



Софийски университет „Свети Климент Охридски”

Факултет по химия и фармация

Катедра Аналитична химия

Лаборатория по Аналитична атомна спектроскопия

АВТОРЕФЕРАТ

на дисертационен труд, представен за присъждане на образователната
и научна степен „Доктор”

Любомир Петров Джерахов

Т Е М А

**СРЕБЪРНИ НАНОЧАСТИЦИ И НАНОКОМПОЗИТНИ ФИЛМИ НА
ТЯХНА ОСНОВА С НОВИ АНАЛИТИЧНИ ПРИЛОЖЕНИЯ**

Научни ръководители: проф. д-р Ирина Караджова

доц. д-р Пенка Василева

Научна специалност: 4.2 Химически науки (Аналитична химия)

София, 2016

Дисертацията съдържа 106 страници, в които са включени 13 таблици, 46 фигури и 152 цитирани литературни източници.

Дисертантът е бил редовен докторант към катедра Аналитична химия, Факултет по химия и фармация, Софийски университет „Свети Климент Охридски”

I. ВЪВЕДЕНИЕ

Определянето на метали като Al, Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn и Cr в околната среда е от изключителна важност, тъй като те са токсични при ниски концентрации. Решаването на един такъв проблем е свързано с развитието на нови ефективни процедури за анализ, характеризиращи се с бързина и простота на изпълнението, ниски граници на откриване и добра прецизност. В много от случаите, директното използване на инструменталните методи за анализ като ICP-MS (индуктивно свързана плазма с маспектрометрична детекция), XFA (рентгенофлуоресцентен анализ) и други съкращава и улеснява работния процес. За съжаление, за редица елементи директното инструментално определяне е невъзможно, поради следните причини:

- въведените допустими норми, както и естествените концентрации в околната среда или хранителни продукти, са значително под границите на определяне на инструменталните методи;
- наличие на матрични пречения.

Съвременният анализ, наред с определянето на общите концентрации, изисква и определяне на химичните форми на елементите, които предизвикват ефект, т.е. които са бионалични и усвоими. Хромът е широко използван в различни индустриални отрасли и е пример за елемент, съществуващ в различни степени на окисление, но само три- и шествалентната му форми са стабилни и често срещани в природата. Cr(III) се смята за микроелемент от съществено значение за правилното функциониране на живите организми. Тривалентният хром е считан за есенциален елемент за човека и участва в различни процеси на клетъчно ниво. Cr(VI) е токсичната форма на хром и може да бъде причина за много заболявания. Ето защо един подходящ вариант на анализ е съчетаване на предварителното разделяне и концентриране с възможност за селективно определяне на конкретни химични форми на елементите.

В литературата са описани много техники като течно-течна екстракция, твърдофазна екстракция (ТФЕ), окисление, електрохимични методи, биологично третиране и други подобни подходи, които са широко използвани за извличане/екстракция на токсични метали от водни проби. Сред тях ТФЕ е призната като най-ефективен и икономичен метод, тъй като се отличава с минимална консумация на разтворители и реактиви. Тя позволява изследването на различни по обем проби, има висок фактор на концентриране и се извършва в няколко лесни стъпки: кондициониране на твърдофазния сорбент, пропускане на пробата през сорбента,

промиване на сорбента, отстраняване на задържаната матрица и елуиране на анализите с подходящи разтворители.

През последните години се наблюдава подчертан интерес към разработване на методи за разделяне и концентриране на анализи с използване на наноматериали, поради техните уникални механични, физични и химични свойства. Природните полизахариди придобиват все по-голямо приложение в областта на синтеза на наноматериалите, в частност на синтеза на метални наночастици и метал-полимерни хибридни нанокompозити. Основни предимства на тези биоресурси, стоящи в основата на приложението им за синтез на наноматериали, са функционалните им свойства, комбинирани с екологично-благоприятни особености и специфични структурни характеристики.

Все по-атраaktivна става идеята вместо колони, запълнени с частици, за ефективното разделяне на смеси да се използват нанокompозитни сорбенти, тъй като те дават възможност за разработване на лесни и икономични аналитични процедури за разделяне и концентриране. Нещо повече, през последните години, използването им като средство за екстракция се прилага за широка гама анализи, включително биологични молекули, метали и органични замърсители. Наноразмерните материали намират и успешно приложение за определяне на замърсители в проби от околната среда. Тяхното използване позволява процесът на сорбция да се извършва в един аналитичен съд и по този начин да се избегнат замърсявания на пробата и потенциална загуба на микрокомпоненти. Същевременно се поставя и въпросът дали е възможно да се постигне селективност на наносорбента по отношение на конкретна химична форма на елемента и по този начин да се съчетае прекоцентрирането с фракционирането и специацията.

Основните идеи на дисертационния труд са насочени към синтез на сребърни наночастици и нанокompозитни филми на тяхната основа, физико-химичното им охарактеризиране и аналитични приложения на новосинтезираните наноматериали в няколко насоки:

- Селективно, количествено определяне на Cr(VI) във воден разтвор с помощта на LSPR-базиран оптичен сензор.
- Провеждане на специационен анализ на хром в природни води.
- Концентриране и определяне на Al, Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, и Zn в различни матрици

II. ЦЕЛ И НАУЧНИ ЗАДАЧИ

Предимствата на наночастиците като ефективни сорбенти са несъмнени и се дължат на изключително благоприятното съотношение обем/повърхност и високата им реакционна способност. Практическото им приложение е затруднено, поради съществените трудности, свързани с отлъчването им от разтвора. Ето защо, сребърните наночастици твърде често са използвани само като оптични сензори за определяне на различни анализи. Комбинирането на наночастици с подходящ носител запазва предимствата на наночастиците, като същевременно улеснява манипулциите с новополучените нанокompatитни материали, и в много случаи се постига синергизъм в свойствата. Изборът на носител е изключително важен за получаването на сорбент с модифицирани свойства и повишена екстракционна ефективност. В допълнение, подходящата структура и форма на нанокompatитния сорбент позволява разработването на бърза аналитична процедура, с минимум операции за разделяне и концентриране на следи от елементи, като цялата процедура се провежда в един единствен реакционен съд.

В този смисъл, основната цел на изследванията в настоящия дисертационен труд е синтез и охарактеризиране на нанокompatитни сорбенти с висока реакционна способност, съчетаващи химическата активност на сребърните наночастици с хелатообразуващите свойства на хитозана.

За постигане на поставената цел, в настоящия дисертационен труд са формулирани следните конкретни задачи:

1. Зелен синтез (синтезът да е относително прост, възпроизводим и от достъпни, екологично съвместими реагенти) и охарактеризиране на сребърни наночастици като (i) потенциален сензор за количествено определяне на съдържанието на Cr(VI) и (ii) компонент на нанокompatитна структура.

2. Синтез и охарактеризиране на нанокompatитни филми чрез вграждане на сребърни наночастици в подходяща, биосъвместима полимерна матрица.

3. Изследване на екстракционната ефективност на синтезираните на основа на сребърните наночастици нанокompatитни филми по отношение на: Al(III), Cd(II), Co(II), Cu(II), Fe(III), Mn(II), Ni(II), Pb(II) и Zn(II).

4. Оценка на възможностите на синтезираните нанокompatитни филми за специационен анализ на Cr.

5. Аналитични приложения на синтезираните наноматериали.

5.1. Разработване на оптичен сензор за селективно, количествено определяне на Cr(VI) в повърхностни води.

5.2. Разработване на аналитична процедура за определяне на фонови концентрации на Al(III), Cd(II), Co(II), Cu(II), Fe(III), Ni(II), Pb(II) и Zn(II) в повърхностни води.

5.3. Разработване на аналитична процедура за определяне на Al(III), Cd(II) и Pb(II) в хемодиализни разтвори.

5.4. Разработване на бърза аналитична процедура за определяне на Cr(VI) в повърхностни води с потенциал за *in situ* приложение по време на пробовземане.

III. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

III.1. Синтезни процедури

III.1.1. Синтез на хитозанови (CS) филми

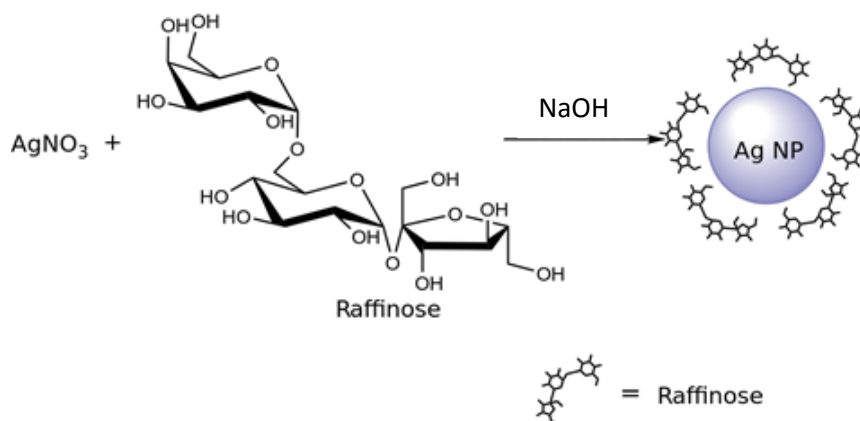
1 g хитозан се разтваря в 100 mL 0.17 mol/L разтвор на оцетна киселина при разбъркване в продължение на няколко часа. Проби с обем 2.5 mL от приготвения разтвор се изливат в петри/чашки с диаметър 3 cm и се оставят да съхнат до получаване на филм. Той се обработва с 1 M NaOH в продължение на 30 минути с цел да се неутрализира излишъка от оцетна киселина, след което се промива с бидестилирана вода до неутрална реакция.

III.1.2. Синтез на PVA филми

4 g поливинилов алкохол се разтварят в 100 mL бидестилирана вода. Проби с обем 2.5 mL от приготвения разтвор се изливат в петри/чашки с диаметър 3 cm и се оставят да съхнат до получаване на филм.

III.1.3. Синтез на сребърни наночастици, обвити с рафиноза (AgNPs/Raff)

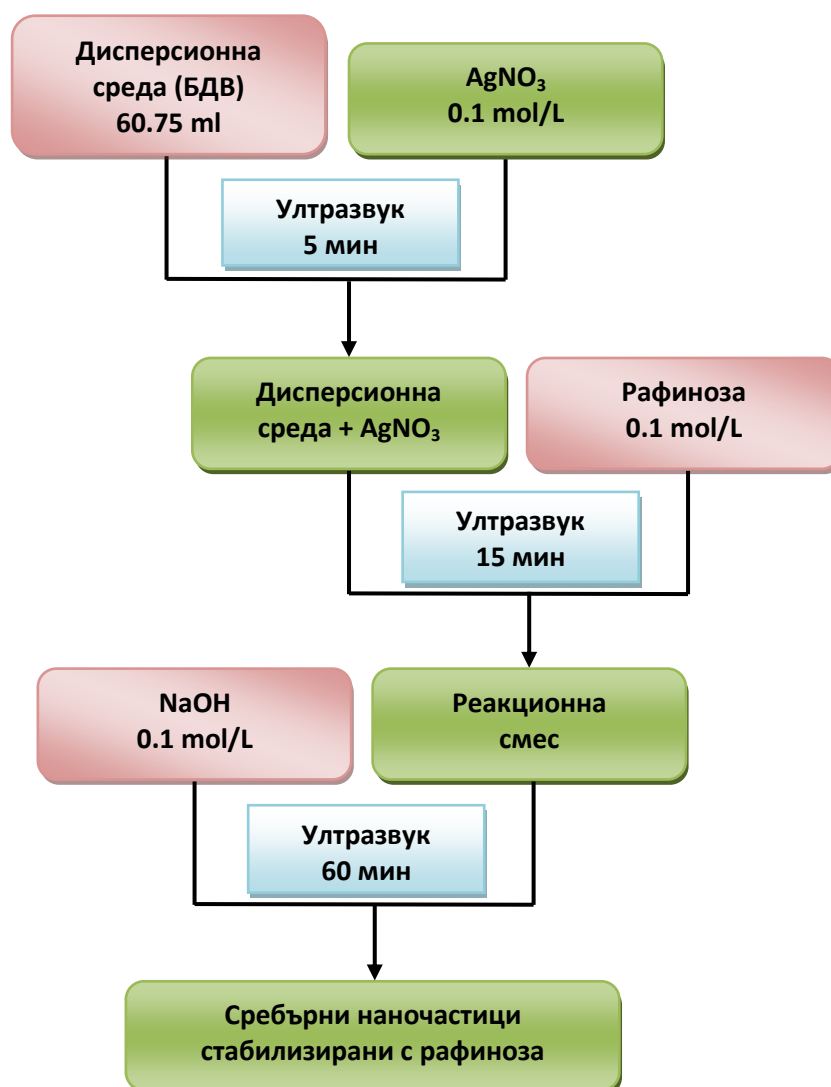
Сребърни наночастици, обвити с тризахарида-рафиноза, са синтезирани чрез редукция на сребърни йони (AgNO_3 , 0.1 mol/L изходен разтвор), използвайки D-(+) рафиноза (0.1 mol/L, воден разтвор) едновременно като редуциращ и стабилизиращ агент и натриева основа (NaOH, 0.1 mol/L, воден разтвор) като реакционен катализатор. Фигура 1 представя реакционната схема на получаване и обвиване на сребърните наночастици с рафиноза.



Фигура 1. Реакционна схема на получаване и обвиване на сребърните наночастици с рафиноза

Ш.1.3.1. Схема на процедура за синтез

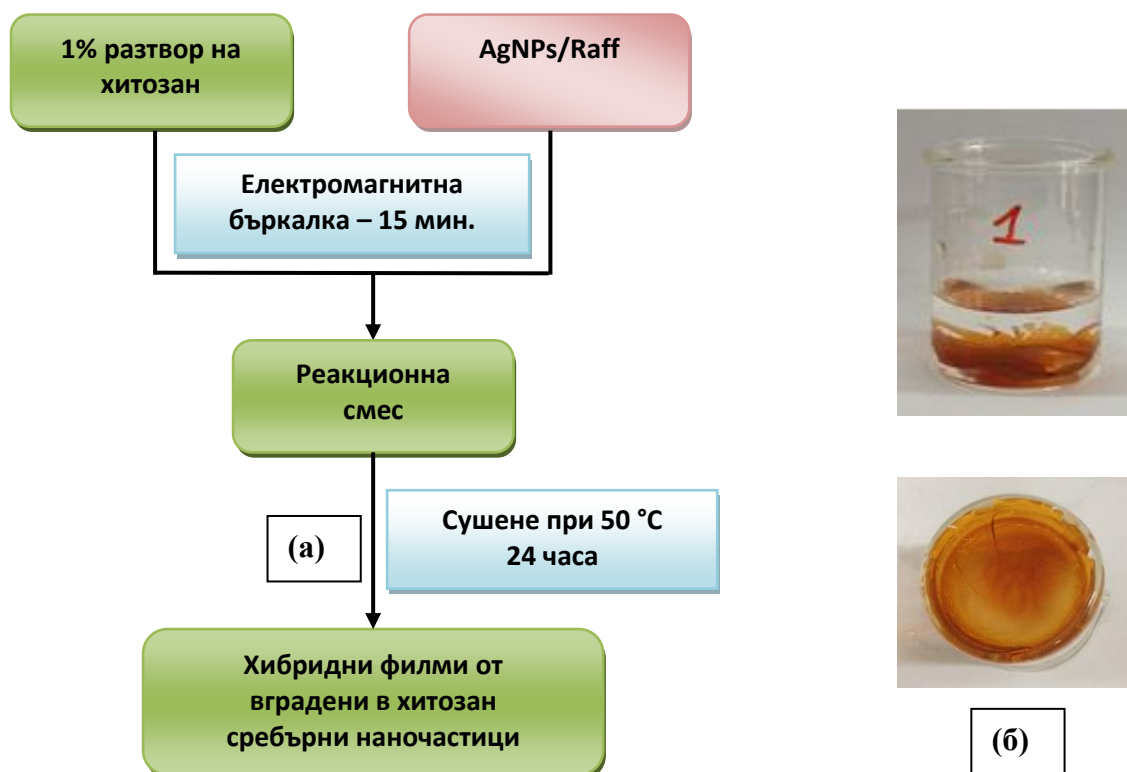
Получаването на сребърните наночастици се извършва при следните реакционни условия: към бидестилирана вода с обем 60.75 mL се прибавят 0.75 mL разтвор на прекурсора за сребро, AgNO_3 ; хомогенизира се 5 минути в среда на ултразвук. Към този разтвор се добавят 7.5 mL разтвор на рафиноза и отново се хомогенизира в среда на ултразвук в продължение на 15 минути. Към получената смес се прибавят 6 mL разтвор на натриева основа. Реакционната смес се оставя в среда на ултразвук при 30°C в продължение на 60 минути (Фиг. 2). Наблюдава се незабавна промяна на безцветния разтвор първоначално в бледо кафяв и към края на процеса в жълто-оранжев цвят, което е индикация за образуване на сребърни наночастици.



