СОФИЙСКИ УНИВЕРСИТЕТ “СВ. КЛ. ОХРИДСКИ“

ФАКУЛТЕТ ПО ХИМИЯ И ФАРМАЦИЯ

Катедра Аналитична химия

Ива Николаева Беловеждова

РАЗРАБОТВАНЕ НА ИНОВАТИВНИ МЕТОДИ ЗА КОНТРОЛ НА НЕОРГАНИЧЕН, ОРГАНИЧЕН И РАДИОХИМИЧЕН СЪСТАВ НА ТЕЧНИ И ТВЪРДИ ОТПАДЪЦИ

АВТОРЕФЕРАТ

на дисертационен труд, представен за присъждане на образователна и научна степен „Доктор“

Професионално направление 4.2 Химически науки

по научна специалност Аналитична химия

София
2025

Дисертационният труд се състои от 128 страници, от които 12 страници използвана литература и 9 страници приложения, съдържа 21 фигури и 39 таблици. Библиографската справка обхваща 188 литературни източника. **Номерацията на разделите, фигурите и таблиците в автореферата не съвпада с тези в дисертацията.**

Научен ръководител на дисертацията е доц. д-р Валентина Любомирова.

Дисертационният труд е обсъден и насочен за защита от Катедрения съвет на катедра „Аналитична химия“ към Факултета по химия и фармация на Софийски университет „Св. Климент Охридски“, състоял се на 14.01.2025г.

Дисертантката е била редовен докторант към катедра „Аналитична химия“ от 01.02.2019 г. до 21.10.2019 г. и задочен докторант от 08.10.2019 г. до 08.05.2023 г.

Членове на научното жури:

1. Доц. д-р Анифе Ахмедова
2. Доц. д-р Петя Ковачева
3. Проф. дхн Елисавета Иванова
4. Проф. д-р Албена Дечева
5. Доц. д-р инж. Стела Георгиева-Кискинова

Резервен вътрешен член: доц. д-р Иванка Дакова

Резервен външен член: доц. д-р Андриана Сурлева

Съдържание

Благодарности 1
Използвани съкращения 2
I. Увод 3
II. Експериментална част 5
III.1 Описание на анализираните проби 5
III.1.1 Отпадъчни води 5
III.1.2 Твърди отпадъци 6
III.2 Анализ на химични елементи в течни и твърди отпадъци 7
III.2.1 Използвана апаратура 7
III.2.2 Използвани реактиви и материали 7
III.3 Оптимизиране на метод за селективно извличане и определяне на радиохимични замърсители във водна матрица 8
III.3.1 Използвана апаратура 8
III.3.2 Използвани реактиви 9
III.4 Оптимизиране на метод за твърдофазна експтракция и анализ на полициклични ароматни въглеводороди с GC-MS 9
III.4.1 Използвана апаратура 9
III.4.2 Използвани реактиви и материали 10
III. Резултати и дискусия 10
IV.1 Количествен ICP-MS метод за анализ на макро- и микроелементи в отпадъци 10
IV.1.1 Оптимизиране на инструментални параметри и калибриране на количествения метод за анализ 10
IV.1.2 Оптимизиране на етапа на киселинно разлагане – избор на киселинна смес 13
IV.2 Полуколичествен ICP-MS метод за анализ 15
IV.2.1 Калибриране на полуколичествен метод 16
IV.2.2 Оптимизиране на инструментални параметри (RPa) 18
IV.2.3 Калибриране с мултиелементен стандартен разтвор 19
IV.2.4 Анализ на сертифициран референтен материал от инфилтрат от сметище LGC6177 21
IV.2.5 Анализ на сертифицирани референтни материали от утайки от ПСОВ 23
IV.2.6 Сравнение в точността на резултатите, получени при калибриране с воден стандартен разтвор и с разтвор на СРМ 25
IV.2.7 Приложение на полуколичествен метод за анализ на проби от утайки от ПСОВ 27

IV.2.8 Приложение на количествен и полуколичествен ICP-MS метод за анализ на отпадъчни води от ПСОВ-Кубратово....30
IV.3 Фракциониране на утайки от ПСОВ....33
IV.4 Оценка на възможността за недеструктивен LA-ICP-MS метод за анализ на утайки от ПСОВ....37
IV.5 Анализ на радиохимични замърсители....40
IV.5.1 Оптимизиране на съотношението йонна течност:водна фаза....40
IV.5.2 Оптимизиране на времето за екстракция....41
IV.5.3 Оптимизиране на pH на водния разтвор....42
IV.5.4 Определяне влиянието на комплексообразуващи агенти върху ефективността на реакцията....44
IV.5.5 Определяне на влиянието на температурата върху екстракционната ефективност....47
IV.5.6 Регенерация на йонната течност....48
IV.5.7 Оптимизиране на условията за определяне на радионуклиди в питейна вода....49
IV.6 Разработване на процедура за определяне на полициклични ароматни въглеводороди в проби от утайки от ПСОВ....49
IV.6.1 Оптимизиране на GC-MS/MS инструментални параметри....49
IV.6.2 Избор на колона за твърдофазна екстракция....50
IV.6.3 Оптимизиране на етап на кондициониране на колоната и изследване на нейния капацитет....51
IV.6.4 Оптимизиране на етап на елуиране....52
IV.6.5 Екстракция на ПАВ от проби от утайки от ПСОВ....54
IV. Заключения....58
V. Литература....59
VI. Научни публикации по темата на дисертацията....60
VII. Списък на представени научни доклади и постери по дисертацията....61

Благодарности

Изказвам благодарност към научния си ръководител доц. д-р Валентина Любомирова и към доц. д-р Боян Тодоров.

Проведените изследвания за дисертацията са част от дейностите по проект BG05M2OP001-1.002-0019 като част от проект „Чисти технологии за устойчива околна среда – води, отпадъци, енергия за кръгова икономика", финансиран от Оперативна програма „Наука и образование за интелигентен растеж“, съфинансирана от Европейския съюз чрез Европейските структурни и инвестиционни фондове.

В тези изследвания е използвано оборудване на Разпределената научна инфраструктура ИНФРАМАТ, част от Националната пътна карта на България за научна инфраструктура, подкрепена финансово от Министерство на образованието и науката.

Използвани съкращения

ЕС – Европейски съюз

ЙТ – Йонна течност

МДК – Максимално допустима концентрация

МР – Моделен разтвор

ПАВ – Полициклични ароматни въглеводороди

ПТЕ - Потенциално токсичните елементи

ПСОВ – Пречиствателна станция за отпадъчни води

РЗЕ – Редкоземни елементи

УОЗ – Устойчиви органични замърсители

СРМ – Сертифициран референтен материал

DRC - Динамичната реакционна клетка

EY – Екстракционен добив

GC-MS – Газова хроматография с масспектрометрия

ICP-MS – Масспектрометрия с индуктивно свързана плазма

IP – Йонизационен потенциал

LA-ICP-MS – Лазерно изпарение и масспектрометрия с индуктивно свързана плазма

LOD – Граница на откриване

RP колона – Обратнофазова колона

SF – Фактор на разделяне

I. Увод

Високите темпове на индустриализация и антропогенна активност през последните десетилетия водят до значително нарастване на генерирането на отпадъци. Една от екологичните заплахи от експлоатацията на депата за отпадъци е получаването на инфилтрат, който съдържа високи концентрации както на хранителни вещества, така и токсични съединения (Abdel-Shafy et al., 2024, Minelgaite et al., 2019). Във всеки план за управление на депата е предвидено провеждането на подходи за пречистване му, последвано от финално пречистване в градските пречиствателни станции за отпадъчни води (ПСОВ). ПСОВ генерират тонове утайки ежегодно (Giwa et al., 2023). Годишно в Европейския съюз (ЕС) се произвеждат над 10 милиона тона утайки (Anderson et al., 2021). В България през 2023 г. са произведени 45 379 тона утайки от 90 градски ПСОВ (Valchev et al., 2024). Дългосрочна цел на ЕС и основен принцип на кръговата икономика е да се намали количеството на генерираните отпадъци, а когато това е неизбежно, да се използват като ресурс и да се постигнат по-високи нива на рециклиране. По данни на Eurostat, 2020 в България процесът на рециклиране е под 10%, а въвеждането им като суровини е под 5%.

Заустване на пречистени отпадъчни води във водни обект или използването им като източник за напояване се извършва след стриктна оценка (Наредба № 7, 2000, Наредба № 6, 2000 г., Наредба № 10, 2001, Регламент (ЕС) 2020/741). Съвременни подходи за управление и обезвреждане на утайките от ПСОВ са рециклиране в строителни материали (Chang et al., 2020), депониране, изгаряне, компостиране, рекултивиране на неизползвани терени, а най-висок дял в ЕС, включително в България, е употреба им като тор в селското стопанство (Anderson et al., 2021). Това приложение е регламентирано от българското (Наредба за реда и начина за оползотворяване на утайки от пречистването на отпадъчни води чрез употребата им в земеделието, 2004) и Европейско (Council Directive 86/278/EEC, 1986) законодателство, определящи максимално допустимите концентрации (МДК) за потенциално токсичните елементи (ПТЕ) Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, Hg, Cr и As, както в утайките, така и в почвата. Въпреки това, с цел определяне не само на токсични, но и полезни за почвата и растенията (напр. K, Ca, Mg, Fe, P, S, Se и др.) свойства, както и търсене на алтернативни начини за приложения, е необходимо определянето на максимален брой елементи. В литературата, анализът на проби от отпадъчни води и утайки от ПСОВ цели определяне на ограничен брой елементи, предимно ПТЕ (Chilian et al., 2022, Tuzen et al., 2022, Tytła, 2020). Най-често използваните методи са ICP-MS (Li et al., 2015, Litvinov et al., 2022) и GFAAS (Chilian et al., 2022, Ozbek et al., 2016) за определяне на елементи в микро-

и следови нива и ICP-OES (Ali et al., 2014; Pöykiö et al., 2019; Tytła et al., 2020) и FAAS (Chilian et al., 2022; Hammoudani et al., 2019) за елементи в по-високи концентрации. В по-редки случаи се определя съдържанието на есенциални елементи (Ali et al., 2014; Litvinov et al., 2022). Рутинно използваният подход е количествен анализ след калибриране за всички анализирани елементи в подходящ концентрационен интервал. При анализът на отпадъци обаче често матрицата на пробата е неизвестна, съществуват големи вариации между различните типове проби и между елементите в еднакъв вид проби (wt.%-ng/kg), което налага развитието на методи за предварителен „скрининг“ анализ.

Наред с ПТЕ, утайките съдържат устойчиви органични замърсители (УОЗ) (Mohammed et al., 2021, Patel et al., 2015). Полиароматните въглеводороди (ПАВ) са едни от най-разпространените УОЗ, като 16 са включени като приоритетни замърсители от Агенцията за опазване на околната среда на САЩ (US-EPA, 2007). В действащата европейска наредба за употребата им в земеделието, не са посочени МДК за УОЗ. Този документ е вече на почти 40 години. Редица европейски страни въвеждат по-строги изисквания и приемат МДК и за други тежки метали, както и органични замърсители. В работен документ на ЕС от 2000 г. (EU Draft directive on sewage sludge, 2000), е предложена МДК 6 mg/kg, а в българската наредба от 2004 г. - 6.5 mg/kg сухо тегло за сума от ПАВ. В литературата има описани голям брой методи за анализ на ПАВ, в т.ч. в утайки от ПСОВ, които се различават значително както в етапа на пробоподготовка, така и в използвания хроматографски метод (напр. Blanchard et al., 2004, Qiao et al., 2018).

Специфична група замърсители, които не са обект на изследване в отпадъци според описаните наредби, са радиохимичните замърсители. В резултат на климатични аномалии в световен мащаб е възможно тяхното разпространяване и преразпределение в природни обекти. Класическите подходи за анализ на радиохимични замърсители са свързани с използването на агресивни киселини и основи или токсични органични разтворители, което е предпоставка за създаване на нови количества опасен отпадък.

Обект на настоящия дисертационен труд е оптимизиране на бързи, точни и чувствителни методи за определяне на максимален брой елементи в широк концентрационен интервал, радиохимични замърсители след прилагане на процедура за разделяне и концентриране при използване на „зелени“ реактиви, както и съдържанието на приоритетните замърсители ПАВ в проби от течни и твърди отпадъци.

Цели и задачи

На база на направения литературен обзор, целта на настоящия дисертационен труд е разработване на бързи, точни и чувствителни методи за определяне на неорганичен състав, някои радиохимични и органични замърсители в течни и твърди отпадъци.

За изпълнението на целта беше необходимо решаването на следните задачи:

- Оптимизиране на инструментални параметри и условия за пробоподготовка за количествен ICP-MS елементен анализ за определяне на максимален брой елементи в проби от отпадъци;
- Разработване на метод за полуколичествен ICP-MS анализ за определяне на елементи в проби от отпадъци;
- Приложение на количествен и полуколичествен ICP-MS метод за анализ на отпадъчни води от ПСОВ - Кубратово;
- Фракциониране на утайки от ПСОВ за установяне на начина на свързване на химични елементи;
- Оценка на възможността за недеструктивен LA-ICP-MS метод за определяне на съдържанието на химични елементи в утайки от ПСОВ;
- Разработване на процедура за екстракция на радионуклиди из воден разтвор с помощта на йонна течност 1-метил-3-октилимидазолиев захаринат;
- Адаптиране на метод за твърдофазна екстракция и GC-MS/MS определяне на полициклични ароматни въглеводороди в проби от утайки от ПСОВ.

II. Експериментална част

III.1 Описание на анализираните проби

III.1.1 Отпадъчни води

Извършено е трикратно пробовземане на отпадъчни водни проби от ПСОВ - Кубратово през сезоните зима, пролет и лято на 2022 г. от следните точки: вход на СПСОВ; изход на пясъкозадържател; изход на четвърти първичен утаител; пети биобасейн – аеробна зона, зона на денитрификация, зона на биофосфор; изход на шести вторичен утаител; изход на СПСОВ. Отпадъчните води са пробовзети в полиетиленови

бутилки от 1 L и са съхранявани при температура от около 4 ºC. Преди анализа, пробите са филтрувани през 0.45 μm целулозен филтър. Проведен е анализ директно на отпадъчна вода и след киселинно разлагане с HNO_3 и H_2O_2.

III.1.2 Твърди отпадъци

Анализирани са следните проби от твърди отпадъци – дървесна пепел, хвост и утайки от пречиствателни станции, предоставени от Лесотехническия университет.

Дървесна пепел от ТЕЦ „Свилоза“ - (Дървесна пепел):

„Свилоза” АД, чрез основното си дъщерно дружество „Свилоцел” ЕАД, е единственият производител в България на сулфатна избелена целулоза и продукти от нея. Анализираната дървесна пепел е получена при оползотворяването на дървесни кори, отпадък от преработването на дървесина в завода. Пепелта се образува в котел за изгаряне на биомаса. Инсталацията е предназначена за оползотворяване чрез изгаряне на отпадъчните (свежи и депонирани) дървесни кори от производството на целулоза и производство на пара. Годишно от инсталацията за изгаряне на дървесни кори се отделя около 10 000 тона дървесна пепел.

Хвост от Хвостохранилище Бенковски 1 – (Хвост - Бенковски):

Хвостохранилището влиза в експлоатация през 1981 г. с период на експлоатация до 2000 г. В хвостохранилище "Бенковски 1” се депонира флотационен отпадък от обогатителната фабрика, преработваща рудата от медно-порфирното находище "Елаците-Мед” АД. Главен промишлен елемент в находището е медта, а второстепенни са злато и молибден, като молибден се добива само в отделни периоди от експлоатацията.

Хвост от Хвостохранилище “Маджарово–1” - (Хвост – Маджарово):

Експлоатацията на хвостохранилище “Маджарово–1” започва през 1962 г. и завършва през 1995 г. В него е депониран отпадък от оловно-цинкова обогатителна фабрика “Маджарово”.

Утайка от градска ПСОВ Благоевград (Утайка – Благоевград):

Пречиствателната станция за градски отпадъчни води в град Благоевград е официално изградена през 2009 г. като е проектирана за 111111 е.ж. и средно дневно водно количество от 30 000 m^3/ден. Третирането на отпадъчните води в ПСОВ включва механично и биологично пречистване, както и третиране на образуваните утайки. Върху утайките се прилагат методи за уплътняване и обезводняване и последващо временно съхраняване в изсушителни полета на територията на станцията. Анализираната утайка е пробовзета от полета за сушене на утайки след биологично пречистване.

Утайка от ПСОВ на Дружество „АЛМАГЕСТ“ АД, Ихтиман (Утайка - Ихтиман):

През 2009 г. компанията въвежда в експлоатация завод за производство на етанол от зърнени култури. В ПСОВ се пречистват смесен поток битово-фекални и производствени води. Пречистеният поток отпадъчни води, заедно с дъждовните се заустват в р. Мъти вир. Анализираната утайка е пробовзета от след етапа на биологично пречистване.

III.2 Анализ на химични елементи в течни и твърди отпадъци

III.2.1 Използвана апаратура

За деструктивният елементен анализ на пробите от отпадъчни води и утайки от ПСОВ е използван Perkin Elmer SCIEX DRC-e ICP-MS, а за недеструктивно определяне на химичните елементи е използван LA-ICP-MS (ICP-MS, свързан с New Wave Research Laser Ablation System (Таблица 1).

Таблица 1. Инструментални параметри на ICP-MS/LA-ICP-MS.

ICP-MS		**LA**	
Параметър	**Стойност**	**Параметър**	**Стойност**
RF Мощност	1100 W	Дължина на вълната	213 nm
Дебит на плазмообразуващ газ	15 L/min	Продължителност на импулса	5 ns
Дебит на спомагателен газ	1.2 L/min	Начин на облъчване	Растер, линия
Дебит на пулверизиращ газ	0.9 L/min	Дебит на пулверизиращ газ ICP-MS/LA	1.1/1.0 L/min
Напрежение на лещите	7.5 V	Скорост на облъчване	10 µm/s
Време на измерване на маса	50 ms	Диаметър на лъча	100 µm

Микровълново разлагане на пробите е проведено с микровълнова система Anton Paar, Multiwave 3000.

Твърдите проби са хомогенизирани с помощта на лабораторен блендер Waring.

За подготовка на таблетки от СРМ и прахообразни проби е използвана хидравлична преса 15 Ton Hydraulic Press, Specac.

III.2.2 Използвани реактиви и материали

- За киселинно разлагане на пробите са използвани: HF (47–51%, Fisher Chemicals, Ultra Trace Metal Grade, Loughborough, UK), HNO_3 (67–69%, Fisher Chemicals, Ultra TraceMetal Grade, Loughborough, UK), H_2O_2 (30%, Fisher Chemicals, Ultra Trace Analysis Grade, Loughborough, UK), $HClO_4$ (70%, Chem-Lab NV Belgium)

- Стандартни разтвори: ICP-MS multielement calibration standard solution-2 (Ultra Scientific), съдържащ от 29 елемента (Al, As, Ba, Be, Bi, Cd, Ca, Cs, Cr, Co, Cu, Ga, In, Fe, Pb, Li, Mg, Mn, Ni, K, Rb, Se, Ag, Na, Sr, Tl, U, V, Zn) с концентрация 10 mg/L; ICP-MS multielement standard B (high-purity standards), съдържащ 13 редкоземни елемента (Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Tb, Yb) с концентрация 10 mg/L; едноелементни стандартни разтвори на Na, K, Ca, Mg, Fe, Al, Si, P, Ti, Zr, Mo, Pd, Sn, Sb, Au, Hg, Hf, Y, Nb, Ru, Rh, Te, Ta, W, Re, Ir, Pt, Th, Be, Ge, Si, Sc, Tm, Os, S (Fluka), с изходни концентрации 1000 mg/L.

