез на $\text{Fe}_3\text{O}_4$ и $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ наночастици, подходящи за SPE на следови елементи.  | IV.1                |
| За първи път е показано, че немодифицирани наночастици от $\text{Fe}_3\text{O}_4$ и $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ са ефективни сорбенти за групова твърдофазна екстракция на Me-APDC комплекси, формирани в разтвор. | IV.2.1 -IV.2.5      |
| Разработена е процедура за модификация на $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ НЧ чрез импрегниране с лиганда APDC.  | IV.3.3              |
| Предложен е нов, устойчив в кисела среда, нано-сорбент $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2 - \text{APDC}$ , който позволява елуиране при меки условия.   | IV.3.4.1. -IV.3.4.6 |
| Разработен е комбиниран ( $\text{MeFe}_2\text{O}_4$ )-SPE-ICP-MS метод за определяне на Cd, Co, Cu, Ni, Pb, V, Zn, As и Se в урина.  | IV.2.7 - IV.2.9     |
| Създаден е комбиниран ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2 - \text{APDC}$ )-SPE-ICP-MS метод за определяне на Co, Ni, Cu, Ga, Ag, Cd, Tl, Pb и Bi във води.   | IV.3.4.7 - IV.3.4.9 |