Фигура 2. Схема на синтезната процедура за получаване на обвити с рафиноза сребърни наночастици

III.1.4. Синтез на нанокomпозитни филми с вградени в хитозанова матрица сребърни наночастици (CS-AgNPs нанокomпозитни филми)

Към 2.5 mL от приготвения разтвор на хитозан (Точка III.1.1) се добавят съответно 10.00 mL, 7.50 mL, 5.00 mL, 3.00 mL или 1.00 mL от водната дисперсия на AgNPs/Raff. Получените смеси се хомогенизират в продължение на 15 минути с електромагнитна бъркалка и се оставят да се сушат при 50°C до получаването на филми. Изсушеният композитен материал се обработва с 1 M NaOH в продължение на 30 минути, след което се промива с бидестилирана вода до неутрална реакция. Фигура 3 представя схематично процедурата за получаване на нанокomпозитни хитозан-сребърни наночастици филми.



Фигура 3. (а) Схема на получаване на хибридни филми от вградени в хитозан сребърни наночастици; (б) фотографии на филми

Жълтият цвят на получените нанокomпозитни филми потвърждава успешното вграждане на сребърните наночастици в хитозановата матрица. След третирането на филма с 1 % воден разтвор на NaOH, той се отделя от стъклената повърхност на съда, в който е отлят матричният разтвор, и се получава свободностоящ филм (Фиг. 3 б). Важно е да се отбележи, че обработването на филма с NaOH е стъпка, при която

протонираните аминогрупи на хитозана се неутрализират, което прави хитозана неразтворим във вода и следователно увеличава структурната стабилност на филма във воден разтвор.

III.1.5. Синтез на нанокomпозитни филми с вградени в PVA матрица сребърни наночастици (PVA-AgNPs нанокomпозитни филми)

Към 2.5 mL от приготвения разтвор на поливинилов алкохол (Точка III.1.2) се добавят съответно 10.00 mL, 7.50 mL, 5.00 mL, 3.00 mL или 1.00 mL AgNPs/Raff. Получените смеси се хомогенизират в продължение на 15 минути с електромагнитна бъркалка и се оставят да се сушат при 50°C до получаването на филми.

III.2. Процедура за оценка на възможностите на обвитите с рафиноза сребърни наночастици като оптичен сензор за Cr(VI)

Проба с обем 200 μL от синтезираните AgNPs/Raff се разреждат с 1400 μL бидестилирана H_2O в кварцова кювета с дебелина 1 cm; към този разтвор се прибавят 150 μL $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L разтвор на аскорбинова киселина. Разтворът се разбърква с Vortex в продължение на 30 s, след което към него се прибавят 250 μL стандартен разтвор на Cr(VI). Отново се хомогенизира в продължение на 30 s. Концентрацията на стандартния разтвор на Cr(VI) варира от $1 \cdot 10^{-6}$ mol/L до $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L. pH на разтвора се поддържа в интервала 3.5 – 4 с разрежена HCl. След контактно време в интервала 0 – 30 минути се снима UV-VIS абсорбционен спектър в интервала от дължини на вълните 300-800 nm.

III.3. Оценка на възможностите на обвити с рафиноза сребърни наночастици като наносорбент за селективно разделяне на Cr(III) и Cr(VI)

В центрофужна епруветка с обем 2 mL се смесват 0.25 mL от синтезираните AgNPs/Raff и 1.25 mL разтвор, съдържащ 100 $\mu\text{g/L}$ (C_{ini}) от всяка една от двете форми на хром. pH на получения разтвор се регулира в границите от 7 до 9 с 10 mol/L NH_3 . Сорбцията на анализа се извършва при непрекъснато разбъркване на клатачна машина в продължение на контактно време 0 – 30 минути. Пробата се центрофугира на ултрацентрофуга при 14 000 rpm. Ефлуатът се отделя. Адсорбираният анализ върху повърхността на AgNPs/Raff се елуира/разтваря с 0.050 mL конц. HNO_3 и разрежда с 1 mL бидестилирана вода. Концентрациите на Cr в елуата (C_{el}) и ефлуата ($C_{\text{supernatant}}$) се определят чрез ICP-OES.

III.4. Твърдофазна екстракция на Cr(III) и Cr(VI) с CS/PVA филм и CS-AgNPs/PVA-AgNPs нанокomпозитен филм

В проба с обем от 20 mL се поставя филм (чист CS/PVA филм или CS-AgNPs/PVA-AgNPs нанокomпозитен филм) и стандартен разтвор, съдържащ 100 µg/L (C_{ini}) за всяка една от двете форми на хром. рН на разтвора се регулира в границите от 7 до 9 с 10 mol/L NH_3 . Чашките се покриват с пара-филм и се оставят 12 часа за извършване на сорбция, при слабо разбъркване на клатачна машина. След изтичане на контактното време супернатантът се декантира. Адсорбираният върху филма хром се елуира с 2 mL 1 – 4 mol/L HNO_3 или филмът се разтваря с 0.4 mL к. HNO_3 при 80 °C и разтворът се долива до 2 mL с бидестилирана вода. Концентрацията на Cr в елуата (C_{el}) и ефлуата ($C_{supernatant}$) се определя чрез ICP-OES.

III.5. Твърдофазна екстракция на Al(III), Cd(II), Co(II), Cu(II), Fe(III), Mn(II), Ni(II), Pb(II) и Zn(II) с CS/PVA филм и CS-AgNPs/ PVA-AgNPs нанокomпозитен филм

В проба с обем от 20 mL се поставя филм (чист CS/PVA филм или CS-AgNPs/PVA-AgNPs нанокomпозитен филм) и стандартен разтвор, съдържащ 100 µg/L (C_{ini}) от всеки един от йоните. рН на разтвора се регулира в границите от 7 до 9 с 10 mol/L NH_3 . Чашките се покриват с пара-филм и се оставят 12 часа за извършване на сорбция, при слабо разбъркване на клатачна машина. След изтичане на контактното време супернатантът се декантира. Адсорбираните върху филма анализи се елуират с 2 mL 1 – 4 mol/L HNO_3 или филмът се разтваря с 0.4 mL к. HNO_3 при 80 °C и разтворът се долива до 2 mL с бидестилирана вода. Концентрацията на Al(III), Cd(II), Co(II), Cu(II), Fe(III), Mn(II), Ni(II), Pb(II) и Zn(II) в елуата (C_{el}) и ефлуата ($C_{supernatant}$) се определя чрез ICP-OES.

III.6. Изчисления

Степента на сорбция (D , %) на преконцентрираните анализи се изчислява съгласно следната зависимост:

$$D\% = [1 - (C_{supernatant}/C_{ini})] \cdot 100$$

където: C_{ini} – концентрация на металният йон в изходния разтвор за сорбция;

$C_{supernatant}$ – концентрация на металният йон в ефлуата.

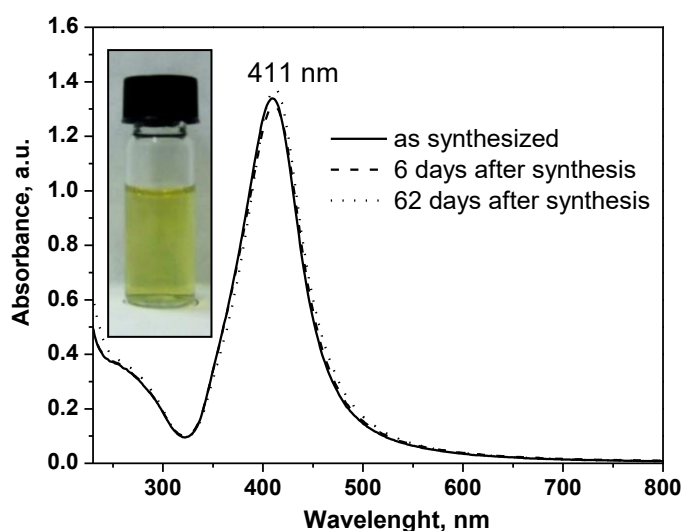
IV. РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

IV.1. Физико-химични характеристики на наноматериалите

IV.1.1. Охарактеризиране на сребърните наночастици, обвити с рафиноза, и на CS-AgNPs нанокompозитните филми

IV.1.1.1. Оптични свойства

Оптичните свойства на сребърните наночастици във вида, в който са синтезирани, и след съхранение в продължение на 6 месеца са изследвани с UV-Vis спектроскопия и са представени на фигура 4.



Фигура 4. UV-Vis абсорбционни спектри и фотография на обвитите с рафиноза сребърни наночастици, снети след деветкратно разреждане на водната дисперсия непосредствено след синтеза, след едноседмично и след 2-месечно съхранение

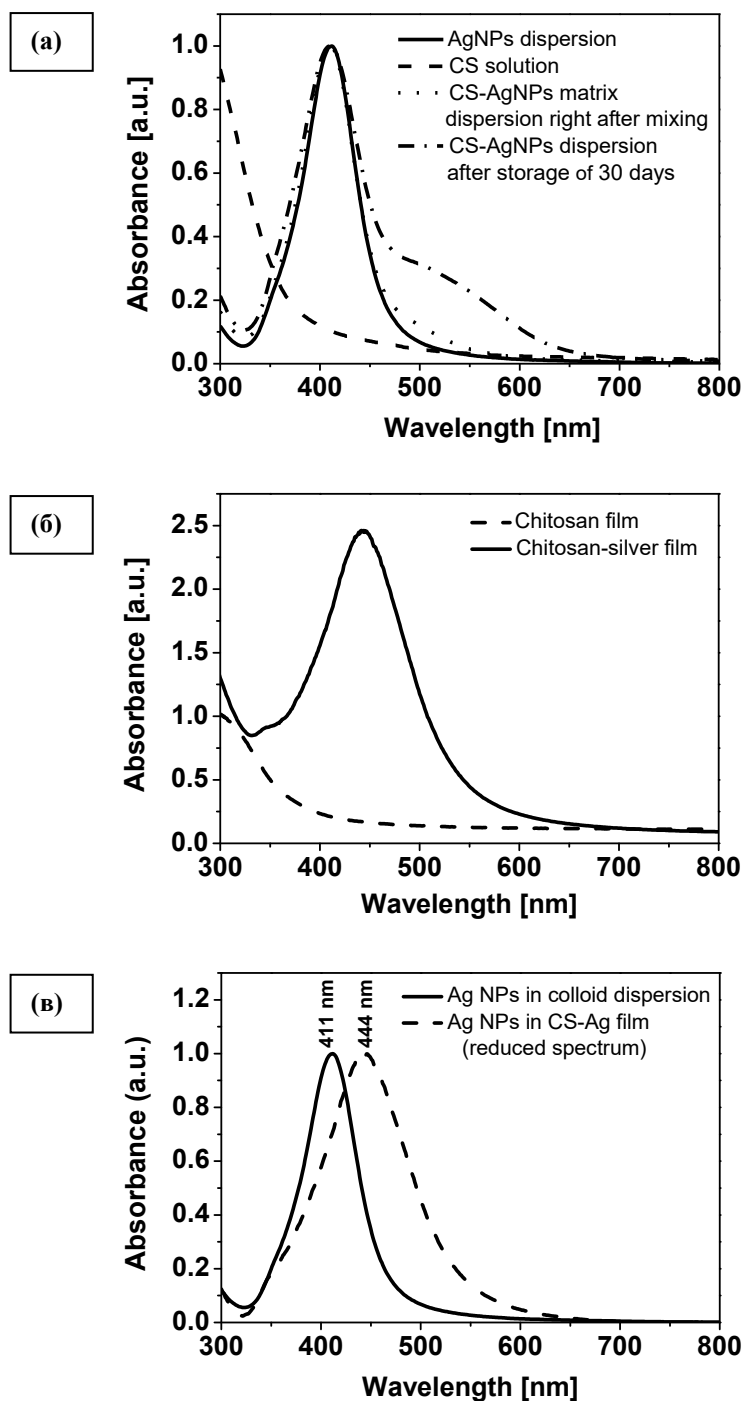
Наличието в абсорбционния спектър, снет непосредствено след синтеза, на единствена, тясна и с висок интензитет повърхностно-плазмонна резонансна ивица с максимум при дължина на вълната 411 nm свидетелства за образуването на наноразмерни сребърни частици, с тясно разпределение по размер и с форма, близка до сферичната. Жълтият цвят на водната дисперсия на сребърните наночастици (вляво на фигура 4), получена по описаната синтезна процедура, е в съответствие със спектроскопското наблюдение. Регистрираното репродуциране на оптичните характеристики (дължина на вълната на повърхностно-плазмонния резонансен максимум и полуширина на ивицата) на наночастиците след продължително

съхранение във водна дисперсия свидетелства за висока стабилност на сребърните наночастици, обвити с рафиноза. Електрокинетичното измерване на повърхностния електростатичен ζ -потенциал на сребърните наночастици, показва стойност $\zeta = -47.2 \pm 1.1$ mV при рН 6.8, която е признак за висока електростатична стабилизация в допълнение към стеричната стабилизация на наночастиците, дължаща се на повърхностния слой рафиноза. Отрицателната стойност на ζ – потенциала най-вероятно се дължи на сорбция върху повърхността на наночастиците на отрицателно заредени окислени форми на фрагментите, получени при алкалното разграждане на рафинозата в хода на синтеза на наночастиците.

UV – Vis абсорбционните спектри на сребърните наночастици във водна дисперсия и на сребърните наночастици в разтвор на хитозан са представени на фигура 5. За сравнение е включен и абсорбционния спектър на разтвор на чист хитозан. Не се наблюдава съществена промяна на дължината на вълната на повърхностно-плазмонния резонансен максимум и на полуширината на абсорбционната ивица на сребърните наночастици непосредствено след смесването им с разтвора на хитозана (Фиг. 5 а). Въз основа на тези данни, може да се заключи, че инкорпорирането на сребърните наночастици в хитозановата матрица не води до съществени изменения на техния среден размер и разпределението им по размери. Трябва да се отбележи обаче, че наблюдаваното незначително асиметрично разширяване на повърхностно-плазмонната резонансна ивица на AgNPs към по-големите вълнови дължини непосредствено след инкорпорирането им в хитозановата матрица става ясно изразено при продължително съхранение (30 дни) на наночастиците в хитозановата дисперсия. Оформя се нова абсорбционна ивица с максимален интензитет в интервала 500-550 nm, която е признак за ниска степен на агломеризация на наночастиците. Възможна причина за формирането на агломерати е сближаване на сребърните наночастици в матричния хитозанов разтвор в резултат на електростатично привличане от положително заредените функционални ($-\text{NH}_2$) групи на матрицата в оцетнокиселия разтвор на хитозан (рН 4).

В UV – Vis абсорбционния спектър на CS-AgNPs нанокмпозитния филм се регистрира отместване на дължината на вълната на абсорбционния максимум на наночастиците с 33 nm спрямо тази на AgNPs във водна дисперсия (Фиг 5 б, в). Този факт може да се обясни с промяната на коефициента на пречупване на средата в нанокмпозитния филм, спрямо този във водния разтвор на наночастиците, и

значително намаляване на разстоянието между AgNPs във филма, което е доказателство за повишена интензивност на тяхното дипол-диполно взаимодействие.