- За определяне на точността на получените резултати са използвани СРМ от: инфилтрат от сметище LGC6177, Landfill Leachate—metals, UKAS Reference Materials, UK), утайки от ПСОВ - CRM 029 (Trace Metals—Sewage sludge 2—Sigma-Aldrich, Laramie, WY 82070, USA) и ERM-CC144 (Sewage sludge—elements, European Commission—Joint Research Centre Directorate F—Health, Consumers and Reference Materials, Geel, Belgium), стандартни референтни мателиали за въглица – NBS 1632a (National Bureau of Standards, Washinhton. D.C.), CPM BCR-701 (lake sediment, trace elements, European Commission – Joint Research Centre Directorate F – Health, Consumers and Reference Materials Retieseweg 111, B - 2440 Geel, Belgium).

- За таблетирането на твърди проби: целулоза (Acros Organics), активен въглен (Chem-Lab NV Belgium), силикагел (Fisher Scientific U.K.), графит (Acros Organics), H_3BO_3 (Валерус).

III.3 Оптимизиране на метод за селективно извличане и определяне на радиохимични замърсители във водна матрица

III.3.1 Използвана апаратура

- За определянето на радиоизотопите в пробите е използван гама-спектрометър Well-type HPGe detector Canberra с енергийна разделителна способност 1.8 и ефективност 16% при 1332.5 keV, свързан с 4196-канален анализатор Canberra 35Plus.
- За нагряване на пробите при различна температура с цел установяване на оптималните условия за екстракция, е използван климатичен шкаф Memmert.
- pH на пробите е измерено с pH метър Sartorius PT-15

- За разделяне на органична от водна фаза, пробите са центрофугирани с помощта на центрофуга Rotofix 32 A Hettich

III.3.2 Използвани реактиви

- За осъществяване на експериментите е приготвен разтвор от три радионуклида ^{241}Am, ^{60}Co и ^{137}Cs в 1 M HNO_3 (Лаборатория по радиохимия към Софийски университет „Св. Климент Охридски“) със специфични активности 80 Bq/mL ^{241}Am, 30 Bq/mL ^{60}Co и 40 Bq/mL ^{137}Cs.
- Йонната течност 1-метил-3-октилимидазолиев захаринат е синтезирана и предоставена от екипа на проф. д-р М. Богданов (Софийски университет „Св. Климент Охридски“).
- Като комплексообразуващи агенти са използвани фосфатен буфер (Na_2HPO_4, KH_2PO_4, NaOH, HNO_3), универсален буфер (Na_2HPO_3, H_3BO_3, лимонена киселина, NaOH, HCl) и оксалова киселина.
- За корекция на pH са използвани 0.1M NaOH и 0.1 M HCl.
- За регенерацията на йонната течност е използван CH_2Cl_2.

III.4 Оптимизиране на метод за твърдофазна експтракция и анализ на полициклични ароматни въглеводороди с GC-MS

III.4.1 Използвана апаратура

За целите на експеримента са използвани: ултразвукова вана Elmasonic S10, Центрофуга ROTOFIX, система за твърдофазна екстракция (CHROMABOND SPE vacuum manifold, Macherey – Nagel) и концентратор чрез нагряване и продухване с азот (Stuart, SBHCONC/1). Анализът на ПАВ е проведен с газов хроматограф с тройноквадруполен масспектрометър (GC-MS-MS, EVOQ GC-TQ, Bruker) със слабо полярна неподвижна фаза Rxi-5Sil Ms (crossbond: 1,4-bis(dimethylsiloxy)phenylene dimethyl polysiloxane. Инструменталните параметри са представени в Таблица 2.

Таблица 2. Инструментални параметри на GC-MS/MS, EVOQ GC-TQ.

Колона	Rxi®-5Sil MS, Capillary, (fused silica) Crossbond, 5% diphenyl/95% dimethyl polysiloxane
Размери на колоната	30m*0.25mm
Елуент	He
Температура на инжектора, ºC	280 ºC
Температура на колоната, ºC	270 ºC
Време за анализ	59.14 минути

III.4.2 Използвани реактиви и материали

- За приготвяне на моделен разтвор и стандартна добавка е използван стандартен разтвор PAH-Mix 18 (10 mg/L, LGC Standards, DR Ehrenstorfer), съдържащ антрацен, аценафтен, аценафтилен, бензо[a]антрацен, бензо[a]пирен, бензо[g,h,i]перилен, бензо[b]флуорантен, бензо[к]флуорантен, дибенз[a,h]антрацен, индено[1,2,3-cd]пирен, нафтален, перилен, пирен, фенантрен, флуорантен, флуорен и хризен в ацетонитрил.
- За твърдофазна екстракция на ПАВ от моделен разтвор и от екстракти от утайки от ПСОВ и CPM LGC6182 Sewage sludge са използвани колони за твърдофазна екстракция C18 (CHROMABOND C18 ec, 45 µm, 1 mL/100 mg) и HLB (Hydrophilic-lipophilic balanced N-vinylpyrrolidone-divinylbenzene, 1 mL/100 mg).
- За оценка на точността на анализа е използван CPM Sewage sludge PAHs Reference Material LGC6182.
- За оценка на точността на анализа е използван CPM Sewage sludge PAHs Reference Material LGC6182.

III. Резултати и дискусия

IV.1 Количествен ICP-MS метод за анализ на макро- и микроелементи в отпадъци

IV.1.1 Оптимизиране на инструментални параметри и калибриране на количествения метод за анализ

Определяне на макроелементи в mg/kg нива в проби от околната среда и отпадъци с ICP-MS при стандартни условия, е трудна задача. Високите концентрации и ниския йонизационен потенциал (IP) водят до висок интензитет на анализираните йони. Често за тези елементи се получава наситен сигнал (обикновено 214025.68 cps в софтуера на PerkinElmer SCIEX ELAN DRC-e). Линейният диапазон зависи от IP и от изотопното разпространение на изотопите. По тази причина те рутинно се определят с ICP-OES или ICP-MS след многократно разреждане. Прилага се и ICP-MS в условия на студена плазма. При всички посочени подходи са необходими поне две измервания на пробата. Възможност за едновременно определяне на макро- и микроелементи е оптимизация и прилагане на динамичен корекционен параметър (Rejection Parameter a, RPa). За анализ на отпадъци са оптимизирани RPa коефициенти за Na, K, Mg, Ca, Al, Si, Ti, P, S, Mn и Fe. Оптимизационна крива на ^{24}Mg в концентрация 10 mg/L е представена на Фигура 1.

Фиг. 1. Оптимизационна крива на ^{24}Mg в концентрация 10 mg/L.

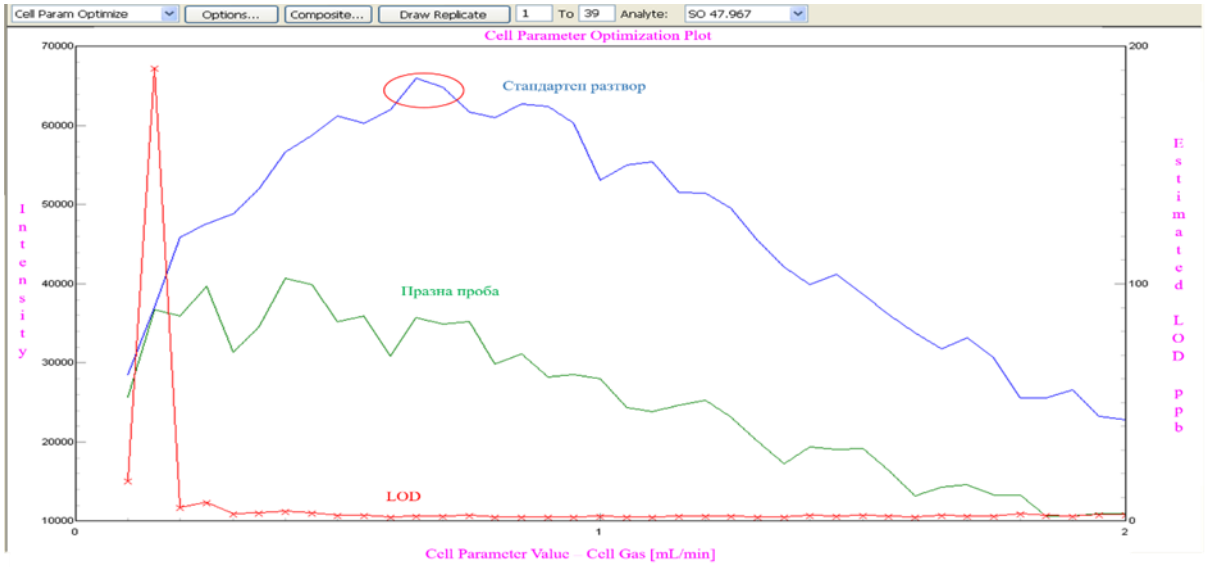
Предимството на прилагането на RPa е възможността за потискане на сигнала само на определени изотопи, което позволява едновременно определяне на макро- и микроелементи. Редукцията се получава чрез прилагане на напрежение между двойката електроди на динамичната реакционна клетка (DRC) (Tanner et al., 2002). Стойността на RPa се оптимизира с помощта на празна проба и стандартен разтвор на елементите и може да варира между 0.01 и 0.02 V. Стойността се избира в зависимост от очаквания концентрационен интервал на елемента и изотопното разпространение на съответния изотоп. Избраната стойност при оптимизацията на ^{24}Mg в концентрация е 10 mg/L *е* 0.016V. При тази стойност на RPa е възможно определяне както на по-ниски, така и на по-високи концентрации без да се достига наситен сигнал.

Друг матричен елемент в проби от отпадъци е сяра. Използването на най-разпространения изотоп ^{32}S има сериозно пречене от $^{16}O_2^+$, което води до невъзможност за неговото използване. Често за количествен анализ на сяра се използва ^{34}S. Проведени измервания на концентрацията на сяра при използване на ^{34}S в CPM на повърхностни води SPS-SW2 показа лоша точност. По тази причина в настоящата работа за определянето на сяра са оптимизирани параметри на DRC – дебит на реакционния газ [mL/min] и RPq [V].

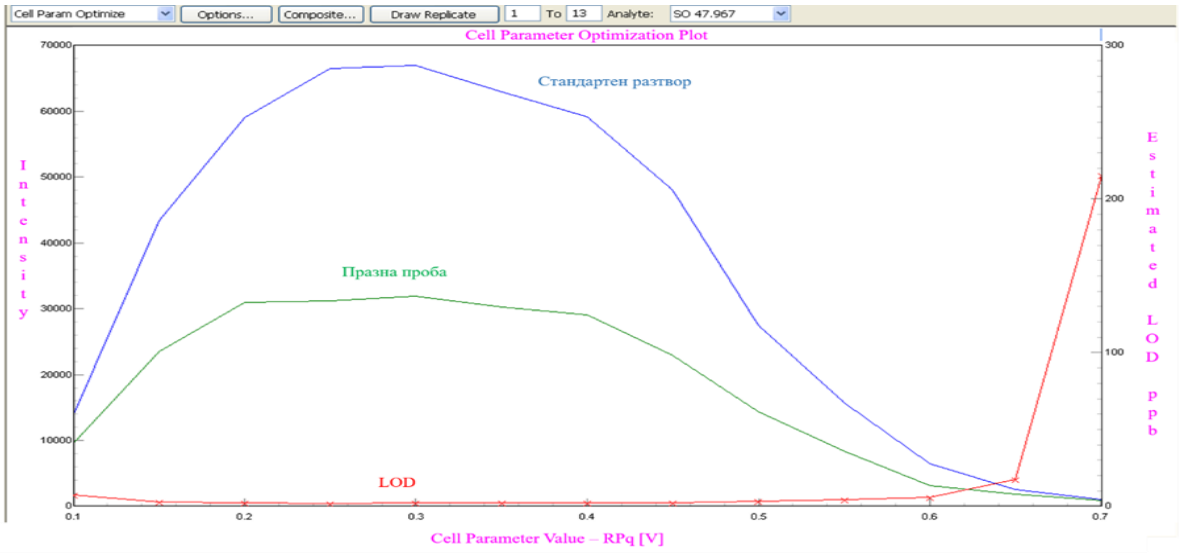
В DRC условия протича следната реакция: $^{32}S^+ + O_2 \rightarrow {}^{48}SO^+ + O$

Оптимизацията на дебита на реакционен газ O_2 и корекционен фактор RPq е проведена с празна проба (0.1% HNO_3 в дейонизирана вода) и стандартен разтвор на S в

концентрация 1 mg/L в 0.1% HNO_3. Избрани са стойности, при които образуването на оксид протича в най-висока степен (стандартния разтвор има най-висок интензитет, а границата на откриване (LOD) има най-ниска стойност). Оптимизационна крива за дебита на O_2 е показана на Фигура 2, а на RPq на Фигура 3.



Фиг. 2. Оптимизиране на скорост на O_2 за образуване и определяне на $^{48}SO^+$ в DRC.



Фиг. 3. Оптимизационна крива на RPq за за образуване и определяне на $^{48}SO^+$.

Оптимизационните криви показват, че образуването на оксид протича в най-голяма степен при 0.7 mL/min дебит на O_2 и стойност на RPq 0.3 V.

Основната част от микроелементите са определени в стандартен режим, с изключение на As и Se, чиито изотопи са повлияни от Ar-съдържащи йонни асоциати. С цел елиминиране на пречениятa, As и Se също са анализирани в DRC-режим с реакционен газ O_2 (Lyubomirova and Djingova, 2015). За всички микроелементи

калибрирането е проведено в концентрационен интервал от 0.01 до 100 µg/L. Оптимизираните условия са представени в Таблица 3.

Таблица 3. Инструментални параметри за определяне на макро- и микроелементи в проби от отпадъци.

Макроелементи			
Условия	изотоп	RPa [V]	Линеен обхват
Cell based	^{23}Na	0.017	0.1-10 mg/L
	^{24,25,26}Mg	0.016/0.015/0.015	0.1-10 mg/L
	^{27}Al	0.016	0.1-10 mg/L
	^{28}Si (в течни проби)	0.016	0.1-10 mg/L
	^{31}P	0.014	0.1-10 mg/L
	^{39}K	0.017	0.1-10 mg/L
	$^{42, 43, 44}$Ca	0.014/0.013/0.015	0.1-10 mg/L
	$^{46, 47,48,49}$Ti	0.012/0.012/0.014/0.012	0.1-2 mg/L
	^{55}Mn	0.012	0.1-2 mg/L
	^{54,56,57}Fe	0.014/0.017/0.014	0.1-10 mg/L
DRC	^{32}S→^{48}SO	RPq – 0.3V Скорост на O_2 – 0.7 mL/min	0.1-2 mg/L
Микроелементи			
Условия	изотоп	RPq [V]/Скорост на O_2 [mL/min]	
DRC	^{75}As→^{91}AsO	0.3/0.9	
	^{77}Se→^{93}SeO, ^{78}Se→^{94}SeO	0.3/1.5	
	^{80}Se→^{96}SeO, ^{82}Se→^{98}SeO	0.3/0.9	
Стандартни условия	^{6,7}Li, ^{9}Be, ^{10,11}B, ^{45}Sc, ^{51}V, ^{52,53}Cr, ^{59}Co, ^{58,60,62}Ni, ^{63,65}Cu, ^{64,66,68}Zn, ^{69,71}Ga, ^{72,74}Ge, ^{85,87}Rb, ^{86,88}Sr, ^{89}Y, ^{90,92}Zr, ^{93}Nb, ^{96,98}Mo, ^{102}Ru, ^{103}Rh, ^{104,105,108}Pd, ^{107,109}Ag, ^{112,114,116}Cd, ^{113,115}In, ^{116,118,119,120}Sn, ^{121,123}Sb, ^{125,126,128,130}Te, ^{132}Cs, ^{136,138}Ba, ^{139}La, ^{140}Ce, ^{141}Pr, ^{144,146}Nd, ^{147,149,151}Sm, ^{151,153}Eu, ^{155,158}Gd, ^{159}Tb, ^{161,162,163,164}Dy, ^{165}Ho, ^{166,167,168}Er, ^{169}Tm, ^{172,174}Yb, ^{175}Lu, ^{176,180}Hf, ^{181}Ta,^{182,184,186}W, ^{185,187}Re, ^{190,192}Os, ^{191,193}Ir, ^{194,195,198}Pt, ^{197}Au, ^{200,202}Hg, ^{203,205}Tl, ^{204,206,207,208}Pb, ^{209}Bi, ^{232}Th, ^{238}U		

IV.1.2 Оптимизиране на етапа на киселинно разлагане – избор на киселинна смес

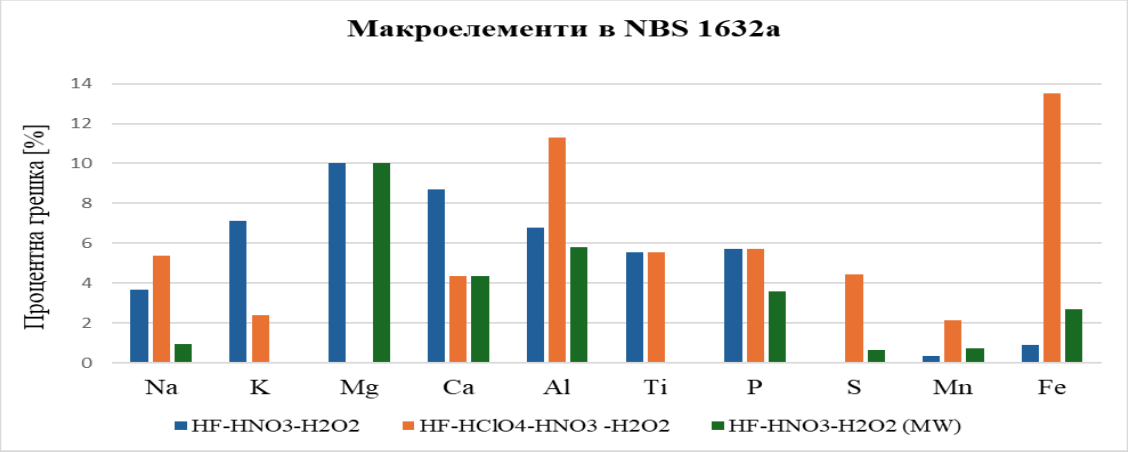
Проверена е ефективността на две киселинни смеси за разтваряне на открито – 10 mL HF, 8 mL HNO_3 и 3 mL H_2O_2 и същата, в комбинация с 5 mL $HClO_4$ на СРМ на битумни въглища – NBS 1632a и СРМ от утайки от ПСОВ – ERM-CC144 и CRM 029.

Към 0.25 g проба са добавени 10 mL конц. HF (в паралелна проба се добавят и 5 mL конц. $HClO_4$) в политетрафлуоретиленови съдове и са оставени за 24 часа. След това сместа се разтваря чрез нагряване на нагревателна плоча до редуциране на киселинната смес до 2/3 от първоначалния обем. Следва добавяне на нова порция от 10 mL конц. HF и нагряването продължава. При необходимост се добавя допълнителна порция от 10 mL

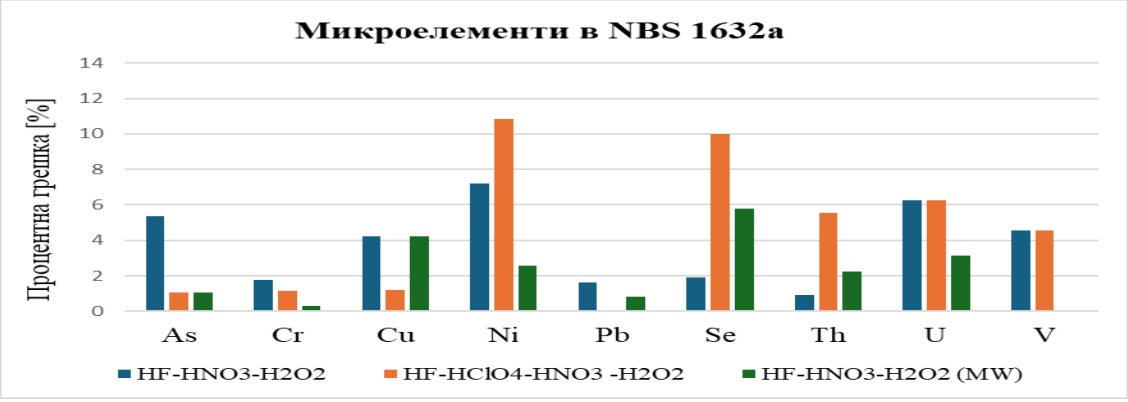
конц. HF до получаване на бистри разтвори. Киселинната смес се изпарява до влажни соли. Следва добавяне на 10 mL конц. HNO_3 и 3 mL H_2O_2 Разтворите се нагряват, докато обемът се редуцира до 0.5-1 mL. След охлаждане, пробите се прехвърлят в полипропиленови епруветки и се разреждат до 50 mL с двойно дейонизирана вода. От всяка от пробите са разтворени по три паралелни проби. По идентична процедура е подготвена и празна проба. Киселинната смес HF-HNO_3-H_2O_2 с редуцирани обеми (1mL-8mL-3mL) е използвана и за микровълново разтваряне. Точността на всяка процедура на разтваряне е оценена чрез изчисляване на процентна грешка съгласно формула 1:

(1) $$bias\ \% = \frac{(Cexp - Ccert)}{Ccert} * 100,$$

където Cexp е експерименталния резултат, получен от след прилагане на съответната процедура за разтваряне, Ccert е сертифицирана стойност. Данните за процентната грешка, получени при анализ на CPM NBS 1632a, са представени на Фигури 4 и 5.



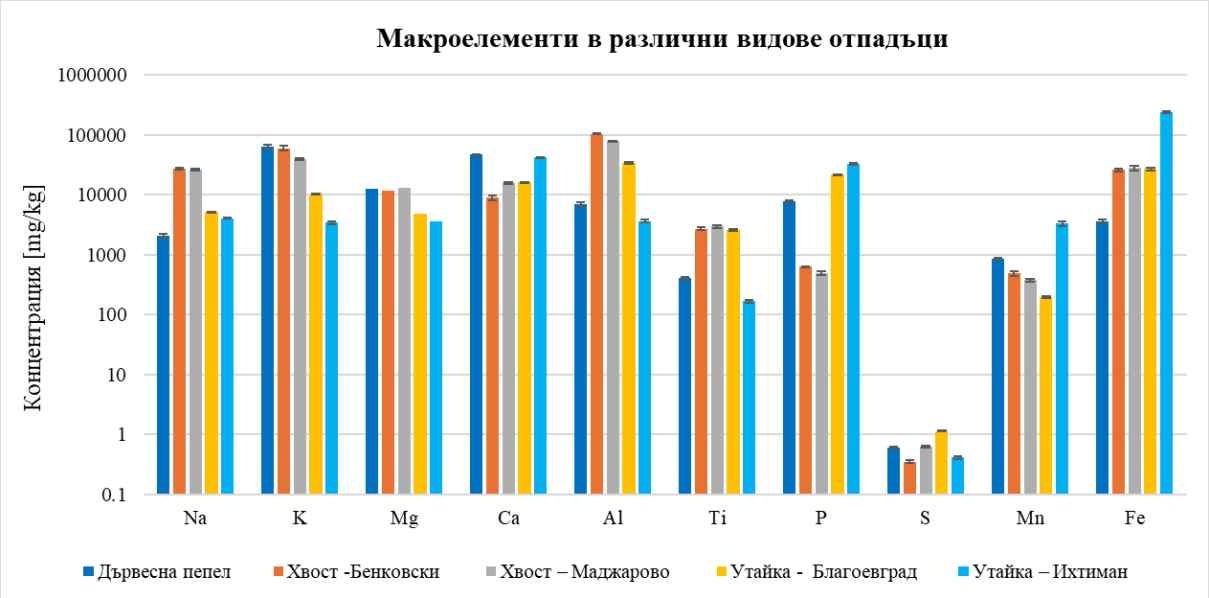
Фиг. 4. Процентна грешка [%] от анализ на макроелементи при прилагане на различни процедури за разтваряне.



Фиг. 5. Процентна грешка [%] от анализ на микроелементи при прилагане на различни процедури за разтваряне.

Данните показват, че пълно разтваряне на СРМ се получава с киселинната смес HF-HNO_3-H_2O_2 и добавяне на $HClO_4$ не е необходимо. Представените резултати показват, че при всички подходи за разтваряне се постига висока точност, а възпроизводимостта варира от 0.5 до 10%. С цел по-ефективно и по-бързо протичане на етапа на разтваряне, с по-малък разход на реактиви, в следващите експерименти разтварянето е провеждано в микровълнова система с 1mL HF, 8mL HNO_3 и 3 mL H_2O_2. Независимо от използваната киселинна смес, концентрацията на Hg е под LOD.

Методът за разтваряне и количествено определяне е приложен за определяне на съдържанието на химични елементи в различен вид твърди отпадъци – пепел, хвост и утайки от ПСОВ. Резултатите показват големи вариации на съдържанието на елементи в различните типове отпадъци, както и някои елементи в еднакъв вид отпадъци. Разликата по отношение на макроелементите е минимум 2 пъти (Фиг. 6).



Фиг. 6. Съдържание на макроелементите [mg/kg] в дървесна пепел, два типа хвост и два типа утайки от ПСОВ.

Големите вариации в състава на проби от отпадъци, който често е непредсказуем, инициира следващите експерименти за оптимизиране на полуколичествен метод като предварителен скрининг на проби от отпадъци.

IV.2 Полуколичествен ICP-MS метод за анализ

Анализът на проби от отпадъци е предизвикателство, поради следните проблеми: често матрицата и съставът на пробата са неизвестни, има големи вариации между различните типове проби и между отделните елементи (wt.%-ng/kg), СРМ с подходяща

матрица и състав не винаги са налични, което затруднява оценката на точността. Освен това, провеждането на предварителен полуколичествен анализ е полезно, за да се получи информация за потенциални пречения – матрични и спектрални, необходимост от прилагане на корекции, подготовка на стандартни разтвори за калибриране в подходящ концентрационен интервал. За изпълнението на полуколичествен анализ са необходими единствено стандартен разтвор, съдържащ поне три елемента и празна проба, а се получава информация за целия масов спектър (от ^{6}Li до ^{238}U). Обикновено количественият анализ се характеризира с добра точност. Процентната грешка е по-ниска от 10% (Chen et al., 2008), докато точността на полуколичествения метод е по-лоша и варира в доста широки граници, с процентна грешка от под 10% (Amarasiriwardena et al., 1997, Chen et al., 2008) до 30-50% (Krzciuk, 2015).

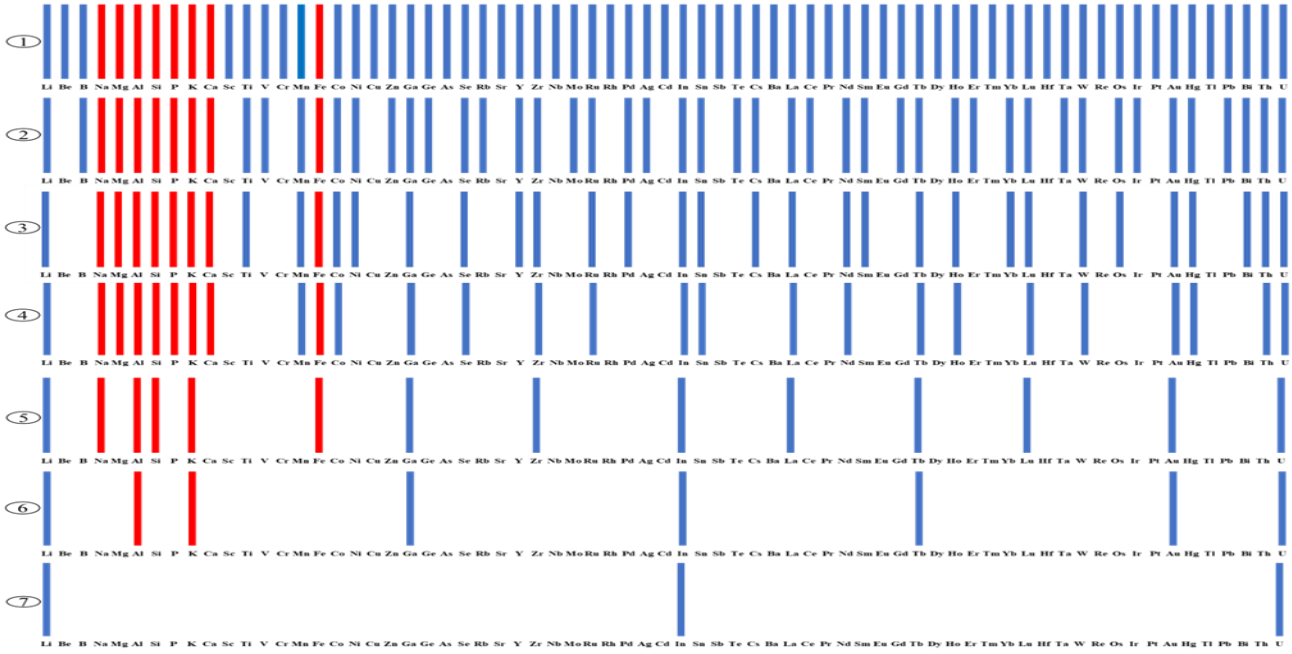
IV.2.1 Калибриране на полуколичествен метод

С настоящото изследване се цели да се оцени влиянието на броя на елементите в етапа на калибриране и матрицата на разтвора за калибриране върху точността на полуколичествения метод за анализ на проби от отпадъци.

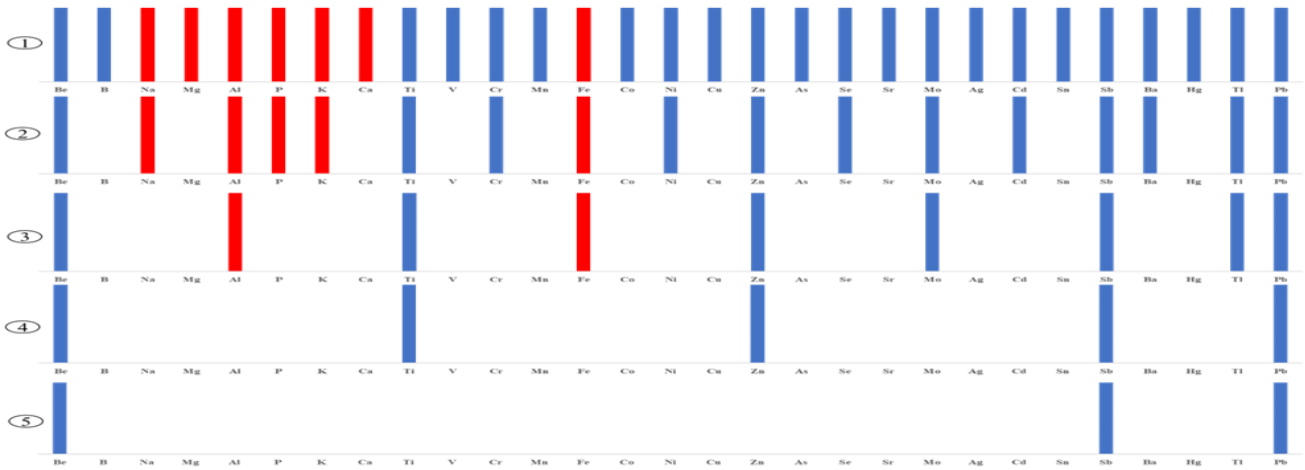
За калибриране са използвани два подхода. Първият включва седемстъпкова процедура със стандартен разтвор, съдържащ 69 елемента (макроелементи - Na, Mg, Al, Si, P, Ca, K, Fe и микроелеленти - Li, Be, B, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb Te, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta,W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Th, U). Във вторият подход се прилага петстъпкова процедура с разтвор на сертифициран референтен материал CRM 029, съдържащ 29 елемента (макроелементи - Na, Mg, Al, K, Fe и микроелементи – Be, B, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Ba, Hg, Tl, Pb) със сертифицирани стойности.

За да се провери влиянието на броя на елементите, използвани за калибриране, върху точността на резултатите за определяните 69 елемента в моделните разтвори и разтвора на CRM 029, са проведени седем независими експеримента за калибриране с воден стандартен разтвор с включени 69, 50, 36, 27, 14, 8 и 3 елемента. Елементите, използвани за калибриране със стандартен разтвор са представени на Фигура 7. Макроелементите са представени в червен цвят, а микроелементите в син цвят. След всяко проведено калибриране са анализирани референтен материал LGC6177, сертифицирани референтни материали CRM 029 и ERM CC-155, проби от утайки от

ПСОВ. Аналогично, калибрирането със CRM 029 и измерване на референтен материал LGC6177, сертифицирани референтни материали CRM 029 и ERM CC-155, проби от утайки от ПСОВ, е извършено пет пъти. Първия път за калибриране са използвани 29 елемента със сертифицирани стойности в CRM 029, а на всеки следващ етап е елиминиран един междинен елемент. В петата стъпка калибрирането е проведено с три елемента (Фиг. 8). Макроелементите са представени в червен цвят, а микроелементите в син цвят. Точността на всяка стъпка е оценена чрез изчисляване на процентна грешка от анализа на три СРМ - LGC 6177, CRM 029 и ERM-CC144 с помощта на формула 1.



Фиг. 7. Макро- и микроелементи, използвани за калибриране в седем последователни етапа с воден стандартен разтвор.



Фиг. 8. Макро- и микроелементи, използвани за калибриране в пет последователни етапа със CRM 029.

IV.2.2 Оптимизиране на инструментални параметри (RPa)

Приложението на полуколичествения метод дава възможност да се получат данни за съдържанието на всички елементи в пробата (от 6 amu до 240 amu, 69 елемента), изчислени въз основа на вътрешни фактори на отговор (Response Factors RF, брой йони за единица концентрация) при калибриране с минимум три елемента (Chen et al., 2008; Jitaru et al., 2003). В класическия метод, предоставен от производителя, масовият интервал от 6 amu до 240 amu е разделен на четири интервала, представени в Таблица 4(А). При използване на този метод, за матричните елементи се получават обикновено наситени сигнали. По тази причина, в настоящата работа стандартният метод е модифициран чрез разделяне на масите на макроелементите в отделни масови интервали. Сигналът на техните изотопи (^{23}Na, $^{24–26}$Mg, ^{27}Al, $^{28–30}$Si, ^{31}P, ^{39}K, $^{42–44}$Ca, $^{54,56–58}$Fe) е редуциран чрез въвеждане на RPa параметър. Оптимизираните масови интервали и въведените стойности на RPa за всеки масов интервал са показани в Таблица 4(Б).

И в двата случая изотопите за кислородни (16, 17, 18) и аргонови (40, 41) йони са пропуснати, за да се избегне претоварване на детектора (Jitaru et al., 2003).

Таблица 4. Разделяне по масови интервали и оптимизиране на RPa [V].

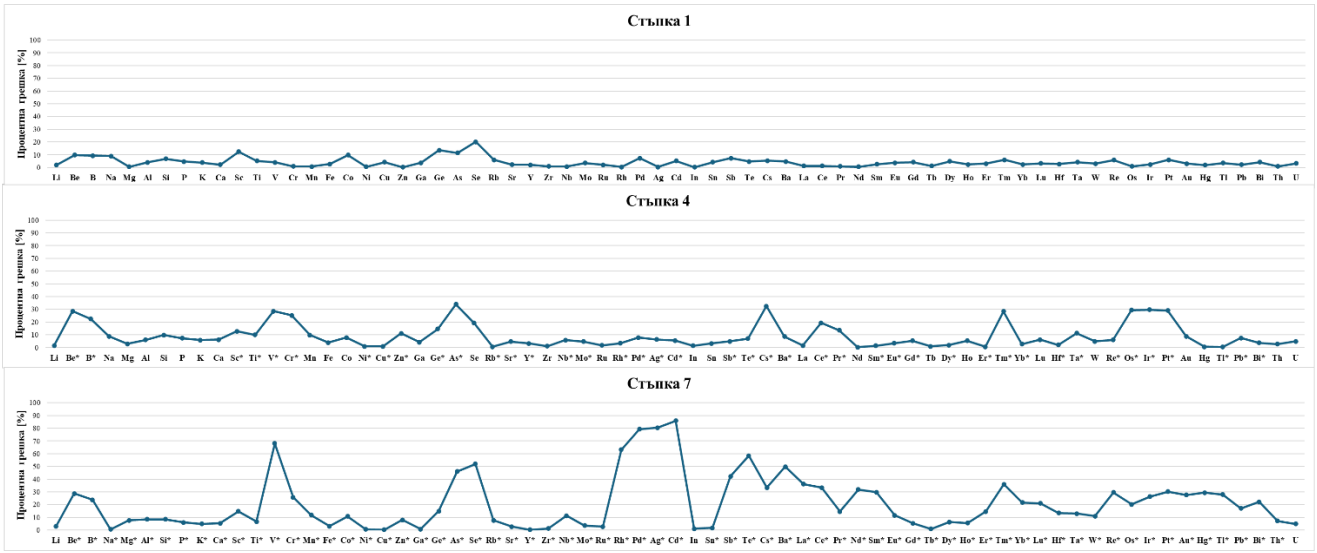
А				
Начална маса [amu]	**Крайна маса [amu]**	**Време за измерване на маса [ms]**	**Време на интегриране [ms]**	**RPa [V]**
6	15	50	500	0
19	39	50	1050	0
42	210	50	8450	0
230	240	50	550	0
Б				
6	15	50	500	0
19	22	50	200	0
23	23	50	50	0.017
24	26	50	150	0.016
27	28	50	100	0.016
29	30	50	100	0.013
31	31	50	50	0.014
32	38	50	350	0
39	39	50	50	0.017
42	44	50	150	0.015
45	53	50	450	0
54	54	50	50	0.014
55	55	50	50	0
56	56	50	50	0.017
57	58	50	50	0.014
59	210	50	7600	0
230	240	50	550	0

IV.2.3 Калибриране с мултиелементен стандартен разтвор

За да се провери влиянието на броя на елементи, използвани за калибриране, върху точността на определяне на 69 елемента, е извършено последователно калибриране със 69, 50, 36, 27, 14, 8 и 3 елемента. За калибриране са използвани три стандартни разтвора със следните концентрации: Стандартен разтвор 1 – макроелементи 1 mg/L, микроелементи – 10 μg/L; Стандартен разтвор 2 – макроелементи 5 mg/L, микроелементи – 50 μg/L; Стандартен разтвор 3 – макроелементи 10 mg/L, микроелементи – 100 μg/L), за да се анализират другите два стандартни разтвора и течни и твърди СРМ. Точността за всеки елемент се изследва по отношение на процентната грешка (относителна грешка, формула 1). Представени са средни стойности на всеки от стандартните разтвори от поне 3 измервания. Получените данни (Фиг. 9) показват, че при използване на пълния набор от елементи, присъстващи в стандартния разтвор (69) за калибриране, стойностите на процентната грешка са в интервала 0.1 и 11.3% (с изключение за Se – 20.1%), съизмерими с количествен анализ. Причината за малките отклонения се дължи на факта, че в този случай не се извършва интерполация, тъй като RF на всеки аналит се актуализира въз основа на директно калибриране. Отклонението се дължи само на случайни грешки от измерването.