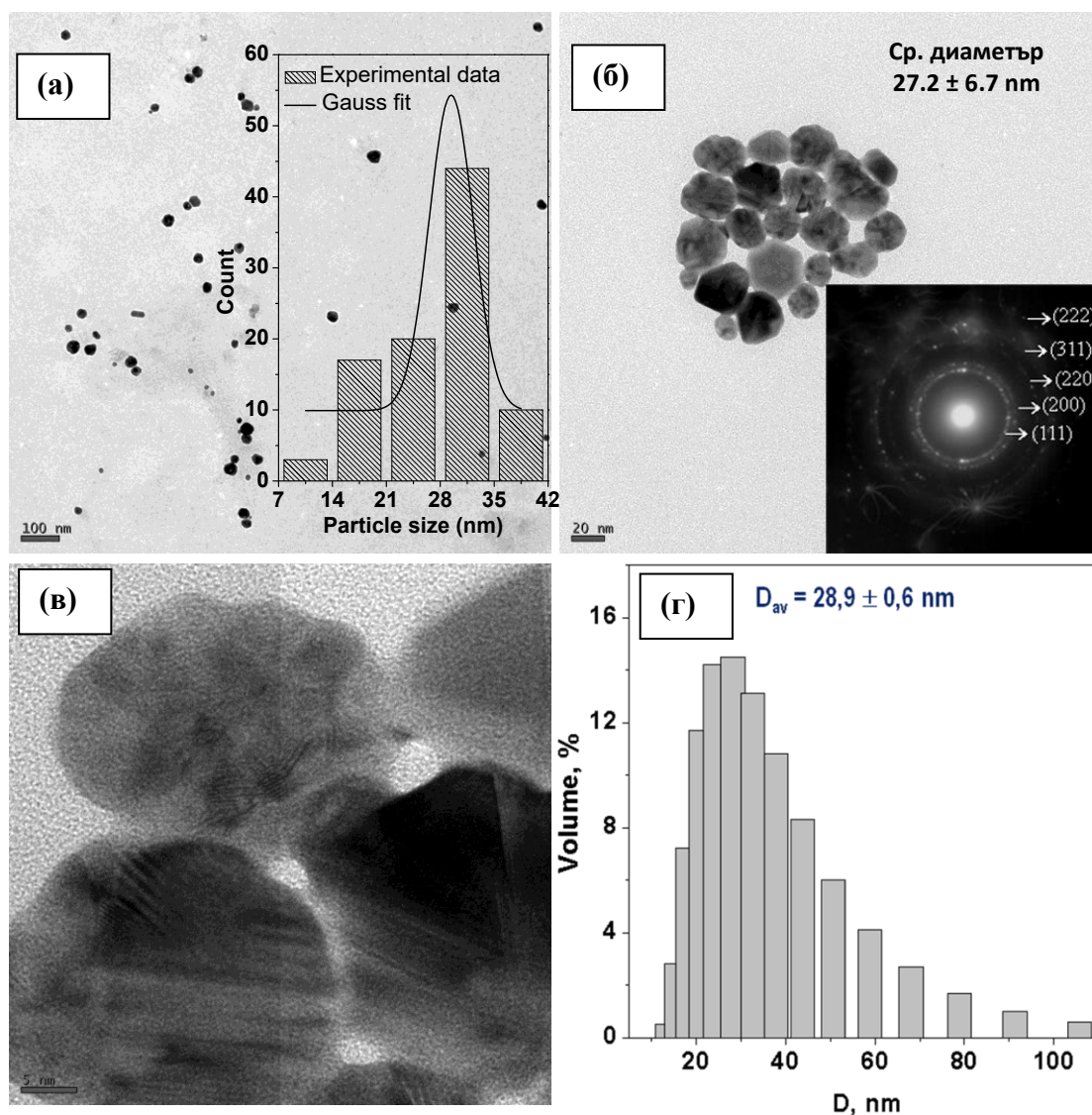
Фигура 5. Сравнение на UV-vis абсорбционни спектри на: (а) обвити с рафиноза AgNPs във водна дисперсия, разтвор на чист хитозан, CS-AgNPs водна дисперсия непосредствено след приготвянето и след 30-дневното ѝ съхранение; (б) чист хитозанов филм и CS-AgNPs нанокмпозитен филм; (в) обвити с рафиноза AgNPs във водна дисперсия и AgNPs в CS-AgNPs нанокмпозитен филм (редуциран спектър)

IV.1.1.2. Морфология и кристална структура

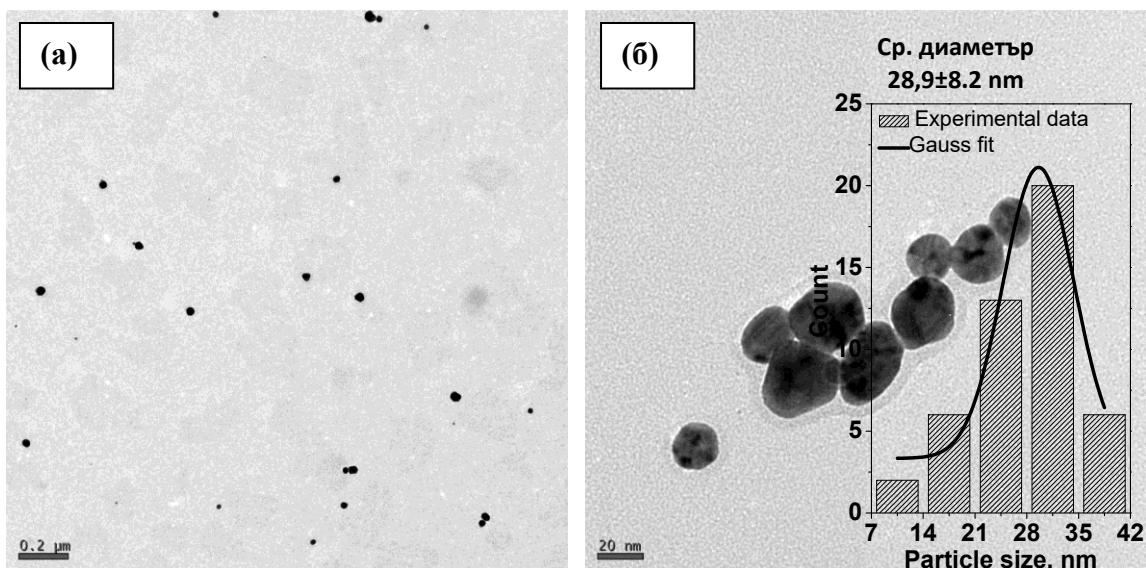
Изводът за образуването на наноразмерни сребърни наночастици, с тясно разпределение по размери и с морфология, близка до сферичната, направен въз основа на формата и разположението на SPR абсорбционната ивица в техния UV-vis спектър, е потвърден от TEM и HRTEM микрографиите на обвитите с рафиноза сребърни наночастици (Фиг. 6). TEM микрографиите показват, че освен преобладаващите наночастици с квазисферична форма, в образеца присъстват и неголям брой нанопръчки, както и множество наночастици с форма на многостени. TEM наблюдението с високо разделяне (Фиг. 6 в) показва наличие на полисинтетно срастнати нанокристали (multiple twined nanocrystals). TEM микрографиите са използвани за статистически анализ и оценка на средния диаметър на обвитите с рафиноза сребърни наночастици във водната дисперсия. Хистограмата на фигура 6 а показва тясно разпределение на наночастиците по размер със среден диаметър на металното ядро 27.2 nm и стандартно отклонение 6,7 nm. Този резултат е в съответствие с установения от DLS измерванията хидродинамичен диаметър на сребърните наночастици – 28.9 nm \pm 0.6 nm (хистограмата на фиг. 6 г). Електронно-дифракционната картина, снета от избрана площ от TEM микрография на обвитите с рафиноза сребърни наночастици, е представена на фигура 6 б. Тя се състои от дифракционни кръгове, характерни за кубична кристална структура (fcc) на сребърните наночастици. Дифузната природа на дифракционната картина е свидетелство за поликристалната природа на сребърните наночастици.

Електронно-микроскопските наблюдения на CS-AgNPs нанокompatитни филми, получени директно върху покритата с въглерод медна мрежичка за TEM наблюдения, и съответната хистограма на разпределение по размери на сребърните наночастици във филма са представени на фигура 7. Постигнато е относително хомогенно разпределение на AgNPs, без забележима промяна на формата и размерите на наночастиците при вграждането им в нанокompatитния филм (среден диаметър 28.9 nm \pm 8.2 nm) (Фиг. 7 а). Независимо от частичното агломериране на сребърните наночастици при вграждането им в хитозановата матрица (Фиг. 7 б), CS-AgNPs накомпатитните филми запазват своята оптична прозрачност, доказателство за която е абсорбционният спектър на фигура 5 в. При манипулациите с CS-AgNPs накомпатитните филми е установена по-висока механична здравина на последните в сравнение с чистия хитозанов филм.

Нещо повече, не се наблюдава изтичане на наночастиците от хибридният филм. Тези експериментални факти дават основание да се предположи, че сребърните наночастици имат омерзваща функция при формиране на хибридната композитната структура, което ги стабилизира и води до подобрени механични свойства на нанокompозитната структура.

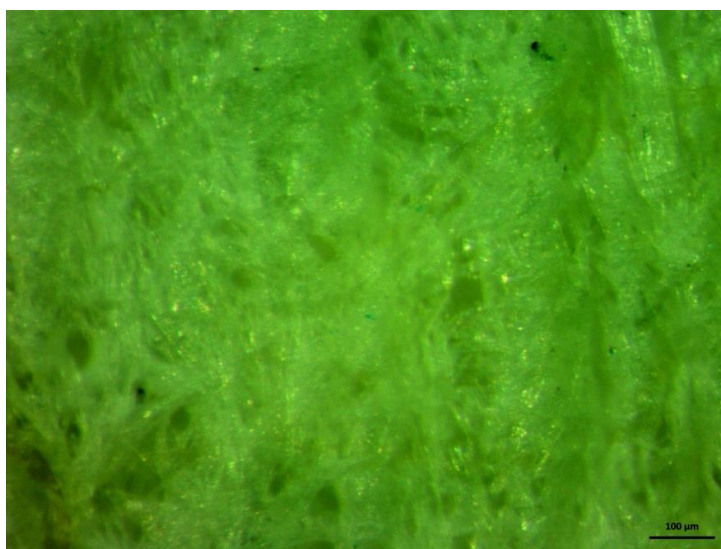


Фигура 6. (а, б) TEM микрографии при различни увеличения, с вградени в тях хистограма на разпределение по размери и електронно-дифракционна картина; (в) HRTEM микрография и (г) DLS хистограма на разпределение по размери на обвитите с рафиноза сребърни наночастици



Фигура 7. (а, б) ТЕМ микрографии при различни увеличения с вградена в (б) хистограма на разпределение по размери на сребърните наночастици в CS-AgNPs нанокomпозитен филм

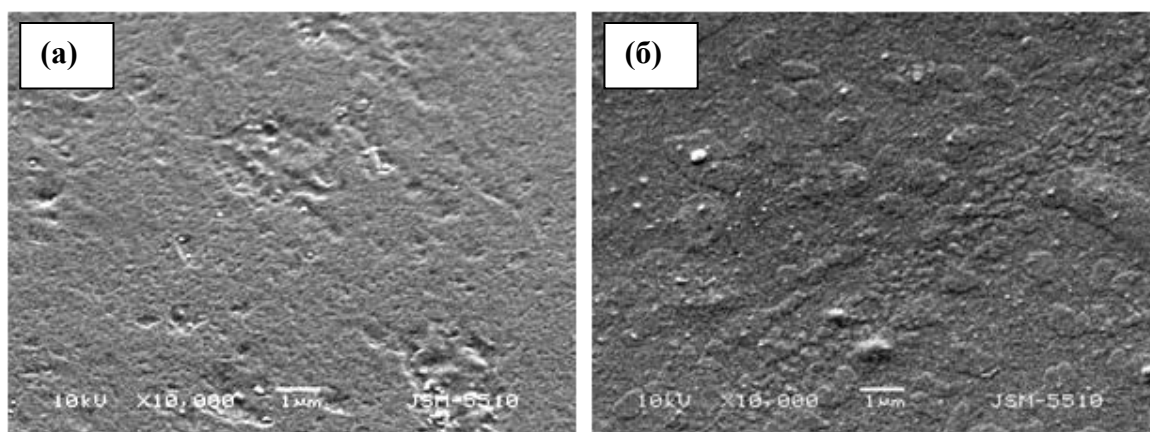
Изследванията на повърхностната морфология на CS-AgNPs нанокomпозитния филм с оптичен микроскоп (Фиг. 8) и със сканиращ електронен микроскоп, включително с детектор за обратно разсеяни електрони (Фиг. 9), дават допълнителна информация, която е в съответствие с направения анализ от ТЕМ наблюденията.



Фигура 8. Оптична микроснимка с поляризирана светлина на CS-AgNPs нанокomпозитен филм

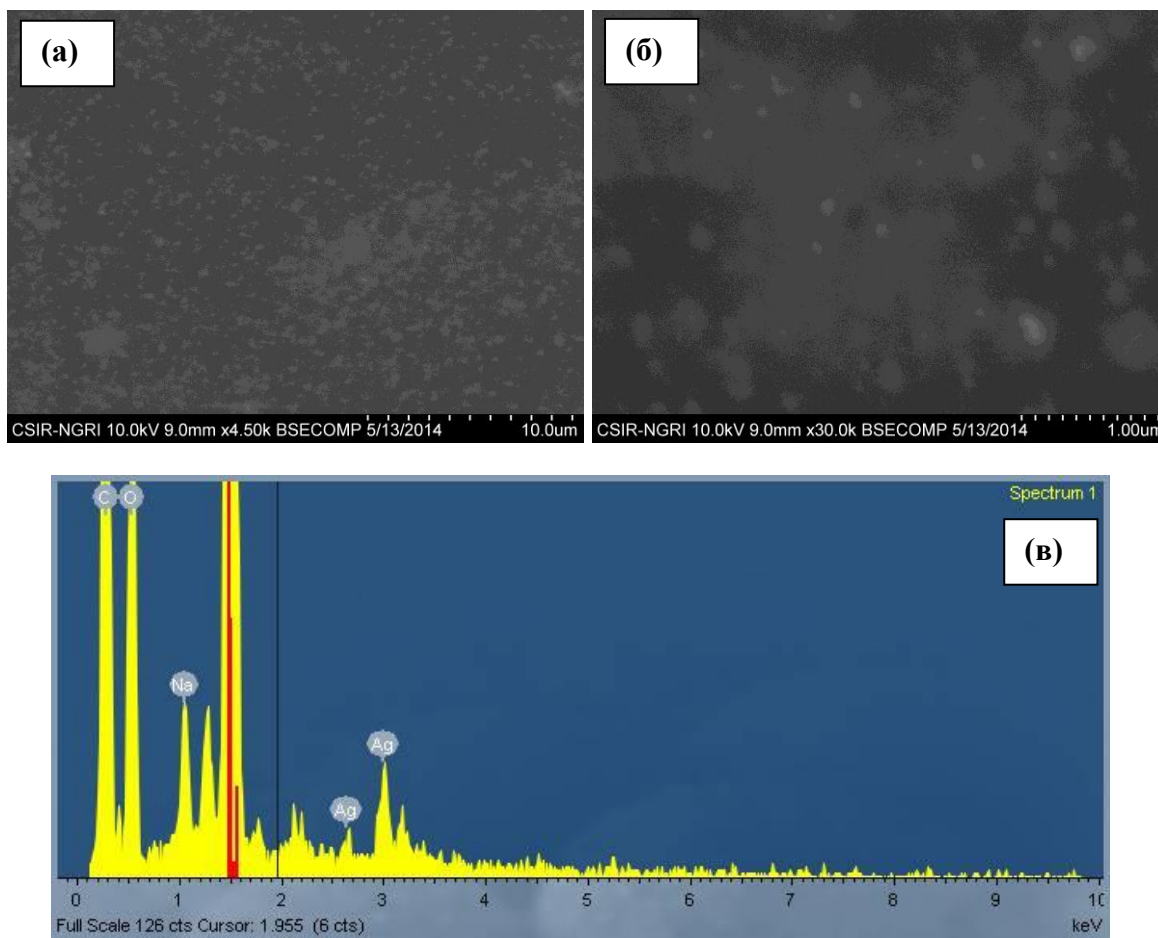
Оптичната микроснимка на CS-AgNPs нанокompatитния филм (Фиг. 8) ясно показва относително равномерното разпределение на сребърните наночастици (блестящите бели точки) във филма.

SEM микрографиите на чистия хитозанов филм и на CS-AgNPs нанокompatитния филм, представени на фигура 9, свидетелстват за компактна структурна цялост и гладка, хомогенна повърхност на двата филма, без съществени различия. Най-вероятното обяснение за това е комплексобразуването на сребърните наночастици с хитозановите функционални групи.