Точността при определяне на концентрацията на макроелементите (Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Fe) не се повлиява значително от отсъствието им при калибрирането. При тях относителната грешка варира между 0.5 и 9.8%, като дори в някои случаи може да бъде по-ниска при изключването им от елементите за калибриране (например за Na и P). Резултатите за микроелементите показват, че точността варира от 0.1 до 11%, когато съответният елемент присъства в метода, с изключение на Se – 21%.

Данните показват също, че за голяма част от микроелементите точността не се променя съществено при изключването им от калибрирането. Относителната грешка варира от 0.1 до 15% за 28 елемента (Sc, Ti, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Sn, Pr, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Hf, Ta, W, Th). За останалите елементи грешката нараства при тяхното елиминиране от калибрирането. Например за Be, B, Cr, Yb, Lu, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, и Bi относителната грешка е от 15 и 30%, за As, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Tm достига до 30 – 50%, а за V, Se, Rh, Pd, Ag, Cd и Te е над 50%.



Фиг. 9. Процентна грешка [%] при определянето на 69 елемента във водни стандартни разтвори при намаляване на броя на елементите за калибриране.

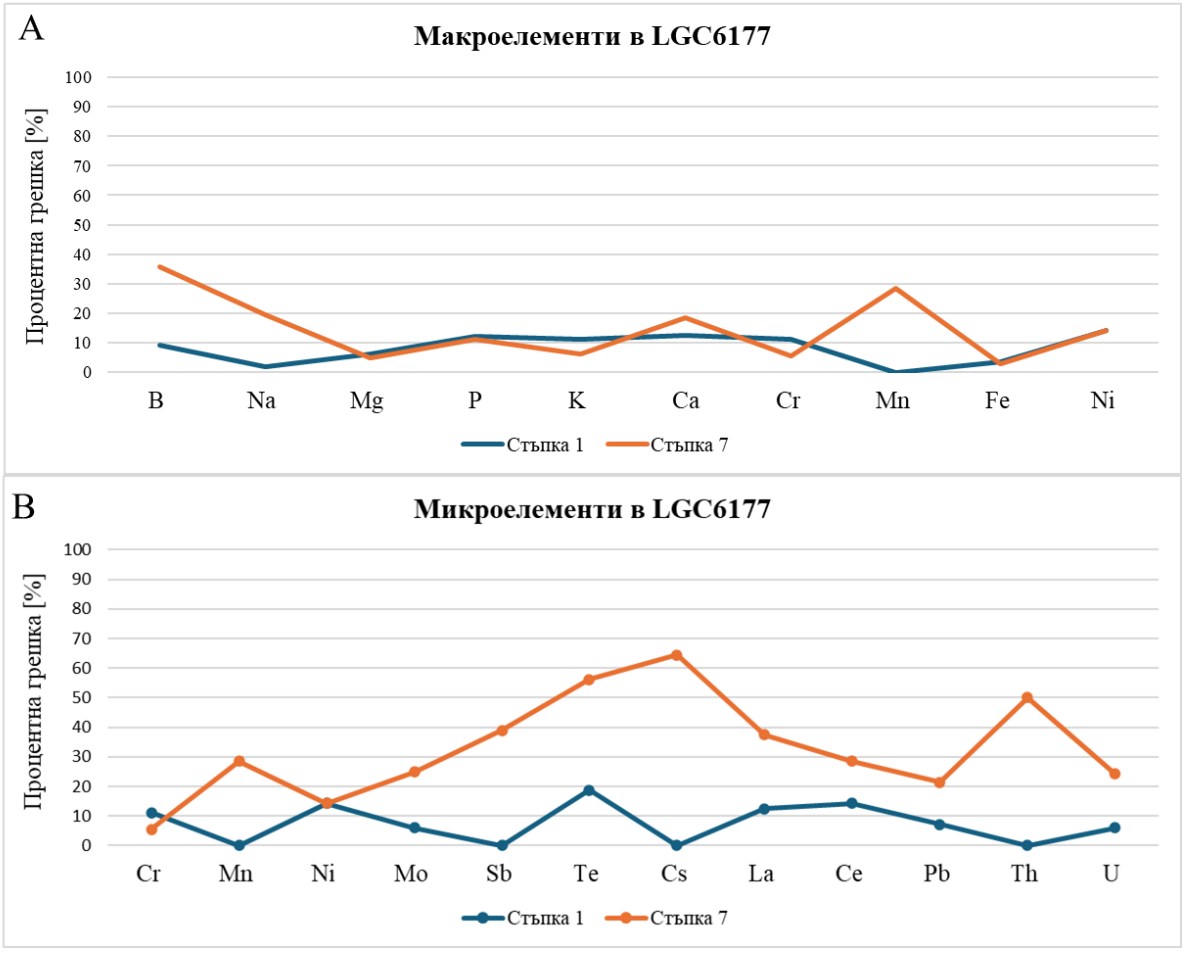
Важно е да се установи не само връзката между относителна грешка и отсъствието на конкретния елемент от етапа на калибриране, но и от елиминирането на елементи със съседни до неговата маси, т.е. стесняване на интервалите на интерполиране. За 13 елемента (Be, B, As, Se, Cs, La, Ce, Nd, Sm, Lu, Os, Ir, Pt) се вижда рязко понижение в точността на резултатите при изключването им от калибрирането и варира от 13-54%, независимо от присъствието на елементи със съседни маса. За други, като V, Cr, Rh, Pd, Ag, Cd, Sb, Te, Ba, Pr, Eu, Tm, Yb, Hf, Re, Hg, Tl, Pb и Bi, голямо влияние оказва именно присъствието и отсъствието на елементи със съседните маси след елиминирането им. Грешката варира в широк интервал от под 1% (Cr, Ag, Cd, Ba, Eu) до 80–90% (Pd, Ag, Cd). Нарастването на процентната грешка би могло да се дължи на спектрални пречения и на невъзможността за коректна интерполация при стандартни условия на измерването в голям интервал на интерполация. При останалите микрокомпононти (Sc, Ti, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Sb, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Ta, W, Au, Th, U) редуцирането на броя на елементите не оказа съществено влияние върху точността на резултатите.

Оценката на получените данни показва, че въпреки теоретичната възможност за получаване на количествени резултати при калибриране с три елемента, при определянето на някои микро- и следови елементи грешката е над 50%. Относителната грешка от стъпка 1 до стъпка 4 е между 20 и 34%. Въз основа на тези данни може да се приеме, че полуколичественият анализ се прилага успешно, с относителна грешка до 30%, но за микроелементите е необходимо да се осигурят по-тесни интервали и наличие

на елемент за калибриране през поне 3–4 маси (както е например в стъпка 4). Намаляването на броя на макроелементите не повлиява точността на определянето им в широк интервал и всеки от тях може да се използва за калибриране.

IV.2.4 Анализ на сертифициран референтен материал от инфилтрат от сметище LGC6177

Фигура 10 представя процентните грешки (%), получени в Стъпка 1 и Стъпка 7 за CRM LGC6177 (инфилтрат от сметища). Стойностите са пресметнати с помощта на сертифицирани стойности или с концентрациите, получени от количествен анализ. Точността на определяне на несертифицираните елементи е определена чрез стандартна добавка.



Фигура 10. Процентна грешка [%] при полуколичествен анализ на референтен материал LGC 6177.

Анализираният референтен материал има сложна матрица, което е предпоставка за наличие на редица матрични и спектрални пречения, които биха могли да окажат влияние по време на анализа. Въпреки това, са получени относително ниски отклонения

от сертифицираните стойности на макроелементите (Na, K, Ca, Mg, Fe, Si, P, B). Пресметнатата процентна грешка варира между 0.3 и 18% в присъствие и 0.8 и 20% в отсъствие на дадените макроелементи. За Mg и P тя е дори по-ниска, когато те са изключени от калибрирането. Изключение прави единствено B, при който процентната грешка достига 36% в негово отсъствие от набора от елементи за калибриране.

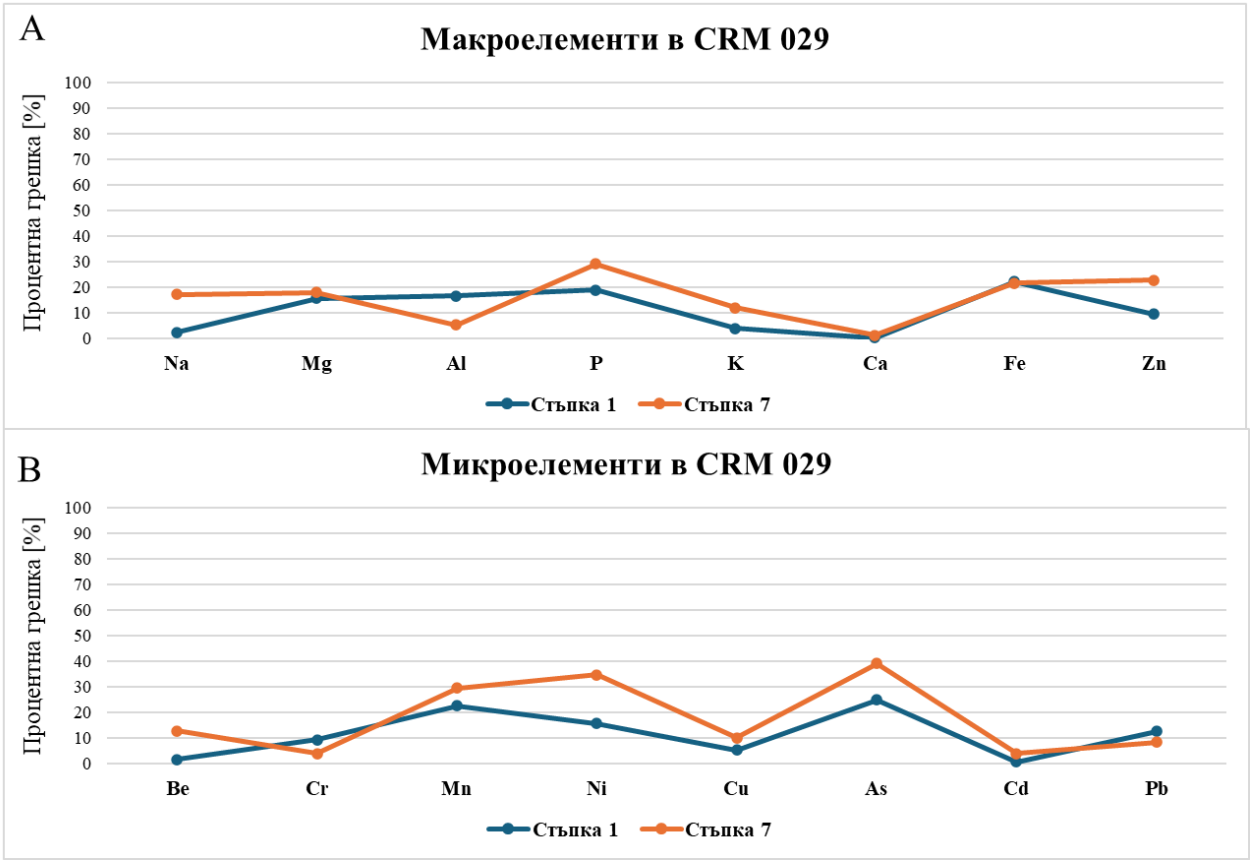
Интервалите, в които варира грешката при определяне на микро- и следовите елементи, са много по-широки от тези на макроелементите. Това е показателно за зависимостта ú от концентрацията на елемента като някои от тях присъстват в ултраниски концентрации. Допълнително, за тях се очаква наличие на спектрални пречения от матрични елементи. При участие на микроелементите в калибрирането, процентно отклонение над 30% се наблюдава за елементи, присъстващи в концентрации между 0.09 и 0.6 μg/L (за Se – 36.6 μg/L), като най-високо е за As – 44%. В отсъствие на елементите, отклонението е над 30%. Освен ниските концентрации, за нарастване на грешката допринася и наличието на спектрални пречения. Някои редкоземни елементи (РЗЕ - Y, La, Ce, Pr, Nd, Eu, Tb, Ho и Tm), както и In, Ta, Th, U, присъстват в концентрации под 1 μg/L. Въпреки това, определянето им се характеризира с грешка до 50% с изключение на Eu и Ho. Be, Re, Os, Pt са под LOD както при полуколичествения, така и при количествения анализ. Други следови елементи (Rh, Ag, Cd, Sm, Dy, Er, Yb, Lu, Ir, Au и Tl) имат измерими концентрации (под 1 μg/L) при прилагане на количествен анализ, но са под LOD при полуколичествения анализ поради по-ниската му чувствителност. Сравнението на точността на полуколичествввния анализ с литературни данни е невъзможно, поради недостатъчно данни за провеждане на полуколичествен анализ на отпадъчни води. Въпреки това пресметнатият диапазон за процентно отклонение е задоволителен, като се имат предвид данни за точност от полуколичествен анализ на природни води – процентна грешка между 10% (Chen et al, 2008) и 50% (Jitaru et al., 2003).

Факторите, които повлияват точността на полуколичествения анализ, са сложни и освен участието на елемента в калибриране, голямо влияние оказват концентрациите на елементите, присъствие на спектрални пречения и наличието на елементи със съседни маси. В потвърждение на това е значителното увеличение на грешката при определяне на V, Pd, Sb, Te, Cs, Ba, Eu и Hg след изключване на елементите със съседни маси, както вече е установено за водния стандартен разтвор.

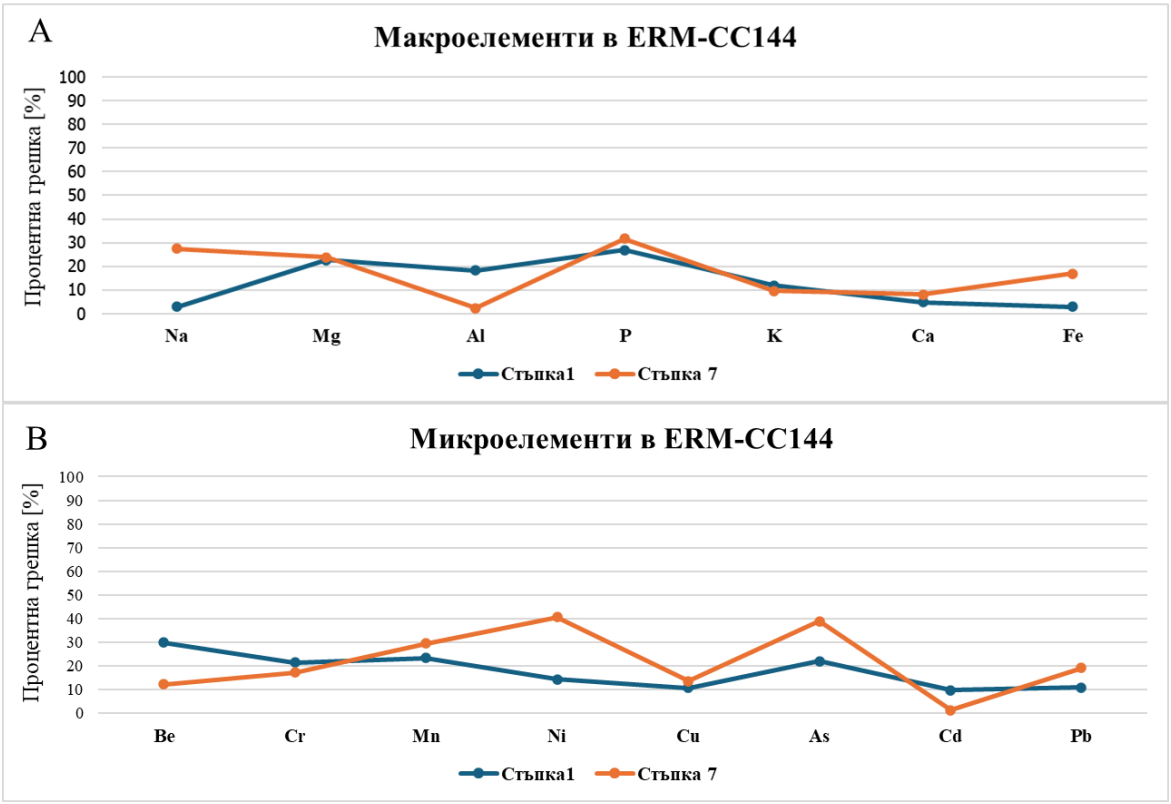
Представените резултатите показват необходимостта от внимателен подбор на елементи и брой елементи за калибриране, за да се осигурят тесни интервали на интерполация (например през 3–4 елемента) особено когато целта на анализа е да се получи задоволителна точност за микро- и следови елементи, присъстващи в концентрации, близки до LOD. При големи масови интервали резултатите за тях са само полуколичествени и грешката на анализа може да бъде над 100%.

IV.2.5 Анализ на сертифицирани референтни материали от утайки от ПСОВ

Резултатите от анализа на твърдите СРМ при провеждане на седемте стъпки на калибриране с воден стандартен разтвор са представени в Фигура 11 (CRM 029) и Фигура 12 (ERM-CC144). Данните показват, че концентрациите на макроелементите Na, Mg, P, K, Ca и Fe и в твърдите СРМ се характеризират с постоянна грешка, която не зависи значително от присъствието на елементите в калибрирането, както вече е установено за течния референтен материал LGC6177. Точността, изчислена като процентно отклонение, достига максимална стойност от 15% до 30%.



Фигура 11. Процентна грешка [%] при полуколичествен анализ на СРМ CRM 029, за концентрациите на макроелементите и някои микроелементи, след последователно редуциране на елементите, използване за калибриране на метода.



Фиг. 12. Процентна грешка [%] при полуколичествен анализ на СРМ ERM-CC144, за концентрациите на макроелементите и избрани микроелементи, след последователно редуциране на елементите, използване за калибриране на метода.

По отношение на микро- и следовите елементи е установено, че точността зависи от няколко фактора. Когато присъстват като калибриращи елементи, отклонението достига до 30% и при двете проби, като за някои елементи (Ti, V, Ga, As, Rb, Sn, U) то е до 15% в единия СРМ и до 30% във втория СРМ. При елиминирането им от метода, грешката се повишава при по-голямата част от елементите. Стойности до 15% отклонение се получава за ограничен брой елементи (Cr, Ga, Ge, Cd, La, Ce, Nd и в двата СРМ; Ti, Cr, Sr, Cs, Eu, Pb в CRM 029; Be, Zr, Ag, Sn, Dy в ERM-CC144). Процентното отклонение варира между 15 и 30% за 11 елемента и в двата СРМ (B, Sc, Mn, Co, Cu, Zn, Rb, Y, Ba, Bi, Th), за Be, Se, Zr, Ag, Sn, Sb, Gd, Tb в CRM 029 и за Ti, V, Cr, Sr, Te, Pb в ERM-CC144. Това показва, че е възможно коректното определяне чрез полуколичествен метод на около половината елементи. Отклонения между 30 и 50% са получени за Ni, As, Nb, Mo, Pr, Sm, Hf, Ta, W, Au, Hg и в двата СРМ, за V, Te, Dy, Ta, в CRM 029 и за Sb, Cs, Gd в ERM-CC144.