Фигура 9. SEM микрографии на: (а) хитозанов филм и (б) CS-AgNPs нанокompatитен филм

SEM микрографиите на нанокompatитния филм, снети с детектор за обратно разсеяни електрони при различни увеличения, и представени на фигури 10 а и 10 б, потвърждават хомогенното разпределение на сребърните наночастици (белите точки) в полимерната матрица на филма. Направеният EDX анализ (Фиг. 10 в) дава качествена и количествена информация за инкорпорираните в нанокompatитния филм сребърни наночастици. Наличието на характеристични пикове на сребро при ~ 3 keV потвърждава равномерното разпределение на елементно сребро във филма.

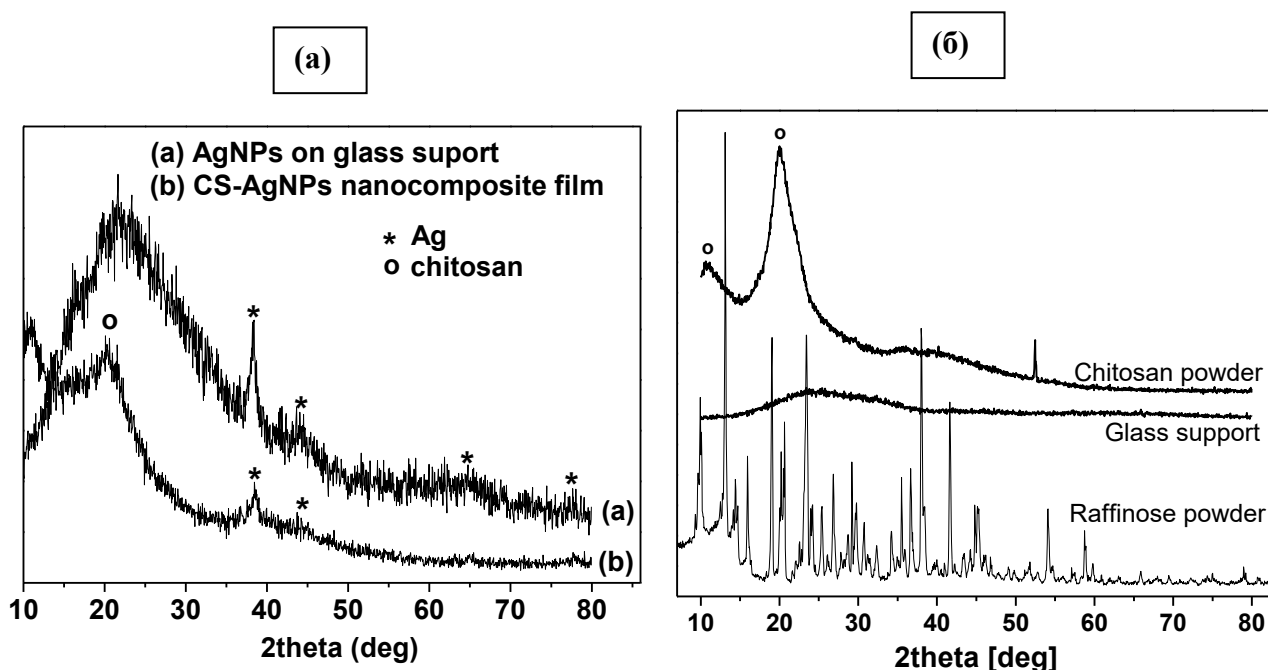


Фигура 10. (а, б) SEM микрографии при различни увеличения, снети с детектор на обратно разсеяни електрони, и (в) EDX анализ на CS-AgNPs нанокompatен филм

Кристалността на обвитите с рафиноза AgNPs, получени във водната дисперсия, и вградени в CS-AgNPs нанокompatитния филм, е потвърдена с рентгенов дифракционен анализ (Фиг. 11). Фигура 11 а представя рентгеновите дифрактограми на CS-AgNPs нанокompatитен филм и на слой получен чрез изпаряване върху стъклена подложка при 25 °C на AgNPs/Raff водна дисперсия. За сравнение на фигура 11 б са показани дифрактограмите на чисти хитозан и рафиноза, както и на използваната стъклена подложка. Рентгеновата дифрактограма на обвитите с рафиноза AgNPs показва четири дифракционни пика с нисък интензитет, локализирани при 2θ 38.2°, 44.4°, 64.6° и 77.4° и съответстващи на кристалните равнини (111), (200), (220) и (311) на стенноцентрирана кубична (fcc) кристална структура на сребро (PDF 04-0783). Широките дифракционни пикове свидетелстват за несъвършена или фина нанокристалитна природа на поликристалните AgNPs/Raff. Резултатите от рентгеновия

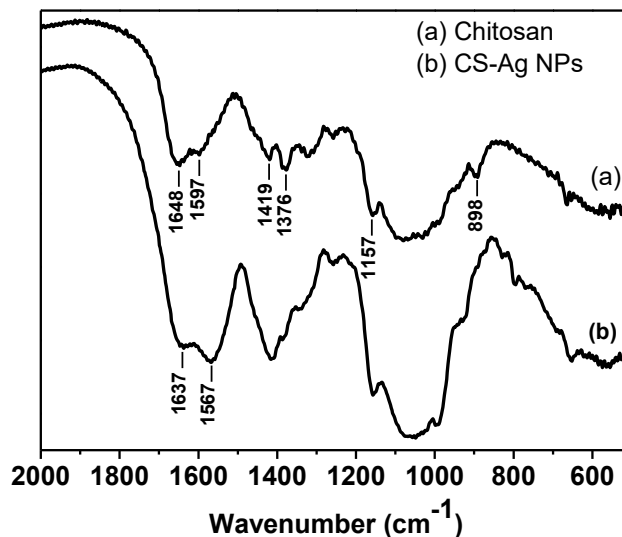
дифракционен анализ са в съответствие с електронно-дифракционната картина, получена при ТЕМ наблюденията (Фиг. 6). Сравнението на фигури 11 а и 11 б показва, че халото при ъгли на отражение в диапазона 20–30° се дължи на използваната стъклена подложка. Освен това, в дифрактограмата на обвитите с рафиноза AgNPs не се наблюдават характеристичните дифракционни пикове на рафинозата. Това би могло да се дължи на образуването на некристални комплекси на рафиноза със сребърните наночастици.

Характеристичните пикове на чист хитозан, локализиращи при 2θ 10.5° и 20.0° (Фиг. 11 б) се повлияват от вграждането на сребърни наночастици и в дифрактограмата на CS-AgNPs нанокompatитния филм те са локализиращи при ъгли на отражение 10.8° и 20.3° (Фиг. 11 а). Този резултат свидетелства, че обичайното подреждане на хитозановите полимерни вериги е нарушено в известна степен от вграждането на обвитите с рафиноза сребърни наночастици. Рентгеновата дифрактограма на CS-AgNPs нанокompatитния филм показва само два дифракционни пика с много нисък интензитет, локализиращи при 2θ 38.2° и 44.4° и съответстващи на кристалните равнини (111) и (200) на стенноцентрирана кубична (fcc) кристална структура на сребро (PDF 04-0783). Те свидетелстват за аморфна природа на комплексите сребърни наночастици-хитозан в нанокompatитния филм.



Фигура 11. Рентгенови дифрактограми на: (а) CS-AgNPs нанокompatитен филм и слой от AgNPs водна дисперсия върху стъклена подложка; (б) хитозан, рафиноза и стъклената подложка

Представените на фигура 12 инфрачервени спектри на чист хитозан и на CS-AgNPs нанокomпозитен филм предоставят допълнителна структурна информация за композитния материал.



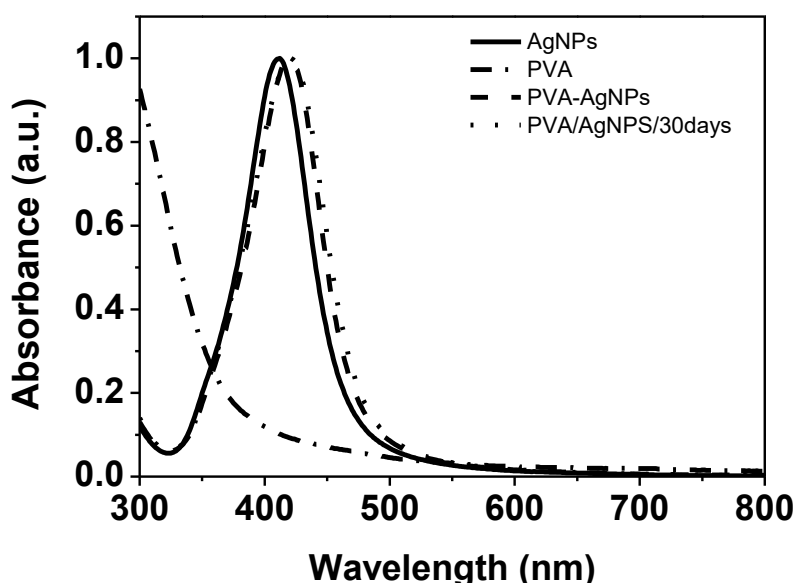
Фигура 12. FTIR спектри на хитозан и CS-AgNPs нанокomпозитен филм

Абсорбционните ивици при 1648 и 1597 cm⁻¹ в спектъра на чистия хитозан съответстват на амид I (C=O валентно трептение) и амид II (смесено трептение $\delta(\text{N-H})$ и $\nu(\text{C-N})$). В спектъра на CS-AgNPs нанокomпозитния филм се наблюдава понижение на техният интензитет и слабо отместване към по-малките вълнови числа (1637 cm⁻¹ и 1567 cm⁻¹), което свидетелства за взаимодействието на първичните амино-групи от хитозана със сребърните наночастици. В допълнение, ивицата при 1421 cm⁻¹, съответстваща на OH деформационните трептения на вторичните алкохоли от пиранозните мономери, нараства по интензитет в сравнение с ивицата при 1379 cm⁻¹, което свидетелства за това, че хидроксилните групи също участват във вграждането на AgNPs в хитозановата матрица на нанокomпозитния филм. Подобни резултати за взаимодействие на хитозанови вериги със сребърни наночастици посредством -NH₂ и -OH функционалните групи е коментирано в литературата във връзка със синтез на AgNPs с помощта на природния въглехидрат „gum kondagogu“.

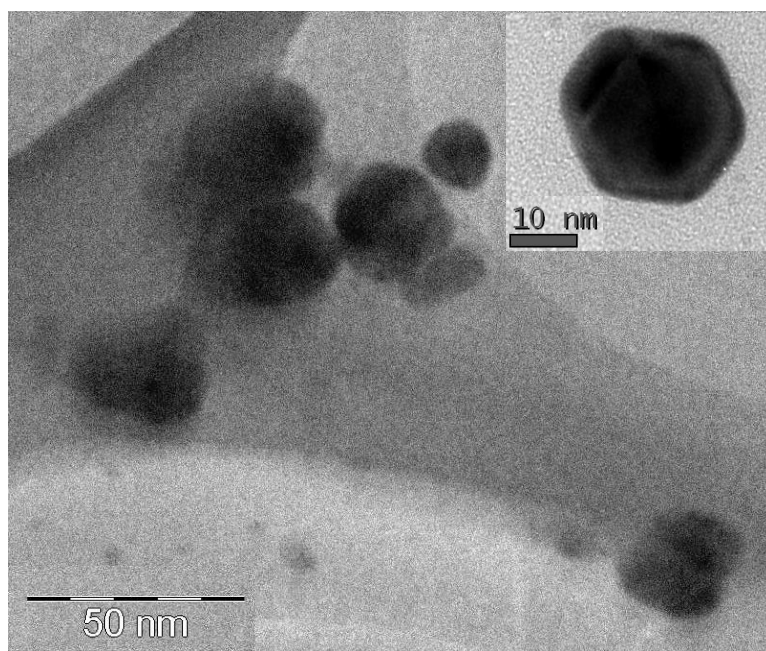
IV.1.2. Охарактеризиране на PVA филм и PVA-AgNPs нанокomпозитен филм

UV-vis абсорбционните спектри, представени на фигура 13 показват, че полуширината на абсорбционната ивица на сребърните наночастици практически не се

променя след вграждането им в полимерната матрица на поливинилов алкохол. За разлика от вграждането на сребърните наночастици в хитозанова матрица (Фиг. 5 а), в UV-vis абсорбционния спектър на PVA-AgNPs водна дисперсия, наблюдавана непосредствено след получаването ѝ, се регистрира червено отместване на повърхностно-плазмонната абсорбционна ивица на сребърните наночастици – от 411 nm за водна дисперсия на AgNPs до 420 nm за PVA-AgNPs дисперсия. Абсорбционният спектър остава непроменен в рамките на 30-дневно съхранение на PVA-AgNPs дисперсията. Тези различия се дължат на различия в структурата и физико-химичните параметри на двете полимерни матрици – хитозан и поливинилов алкохол. Въз основа на тези данни, може да се предположи, че инкорпорирането на сребърните наночастици в матрица от PVA не води до съществени изменения на техния средния размер и разпределението им по размери. ТЕМ микрографиите показват, че PVA-AgNPs нанокomпозитният филм съдържа индивидуални квазисферични сребърни наночастици и няма данни за забележима промяна на формата и размерите на наночастиците при вграждането им в нанокomпозитния филм (Фиг. 14). Освен наносфери, се наблюдават и наночастици с форма на многостени (микрография на индивидуална наночастица при по-голямо увеличение, вградена във фигура 14).

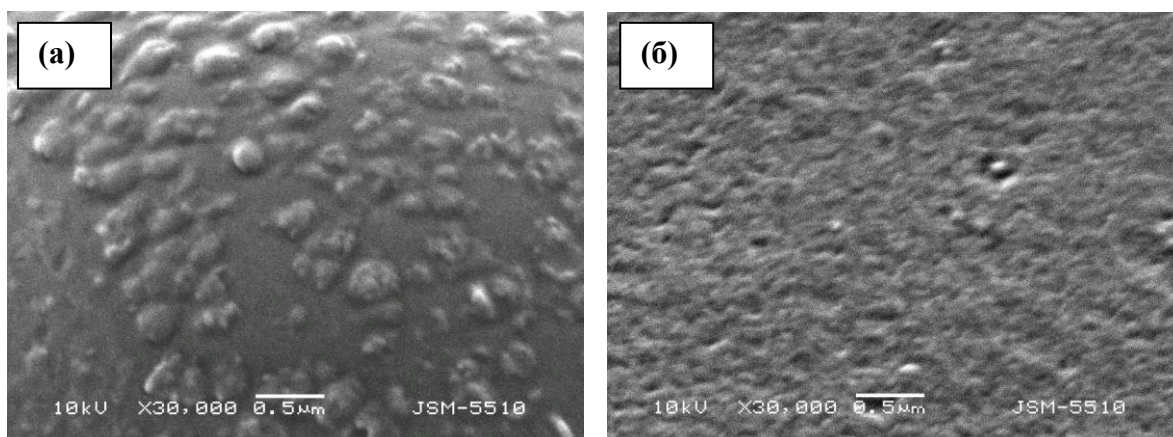


Фигура 13. UV-vis абсорбционни спектри на: обвити с рафиноза сребърни наночастици, разтвор на PVA, PVA-AgNPs матричен разтвор, непосредствено след получаването му и PVA-AgNPs матричен разтвор след 30-дневното му съхранение



Фигура 14. TEM микрографии при различни увеличения на сребърните наночастици в PVA-AgNPs нанокompозитен филм

За разлика от гладката микроструктура на чистия хитозанов филм, SEM микрографията на филма от чист поливинилов алкохол демонстрира нехомогенна, грапава повърхност и присъствие на агрегати от полимерни субмикронни частици (Фиг. 15 а). Вграждането на обвити с рафиноза сребърни наночастици в полимерната матрица на поливинилов алкохол значително повлиява микроструктурата на филма. PVA-AgNPs нанокompозитният филм има сравнително по-хомогенна и гладка повърхностна морфология (Фиг. 15 б).



Фигура 15. SEM микрографии на: (а) PVA филм и (б) PVA-AgNPs нанокompозитен филм

IV.2. Аналитични приложения на наноматериалите

IV.2.1. Селективно количествено определяне на Cr(VI) във воден разтвор, с помощта на водна дисперсия на обвити с рафиноза сребърни наночастици като LSPR-базиран оптичен сензор

В това изследване е представен нов метод за количествено и селективно определяне на ниски концентрации на Cr(VI) във воден разтвор, основан на оптичните свойства (локализиран повърхностен плазмонен резонанс) на сребърни наночастици, обвити с рафиноза. Сребърните наночастици са използвани като оптичен сензор във вида, в който са синтезирани, без допълнително пречистване или функционализиране. Методът се основава на чувствително изменение на интензитета на LSPR абсорбционната ивица на AgNPs в UV-Vis спектъра на сребърните наночастици в различна степен в зависимост от концентрацията на Cr(VI) във воден разтвор. Този ефект е резултат от силно електростатично взаимодействие на отрицателно заредените сребърни наночастици с положителните Cr³⁺ йони, получени *in situ* в средата на наночастиците посредством химична редукция на Cr(VI) с аскорбинова киселина (AA), внасяна под формата на разтвор (5×10^{-3} mol/L). На база на този механизъм са определени калибровъчните характеристики на предложения оптичен сензор за количествено определяне на ниски концентрации Cr(VI) във воден разтвор.