Разликата в грешката за някои микроелементи в двата СРМ (напр. Cr, Ag, Sb и някои от РЗЕ) със сходна матрица и съответно подобни спектрални пречения, може да

бъде обяснена с тяхната различна концентрация. Грешка над 50% е установена за Ho, Er, Yb, Lu в CRM 029 и за Eu и Tb в ERM-CC144, присъстващи в концентрации под 0.5 mg/kg. Очевидно, изключването на елементи, присъстващи в следови концентрации, води до тяхното определяне с много лоша точност. Показателно за по-ниската чувствителност на полуколичествения от количествен метод е невъзможността да се определят следовите елементи Sc, Se, Ho, Er, Yb, Tl и др. в ERM-CC144. Въпреки очакванията за силно влияние на матрицата и съответно наличието на силни спектрални пречения при липса на корекции в полуколичествения анализ, по-голямо влияние върху точността оказва концентрацията, в която присъства даденият елемент.

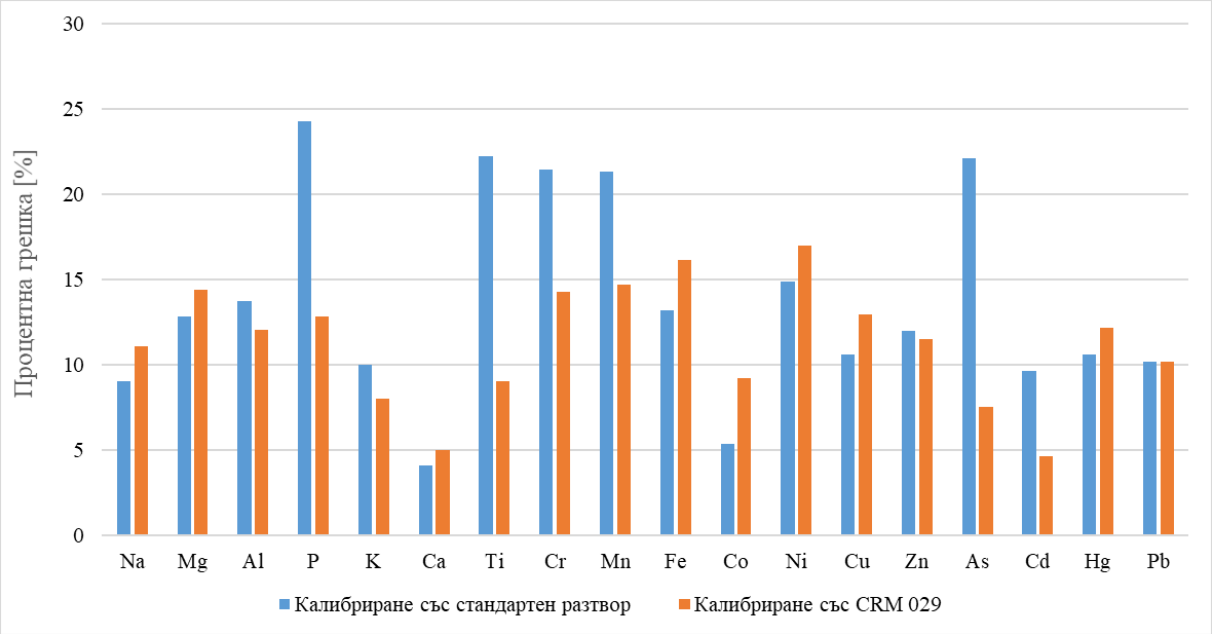
Резултатите от анализа на твърдите СРМ дават основание да се направи заключението, че благодарение на използването на корекционен фактор RPa за макроелементите, е възможно определянето на около 40 елемента с грешка до 30%. За елементи, присъстващи в концентрация над 1 mg/kg, отклонението варира в определен интервал, който не зависи от броят на елементите, включени в калибрирането, например за Ti (0.5 – 16%), Cr (1 – 15%), Cd (1 – 14%) в CRM 029 и Ti (10 – 32%), Co (1.5 –23%), Cd (2 – 13%) в ERM-CC144 (възможно е дори понижаване на процентното отклонение при наличието на по-малък брой елементи). Редукцията на елементи за калибриране най-значително понижава точността на определяне на елементи в следови концентрации, например за As, Se, Pr, Eu, Tb, Ho, Er, Yb, Lu, Hf, и Au, особено при наличие на спектралните пречения (Se, V).

IV.2.6 Сравнение в точността на резултатите, получени при калибриране с воден стандартен разтвор и с разтвор на СРМ

Проведен е анализ на СРМ от утайка от ПСОВ ERM-CC144 след калибриране със CRM 029 с различен брой елементи. При калибрирането са включени 29 елемента със сертифицирана стойност от състава на CRM 029, като в първия етап калибрирането се провежда с 29 сертифицирани елементи, а при всяко следващо калибриране броят им се редуцира до 3 елемента в пета стъпка (Фиг. 8) – Be, Sb, Pb.

При участието на всички елементи в калибрирането, процентното отклонение достига до 16%, а възпроизводимостта до 10%. След елиминирането им точността намалява за As, Co, Hg, Mn и Ni, която е в интервала 30–45% за As и Hg, и в интервала 20 - 30% за Mn, Co и Ni.

За да се демонстрира влиянието само на матрицата, а не и броя на елементите за калибриране, на Фигура 13 са представени стойностите на процентната грешка, придружена със стандартно отклонение на сертифицираните елементи от стъпките, в които те участват в калибрирането с воден стандартен разтвор и CRM 029.



Фиг. 13. Сравнение между процентната грешка [%] на експерименталните резултати при определяне на сертифицирани елементи в CPM ERM-CC144 след калибриране със стандартен разтвор и CRM 029 от стъпките, в които всички елементи се използват за калибриране.

От фигурата се вижда, че отклоненията на резултатите, получени след калибриране със CRM 029, са с максимална стойност 15% (с изключение на Ni – 17% и Fe – 16%), а при използване на стандартен разтвор – до 25%. Статистическата значимост на резултатите, получени чрез калибриране с воден стандартен разтвор и CRM 029, е оценена чрез прилагане на t-тест. Данните показват, че независимо на прилагания подход за калибриране, добро съвпадение между експерименталните и сертифицираните стойности са получени за Na, Ca, Co, Zn, Cd, Hg и Pb. Статистически значима разлика се получава за Mn и Ni и при двата подхода. За Al, P, K, Ti, Cr, Ti и As и при калибриране се получава по-добро съвпадение на експерименталните и сертифицираните стойности при калибриране със CRM 029, а за Mg, Fe и Cu при калибриране с воден стандартен разтвор. Проведеният експеримент показва, че при наличие на подходящ CPM, с матрица, близка до тази на изследваната проба и сертифицирани стойности за достатъчен брой макро- и

микрокомпоненти, е препоръчително калибрирането да се проведе със СРМ, с цел получаването на по-добра точност.

IV.2.7 Приложение на полуколичествен метод за анализ на проби от утайки от ПСОВ

Разработеният полуколичествен метод е приложен за анализ на проби от утайки от ПСОВ. В Таблица 5 са представени резултатите за макроелементи, а в Таблица 6 за микро- и следови елементи *(средна стойност ± стандартно отклонение)*, получени след калибриране с мултиелементен стандартен разтвор (МСР) и със СРМ, с максимален брой елементи и при двата подхода.

Таблица 5. Концентрации на макроелементи в утайки от ПСОВ след калибриране с мултиелементен стандартен разтвор (МСР), CRM 029 и количествен анализ.

	Утайка – Благоевград [mg/kg]			**Утайка – Ихтиман [mg/kg]**		
Ел.	Кал. с МСР	Кал. с CRM 029	Кол. анализ	Кал. с МСР	Кал. с CRM 029	Кол. анализ
Na	4386±175	3146±140	5124±105	3567±163	3004±108	4068±102
Mg	5616±224	7454±251	4845±208	2591±103	3191±112	3587±108
Al	33252±1995	32690±1847	33449±1240	3479±208	3460±200	3643±190
P	15110±760	19511±810	21564±650	31477±1573	31085±1680	32806±1300
K	5745±270	9215±294	10251±230	3594±180	3836±192	3418±165
Ca	15854±634	16854±680	16029±610	35212±1300	39128±1410	41649±1180
Fe	28112±1405	23622±1360	26804±1210	196024±9800	164158±8200	238603±10900

Концентрациите на Ru, Rh, Re, Os, Ir и Pt са под LOD и при количественото, и при полуколичественото изследване и не присъстват в Таблица 6. Степента на близост между резултатите от количествен и полуколичествен анализ варира за отделните елементи. Вижда се че за основната част от елементите те са относително близки. Тези резултати демонстрират пригодността на полуколичествения анализ като възможност за бърз метод за охарактеризиране на проби от отпадъци и откриване на разликите в съдържанието на елементи между различните типове проби, за получаване на информация за съдържанието на матрични, микро- и следови елементи със задоволителна точност при калибриране само с един стандартен разтвор, но при прилагане на тесни масови интервали на интерполация. За малка част от микроелементите, например Mn, Zn, Mo, Sn и Th, се наблюдават значителни разлики, независимо от начина на калибриране. Намаляването на броя на елементите за калибриране води до най-сериозно увеличаване на разлика в експерименталните резултати от полуколичествения и количествен анализ за елементите, присъстващи в концентрации близо до LOD, например Mo, Rh, W, Tl и

РЗЕ. В случаите, когато е необходима висока точност с под 10% грешка, може да се приложи количествен анализ като втора стъпка.

Таблица 6. Концентрации на микро- и следови елементи в утайки от ПСОВ след калибриране с МСР, CRM 029 и количествен анализ.

	Утайка – Благоевград [mg/kg]			**Утайка – Ихтиман [mg/kg]**		
Елем.	Кал. с МСР	Кал. със CRM 029	Кол. анализ	Кал. с МСР	Кал. със CRM 029	Кол. анализ
Li	10.1±0.8	8.2±0.7	9.0±0.5	0.20±0.09	0.23±0.07	0.24±0.04
Be	1.3±0.1	1.0±0.1	1.13±0.06	0.41±0.02	0.16±0.02	0.08±0.01
B	<0.002	0.64±0.05	0.82±0.03	<0.002	<0.002	<0.002
Ti	2052±102	2213±110	2573±91	113±6	162±8	166±7
V	86±7	58±6	82±5	74±6	83±6	80±4
Cr (500)	91±5	96±4	88±4	252±12	265±15	185±11
Mn	112±9	162±8	194±6	3070±245	3149±250	3316±329
Co	6.9±0.6	5.8±0.5	6.5±0.3	34±2	31±2	34±1
Ni (350)	37±2	26±1	29±1	150±6	97±4	108±3
Cu (1600)	208±9	221±8	229±7	437±19	471±21	504±12
Zn (3000)	1285±102	896±89	1108±60	459±35	500±38	670±30
Ga	7.9±0.7	10.0±0.7	10.8±0.5	2.3±0.2	3.4±0.3	3.8±0.2
As (25)	11±1	14±1	15±1	18±2	18±2	12±1
Se	<0.024	<0.024	85±5	<0.024	<0.024	<0.024
Rb	35±2	36±2	26.2±0.9	4.7±0.3	4.4±0.2	7.6±0.3
Sr	154±8	161±9	126±5	177±8	190±7	152±6
Y	7.0±0.4	8.2±0.5	7.1±0.4	0.98±0.5	1.2±0.4	1.1±0.2
Zr	33±2	39±3	30±1	5.1±0.3	6.3±0.4	5.2±0.1
Nb	3.3±0.2	4.0±0.2	2.1±0.1	0.67±0.04	0.88±0.04	0.71±0.02
Mo	4.3±0.2	6.6±0.3	3.5±0.2	9.7±0.5	16.3±0.7	13.2±0.2
Pd	0.98±0.09	0.98±0.09	1.41±0.06	0.39±0.03	0.25±0.02	0.45±0.03
Ag	1.28±0.06	3.1±0.4	3.5±0.2	1.2±0.1	0.91±0.09	0.93±0.04
Cd (30)	1.9±0.2	1.9±0.2	2.0±0.1	0.41±0.03	0.51±0.03	0.57±0.02
In	0.060±0.005	0.10±0.01	0.11±0.01	<0.002	<0.002	<0.002
Sn	19.2±0.8	14.8±0.6	13.6±0.3	17.7±0.6	14.5±0.4	15.3±0.2
Sb	1.8±0.2	2.0±0.1	2.5±0.1	1.3±0.1	2.3±0.1	2.9±0.1
Te	0.36±0.03	0.83±0.06	0.65±0.03	0.64±0.05	0.49±0.04	0.78±0.03
Cs	7.2±0.6	4.6±0.4	6.8±0.3	<0.002	0.14±0.01	0.13±0.01
Ba	419±33	482±38	480±15	266±21	229±16	226±11
La	12.2±0.6	6.7±0.4	10.7±0.3	1.8±0.1	0.86±0.05	1.6±0.1
Ce	23±1	12.7±0.6	19.3±0.8	2.6±0.1	1.4±0.1	2.5±0.1
Pr	2.6±0.2	1.3±0.1	2.2±0.1	0.19±0.02	0.61±0.04	0.35±0.02
Nd	9.7±0.6	5.2±0.3	7.8±0.2	1.0±0.1	0.65±0.02	1.1±0.1
Sm	2.4±0.2	1.4±0.1	2.0±0.1	0.24±0.02	0.24±0.02	0.51±0.03
Eu	0.50±0.04	0.30±0.03	0.54±0.04	0.10±0.02	0.06±0.02	0.03±0.01
Gd	1.9±0.1	1.4±0.1	2.1±0.2	0.20±0.02	0.14±0.01	0.35±0.03
Tb	2.6±0.2	1.9±0.2	2.27±0.02	<0.004	0.14±0.01	<0.004
Dy	1.4±0.1	1.1±0.1	1.2±0.1	0.16±0.01	0.12±0.01	0.20±0.02
Ho	3.2±0.2	2.4±0.1	2.26±0.02	0.10±0.02	0.22±0.02	0.05±0.01
Er	0.72±0.06	0.73±0.06	0.68±0.04	0.12±0.02	0.06±0.01	0.10±0.01
Tm	4.7±0.2	3.1±0.2	0.16±0.03	2.5±0.2	2.7±0.2	0.69±0.04
Yb	0.46±0.03	0.54±0.03	0.65±0.04	0.06±0.02	0.04±0.01	0.15±0.01
Lu	<0.004	<0.004	0.10±0.01	<0.004	0.06±0.01	0.02±0.01
Hf	0.82±0.07	1.1±0.1	0.60±0.03	0.16±0.02	0.14±0.02	0.09±0.02
Ta	0.26±0.02	0.42±0.03	0.14±0.01	<0.004	0.06±0.01	0.015±0.001
W	<0.002	13.6±0.5	5.0±0.2	<0.002	10.0±0.5	5.5±0.2

Au	<0.002	0.14±0.02	0.11±0.01	<0.002	<0.002	<0.002
Hg (16)	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
Tl	<0.012	0.16±0.02	0.24±0.02	<0.012	<0.012	0.08±0.01
Pb (800)	42±3	43±2	32±1	10.5±0.9	11±1	9.6±0.4
Bi	1.2±0.1	1.5±0.1	1.8±0.1	3.5±0.3	2.7±0.2	2.2±0.1
Th	5.6±0.5	6.4±0.5	3.1±0.2	0.84±0.07	0.94±0.08	0.47±0.02
U	7.6±0.7	8.0±0.6	9.5±0.4	1.8±0.2	1.5±0.1	1.4±0.1

Предимството на предварителния полуколичествен анализ е възможността за получаване на аналитични данни за матрицата на пробата, диапазони на концентрации на отделните елементи, които дават информация за необходим концентрационен интервал за калибриране, подходящо разреждане на пробата, възможност за получаване на наситени сигнали, наличието на пречещи елементи, необходимостта от корекция и др.

Един от най-препоръчваните подходи за управление на утайките от ПСОВ е тяхното оползотворяване като тор в селското стопанство (Khnaijer et al., 2020). Пригодността на утайките за тор се следи според българското и европейско законодателство. В българската и европейска наредба са посочени МДК за Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Hg и Pb, като стойностите са посочени при съответния елемент в Таблица 6. Въпреки известни разлики в експерименталните стойности, получени от полуколичествен и количествен анализ, данните категорично показват, че концентрациите на потенциално токсичните елементи са под максимално допустимите нива. Посочените наредби не определят изискване за точност на методите. В тях се споменават само инструменталните методи (AAS, ICP-AES и ICP-MS) и изискваните LOD. Това дава възможност за използване на полуколичествен ICP-MS метод за анализ на утайки, предназначени за селскостопанско приложение. В случай че установените концентрации са близки до МДК, е необходимо като следващ етап да бъде приложен и количествен анализ за постигане на по-висока точност. В литературата съществуват подобни препоръки за анализ на растителни (Gałuszka et al., 2014) и почвени проби (Laborda et al., 2001). Данните от анализа на изследваните утайки показват, че полуколичественият метод е подходящ подход за бърза оценка на възможността за прилагане на утайки в селското стопанство със задоволителна точност. Друго сериозно предимство на оптимизирания полуколичествен метод е, че предлага панорамно изследване на концентрациите на всички налични в пробата елементи. Наред с данните за контролираните потенциално токсични елементи, едновременно се получава ценна информация и за есенциални за развитието на селскостопанските култури макроелементи като Na, P, K, Ca. Тази възможност съкращава аналитична работа като многократно разреждане на пробите, прилагане на ICP-MS със студена плазма,

използване на друг аналитичен метод, например ICP-AES, които във всички случаи изискват поне две измервания на пробите с набор от стандартни разтвори.

В обобщение, полуколичественият анализ е подходящ за бърз панорамен анализ на сложни матрици като утайки от ПСОВ. Той дава възможност за едновременно определяне на концентрациите на 69 елемента със задоволителна точност след външно калибриране с помощта на един многоелементен стандартен разтвор или СРМ. По-висока точност може да бъде постигната при калибриране със СРМ с подходяща матрица и наличие на сертифицирани стойности както за макро-, така и за микроелементи. Най-добра точност се получава за макроелементите при прилагане и на двата подхода за калибриране – до 30% грешка. Точността за микроелементите варира в широк интервал в зависимост от концентрацията им, използването им при калибрирането и/или наличието на елементи със съседни маси. Най-лоша точност се получава за елементите, присъстващи в концентрации, близо до LOD, поради по-ниската чувствителност на полуколичествения в сравнение с количествения анализ. Съществен фактор, влияещ върху точността, е също наличието на некомпенсирани спектрални пречения. Въпреки че полуколичествения метод може да се приложи след калибриране с три елемента, за анализ на проби от отпадъци със сложна матрица, се препоръчва използването на повече елементи за стесняване на масовите интервали за интерполиране, особено за определяне на следовите елементи. За да се намали аналитичната работа по приготвяне на серия от стандартни разтвори с пълен набор от елементи и същевременно получаване на задоволителна точност с до 30% грешка, за предпочитане е калибрирането да се извършва с по-голям брой елементи, например около 30 (Стъпка 4 на Фигура 9).

IV.2.8 Приложение на количествен и полуколичествен ICP-MS метод за анализ на отпадъчни води от ПСОВ-Кубратово

Разработените полуколичествен и количествен ICP-MS методи за анализ са приложени за анализ на отпадъчни води от ПСОВ- Кубратово. Изследвани са проби от отделните етапи на процеса на пречистване на отпадъчните води: вход на ПСОВ (**инфлуент**); изход на пясъкозадържател (**ПЗ**); изход на четвърти първичен утаител (**ПУ**); пети биобасейн – аеробна зона (**Аеробен ББ**), зона на денитрификация (**ЗД**), зона на биофосфор (**Био Р**); изход на шести вторичен утаител (**ВУ**); изход на ПСОВ (**ефлуент**).

Концентрациите на всички регулирани елементи (Наредба 12, 2002, Наредба Н-4, 2012) в инфлуента и ефлуента и през трите изследвани сезона са под МДК, с

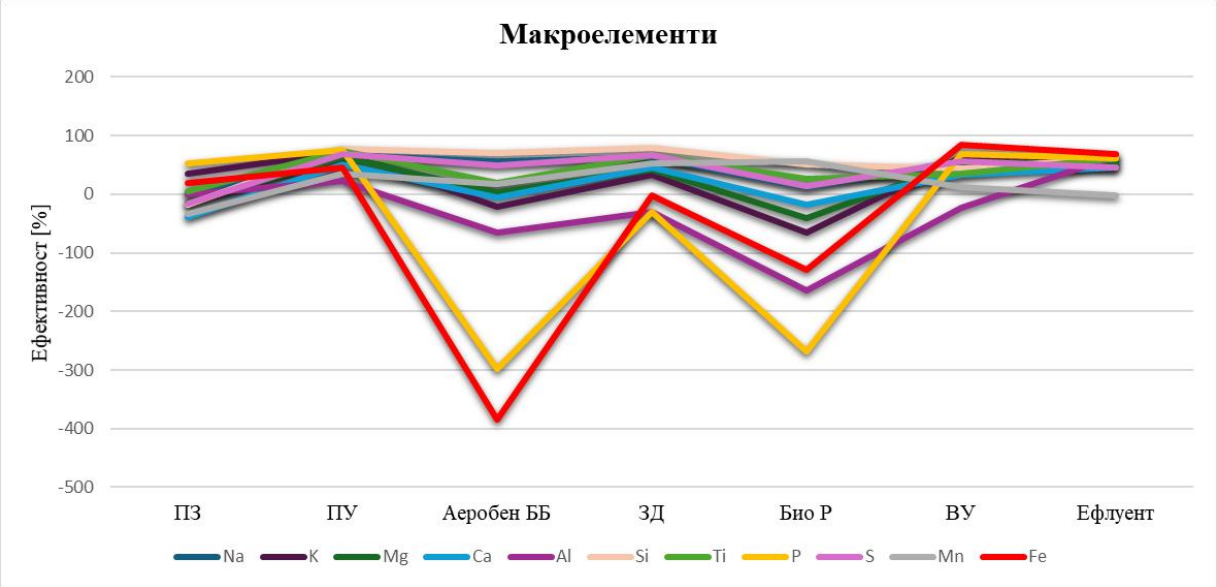
изключение на Mn в пробите от зимното и пролетното пробовземане и Al през пролетното пробовземане.

В отделните етапи на пречиствателния процес се наблюдават известни колебания в концентрациите на елементите, но вариациите са в сравнително тесни граници. Тези вариации са представени графично като ефективност на пречистване на отпадъчните води в различните етапи, изчислени по формула 2:

(2) $$Eff.(\%) = \frac{(\text{Cinfl.} - \text{Ceffl.})}{\text{Cinfl.}} * 100$$

където Cinfl. е концентрация на елемента в инфлуента, а Ceffl. е концентрация на елемента в ефлуента.

Фигура 14 представя ефективността на пречистване на макроелементите в отпадъчните води от лятно пробовземане.

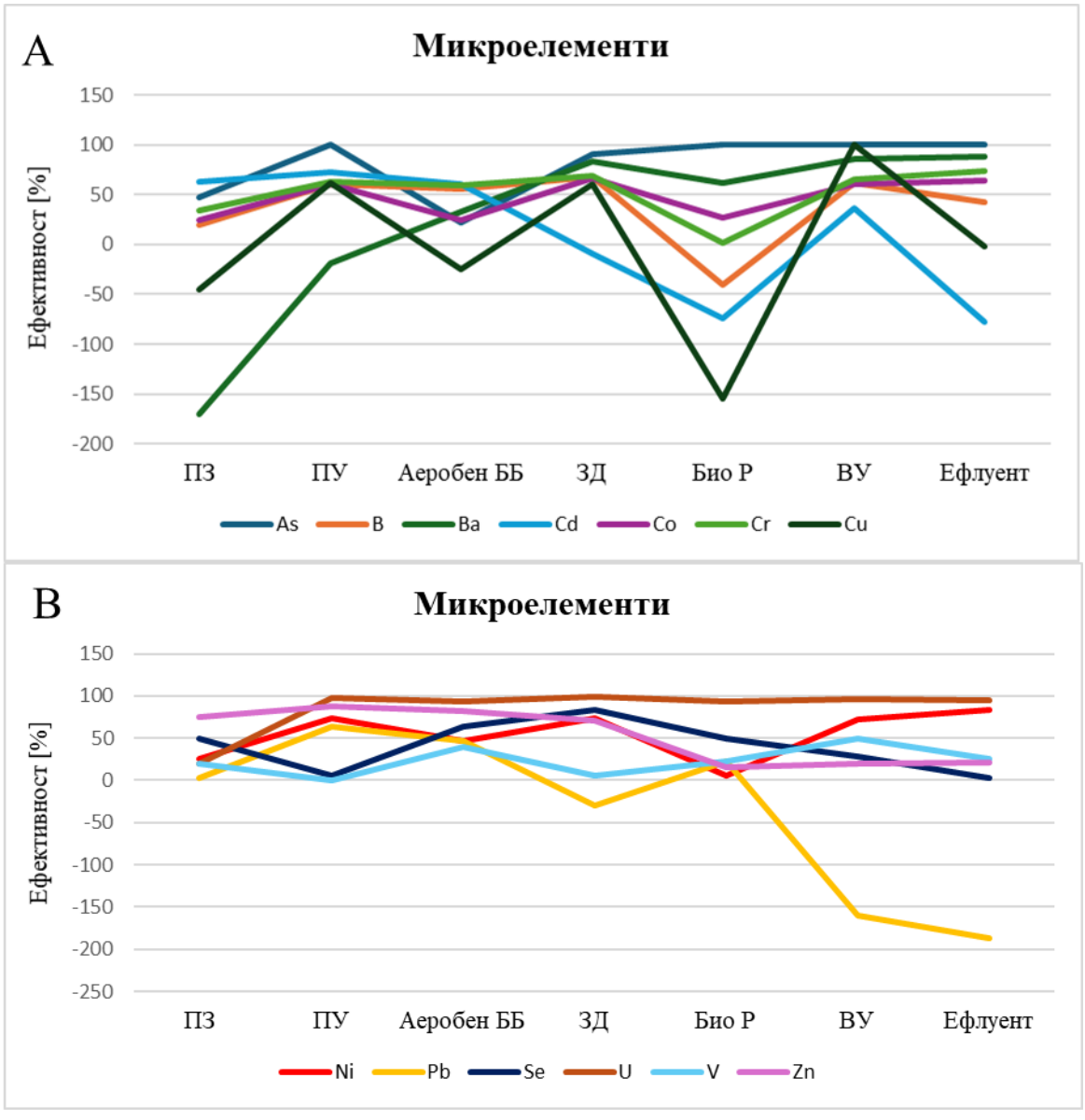


Фиг. 14. Ефективност на пречистване [%] на отпадъчните води на макроелементите в пробите от СПСОВ Кубратово от летния сезон през различните етапи от процеса на пречистване.

Данните показват, че се наблюдават значителни колебания, изразени като отрицателна ефективност, за почти всички елементи, най-значително за P и Fe, в зоните на биобасейните. Подобно покачване в концентрациите им е очаквано, предвид факта, че активна утайка в биобасейните, използваща се за продължителен период, има способността да задържа повечето елементи. Предвид факта, че активната утайка се използва за продължителен период от време, е възможно десорбиране на редица от

адсорбираните се вече върху нея елементи от предишен поток на отпадъчна вода в следващите потоци. Концентрациите на всички макроелементите в ефлуента са по-ниски от тези в инфлуета, което показва, че процесът на пречистване е ефективен. Подобна тенденция, дори и с по-висок процент ефективност на пречистване, се наблюдава и в пробите от зимното и пролетното пробовземане.

На Фигура 15(А) и 15(В) са представени изчислените стойности на ефективност за микроелементите, включени в Наредба №12/ Наредба №Н-4.



Фиг. 15. Ефективност на пречистване [%] на отпадъчните води от регулирани елементи, включени в Наредба №12 и Наредба №Н-4 (Al, U) в пробите от ПСОВ - Кубратово от летния сезон през различните етапи от процеса на пречистване.

От Фигури 14 и 15 може да се проследи ефективността на пречистване на отпадъчните води. Данните показват, че в отделните етапи на пречиствателния процес се наблюдават значителни вариации на концентрациите на изследваните елементи. Например след преминаването си през пясъкозадържателя, количествата Mn, Cu, Se и Ba надвишават началните концентрации в инфлуента. Ефективността за Ba е -170%. Повишение на концентрациите в различни етапи се наблюдава и за B, Al, V, Mn, Cu, Se, Cd и Pb, в най-значителна степен за Fe и P в зоната на аеробния биобасейн (-300 до -400%). Въпреки установените вариации обаче, в ефлуента е установена положителна ефективност, с изключение на Cd (-78%) и Pb (-187%). Концентрациите им обаче са далеч под ПДК според Наредба 12, 2002 (0.05 mg/L и за двата елемента). Концентрациите на Cd са 0.05 µg/L, 0.33 µg/L и 0.11 µg/L, а тези на Pb са 0.23 µg/L, 0.28 µg/L и под <0.002 µg/L в ефлуента от летния, пролетния и зимния сезон, което показва, че те не представляват екологичен проблем. Положителна ефективност през всички етапи е установена за Cr, Co, Ni, Zn, As и U. На изхода на пречиствателната станция всички елементи са с по-ниски или близки до концентрациите на елементите в инфлуента, като всички те са под МДК. Близки резултати се получават и през останалите сезони, като само за Mn се наблюдава превишаване през зимния и през пролетния сезон, и за Al през пролетния сезон концентарциите надвишават МДК.

Данните от проведеното изследване показват, че ефективността на пречистване варира в зависимост от елемента. В най-голяма степен концентрацията намалява за Cr, Ni, As, Ba и U за V, Mn, Se и Cu не се наблюдава промяна, докато за други – например Pb, е възможно да се повиши. Липса на пречистване и/или нарастване на концентрацията на елементите е установена и в други изследвания (Shikuku et al., 2017), която може да се дължи на десорбция на метала от активираната утайки обратно във водата, вероятно поради насищането ѝ с времето и съпътстващите конкурентни адсорбционни ефекти (Shikuku et al., 2017). Лабораторно проведен експеримент с активна утайка от денитрификационната зона на Кубратово показва подобни стойности на ефективност като експеримента е проведен при контролирани начални концентрации на елементи, приток на кислород и добавка на органични вещества (Belouhova et al., 2022).

IV.3 Фракциониране на утайки от ПСОВ

Един от най-широко прилаганите подходи за управление и обезвреждане на утайки от отпадъчни води в ЕС е повторното им използване като тор в селското стопанство. Съгласно българското законодателство (Наредба за реда и начина на

оползотворяване на утайки от пречистването на отпадъчни води чрез употребата им в земеделието, 2004), характеризирането на утайките от отпадъчни води по отношение на съдържанието на метали включва определяне на тежки метали (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, Hg, Cr) и As, след разлагане в царска вода, дефинирани като екстрахируеми форми, за които посочени са МДК. Освен тях, според наредбата се изследват екстрахируеми и обменни (екстракция с 0.1 mol/L $BaCl_2$) форми на K и P, както и обменни форми на Ca и Mg, но не са посочени МДК.

В настоящата работа за изследване на мобилността и биодостъпността на контролираните елементи, в допълнение към определените общи концентрации, са определени обменни форми след екстракция с 0.1 mol/L $BaCl_2$ според наредбата, водоразтворима фракция чрез екстракция в дейонизирана вода, както и BCR последователна ектракционна процедура за дефиниране на съдържанието им в обменна (Фр. 1), редуцируема (Fe/Mn-оксиди, Фр. 2) и окисляема (органична и сулфидна, Фр. 3). Точността на получените резултати е оценена чрез анализ на CPM BCR-701. Сравнението между експерименталните и сертифицираните стойности показва много добро съвпадение. За по-ясна визуализация, получените концентрации във всеки от екстрактите, както и сумарния процент на извличане във Фракция 1, Фракция 2 и Фракция 3 на BCR са изчислени като процент спрямо общата им концентрация и са представени на Фигура 16А (утайка - Благоевград) и Фигура 16Б (утайка - Ихтиман).

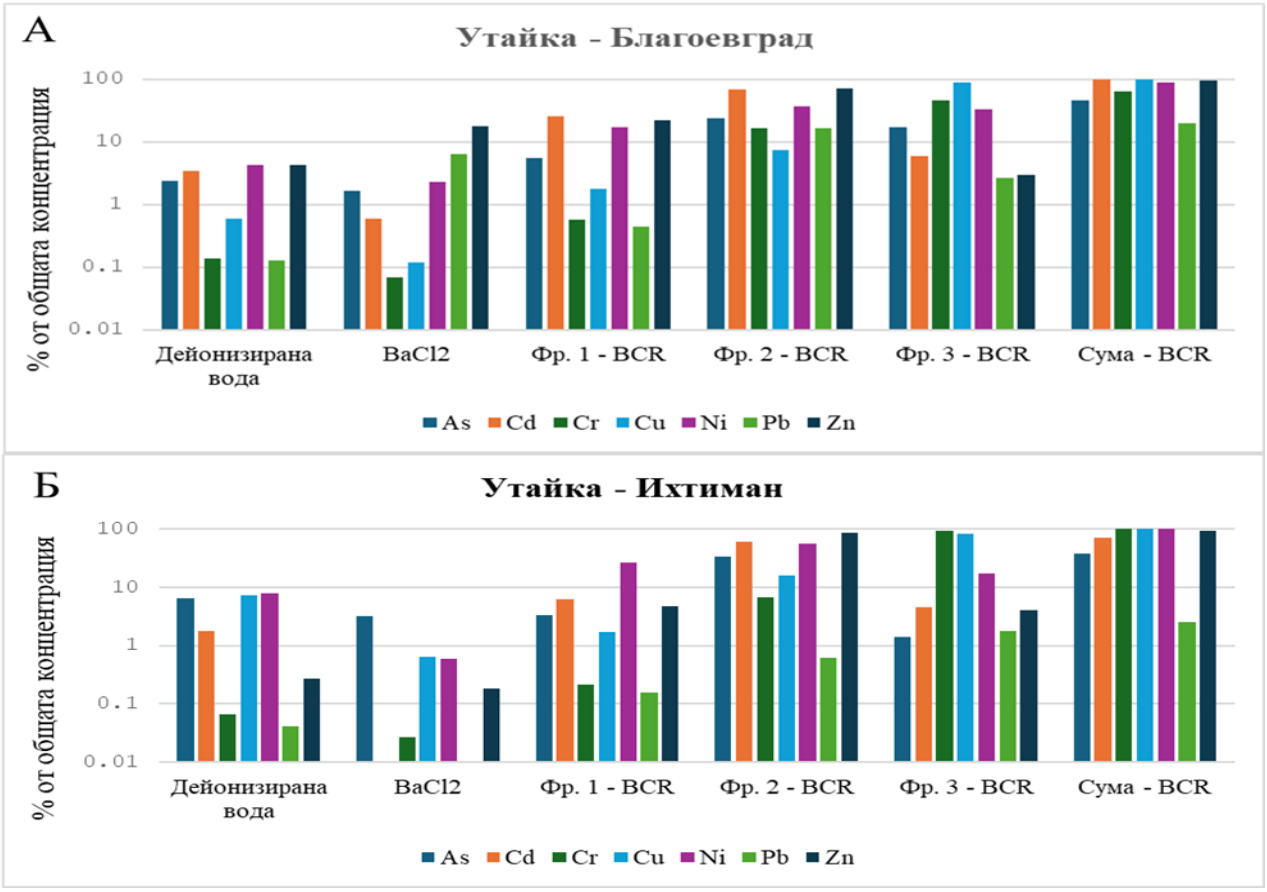
Стойностите за живак не са включени, тъй като концентрациите са под LOD.

Представените проценти на извличане с вода показват ниска подвижност, която зависи от елемента и варира от под 0.04% (Pb) до 7.9% (Ni). Въпреки ограничения брой проби все пак би могла да се каже, че най-ниска степен на извличане се установява за Pb и Cr. Тези данни показват, че няма потенциална екологична заплаха при просмукване на утайките с вода в природни условия.

Екстракцията с $BaCl_2$ също показва силна зависимост от елемента. Данните показват екстракция под 1%, с изключение на As (3.25%) в утайка-Ихтиман и екстракция в интервала от 0.07% за Cr до 6% за Pb, с изключение на Zn (17.5%) в утайка-Благоевград. Посочените резултати свидетелстват за ниска степен на подвижност на токсичните елементи.

Въпреки това, данните за общо извлечен процент при провеждане на последователна екстракционна процедура BCR (Фр.1+Фр.2+Фр.3) показват висок

процент на подвижност. В утайка-Благоевград количествено извличане (от 95 до 100%) се установява за Cd, Cu и Zn, Ni – 87% и Cr – 63%. По-ниски стойности се получават за As – 46% и Pb – 20%. Високи сумарни проценти се получават за Cu, Cr, Ni и Zn (от 95 до 100%) и Cd – 72% и в утайка-Ихтиман и по-ниска степен на извличане за As – 38.5% и Pb – 2.6%.



Фиг. 16. Процентно разпределение на тежки метали (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb и Zn) и As в екстрактите с дейонизирана вода, 0.1 mol/L $BaCl_2$ и BCR последователна екстракция, както и сума от Фр.1, Фр.2 и Фр.3 на BCR в Утайка - Благоевград и Утайка - Ихтиман.

Интерес представлява разпределението на токсичните елементи в отделните фракции. Фигура 16(А) и 16(Б) показват подобно разпределение на изследваните елементи в двете утайки: Cu и Cr – предимно в органичната, а Cd, Ni и Zn преобладават в оксидната фракция. Въпреки по-ниските проценти на извличане на As и Pb, данните показват отново тенденция за свързване в оксидната фракция. Литературни данни относно фракционирането на потенциално токсични елементи в утайки са оскъдни и противоречиви. Преимуществено свързване в органичната фракция е установено и от други автори за Cu (Jakubus, 2020, Zaleckas et al., 2012) и Cr (Jakubus, 2020). За Cd, Ni и Zn е установено преобладаващо свързване с органичната фракция, на Zn в оксидната

фракция, както и висок процент на свързване на Pb в оксидната, но преобладаващо в органичната (Jakubus, 2020). За всички елементи, най-нисък процент на извличане се установява в обменната фракция, показателна за висока подвижност и потенциална бионаличност на елементите. Този резултат е в съответствие с данните от екстракция с дейонизирана вода и $BaCl_2$. Процентът в тази фракция варира между 0.15% (Pb) до 26% (Ni), който е в посочените в литературата интервали.