IV.2.1.1. Оптимизация на експерименталната процедура

IV.2.1.1.a *Обемни отношения на смесване на разтворите на сребърните наночастици, анализа и аскорбиновата киселина. Киселинност на средата*

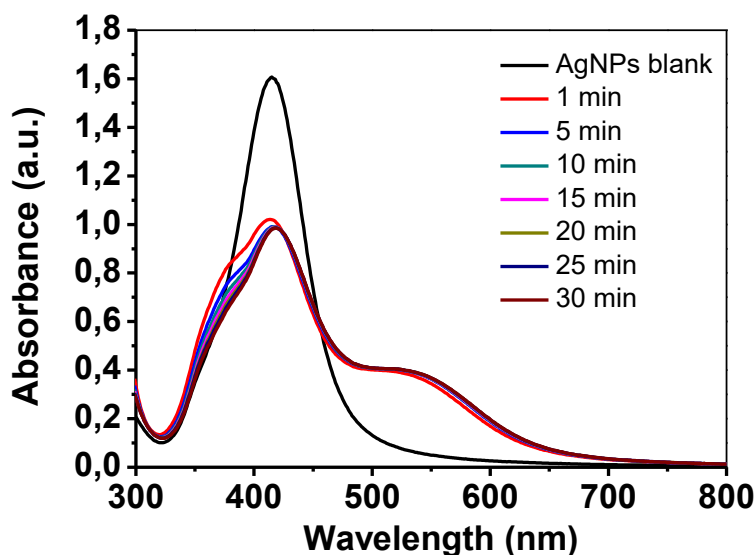
Киселинността на средата е важен параметър, който определя състоянието както на AgNPs (относително ниска стабилност в кисела среда под pH = 2), така и на анализа. Проведените предварителни експерименти показаха, че pH около 4, постигнато чрез солна киселина, осигурява подходяща киселинност на средата и висока чувствителност за разработвания сензор. Тази киселинност се получава като естествен резултат от оптималното обемно отношение, в което се смесват водната дисперсия на сребърните наночастици, разтвора на анализа и разтвора на аскорбиновата киселина:

$$V(\text{AgNPs/Raff, mL}):V(\text{Cr(VI), mL}):V(\text{AA, mL}) = 0.20:0.25:0.15$$

IV.2.1.1.6 Време на контакт

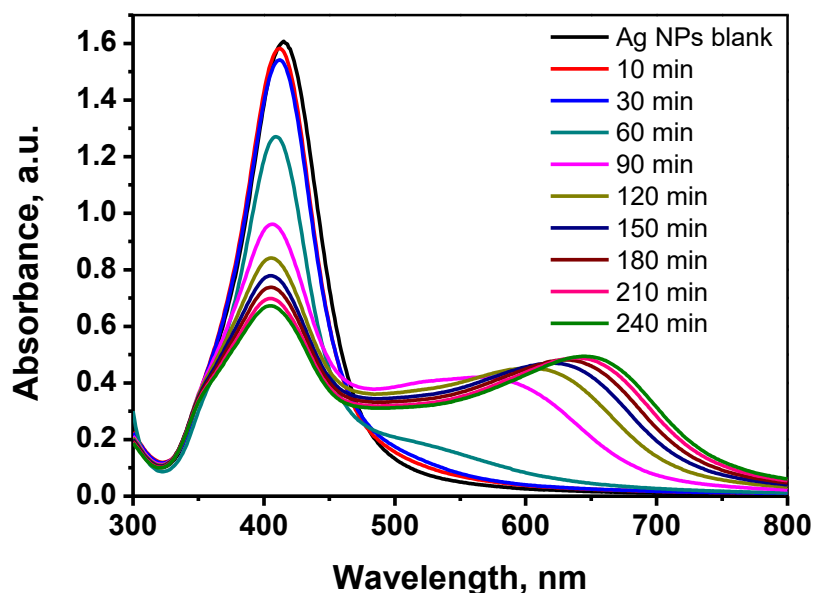
Оптималното време на контакт на сензора с анализа е установено чрез проследяване с UV-Vis спектроскопия на кинетиката на взаимодействие на AgNPs, обвити с рафиноза, с Cr(III) йони, получени *in situ* чрез редукция на Cr(VI) с аскорбинова киселина в солнокисел воден разтвор (pH = 4) на сребърните наночастици. UV-Vis спектърът на сребърните наночастици след прибавяне на Cr(VI) и редуктора показва чувствителна промяна в интензитета на повърхностно-плазмонната абсорбционна ивица на наночастиците $\lambda_{\max} = 411 \text{ nm}$. На фигура 16 е показано изменение на UV-Vis абсорбционния спектър на AgNPs/Raff в хода на взаимодействието им с анализа за $5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ Cr(VI) при оптималните обемни отношения на смесваните разтвори и киселинност на средата pH=4.

Значително изменение в абсорбционния интензитет на сребърните наночастици се наблюдава през първите 5 min време на контакт (отчитано от момента на прибавяне на разтвора на анализа), след което интензитетът на плазмонната ивица остава практически постоянен. Следователно, аналитичното определяне на Cr(VI) с разработвания сензор при pH=4 изисква 5 минути оптимално време на контакт. Тези данни свидетелстват за изключително бърз отклик на сензора, което го прави много подходящ за аналитични приложения.



Фигура 16. Изменение на UV-Vis абсорбционния спектър на AgNPs след прибавяне на Cr(VI) с концентрация $5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ като функция на времето на контакт

За да се проследи състоянието на сребърните наночастици в присъствие на Cr(III) е проведен паралелен експеримент, при горните експериментални условия, но към пробата се прибавя стандартен разтвор на Cr(III) с концентрация 5×10^{-4} mol/L. На фигура 17 е показано изменение на UV-Vis абсорбционния спектър на AgNPs/Raff в хода на взаимодействието им с Cr(III) в продължение на 4 ч. Забележима промяна в интензитета на плазмонната абсорбционна ивица се наблюдава едва към 60-тата минута. Това различие в кинетиката на отклика на разработвания оптичен сензор към стандартен воден разтвор на Cr(III), от една страна, и към Cr(III), получен *in situ* чрез редукция на Cr(VI) може да се обясни се изключително високата инертност на аквакомплексите на Cr(III), под формата на които е хромът в стандартния воден разтвор.



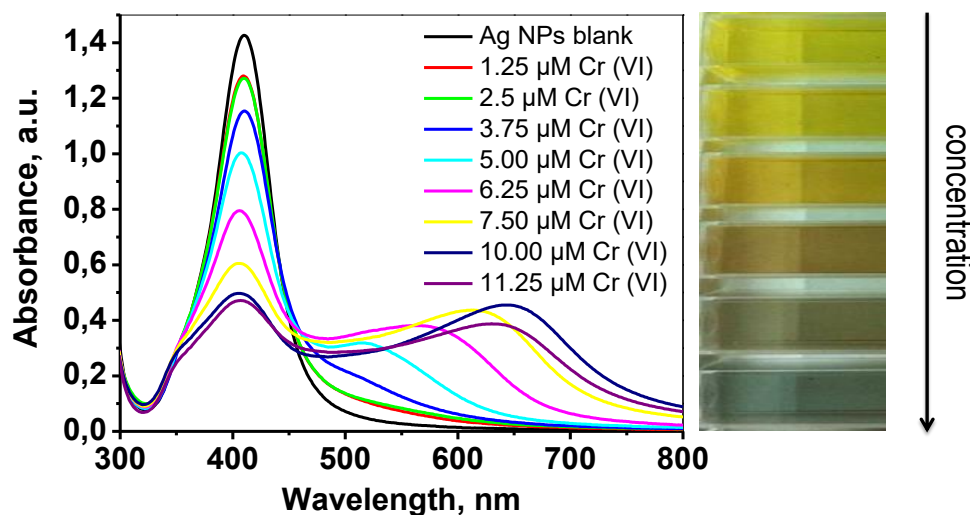
Фигура 17. Изменение на UV-Vis абсорбционния спектър на AgNPs/Raff след прибавяне на Cr(III) с концентрация 5×10^{-4} mol/L като функция на времето на контакт

Изложените по-горе данни показват, че критичен параметър на разработвания оптичен сензор за селективно определяне на ниски концентрации на токсичната химична форма на хром – Cr(VI), посредством обвити с рафиноза AgNPs, е времето за контакт на сензора с анализа и неговата оптимална стойност е 5 минути

IV.2.1.2. Аналитични характеристики на разработвания LSPR-базиран сензор за количествено определяне на Cr(VI)

С цел да се провери дали степента на понижаване на интензитета на плазмонната абсорбционна ивица в рамките на 5 min контактено време между сребърните наночастици и анализа е чувствителна към концентрацията на прибавения разтвор на Cr(VI), при установените оптимални параметри (киселинност, контактено време и обемни отношения на смесваните разтвори) са проведени експерименти с различни концентрации на Cr(VI) в концентрационния интервал 1.0-11.5 $\mu\text{mol/L}$ Cr(VI). За целта са приготвени стандартни разтвори на Cr(VI) в изследвания концентрационен интервал. Първоначално е приготвен изходен стандартен разтвор на Cr(VI) с концентрация 1×10^{-3} mol/L и pH 3 (HCl). Серията стандартни разтвори е получена чрез разреждане на изходния стандартен разтвор с разтвор на солна киселина с концентрация 1×10^{-3} mol/L. По този начин всички изследвани стандартни разтвори на Cr(VI) са с еднаква киселинност – pH 3.

Към 200 μL от синтезираните AgNPs/Raff, поставени в кварцова кювета, се прибавят 1400 μL бидестилирана вода и 150 μL 5×10^{-3} mol/L разтвор на аскорбинова киселина. Следва разбъркване с Vortex в продължение на 30 s, след което към сместа се прибавят 250 μL стандартен разтвор на Cr(VI) и отново се разбърква в продължение на 30 s. След контактено време 5 min се сема абсорбционният спектър в интервала от дължини на вълните 300-800 nm. Резултатите са представени на фигура 18.



Фигура 18. Влияние на концентрацията на Cr(VI) върху UV-vis абсорбционния спектър на обвитите с рафиноза сребърни наночастици

Наблюдава се концентрационно зависимо понижение на интензитета на характеристичната плазмонна ивица на AgNPs при λ_{\max} , съпроводено с появата в спектъра на допълнителна абсорбционна ивица с максимум в интервала 550 – 650 nm, чийто интензитет нараства с намаляване на интензитета на основната плазмонна ивица при 411 nm. Най-вероятната причина за този отклик на сензора е намалена концентрация на AgNPs в сместа в резултат на сближаване и частичното им агрегиране, поради понижена колоидна стабилност на сребърните наночастици в присъствие на Cr^{3+} йони, която достига различна степен в зависимост от концентрацията на анализа. Електростатично привличане и бързата сорбция на *in situ* получените Cr^{3+} йони върху отрицателно заредената повърхност на сребърните наночастици стои в основата на тяхното сближаване и частичното им агрегиране и този ефект е толкова по-силен, колкото по-висока е концентрацията на получените при редукцията Cr^{3+} йони.

Спектрите на фигура 18 показват слабо синьо отместване на основната плазмонна абсорбционна ивица на сребърните наночастици, съпровождано понижението на нейния интензитет, което е по-забележимо при по-високите концентрации на Cr(VI). Този ефект може да се отдаде на промяна в коефициента на пречупване на средата, в която са разположени наночастиците, като резултат от сорбция на получените при редукцията на Cr(VI) положителни йони Cr(III) върху отрицателно заредената повърхност на наночастиците.

Оптичните фотографии, вдясно на фигура 18, демонстрират възможността визуално да се наблюдава откликът на сензора. С увеличаване на концентрацията на анализа цветът на разтвора на сребърните наночастици се променя от жълт през оранжево-червен до син.

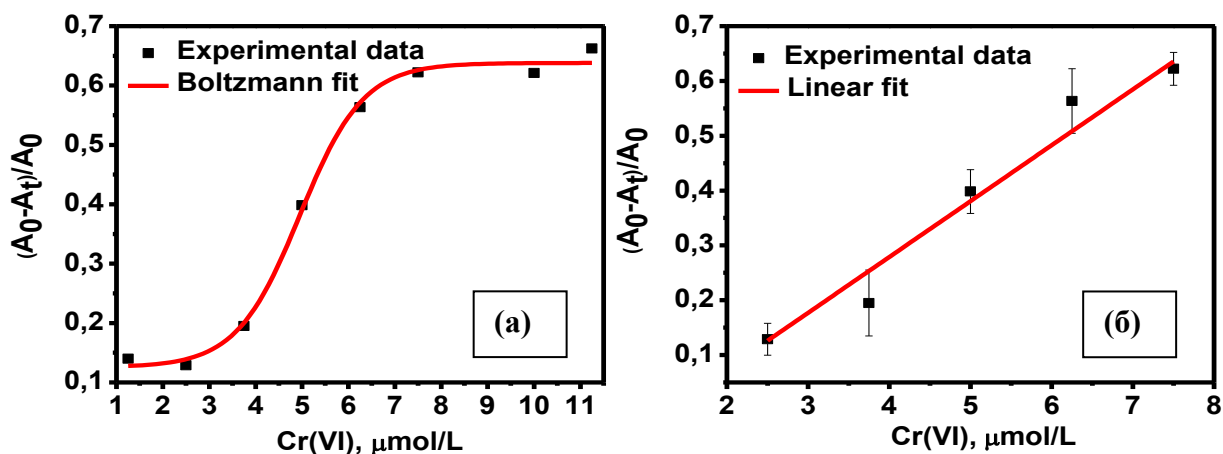
За да се оцени аналитичната приложимост на обвитите с рафиноза сребърни наночастици като LSPR-базиран оптичен сензор за количествено определяне на Cr(VI), на фигура 19 а е представено относителното изменение на абсорбционния интензитет на сребърните наночастици при $\lambda_{\max} = 411 \text{ nm}$, отчетено за 5 min време на контакт с Cr(VI) с различни концентрации в интервала 1.0-11.5 $\mu\text{mol/L}$. Относителното изменение на абсорбционния интензитет е оценено като отношението $A_t = (A_0 - A_t)/A_0$, където A_0 и A_t са абсорбционни интензитети при 411 nm; индексите «0» и «t» се отнасят съответно за началния момент и момента t на контакта между наночастиците и анализа. На фигура 19 б е екстрахирана линейната част на S-образната зависимост на A_t от концентрацията на Cr(VI) (Фиг. 19 а). От тези резултати следва, че разработеният LSPR-базиран

оптичен сензор на основата на обвити с рафиноза сребърни наночастици има линеен отклик за Cr(VI) в концентрационния интервал 2.5-7.5 $\mu\text{mol/L}$ Cr (VI). Аналитичният вид на линейната калибровъчна зависимост в този концентрационен интервал се представя с уравнението:

$$A_r = 0.1019 \times c(\text{Cr(VI)}) - 0.1287 \quad R^2 = 0.9798$$

За установяване на постигнатата граница на определяне (LOQ) са приготвени и анализирани при дефинираните оптимални параметри разтвори с концентрация 2.5 $\mu\text{mol/L}$ Cr(VI). Изчисленото стандартно отклонение е използвано за определяне на LOQ по 10σ -критерий. Получената стойност от 1,9 $\mu\text{mol/L}$ удовлетворява изискванията за оценка на съдържанието на Cr(VI) във води.

За оценка на повторимостта на разработената аналитична процедура са проведени експерименти в концентрационния интервал от 1.9-7.5 $\mu\text{mol/L}$ Cr(VI). Относителното стандартно отклонение варира от 3 % до 5 % за изследвания концентрационния интервал. За оценка на повторимостта на синтезната процедура са проведени експерименти с различни партии AgNPs, синтезирани в нашата лаборатория. Изчисленото относително стандартно отклонение за една и съща концентрация на Cr(VI) варира в интервала 6-7 %, което показва удовлетворителна повторимост на предлагания аналитичен сензор за количествено определяне на ниски концентрации Cr(VI).

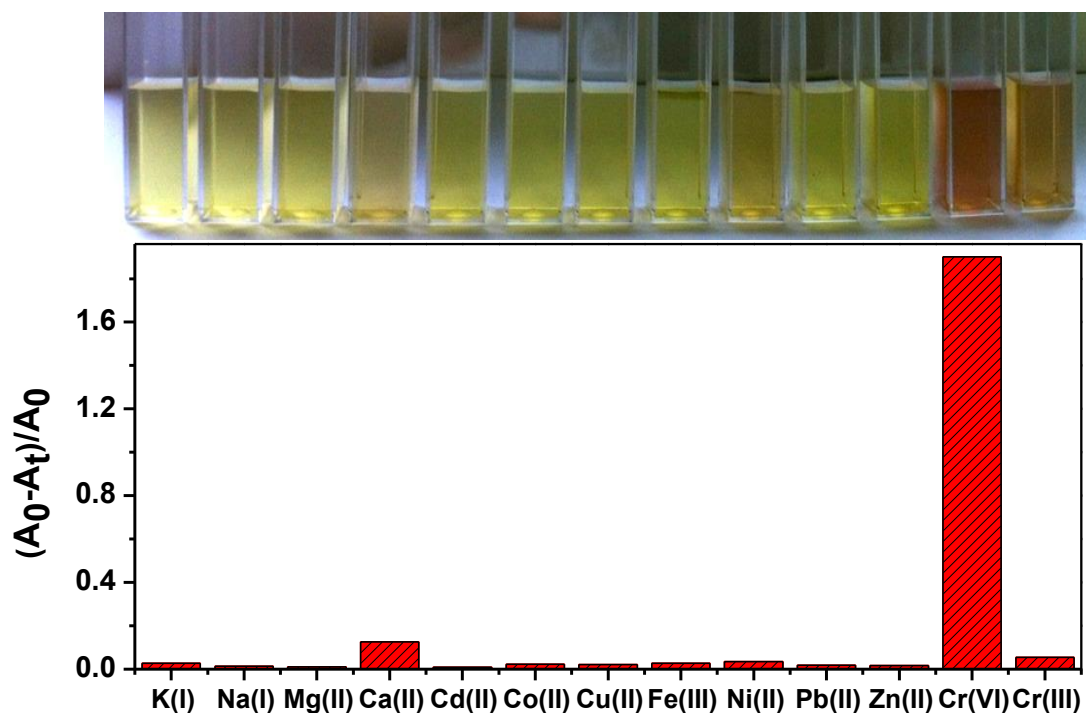


Фигура 19. Относително изменение на абсорбционния интензитет при $\lambda_{\text{max}} = 411 \text{ nm}$, отчетено 5 min след прибавяне на разтвор на Cr(VI), приготвен в 10^{-3} mol/L HCl, към развора на Ag NPs и редутора аскорбинова киселина като функция от концентрацията на Cr(VI) в интервал от концентрации: (a) 1-11.5 $\mu\text{mol/L}$ Cr(VI), (б) 2.5-7.5 $\mu\text{mol/L}$ Cr(VI)

IV.2.1.3. Селективност на разработения сензор

За оценяване на селективността на разработения сензор за Cr(VI) е изследвана чувствителността на обвитите с рафиноза сребърни наночастици към други йони на алкални, алкалоземни и преходни метали: Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺ и Cr³⁺. За целта са приготвени разтвори на изследваните йони, всеки от които с концентрация 50 μmol/L. При дефинираните оптимални условия е проследен оптичния отклик на сребърните наночастици, обвити с рафиноза. Фигура 20 представя получените резултати, сравнявайки ги с този, получен за Cr(VI) с концентрация 5 μmol/L. Високата селективност лесно се наблюдава с просто око.

Резултатите показват, че всички изследвани метални йони, включително и Cr(III), имат значително по-слаб оптичен сигнал, дори при концентрации, които са 10 пъти по-високи от тази на Cr(VI). Високата селективност на отклика на сребърните наночастици, обвити с рафиноза, към Cr(VI) може да бъде обяснена с оптимално подбраната комбинация от два ключови параметъра в аналитичната процедура: *in situ* редукцията на Cr(VI) с аскорбинова киселина в средата на сребърните наночастици и оптималното време на контакт между анализа и сензора – 5 min.



Фигура 20. Оптичен отговор на AgNPs, обвити с рафиноза, на Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺ и Cr³⁺ с концентрация 50 μmol/L

IV.2.1.4. Приложение на обвитите с рафиноза AgNPs като оптичен сензор за количествено определяне на съдържание на Cr(VI) във води

Практическото приложение на разработения сензор е демонстрирано при количествено определяне на съдържание на Cr(VI) в две проби води: изворна вода Дивна и минерална вода Горна баня. Анализът на всяка от водните проби е придружен от анализ на празна проба със състав: 200 μL водна дисперсия от синтезираните AgNPs/Raff, 1650 μL бидестилирана вода и 150 μL 5×10^{-3} mol/L разтвор на аскорбинова киселина. Разтворите се смесват в кварцова кювета с дебелина 1 cm. Следва разбъркване с Vortex в продължение на 30 s и снемане на UV-vis абсорбционния спектър в интервала от дължини на вълните 300-800 nm.

Поради наблюдаваните матрични пречения, при определяне на Cr(VI) в анализираните води е разработена процедура, в която калибрирането се провежда по метода на стандартната добавка и включва следните два експеримента:

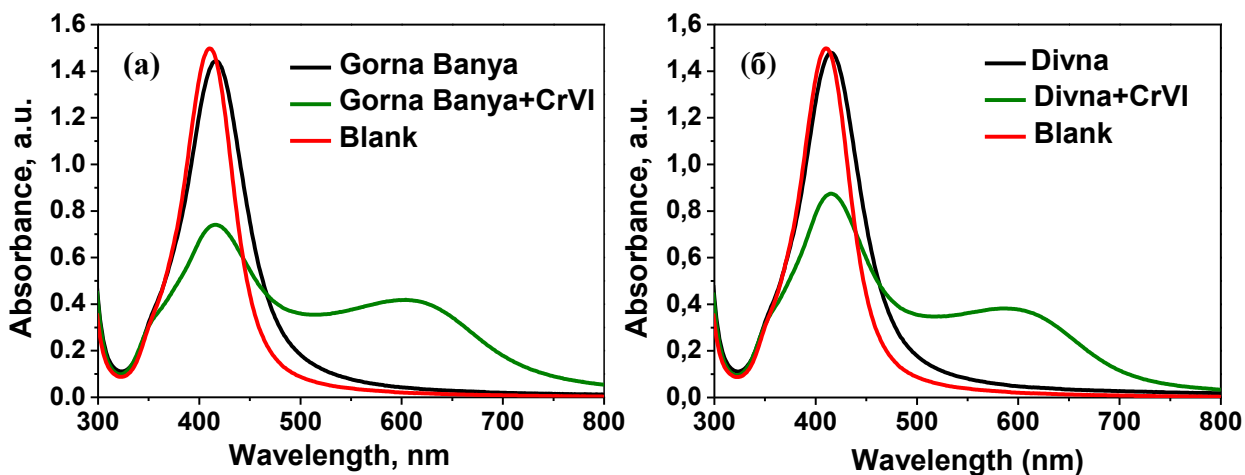
1. Подготовка на пробата

200 μL от синтезираните AgNPs/Raff се разреждат с 1650 μL от анализираната вода в кварцова кювета с дебелина 1 cm. Към този разтвор се прибавят 150 μL 5×10^{-3} mol/L разтвор на аскорбинова киселина. Следва разбъркване с Vortex в продължение на 30 s. След контактното време 5 min се снима абсорбционният спектър в интервала от дължини на вълните 300-800 nm.

2. Подготовка на пробата със стандартна добавка

200 μL от синтезираните AgNPs/Raff се разреждат с 1400 μL от анализирана вода в кварцова кювета с дебелина 1 cm. Прибавят се 150 μL 5×10^{-3} mol/L разтвор на аскорбинова киселина. Следва разбъркване с Vortex в продължение на 30 s, след което към сместа се прибавят 250 μL стандартен разтвор на Cr(VI) с концентрация 5×10^{-5} mol/L и отново се разбърква в продължение на 30 s. След контактното време 5 min се снима абсорбционният спектър в интервала от дължини на вълните 300-800 nm.

Регистрираните с UV-vis спектрофотометър промени в спектъра на сребърните наночастици са свързани с промени в цвета на пробата, които са видими и с просто око. Фигура 21 представя получените резултати за отклика на оптичния сензор на анализираните водни проби със и без стандартна добавка Cr(VI).



Фигура 21. Отклик на оптичния сензор на проби (а) минерална вода Горна баня и (б) изворна вода Дивна, без добавка и с добавка на стандартен разтвор на Cr(VI).

Може да се направи заключението, че при добавянето на еднакво количество стандартен разтвор на Cr(VI) (5×10^{-5} mol/L) към всяка една от изследваните матрици, интензитетът на плазмонната абсорбционна ивица на сребърните наночастици при λ max се изменя в различна степен. Поради тази причина, уравнението на калибровъчната права, представено при оценката на аналитичната приложимост на обвитите с рафиноза сребърни наночастици като LSPR-базиран оптичен сензор за количествено определяне на Cr(VI), не може да бъде използвано. Необходимо за всяка анализирана проба да се работи по метода на стандартната добавка. Получените стойности за съдържание на Cr(VI) в изследваните води са под границите на определяне на метода за съответната матрица – 2.31 $\mu\text{g/L}$ за минерална вода Горна баня и 2.68 $\mu\text{g/L}$ за изворна вода Дивна.

IV.2.2. Нанокompatитните филми като сорбенти за твърдофазна екстракция на метални йони

IV.2.2.1. Оптимизация на експерименталните условия за провеждане на твърдофазна екстракция на Cr(III) и Cr(VI)

IV.2.2.1.a Влияния на рН на средата

Стойността на рН, при която протича сорбционният процес, и реагентът, с който се постига основна среда, са едни от най-важните параметри за селективна сорбция на химичните форми на хром. Като слаба поливалентна база с pK_a 6.1-6.5, хитозанът показва висок афинитет към катиони на преходни метали в диапазона $4 < pH < 8$. PVA матрицата, съдържаща ОН-групи, също ще бъде активна в този интервал от стойности на рН. По тази причина ефектът на рН върху сорбцията на Cr(III) и Cr(VI) със сорбенти синтезираните наноматериали – обвити с рафиноза AgNPs, CS-AgNPs и PVA-AgNPs нанокompatитни филми, е изследван в интервал от стойности 6–9, постигнати с 10 mol/L NH_3 , в съответствие с процедурата, описана в раздел III.4. Стойности на рН под 6 не са изследвани, поради способността на хитозана и PVA да задържат аниони в кисела среда. Представените в таблица 1 резултати показват, че количествена сорбция на Cr(III) със сорбенти обвитите с рафиноза AgNPs и нанокompatитните филми CS-AgNPs се постига при рН 8-8.5, докато степента на сорбция на Cr(VI) е 2%. Вероятно обяснение на този експериментален факт е електростатичното привличане между отрицателно заредените сребърните наночастици ($\zeta = -47.9 \pm 2.0$ mV при рН 7) и положително заредените амин комплекси на Cr(III), които се образуват в амонячна среда, което улеснява следващото комплексобразуване с функционалните групи на хитозана. В неутрална и слабо кисела среда, рН съответно 7 и 6, получените степени на сорбция са по-ниски, съответно около 70 % и 10 %. Вероятна причина за драстичното намаление на степента на сорбция на Cr(III) под рН 7 е електростатичното отблъскване между комплексите $Cr(H_2O)_5(OH)_2^+$ и $Cr(H_2O)_4(OH)_2^+$, които са преобладаващите химични форми на Cr(III) при тези условия, и частично протонирани, положително заредени функционални групи на стабилизиращия сребърните наночастици агент – рафиноза, както и тези на хитозана, в комбинация с ограничена възможност за комплексобразуване, обусловена от инертността на комплексите $Cr(H_2O)_5(OH)_2^+$ и $Cr(H_2O)_4(OH)_2^+$. И двете форми на хром, Cr(III) и Cr(VI), не се сорбират количествено с

PVA-AgNPs нанокомпозитния филм – стойностите на степента на сорбция не надвишават 40 %.

Таблица 1. Влияние на рН на средата върху степента на сорбция на Cr(III) и Cr(VI) (%) със сорбенти AgNPs/Raff, CS-AgNPs и PVA-AgNPs нанокомпозитни филми

Сорбент	рН = 6		рН = 7		рН = 8		рН = 9	
	Cr(III)	Cr(VI)	Cr(III)	Cr(VI)	Cr(III)	Cr(VI)	Cr(III)	Cr(VI)
AgNPs/Raff	13±2	3±2	75±6	5±2	98±6	3±4	97±3	7±2
CS-AgNPs	10±4	4±4	70±5	8±6	99±3	2±2	98±5	3±4
PVA-AgNPs	18±4	4±3	28±7	6±5	39±4	7±4	38±6	9±7

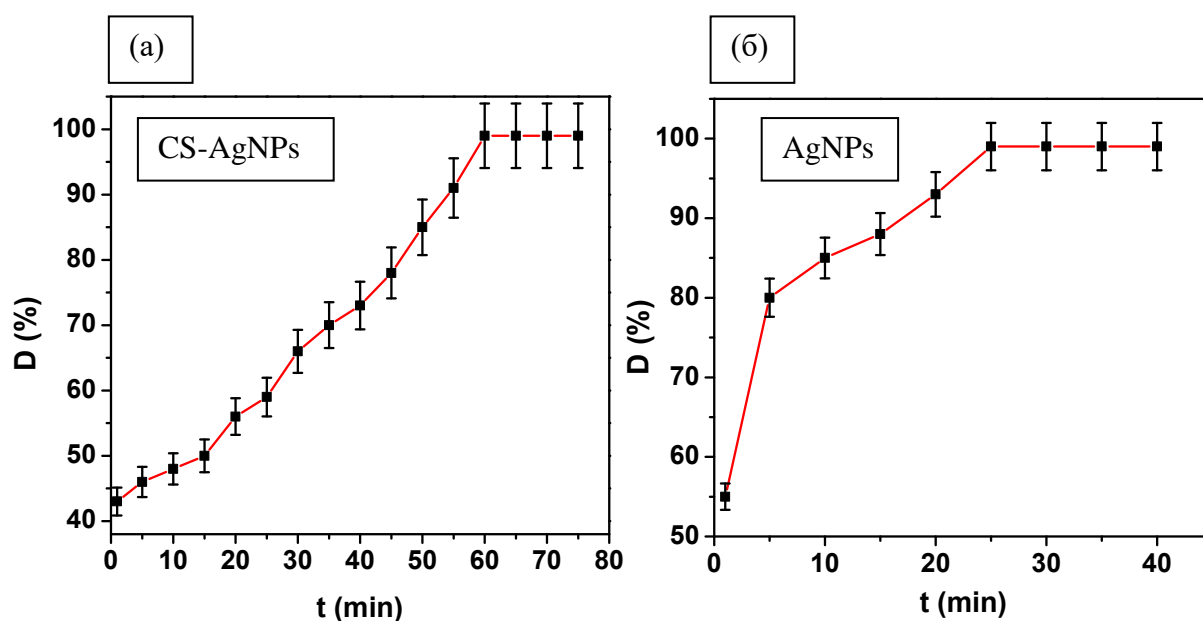
Незначителната сорбция на Cr(VI), регистрирана при оптималното за количествена сорбция на Cr(III) рН 8-9, постигнато с разтвор на амоняк, категорично демонстрира потенциала на обвитите с рафиноза AgNPs и на нанокомпозитните филми CS-AgNPs да се използват като наносорбенти за специационен анализ на хром. Очевиден е синергизмът между сребърните наночастици и хитозана за селективна количествена сорбция на Cr(III), докато отрицателно зареденият Cr(VI) остава в разтвора и би могъл да бъде определен с ICP-MS анализ.