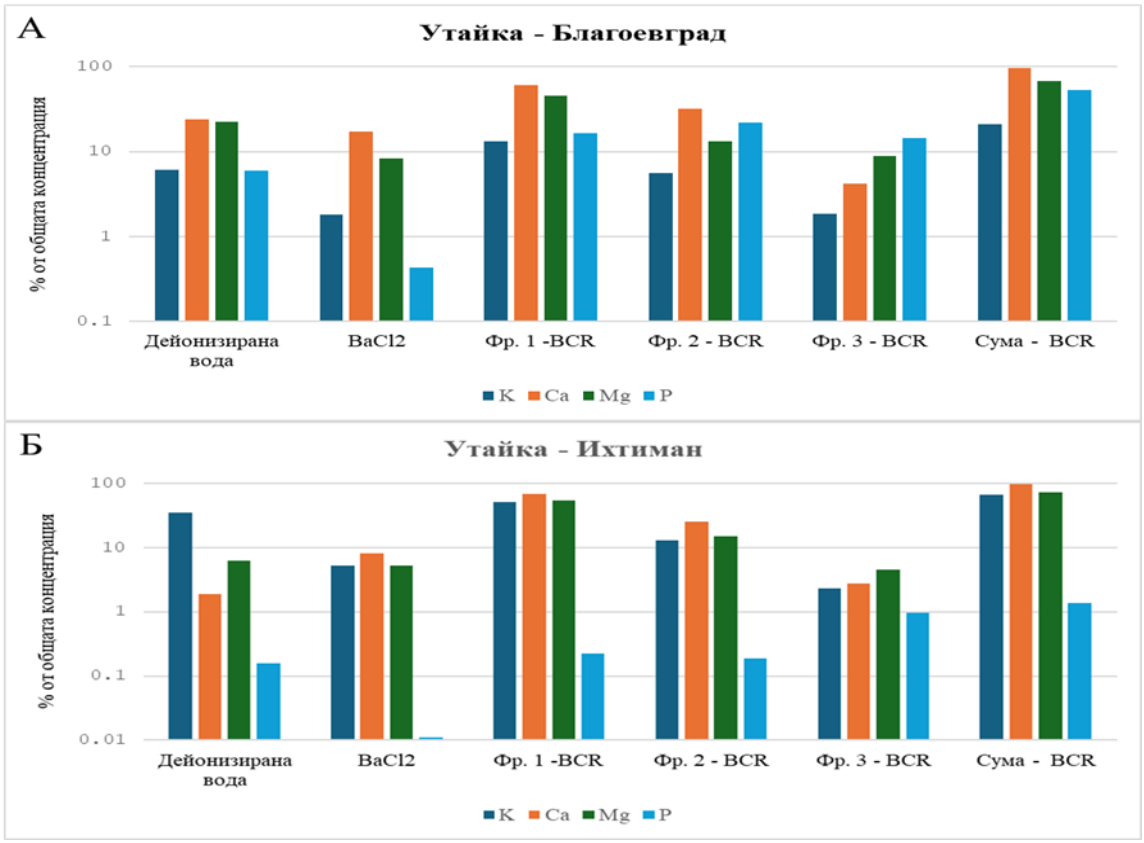
Фракционирането на есенциални елементи K, Ca, Mg и P, включени в наредбата с 0.1 M $BaCl_2$, дейонизирана вода и проведената BCR екстракционна процедура са представени на Фигура 17. Екстракцията с 0.1 M $BaCl_2$ оказва ниска степен на йонна подвижност за всички елементи. Подредени по степен на извличане се получава редът: P (0.42%-0.01%) < K (1.8%-5.1%) < Mg (8.3%-5.2%) < Ca (17.1%-8.0%) в двете утайки. По-висока степен на извличане за Ca, Mg и P е установена в утайката от градска ПСОВ (утайка – Благоевград) – Фиг. 17(А), а за K в пречиствателна станция за индустриални отпадъчни води (утайка – Ихтиман) - Фиг. 17(Б).

При екстракция с вода се потвърждава установения ред на подвижност (P ~ K < Mg < Ca), както и зависимост на екстрахирания процент на елементите в зависимост от пробата. Най-ниска подвижност е установена за P – 5.9% в утайката от градска ПСОВ и 0.16% в утайката от пречиствателна станция за индустриални отпадъчни води. По-висока разтворимост в градска ПСОВ показват Ca (24.1% спрямо 1.9%) и Mg (22.7% спрямо 6.4%), а в индустриалната утайка K (6.1% спрямо 35%).

Резултатите от проведената BCR последователна екстракция показват следните резултати:

- По отношение на K се наблюдава по-висока степен на екстракция в индустриалната утайка, като сумарния процент на извличане с BCR е 21% в градска ПСОВ спрямо 66% в индустриалната утайка. Въпреки тази разлика, и в двете утайки калият е основно в обменна форма.
- Установени са високи сумарни проценти на извличане на Ca при провеждане на BCR екстракционна процедура, клонящи към 100% и в двете утайки и близки сумарни проценти за Mg (68%, съотв. 73%). И двата елемента са свързани предимно в обменна форма, в ниска степен в оксидна и органична форма.
- Установена е ниска степен на извличане на P в индустриалната утайка (сумарно 1.4%), което е в съответствие с данните от единични екстракции. В утайката от

градска ПСОВ се наблюдава сумарно извличане до 53%, равномерно разпределени между трите изследвани фракции на BCR.



Фиг. 17. Процентно разпределение на есенциални елементи (K, Ca, Mg и P) в екстрактите с дейонизирана вода, 0.1 mol/L $BaCl_2$ и BCR последователна екстракция, както и сума от Фр.1, Фр.2 и Фр.3 на BCR в утайка - Благоевград и утайка - Ихтиман.

Въпреки ограничения брой проби, все пак спекулативно би могло да се направи извод за висока подвижност и биодостъпност на есенциалните елементи K, Ca и Mg и силна зависимост на подвижността на P от матрицата на пробата.

IV.4 Оценка на възможността за недеструктивен LA-ICP-MS метод за анализ на утайки от ПСОВ

Често прилаган метод за елементен анализ на твърди проби е LA-ICP-MS. Въпреки сериозните предимство на метода, като липса на необходимост от киселинно разтваряне, точността на анализа може да бъде повлияна от множество фактори, като инструменталните условия (дължина на вълната, честота на импулса и др.), фракциониране на елементите, матричните ефекти и дрейф на чувствителността.

Едно от най-сериозните ограничения за приложение на метода за анализ на проби от околната среда е липсата на твърди СРМ с матрица и геометрия, съответстващи на

пробите, необходими за количествено калибриране и оценка на точността. Един подход, който намира приложение за анализ на прахообразни проби, е подготовка на таблетки с подходящо свързващо вещество.

За оценка на възможността за таблетиране на отпадъци, в настоящата дисертация са приготвени таблетки на CRM 029 и ERM-CC144 (Таблица 7), както и на проби от утайка от ПСОВ (утайка – Благоевград и утайка – Ихтиман) (Таблица 8) с различни свързващи вещества – H_3BO_3, целулоза, графит, активен въглен и силикагел. Изследвано е отношение на проба към свързващо вещество – 1:5.

За калибрирането на LA-ICP-MS метода за анализ се използва СРМ на утайка от ПСОВ – CRM 029. Резултатите от анализа на ERM-CC144, изчислени като процентни грешки, са представени в Таблица 7. Представени са резултатите от анализа на тежки метали и арсен, за които има посочени МДК и K, Ca, Mg и P, упоменати в Наредбата за реда и начина за оползотворяване на утайките, предназначени за употреба в земеделието, 2004. Още по време на таблетиране е установено, че в таблетките със свързващи вещества активен въглен и силикагел не се постига достатъчна стабилност. Вероятно по тази причина, получените таблетки са с невъзпроизводима плътност, което води до изпаряване на различно количество проба, а получените резултати са с лоша възпроизводимост и точност.

Таблица 7. Процентна грешка [%] спрямо сертифицираните стойности за ERM-CC144.

	H_3BO_3	**Целулоза**	**Графит**	**Активен въглен**	**Силикагел**
As	28±1	95±4	90±2	90±3	89±2
Cd	11.0± 0.6	92±3	74±5	64±6	96±1
Cr	20±1	65±4	33±0.7	27.0±0.6	43±3
Cu	5.6± 0.3	50±2	11.2±0.3	28.3±0.4	40±2
Hg	75±4	95±2	72±2	76±5	92±5
Ni	6.9±0.3	31±1	44±1	96±1	86±3
Pb	17.5±0.5	14.0±0.9	10.2±0.5	60±1	81±3
Zn	16.8±0.7	33±1	4.4±0.1	17±1	39±1
K	22±1	20±1	19.8±0.3	6.2±0.1	19±1
Ca	6.2±0.3	6.45±0.5	8.0±0.6	51±2	77±3
Mg	12.0±0.6	32±1	8.8±0.3	31.0±0.4	35±1
P	9.3±0.3	6.1±0.1	3.9±0.2	22.3±0.2	9.2±0.4

Резултатите от анализа на другите таблетки показват, че най-подходящо свързващо вещество е H_3BO_3 – отклонението от сертифицираната стойност е под 25% за

почти всички елементи, с изключение на Hg и As. Вероятната причина за лошата точност при тези елементи е по-ниската им концентрация и по-високата им йонизационна енергия. От друга страна, въпреки внимателното стриване на пробите, както и хомогенизиране на пробата със свързващите вещества, е възможно таблетките да не са идеално хомогенни, което е ключов фактор за висока точност и възпроизводимост. Именно с недобра хомогенност на таблетките би могло да се обясни лошата и вариращa точност за някои елементи със свързващи вещества целулоза и графит, например Cu, Zn, Mg.

Резултатите, изчислени като процентна грешка от анализа на утайки от ПСОВ са представени в Таблица 8. Данните показват по-ниска точност от тези при анализа на СРМ. Процентните грешки са пресметнати спрямо концентрациите, получени от количествения анализ на пробите. Процентните грешки на основната част от представените елементи са над 50%, дори клонящи към 100%. Отново най-подходящо свързващо вещество е H_3BO_3, но и при нейното използване за някои елементи, например As, Ni, Cd, Ca се получава голяма грешка. Освен това, данните показват различна точност на тези елементи в двете проби при използване на едно и също свързващо вещество. Този резултат би могло да се обясни с различната концентрация на елементите в анализираните проби. Принос за лошата точност, в допълнение към хомогенността на пробите, размер на частиците, йонизационна енергия, концентрация на елементите, е и фактът, че за калибриране се използва един СРМ, при който елементите са в различни концентрационни интервали от тези в изследваните проби.

Таблица 8. Процентна грешка [%] спрямо стойностите от количествен анализ за утайка-Благоевград и утайка – Ихтиман.

	Утайка - Благоевград			**Утайка - Ихтиман**		
	H_3BO_3	**Целулоза**	**Графит**	**H_3BO_3**	**Целулоза**	**Графит**
As	37±1	98±2	84±5	61±1	48±2	96±2
Cd	15.1±0.8	96±2	87±3	97±2	99±2	97±2
Cr	5.0± 0.2	38±2	56±2	10.8±0.3	13.5± 0.8	22±1
Cu	22.7±0.6	8.7±0.8	11±1	3.6±0.3	34±5	9.5±0.2
Ni	39.6±0.9	31±1	91±4	34±1	9.8±0.4	64±2
Pb	8.1±0.7	13.7±0.3	19.4±0.7	17.6±1.3	77±2	16±1
Zn	17.2±0.8	40±1	17.1±0.9	6.3±0.6	39±2	1.9±0.3
K	7.5±0.8	56±1	22±1	1.11±0.4	56±1	31±1
Ca	41±1	5.9±0.7	29±0.4	29±1	73±3	39±2
Mg	9.7±0.7	12.1±0.9	19.8±0.9	13.1±0.5	10.1±0.8	24±1
P	4.0±0.1	57±2	59±2	19±1	9.3±0.5	23±1

В резултат на проведените експерименти може да се направи заключението, че LA-ICP-MS не е подходящ метод за анализ на утайки от ПСОВ, независимо от

свързващото вещество. Точността на получените резултати е съизмерима с тази от полуколичествения анализ, а в някои случаи е по-лоша. Основните причини за лошата точност са нехомогенността на пробите, в допълнение към възможността за различен размер на частиците в една проба и разлика между размера на частиците в пробите и СРМ, използван за калибриране, е и факта, че за калибриране обикновено се използва един СРМ, в който елементите са в различни концентрации от анализираните проби.

IV.5 Анализ на радиохимични замърсители

Една от целите на настоящата работа е да се изследват възможностите за предварително концентриране на радионуклидите ^{241}Am, ^{60}Co и ^{137}Cs чрез извличането им от водна матрица с помощта на 1-метил-3-октилимидазолиев захаринат. Това би позволило по-прецизното им определяне с алфа- или гама-спектрометрия, при изследването на водни проби от околната среда или отпадъчни води. Техните концентрации в различни водоизточници се следят регулярно, както е описано в Наредба № 9 от 16 март 2001 г. за качеството на водата, предназначена за питейно-битови цели.

IV.5.1 Оптимизиране на съотношението йонна течност:водна фаза

Проведени са поредица от експерименти за установяване на оптималното съотношение между йонна течност (ЙТ):водна фаза. Специфичните активности на радионуклидите в използвания моделен разтвор са както следва: 4 Bq/mL ^{241}Am, 1.5 Bq/mL ^{60}Co и 2 Bq/mL ^{137}Cs.

Резултатите от експериментите са представени като екстракционен добив (EY, %), пресметнат по формула 3:

(3) $$EY\ \% = \frac{Ai - Af}{Ai} . 100,$$

където с A_i е означена началната активност в изследваната проба, а е A_f е крайната активност във водната фаза (при екстракцията на радионуклидите от водната фаза с йонна течност) или в йонната течност (при реекстракция на радионуклидите от йонната течност);

както и като фактор на разделяне (SF) – формула 4:

(4) $$SF = \frac{X1}{X2},$$

където X_1 е екстракционният добив на единия радионуклид, а X_2 – на другия.

Както се вижда от Таблица 9, екстракционният добив и при трите радионуклида се запазва относително постоянен при отношения ЙТ:МР от 1:3 до 1:5, докато последващо увеличаване на обема на МР води до неговото понижаване. В посочения интервал се постига извличане на ^{241}Am между 42%-46% и около 90% за ^{60}Co, още преди оптимизирането на останалите фактори, влияещи върху екстракционния добив. Най-ниска степен на извличане се установява за ^{137}Cs.

Таблица 9. Екстракционен добив EY [%] на радионуклидите ^{241}Am, ^{60}Co и ^{137}Cs при различно съотношение между йонната течност (ЙТ) и моделният разтвор (МР).

Радио-нуклид	ЙТ:МР 1:3	ЙТ:МР 1:4	ЙТ:МР 1:5	ЙТ:МР 1:6	ЙТ:МР 1:7	ЙТ:МР 1:8	ЙТ:МР 1:9	ЙТ:МР 1:10
^{241}Am	46±2	44±1	42.5±0.9	30±1	26±1	24±1	14.0±0.5	9.0±0.1
^{60}Co	92±1	89±3	88±3	79±2	64.0±0.5	48.0±1.8	30.0±1.2	28±2
^{137}Cs	24±1	20.5±1.2	22.0±0.4	16.0±0.2	14.0±0.3	11.0±0.1	10.0±0.1	8±0.1

IV.5.2 Оптимизиране на времето за екстракция

Паралелно с оптимизирането на съотношението ЙТ:МР, са проведени експерименти, целящи установяването на подходящото време за контакт между двете фази. Колкото по-кратко време е необходимо за достигане на равновесие, толкова по-широко приложение би открила процедурата за екстракция на радионуклидите.

Получените резултати (Таблица 10) показват, че ^{137}Cs е в равновесие при установените условия още от началото на екстракцията и това не се променя с времето. ^{241}Am и ^{60}Co от друга страна, се нуждаят от по-продължителен контакт между двете фази, за да се постигне преминаването на максимално количество на радиоизотопите от водната фаза в ЙТ. От данните на Таблица 10 за екстракционния добив става ясно, че след третия експеримент, в който пробата е оставена в покой за 60 минути и за трите радионуклида се достига плато (43.5% - 46.5% за ^{241}Am, около 90% за ^{60}Co и 20% за ^{137}Cs), затова по-дълъг контактен период би бил излишен.

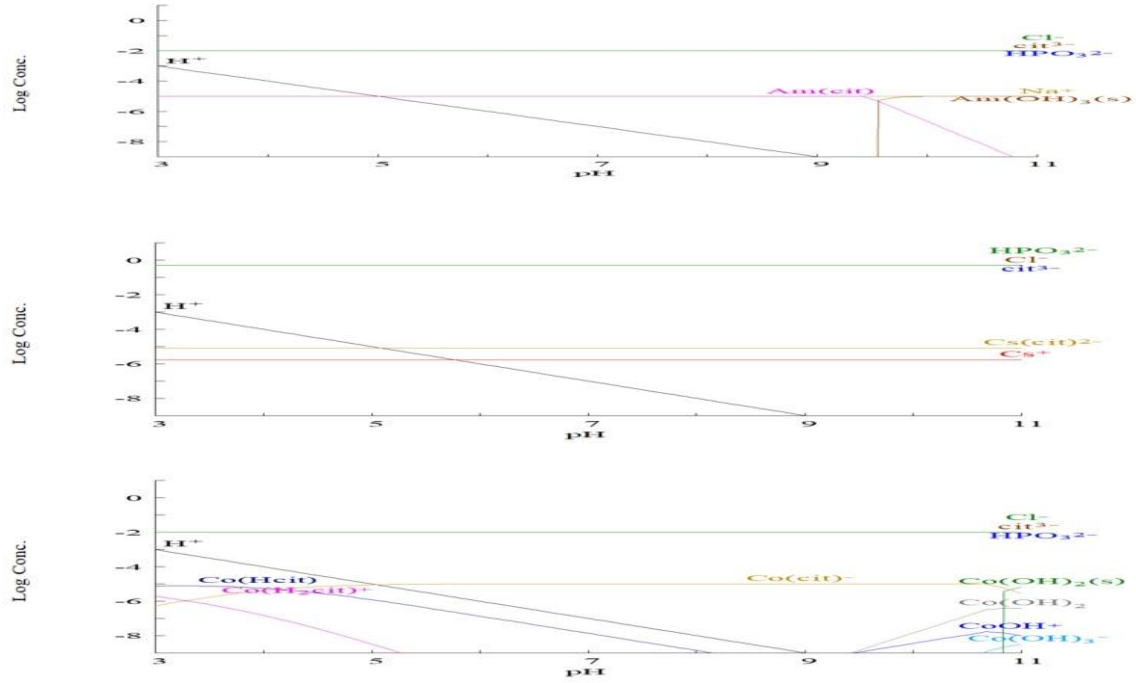
Таблица 10. Екстракционен добив EY [%] на ^{241}Am, ^{60}Co и ^{137}Cs при различно време на екстракция между йонната течност (ЙТ) и моделния разтвор (МР).

Радионуклид	**15 мин.**	**30 мин.**	**60 мин.**	**90 мин.**	**120 мин.**	**720 мин.**
^{241}Am	16.0±0.4	24±1	42.5±0.9	43.5±1.3	44.0±2.5	46.5±1.5
^{60}Co	74±1	85±2	88±3	90±3	88.0±0.9	89.0±1.4
^{137}Cs	15.0±0.2	16.5±0.9	22.0±0.4	20.1±0.5	19.5±1.0	20±1

IV.5.3 Оптимизиране на pH на водния разтвор

Следващата група експерименти целят определяне влиянието на pH на водната фаза върху ефективността на екстракцията.