IV.2.2.1.6 Кинетика на сорбция

На фигура 22 а е представена зависимостта на степента на сорбция на Cr(III) като функция от времето на твърдофазната екстракция с CS-AgNPs нанокомпозитните филми. Продължителността на сорбционния процес е варирана от 5 минути до 12 часа. Резултатите показват, че с увеличаване на времето на сорбция процентът на адсорбирания хром се увеличава. За количествена сорбция (> 99 %) е достатъчен 1 час контакт между CS-AgNPs нанокомпозитния филм и изследвания разтвор, съдържащ Cr(III). При използване на сребърни наночастици AgNPs/Raff в качеството на сорбент на Cr(III) (Фиг. 22 б), установеното оптимално време за количествена сорбция е значително по-малко – 25 минути, което най-вероятно е свързано с по-високата им контактна повърхност във водната дисперсия в сравнение с нанокомпозитния филм.

От приведените резултати може да се направи извод, че при използването на AgNPs/Raff като сорбент, както времето за провеждане ТФЕ на Cr(III), така и използваното количество на AgNPs/Raff (0.2 mL) е по-малко сравнение с тези за CS-AgNPs нанокомпозитния филм (5 mL). Като единствен, но изключително важен недостатък, може да се отбележи изключително трудното декантиране на

супернатанта при сорбент обвити с рафиноза AgNPs. В много от случаите, въпреки продължителното ултрацентрифугиране, част от AgNPs не се утаяват и преминават в супернатанта, което води до голяма грешка при обработване на резултатите след инструменталното определяне на хром. Ето защо, използването на CS-AgNPs нанокompatитния филм като сорбент е предпочетено, въпреки допълнителното време за приготвяне на филмите и допълнителните реактиви. По време на ТФЕ CS-AgNPs нанокompatитният филм е стабилен, запазва целостта си и декантирането на супернатанта е изключително улеснено, без опасност в него да попаднат части от дефрагментиран филм.



Фигура 22. Кинетика на сорбция на Cr(III) върху (а) обвити с рафиноза сребърни наночастици и (б) CS-AgNPs нанокompatитен филм

IV.2.2.1.в Влияние на вида на стабилизиращия агент върху повърхността на сребърните наночастици

За да се проследи влиянието на вида на стабилизиращия наночастиците агент върху степента на сорбция на Cr(III), са изследвани сребърни наночастици, стабилизирани с рафиноза, и сребърни наночастици, стабилизирани със скорбяла (AgNPs/Starch). Последните са синтезирани по процедура, подобна на описаната в раздел III.1.3., но вместо рафиноза, като редуциращ агент е използвана D-глюкоза, а в качеството на стабилизиращ агент – скорбяла. Получените резултати, представени в таблица 2, показват, че при използване на сребърни наночастици като сорбент за Cr(III),

количествена сорбция се достига при AgNPs, стабилизирани с рафиноза. Когато AgNPs са вградени в хитозанов филм, природата на използвания при синтеза на наночастиците стабилизиращ агент, не оказва влияние върху сорбционните свойства на нанокomпозитния филм.

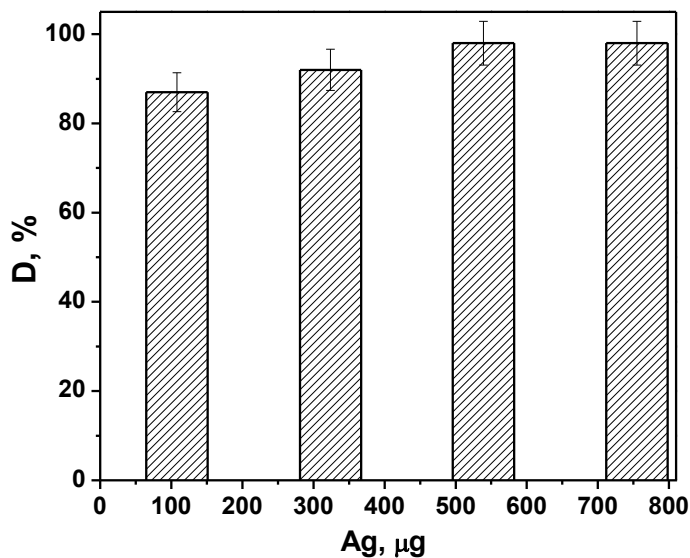
Таблица 2. Влияние на вида на стабилизиращия агент върху степента на сорбция на Cr(III) със сорбенти сребърни наночастици и нанокomпозитни филми на тяхна основа

Сорбент	Степен на сорбция,%
AgNPs/Starch	85±6
AgNPs/Raff	98±6
CS-AgNPs(Starch)	98±4
CS-AgNPs(Raff)	99±3

От проведеня експеримент, при който CS филм е използван като сорбент за Cr (III) трябва да се отбележи е синергичния ефект между хитозана и сребърните наночастици. При използването на CS степените на сорбция са под 80 %. След инкорпорирането на сребърни наночастици в хитозанова матрица се достига количествена сорбция на Cr(III) ($D > 95$ %).

IV.2.2.1.г Влияние на количеството AgNPs, вградени в CS-AgNPs нанокomпозитния филм

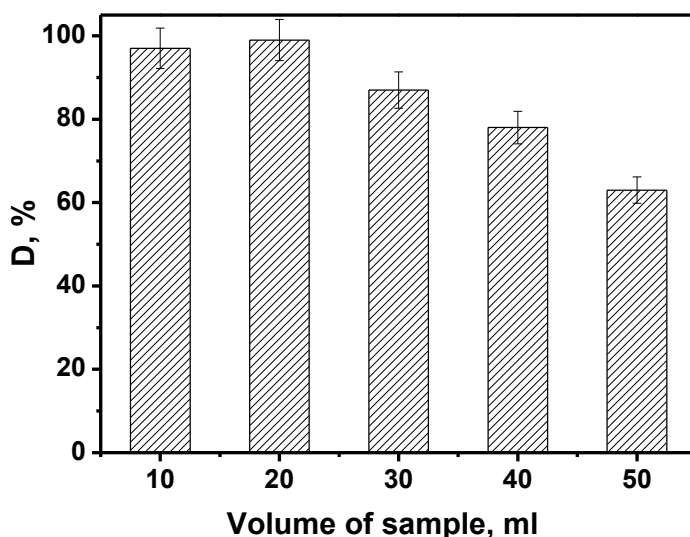
За да се проследи влиянието на количеството на AgNPs/Raff, инкорпорирани в хитозановата матрица на нанокomпозитния филм, върху степените на сорбция на Cr(III), е проведена серия експерименти, в които количеството на среброто във филма е варирано от 108 до 755 μg (Фиг. 23). Количествена сорбция на Cr(III) се постига при съдържания на сребро във филма 539 μg и 755 μg Ag, съответстващи на 5 mL и 7 mL разтвор на AgNPs/Raff, използвани за получаването на нанокomпозитен филм. Въз основа на този резултат, в следващите експерименти са използвани CS-AgNPs нанокomпозитни филми, съдържащи 539 μg Ag.



Фигура 23. Влияние на количеството на AgNPs/Raff, вградени в CS-AgNPs нанокompозитния филм върху степените на сорбция на Cr(III)

IV.2.2.1.д *Влияние на обема на пробата*

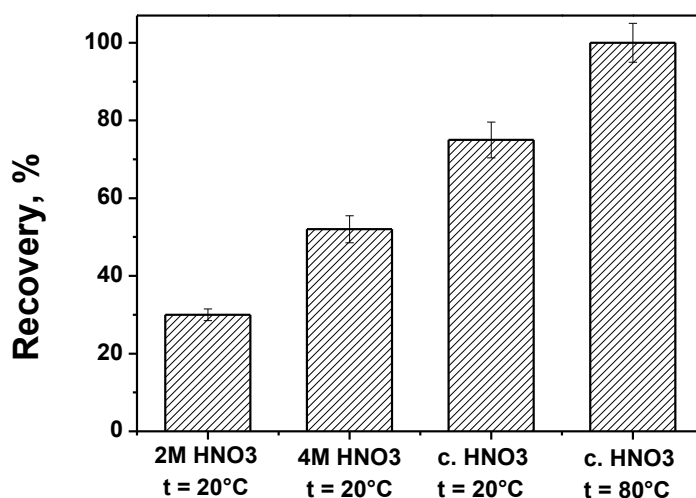
За да се оцени зависимостта на степента на сорбция на Cr(III) върху CS-AgNPs нанокompозитен филм от обема на пробата, е проведена серия експерименти с различни обеми на пробата - 10, 20, 30, 40 и 50 mL. Получените резултати показват, че сорбцията върху CS-AgNPs нанокompозитния филм е количествена при 20 mL обем на пробата. С увеличаване на обема на пробата количеството сорбиран Cr(III) намалява, като при проба с обем 50 mL степента на сорбция е 63 % (Фиг. 24).



Фигура 24. Влияние на обема на пробата върху степените на сорбция на Cr(III) със сорбент CS-AgNPs нанокompозитен филм

IV.2.2.1.e Избор на елуент

Изборът на елуент е много важен, тъй като елуиращият агент трябва да осигури пълна десорбция на Cr(III) от наносорбента CS-AgNPs филм. Проведени са експерименти с различни концентрации на азотна киселина: 2 mol/L, 4 mol/L и конц. HNO₃. Установено е, че елуирането при стайна температура, независимо от концентрацията на азотната киселина, води до набъбване на филма и частично, но не пълно разтваряне. Резултатите, представени на фигура 25 показват, че степените на десорбция се увеличават с нарастване на концентрацията на азотната киселина, като максимално достигната стойност е 75 % при използване на конц. HNO₃. Това е допълнително доказателство, че вградените в хитозановия филм сребърни наночастици изпълняват ролята и на омрежващ за хитозана агент. До подобни изводи са достигнали и други автори. При нагриване на нанокomпозитния филм, използван като сорбент за Cr(III), с 300 μL конц. HNO₃ при около 80°C, в продължение на 40 мин, филмът се разтваря напълно и се достига 100 % степен на извличане на Cr(III) (Фиг. 25).



Фигура 25 Оптимизиране на процеса на елуиране на Cr(III), сорбиран от CS-AgNPs нанокomпозитния филм

IV.2.2.2. Сравнително изследване на чист CS филм и CS-AgNPs нанокomпозитен филм като сорбенти на Al(III), Cd(II), Co(II), Cu(II), Fe(III), Mn(II), Ni(II), Pb(II) и Zn(II)

За да се направи сравнителна оценка за възможността за използването на чист хитозанов филм и CS-AgNPs нанокomпозитен филм като сорбенти за йоните –

Al(III), Cd(II), Co(II), Cu(II), Fe(III), Mn(II), Ni(II), Pb(II) и Zn(II), са проведени следните експерименти:

Сорбентът (CS/CS-AgNPs филм) се поставя в 20 mL стандартни разтвори на Al(III), Cd(II), Co(II), Cu(II), Fe(III), Mn(II), Ni(II), Pb(II) и Zn(II) с pH 8, предварително доведено до тази стойност с разтвор на конц. NH₃. Процесът на сорбция продължава 12 часа, след което супернатантът се декантира. Сорбентът (CS/CS-AgNPs филм) се разтваря с 0.4 mL к. HNO₃ при 80 °C и разтворът се долива до 2 mL с бидестилирана вода. Сорбираното количество Al(III), Cd(II), Co(II), Cu(II), Fe(III), Ni(II), Pb(II) и Zn(II) се определя инструментално с ICP-MS.

Резултатите, представени в таблица 3, показват, че при използването на CS-AgNPs нанокomпозитен филм като сорбент се получават много високи степени на сорбция за всички определяни елементи, за разлика от експериментите, при които за сорбент е използван чист CS филм. Това повтаря резултатите, получени за твърдофазната екстракция на Cr (III) с CS-AgNPs нанокomпозитен филм, и още веднъж потвърждава сорбционната активност на изследвания нанокomпозитен филм. Единствено за Mn(II) са получени много ниски стойности за степента на сорбция и с двата изследвани сорбента. Вероятна причина за ниската сорбция е невъзможността на Mn(II) да образува амин комплекси. Количествена сорбция (> 99 %) на Al(III), Cd(II), Co(II), Cu(II), Fe(III), Ni(II), Pb(II) и Zn(II) се достига за 12 часа време на контакт между CS/CS-AgNPs филма и изследвания разтвор. Това се обяснява с по-големия брой определяни йони в анализираната проба и съответно различната кинетична инертност на образуваните от тях аквакомплекси, както и от различните скорости на дифузия на йоните в разтвора (сорбцията се провежда без разбъркване).

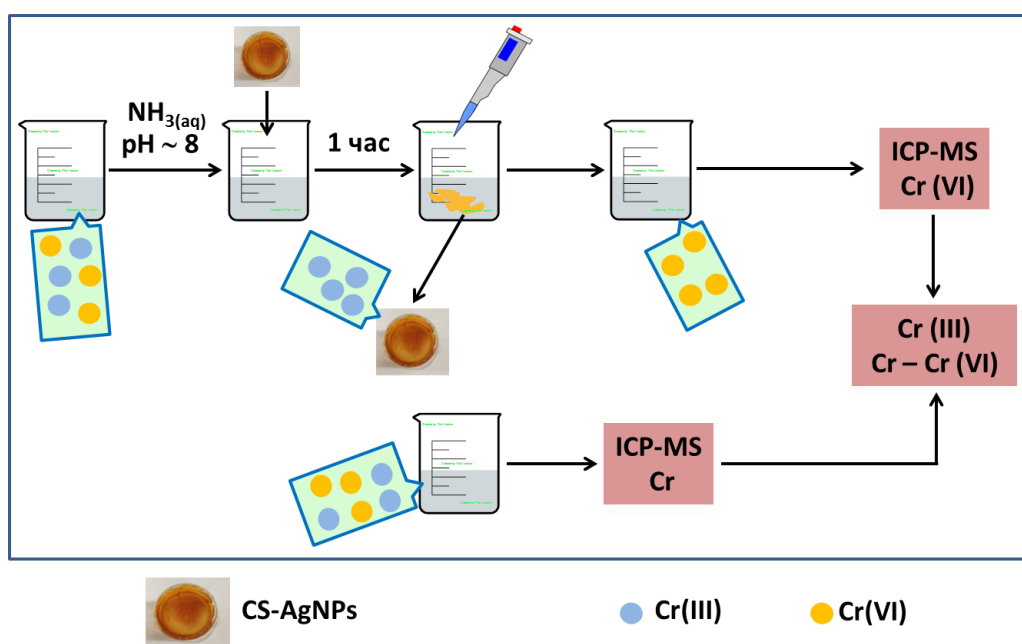
Таблица 3. Стойности на степента на сорбция за изследваните метални йони, получени при оптималните условия със сорбенти CS и CS-AgNPs нанокomпозитен филми

Сорбент	Степен на сорбция, %								
	Al(III)	Cd(II)	Co(II)	Cu(II)	Fe(III)	Mn(II)	Ni(II)	Pb(II)	Zn(II)
CS	46±5	84±5	74±7	63±7	82±6	<5	95±2	81±5	64±7
CS-AgNPs	98±3	94±3	95±3	98±2	96±2	16±6	97±5	93±3	91±4

IV.2.2.3. Аналитично приложение на CS-AgNPs нанокomпозитни филми

IV.2.2.3.a Определяне на Cr(VI) в повърхностни води

От направените изследвания върху сорбционните свойства на нанокomпозитни хитозанови филми с вградени сребърни наночастици, е установено, че те могат успешно да се използват за количествена твърдофазна екстракция на Cr(III) и следващо определяне на токсичната форма на хром – Cr(VI). Въз основа на получените резултати е разработена аналитична процедура за специационен анализ на хром в проби от природни води (Фиг. 26).



Фигура 26. Схема на аналитична процедура за определяне на Cr(III) и Cr(VI) в природни води

В проба с обем 20 mL, чието рН е доведено до 8 с разтвор на конц. NH₃ се поставя CS-AgNPs нанокomпозитен филм и стандартни разтвори на Cr(III) и Cr(VI) в различни концентрационни съотношения. След контактното време 1 час, супернатантът се декантира. Количество на Cr(VI) в супернатантата се определя инструментално с ICP-MS. Паралелно с това се определя общото количество на Cr (Cr(III) + Cr(VI)) в анализирания проба с ICP-MS. От разликата между двете стойности се определя съдържанието на Cr(III) в анализирания проба.

Независимо от съотношението Cr(VI)/Cr(III) и вида на матрицата, аналитичният добив за Cr(VI) е в диапазона 95 – 108 % с относително стандартно отклонение (RSD) ≤

5 % (Табл. 4). Резултатите показват, че няма матрични пречения при определяне на Cr(VI) в природни води по предложената аналитична процедура. Експериментът е повторен с шест CS-AgNPs нанокomпозитни филма, получени при идентични условия, от различни партии AgNPs/Raff и разтвори на хитозан. Добрата стабилност на филмите и повторимост на резултатите се дължи на относително простата процедура на синтез, omрежващата способност на сребърните наночастици и мултифункционалността на сорбента, дължаща се на високата реактивоспособност на AgNPs/Raff и комплексообразуващите свойства на хитозана. Изтичането на сребърни йони в разтвора на пробата по време на сорбция на Cr(III) е по-малко от 1 µg/mL за всички проведени експерименти.

Таблица 4. Резултати от определяне на Cr(VI) в повърхностни води

Проба	Добавен Cr(VI) µg/L	Добавен Cr(III), µg/L	Намерен Cr(VI), µg/L [mean±sd]	Аналитичен добив, (%)	RSD (%)
река Искър	0	0	0.070±0.002		2
река Искър	0.1	0.1	0.102±0.008	95±1	3
река Искър	0.06	0.1	0.134±0.005	103±3	3
Мин. вода Белчин	0	0	< LOD		
Мин. вода Белчин	0.1	0.2	0.102±0.002	102±2	2
Мин. вода Белчин	0.06	0.5	0.065±0.012	108±5	5

Проведени са пет паралелни анализа на празна проба (20 mL бидестилирана вода + CS-AgNPs нанокomпозитен филм) и пет паралелни анализа на моделни разтвори, съдържащи Cr(VI) и Cr(III) при еднакви концентрационни нива (0.5 µg/L и 5 µg/L) с цел валидиране на аналитичната процедура за определяне на Cr(VI) и Cr(III) в природни води. Границата на откриване (LOD = 0.02 µg/L за общ хром и Cr(VI)) е изчислена като три пъти стойността на стандартното отклонение на празната проба. Границата на

определяне (LOQ = 0.06 $\mu\text{g/L}$ за общ хром и Cr(VI)) е изчислена като десет пъти стандартното отклонение на празната проба. Изчисленото относително стандартно отклонение RSD е в интервала 3 – 5 %.

Допълнително са анализирани и два сертифицирани референтни материала: Chromium VI in sea water (Fluka® Analytical) и CRM Chromium (VI) –WS (RTC).

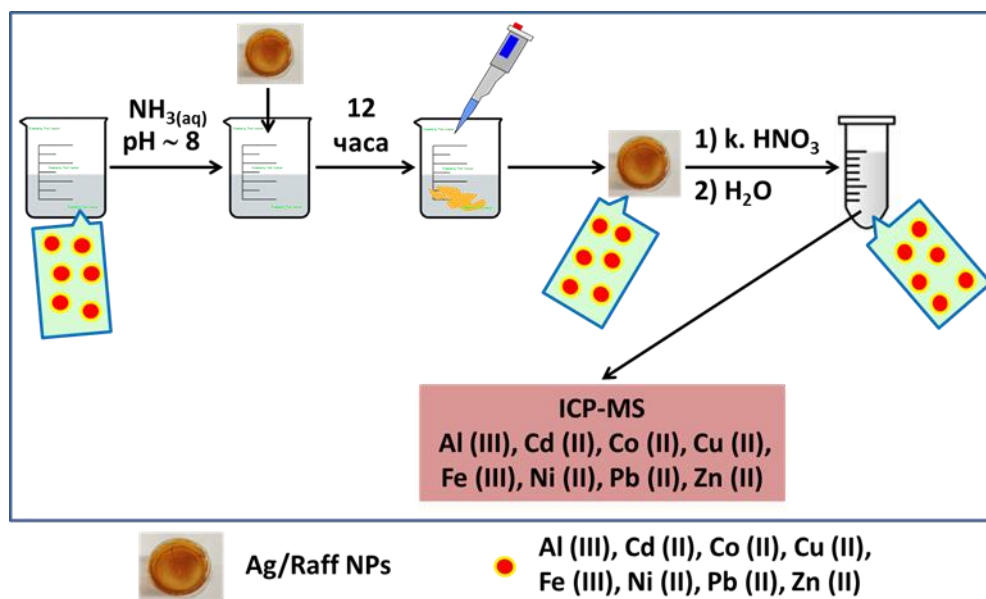
Получените резултати, представени в таблица 5 (Student t-test, 95 % доверителен интервал) ясно показват липсата на систематична грешка и потвърждават точността на предложената аналитична процедура за селективно определяне на Cr(VI).

Таблица 5. Резултати от анализ на сертифицирани референтни материала

CRM	Сертифицирана стойност, $\mu\text{g/L}$	Определена стойност, $\mu\text{g/L}$
Chromium VI in sea water	450 ± 13.9	459 ± 9.8
Chromium (VI) –WS	19.5 ± 0.221	19.3 ± 0.1

IV.2.2.3.6 Определяне на Al(III), Cd(II), Co(II), Cu(II), Fe(III), Ni(II), Pb(II) и Zn(II) в езерни води

В 20 mL проба (езерна вода от езеро Огняново, предварително филтрувана през 0.45 μm мембранен филтър), чието pH е доведено до 8 с разтвор на конц. NH_3 , се поставя CS-AgNPs нанокomпозитен филм. Прибавят се стандартни разтвори на Al(III), Cd(II), Co(II), Cu(II), Fe(III), Ni(II), Pb(II) и Zn(II) с различни концентрации, представени в таблица 6. След контактното време 12 часа, супернатантът се декантира. CS-AgNPs нанокomпозитният филм се разтваря с 0.4 mL к. HNO_3 при 80 °C и разтворът се долива до 2 mL с бидестилирана вода. Сорбираното количество Al(III), Cd(II), Co(II), Cu(II), Fe(III), Ni(II), Pb(II) и Zn(II) се определя инструментално с ICP-MS (Фиг. 27). За да се провери точността на представената аналитична процедура, се правят измервания на анализираната проба с ICP-MS с цел да се определи директно съдържанието на определяните елементи в нея (Табл. 6).



Фигура 27. Схема на аналитична процедура за определяне на Al(III), Cd(II), Co(II), Cu(II), Fe(III), Ni(II), Pb(II) и Zn(II) в езерна вода

Таблица 6. Резултати от определяне на Al(III), Cd(II), Co(II), Cu(II), Fe(III), Ni(II), Pb(II) и Zn(II) в езерни води

Елемент	ТФЕ, CS-AgNPs, [mean], µg/L	Добавено, µg/L	Намерено, [mean], µg/L	RSD, %	Добив, %	LOQ, µg/L	ICP-MS, [mean], µg/L
Al(III)	25	100	128	11	102±2	0.05	27±2
Cd(II)	0.006	0.01	0.017	12	106±4	0.001	0.005±0.001
Co(II)	0.05	0.1	0.14	9	94±3	0.005	0.06±0.01
Cu(II)	1.1	1.0	2.05	11	98±2	0.05	0.99±0.1
Fe(III)	51	50	103	8	102±2	0.1	54±2
Ni(II)	0.81	1	1.9	7	105±1	0.005	0.83±0.1
Pb(II)	0.11	0.5	0.59	8	97±2	0.003	0.09±0.01
Zn(II)	1.3	1	2.2	11	96±2	0.05	1.18±0.07

Анализиран е сертифициран референтен материал SLRS-5 речна вода. Получените резултати, Al (51±1) µg/L, Cd (0.006±0.001) µg/L, Co (0.055±0.006) µg/L, Cu (17.4±1.6) µg/L, Fe (89±2) µg/L, Pb (0.085±0.009) µg/L, Ni (0.52±0.03) µg/L и Zn

(0.88 ± 0.07) $\mu\text{g/L}$, съвпадат много добре със сертифицираните стойности (Student t-test, 95 % доверителен интервал), което потвърждава точността на разработената аналитична процедура.

IV.2.2.3.в Определяне на Al, Cd и Pb в хемодиализни разтвори

Разтворите за хемодиализа обикновено съдържат високи концентрации на алкални хлориди и директното инструментално определяне на Al, Cd и Pb е затруднено. За да се избегнат тези матрични пречения, се прилага методиката на твърдофазна екстракция, представена за определянето на Al(III), Cd(II), Co(II), Cu(II), Fe(III), Ni(II), Pb(II) и Zn(II) в езерни води.

Към всеки от три моделни хемодиализни разтвори с концентрация на матрицата съответно 10 % w/w, 15 % w/w и 20 % w/w, и обем 20 mL е добавен стандартен разтвор на алуминий, кадмий и олово с концентрация 10 $\mu\text{g/L}$ за всеки йон. Резултатите са представени в таблица 7. Наблюдава се много висок процент на аналитичен добив за разтворите с концентрации 10 % w/w и 15 % w/w. Ниските стойности на аналитичния добив за хемодиализния разтвор с най-високата концентрация – 20 % w/w, могат да се обяснят с пречения, свързани с високото солево съдържание на разтвора. Аналитичният метод за определяне на Al, Cd и Pb в хемодиализни разтвори се характеризира с граници на откриване 0,01 $\mu\text{g/g}$ за Al, 0,001 $\mu\text{g/g}$ за Cd и 0,05 $\mu\text{g/g}$ за Pb, които напълно отговарят на изискванията на Европейската фармакопея.

Таблица 7. Определяне на Al, Cd и Pb в хемодиализни разтвори след твърдофазна екстракция с CH-AgNPs

Проба	Аналитичен добив, %		
	Al	Cd	Pb
10 % w/w хемодиализен p-p	98 \pm 3	94 \pm 3	100 \pm 4
15 % w/w хемодиализен p-p	96 \pm 5	94 \pm 2	90 \pm 4
20 % w/w хемодиализен p-p	75 \pm 4	80 \pm 5	81 \pm 4

V. ИЗВОДИ

1. Реализиран е зелен, едностадийн синтез на сребърни наночастици чрез редукция на сребърни йони с нетоксичния и биоразградим тризахарид рафиноза в алкална среда и ултразвуково въздействие. Рафинозата изпълнява роля както на редуциращ, така и на стабилизиращ агент. Наночастиците са охарактеризирани с UV-vis спектроскопия, рентгенова дифракция, SEM и TEM анализи, електрокинетични измервания.

3. Предложена е бърза сензорна процедура за селективно, количествено определяне на токсичната химична форма на хром – Cr(IV), в повърхностни води, използваща обвитите с рафиноза сребърни наночастици като чувствителен LSPR-базиран оптичен сензор. Процедурата е приложима за *in situ* анализ по време на пробовземане.

4. Синтезирани са нанокomпозитни филми чрез вграждане на обвити с рафиноза сребърни наночастици в полимерна матрица – хитозан или поливинилов алкохол. Оптичните свойства, повърхностната морфология и структурата на нанокomпозитните филмите е охарактеризирана с методите – UV-vis и FTIR спектроскопия, SEM/EDX и TEM/SAED, XRD.

4. Нанокomпозитните хитозанови филми с вградени сребърни наночастици са охарактеризирани като подходящ сорбент за ТФЕ на химични елементи Al(III), Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(II), Fe(III), Ni(II), Pb(II) и Zn(II).

4.1. Разработен е аналитичен метод за определяне на Al(III), Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(II), Fe(III), Ni(II), Pb(II) и Zn(II) в повърхностни води. Нанокomпозитният филм хитозан-сребърни наночастици може да се използва като ефективен наносорбент за *in situ* концентриране на микроелементи при вземане на проби от повърхностни води.

4.2. Разработен е аналитичен методи за определяне на Al(III), Cd(II) и Pb(II) в хемодиализни разтвори с граници на откриване, които напълно отговарят на изискванията на Европейската фармакопея.

4.3. Разработен е аналитичен метод за определяне на Cr(VI) в повърхностни води. Аналитичните характеристики на метода удовлетворяват техническите изисквания към аналитични процедури, използвани в програмите за мониторингов

контрол на качеството на повърхностните води, което прави метода приложим в рутинната аналитична практика.

VI. НАУЧНИ ПУБЛИКАЦИИ

- [1] L. Djerahov, P. Vasileva, I. Karadjova, I. Dakova, R.M. Kurakalva, **Silver nanoparticles embedded in biocompatible polymers: extraction efficiency toward metals**, *Bulgarian Chemical Communications*, 47, 303–310 (2015). *Impact Factor 2013/2014* – 0.349
- [2] L. Djerahov, P. Vasileva, I. Karadjova, R.M. Kurakalva, Keshav Krishna Aradhi, **Chitosan film loaded with silver nanoparticles – sorbent for solid phase extraction of Al(III), Cd(II), Cu(II), Co(II), Fe(III), Ni(II) and Zn(II)**, *Carbohydrate Polymers*, 147, 45 – 52 (2016). *Impact Factor 2014* – 4.074
- [3] L. Djerahov, P. Vasileva, I. Karadjova, **Self-standing chitosan film loaded with silver nanoparticles as a tool for selective determination of Cr(VI) by ICP-MS**, *Microchemical Journal (accepted)*. *Impact Factor 2014* – 2.746

VII. УЧАСТИЯ В НАУЧНИ ФОРУМИ

- [1] P. Vasileva, T. Yordanova, L. Djerahov, I. Karadjova. **Gold and silver nanoparticles: green synthesis, immobilization onto silica spheres and analytical applications**, 27th Conference of European Colloid and Interface Society, 01-06 September, 2013, Sofia, Bulgaria – *постер*
- [2] L. Djerahov, P. Vasileva, I. Karadjova. **Raffinose-stabilized silver nanoparticles for chromium speciation in surface waters**, 15th International Workshop on Nanoscience & Nanotechnology, 21-23 November 2013, Sofia, Bulgaria. – *постер*
- [3] L. Djerahov, P. Vasileva, I. Karadjova. **Raffinose – new reducing/stabilizing agent for preparation of silver nanoparticles as analytical probe**, Workshop “Synthesis and Characterization of Nanomaterials”, 03-06 April 2014, Borovetst, Bulgaria. – *устен доклад*
- [4] L. Djerahov, P. Vasileva, I. Karadjova. **Raffinose-stabilized silver nanoparticles as a novel sorbent for separation, preconcentration and speciation of chromium**, 22nd Analytical Days of the Analytical Division of the Swedish Chemical Society (Analysdagarna), 07-09 June 2014, Stockholm, Sweden. – *постер*
- [5] L. Djerahov, P. Vasileva, I. Dakova, I. Karadjova. **Sorption behavior of Al, Cu, Fe, Mn, Pb, Co, Ni and Cr on nanocomposite chitosan-Ag NPs films**, Second International Conference, Advanced functional materials, 03-06 September 2014, Nessebar, Bulgaria. – *постер*
- [6] L. Djerahov, P. Vasileva, I. Karadjova, I. Dakova, R.M. Kurakalva. **Silver Nanoparticles Embedded in Biocompatible Polymers: Comparative Study of Extraction Efficiency Toward Toxic Metals**, Vth National Crystallographic Symposium (NCS 2014), 25-27 September 2014, Sofia, Bulgaria. – *постер*
- [7] L. Djerahov, P. Vasileva, I. Karadjova, I. Dakova, R. M. Kurakalva. **Chitosan films with silver nanoparticles – new material for chromium speciation**, 6th International

Workshop on Advances in Nanoscience (SIWAN6), 15-18 October, 2014, Szeged, Hungary. – *nocmep*

- [8] L. Djerahov, P. Vasileva, I. Karadjova. **Spectroscopic, structural and morphological study of new hybrid nanosorbent for preconcentration of trace toxic metals**, 16th International workshop on Nanoscience and Nanotechnology, NANO 2014, 7 – 8 November 2014, Sofia, Bulgaria. – *nocmep*
- [9] L. Djerahov, P. Vasileva. **Raffinose – new reducing/stabilizing agent for preparation of silver nanoparticles as analytical probe**, 7th Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry, 10-15 September 2015, Golden Sands, Bulgaria. – *nocmep*

VIII. УЧАСТИЯ В ПРОЕКТИ

- [1] **BG051PO001-3.3.06-0040:** Изграждане на интердисциплинарни екипи от млади изследователи в областта на фундаменталните и приложни научни изследвания от значение за медицинската практика
- [2] **Проект № ДФНИ-Т01/5:** Наносорбенти за лабораторен контрол на качество и безопасност на околна среда и храни (НАНОСОРБЛАБ)
- [3] **Проект № ДФНИ-Б02/22:** Традиционни български вина – характеристики и идентификация
- [4] **Проект №137/2014** (Фонд Научни изследвания на СУ): Синтез, охарактеризиране и приложение на сребърни наночастици и хибридни мембрани за определяне на Cr(III) и Cr(VI) във води