Изследваните радионуклиди принадлежат към различни групи химични елементи (^{137}Cs – s-елемент, ^{60}Co – d-елемент, ^{241}Am – f-елемент), следователно съществуват под различни форми при условия на еднаква киселинност на средата, в зависимост от заряда, стабилността и способността си да формират комплекси. За определяне на възможните комплекси, образувани между ^{241}Am, ^{60}Co и ^{137}Cs и компонентите от буферния разтвор, е използван софтуерът HYDRA - Hydrochemical Equilibrium Constant Database, предоставен от Royal Institute of Technology (KTH), Stockholm, Sweden (Фигура 18).



Фиг. 18. Комплекси на ^{241}Am, ^{60}Co и ^{137}Cs, образувани в присъствието на универсален буфер при различна киселинност на средата.

От Фигура 18 се вижда, че ^{137}Cs присъства в разтвора само под две форми – Cs^+ и $Cs(cit)^{2-}$ - комплексен йон на ^{137}Cs с лимонената киселина от универсалния буфер, независимо от киселинността на средата. ^{60}Co, като типичен представител на d-елементите, има по-голяма склонност да встъпва в различни комплекси.

Това е потвърдено и от данните, генерирани от HYDRA, представени на Фигура 18. Те показват, че в киселинния диапазон на скалата (от pH=3 до pH=7), ^{60}Co присъства

в моделния разтвор под формата на комплексни цитратни йони – $Co(cit)^-$ – от pH=3 до pH=11; $Co(Hcit)^-$ – от pH=3 до pH=8; $Co(H_2cit)^-$ – от pH=3 до pH=5, докато след pH=9.5, започва да образува комплекси с хидроксилни аниони – $Co(OH)_2$, $Co(OH)_3^-$, $Co(OH)^+$. Въпреки, че ^{241}Am е добър комплексообразувател, в комбинация с универсалния буфер, той формира само две неутрални съединения – Am(cit) (pH=3 до pH=11) и $Am(OH)_3$ (pH=9.5 до pH=11).

Резултатите в Таблица 11, представящи екстракционния добив при вариране на pH от 3 до 11, показват почти постоянна стойност за преминаването на Cs от моделния разтвор към ЙТ – около 22% от pH=3 до pH=7, следвана от леко повишаване при pH=9 – 42% и спад при pH=11 (30.4% добив). Преимущественото му задържане в моделния разтвор, независимо от промяната на експерименталните условия, доказва афинитет на ^{137}Cs към водната фаза. За разлика от ^{137}Cs, ^{60}Co се влияе значително от промяната на pH на средата – наблюдава се плавно нарастване на екстракционния добив при pH=3 (61%) до pH=7 (88%) и драстично намаляване при pH=11 (12%). От посочените данни може да се направи извод, че екстракцията на ^{60}Co, в присъствието на универсален буфер, от водната фаза в йонна течност е с най-високи добиви при неутрално pH на средата. За разлика от останалите два радионуклида в разтвора, които имат изявен пик на добива при определено pH, резултатите за Am са по-скоро зигзагообразни – най-голямо извличане се получава при pH=3 (50%) и pH=9 (79%), а съответно най-ниско – при pH=6 (14%) и pH=11 (12%).

Таблица 11. Екстракционен добив EY [%] за ^{241}Am, ^{60}Co и ^{137}Cs в присъствието на универсален буфер при различна киселинност на средата.

Радионуклид	**pH=3**	**pH=5**	**pH=6**	**pH=7**	**pH=9**	**pH=11**
^{241}Am	50±1	21.5±0.3	14.0±0.2	42.5±0.9	**79.0±0.5**	12.1±0.1
^{60}Co	61.0±0.9	64.0±0.5	70.5±0.6	**88±3**	68.0±0.8	12.0±0.6
^{137}Cs	22.0±0.3	22.5±0.8	25.3±0.4	22.0±0.4	**42.0±0.9**	30.4±0.2

Хипотезата, до която водят получените резултати е, че колкото повече форми на ^{241}Am са в контакт с фазата на йонната течност, толкова по-висок добив при екстракцията ще бъде достигнат. По отношения на ^{137}Cs и ^{60}Co се наблюдава обратната зависимост. Друго интересно явление е, че най-добри резултати за екстракционния добив се получават при pH стойности от 7 до 9. Това е необичайно за ^{241}Am, тъй като обикновено неговото извличане се подпомага от участието HNO_3 във високи концентрации и наличието на различни комплексообразуващи агенти (Yang et al., 2019).

IV.5.4 Определяне влиянието на комплексообразуващи агенти върху ефективността на реакцията

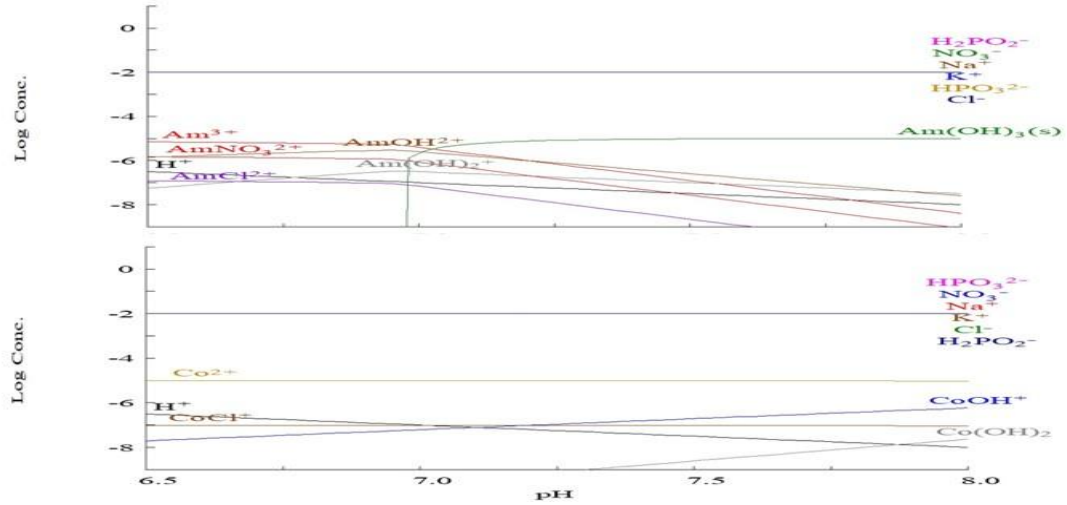
След проведените експерименти за оптимизиране на киселинността на средата, е изследвано и влиянието на различни комплексообразуващи агенти върху извличането на радионуклидите от моделния разтвор. За целта са използвани универсален буфер; фосфатен буфер; универсален буфер в комбинация с 0.5 M оксалова киселина; фосфатен буфер в комбинация с 0.5 M оксалова киселина.

Получените резултати са показателни за екстракционния добив на ^{241}Am, ^{137}Cs и ^{60}Co в присъствието на универсален буфер. В следващата серия от експерименти, той е заменен с фосфатен буфер, в чийто състава не присъстват органични лиганди. Паралелно с това са приготвени и проби с универсален или фосфатен буфер, в комбинация с оксалова киселина. Избрано е неутрално pH на средата, на база предварително проведените експерименти, както и с презумпцията да се включват минимално количество реагенти, способни да повлияят върху процеса на комплексообразуване на трите радионуклида. Чрез софтуерът HYDRA е установено, че при липсата на органични аниони, ^{137}Cs присъства само в състояние на Cs^+ и все по-малки количества от него преминават във фазата на йонната течност, което впоследствие е потвърдено и от резултатите от гама-спектрометричното изследване – в отсъствието на лимонена киселина в системата, екстракционният добив намалява наполовина (Таблица 12).

Таблица 12. Сравнение на екстракционните добиви EY [%] на ^{241}Am, ^{60}Co и ^{137}Cs в присъствието на универсален и фосфатен буфер в моделния разтвор.

Радионуклид	**EY [%] в присъствие на универсален буфер**	**EY [%] в присъствие на фосфатен буфер**
^{241}Am	42.5±0.9	90±3
^{60}Co	88±3	22.0±0.9
^{137}Cs	22.0±0.4	10.8±0.3

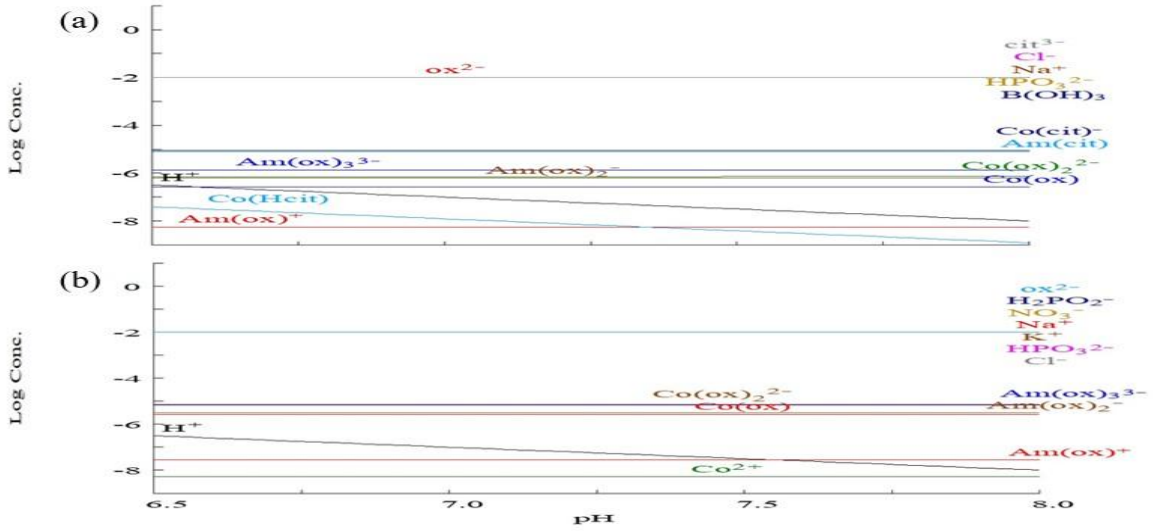
Образуваните комплекси на ^{241}Am и ^{60}Co в присъствието на фосфатен буфер, при pH между 6.5 и 8 са представени на Фигура 19. Вижда се, че в pH диапазона от pH=6.5 до pH=8, постигнат с фосфатен буфер, ^{241}Am и ^{60}Co също би следвало да формират предимно катиони – Am^{3+}, $AmNO_3^{2+}$, $AmCl^{2+}$, $AmOH^{2+}$, $AmOH_2^{2+}$ и съответно Co^{2+}, $CoCl^{2+}$, $CoOH^{1+}$. Това контрастира с поведението им в присъствието на универсален буфер при pH=7, където според HYDRA те образуват Am(cit), Cs^+, $Cs(cit)^{2-}$, $Co(cit)^-$, Co(Hcit).



Фигура 19. Комплекси на ^{241}Am и ^{60}Co, образувани в присъствието на фосфатен буфер, при pH между 6.5 и 8.

Експерименталните резултати показват, че появата на катиони в разтвора, благодарение на отсъствието на лимонената киселина от системата, благоприятстват нарастване на екстракционния добив за ^{241}Am повече от два пъти. За останалите два радионуклида, е наблюдаван драстичен спад – за ^{137}Cs – двукратно понижение, а за ^{60}Co – над 4 пъти (Таблица 12). Това показва, че ^{241}Am е по-разтворим в йонната течност, отколкото във водната фаза, когато е под формата на комплексен йон, а не под формата на неутрална молекула. Обратна зависимост се установява за ^{137}Cs и ^{60}Co, които в присъствието на фосфатен буфер, се намират предимно във водната среда. Тези резултати водят до заключението, че потенциално количествено извличане на ^{241}Am с използваната йонна течност (EY = 90±3%) от водната фаза би било възможно при наличието само на фосфатен буфер, като паралелно с това би се осъществило и разделяне на радионуклида от ^{137}Cs и ^{60}Co (SF (^{137}Cs) = 8.5±0.2; SF (^{60}Co) = 4.1±0.1), без необходимост от агресивни реактиви и специален комплексообразуващ агент.

С цел да се провери влиянието на друг органичен лиганд в екстракционната смес, освен лимонената киселина, са приготвени проби, съдържащи универсален буфер и оксалова киселина - Фиг. 20 (а) или фосфатен буфер и оксалова киселина - Фиг. 20 (б).



Фиг.20. Комплекси на ^{241}Am, ^{60}Co и ^{137}Cs, образувани в присъствието на универсален или фосфатен буфер, в комбинация с оксалова киселина, при еднаква киселинност на средата.

Сравнявайки получените резултати от експериментите в отсъствие и присъствие на оксалова киселина в разтворите (Таблица 13) е установено, че екстракционните добиви за ^{241}Am и ^{137}Cs не се променят.

Таблица 13. Екстракционен добив EY (%) за ^{241}Am, ^{60}Co и ^{137}Cs в универсален буфер в присъствие и отсъствие на оксалова киселина и фосфатен буфер в присъствие и отсъствие на оксалова киселина.

Радионуклид	**EY [%] в присъствие на универсален буфер**	**EY [%] в присъствие на универсален буфер + оксалова киселина**	**EY [%] в присъствие на фосфатен буфер**	**EY [%] в присъствие на фосфатен буфер + оксалова киселина**
^{241}Am	42.5±0.9	43.0±1.2	90±3	92±2
^{60}Co	88±3	29.4±0.6	22.0±0.9	2.0±0.1
^{137}Cs	22.0±0.4	21.1±0.7	10.8±0.3	12.0±0.5

Данните за екстракционен добив на ^{60}Co от водната фаза обаче показват, че в присъствието на универсален буфер EY е 88±3%, а с добавката от оксалова киселина е 29.4±0.6%; във фосфатен буфер добивът е 22.0±0.9% и при наличие на оксалова киселина е 2.0±0.1%. Получените резултати потвърждават възможността за преимуществено извличане на ^{241}Am от водна матрица с други радионуклиди чрез използването на 1-метил-3-октилимидазолиев захаринат, при наличието на подходящ комплексообразуващ агент в разтвора и неутрално pH на средата. Предимствата на този

метод са сравнително кратката процедура за пробоподготовка – около 2 часа и използването на минимални количества вредни за околната среда химикали.

IV.5.5 Определяне на влиянието на температурата върху екстракционната ефективност

С последната серия от проведените експерименти за оптимизиране на екстракционните условия е тествана температурната зависимост на екстракционната ефективност. Данните за екстракционен добив са представени в Таблица 14.

Противно на очакванията ни, се оказа, че при повишаване на температурата, способността на йонната течност да извлича радионуклидите от водния разтвор, намалява значително. В разтвора, съдържащ фосфатен буфер и оксалова киселина, в който екстракционният добив на ^{241}Am е най-висок при температура от 25 ºC (92%), се наблюдава рязък спад до около 40% при T=35 ºC. Същото важи и за ^{137}Cs и ^{60}Co в оптималната за тях среда (за ^{60}Co – универсален буфер, в присъствие на оксалова киселина; за ^{137}Cs – само универсален буферен разтвор) – тази на ^{137}Cs се понижава от 21% при 25 ºC до 10.5% при 35 ºC. При ^{60}Co резултатите показват още по-критичен спад – от 88% при 25 ºC до 32% при 35 ºC.

Таблица 14. Сравнение на екстракционния добив EY [%] за ^{241}Am, ^{60}Co и ^{137}Cs в универсален или фосфатен буфер, в комбинация с оксалова киселина при температура 25ºC, 30ºC и 35ºC.

Радионуклид	**EY [%] в присъствието на универсален буфер**	**EY [%] в присъствието на универсален буфер + оксалова к-на**	**EY [%] в присъствието на фосфатен буфер + оксалова к-на**
		25 ºC	
^{241}Am	42.5±0.9	43.0±1.2	92±2
^{60}Co	88±3	29.4±0.6	2.0±0.1
^{137}Cs	22.0±0.4	21.1±0.7	12.0±0.5
		30 ºC	
^{241}Am	36.5±0.9	30.0±0.5	63.0±0.7
^{60}Co	60.5±1.2	44.0±0.9	2.1±0.1
^{137}Cs	15.0±0.6	17.0±0.8	8.1±0.3
		35 ºC	
^{241}Am	28.1±0.5	14.3±0.7	42±1.7
^{60}Co	32.0±1.1	20.0±0.8	1.1±0.1
^{137}Cs	9.3±0.2	10.5±0.3	7.2±0.2

Получените данни категорично показват, че нагряването на екстракционните смеси не само не подобрява ефективността на екстракция, а води до понижаване на добивите и за трите радионуклида чрез избраната йонна течност, независимо от условията.

IV.5.6 Регенерация на йонната течност

След проведените експерименти за установяване на оптималните условия за екстракция на радионуклиди от воден разтвор, йонната течност е подложена на регенерация. Това предложение възникна от финансова и екологична гледна точка. Йонната течност не е евтино средство за извличане на радионуклиди от водни разтвори. Също така, уповавайки се на принципите на кръговата икономика, е изследвана възможността за пречистване и повторното използване на йонната течност, вместо директното ѝ третиране като радиоактивен отпадък. Йонната течност 1-метил-3-октилимидазолиев захаринат има способността да абсорбира вода (50% wt./wt.), но определено е по-разтворима в неполярни реагенти. Поради тази причина е използван дихлорметан за освобождаване на количеството поета от йонната течност вода. Така радионуклидите биха преминали през още един процес на концентриране (от ЙТ във водната фаза), а йонната течност би била пречистена и използвана отново. За да се подсигури абсолютното ѝ очистване от радионуклидите, е проведена и втора екстракция – с HNO_3.

Резултатите от гама-спектрометричното измерване на аликвотни проби и от двете фази след всяка от екстракциите, потвърждават това предположение (Таблица 15).

Таблица 15. Екстракционен добив EY [%] на ^{241}Am, ^{60}Co и ^{137}Cs от използваната йонна течност с помощта на CH_2Cl_2 (1 етап на пречистване) и HNO_3 (2 етап на пречистване).

Радионуклид	**EY [%] с CH_2Cl_2**	**EY [%] с HNO_3**
^{241}Am	92.7±2.6	99.7±1.3
^{60}Co	91.4±1.5	96.8±2.4
^{137}Cs	88.9±0.9	95.6±1.9

Данните показват добиви около 90% за трите радионуклида във водната фаза след първата екстракция с дихлорметан и над 95% след допълнителната екстракция с HNO_3.

След това са проведени опити за екстракция на радионуклидите от воден разтвор, като е използвана регенерираната йонна течност, при избраните на база предходните експерименти условия. Получените резултати показват, че способността за разделяне и селективно извличане на ^{241}Am от моделния разтвор при използване на подложената на пречистване йонна течност се различава от използването на нова йонна течност в рамките на 2-3% (Таблица 16).

Таблица 16. Сравнение между екстракционните добиви EY [%] на ^{241}Am, ^{60}Co и ^{137}Cs при използване на неупотребявана и регенерирана йонна течност (ЙТ).

Радионуклид	EY [%] с нова ЙТ	EY [%] с пречистена ЙТ
^{241}Am	92±3	90.3±2.5
^{60}Co	2.0±0.1	2.0±0.2
^{137}Cs	12.0±0.5	10.0±0.4

IV.5.7 Оптимизиране на условията за определяне на радионуклиди в питейна вода

След избора на подходящи условия за провеждане на успешна екстракция на радионуклидите от моделните разтвори, (съотношение ЙТ:водна фаза 1:5; време за контакт - 60 минути; pH=7; среда с фосфатен буфер в комбинация с 0.5 M оксалова киселина; 25ºC) е изследвана възможността за извличането им от реална водна проба от бутилирана минерална вода. Данните за екстракционен добив, представени в Таблица 17, потвърждават възможността за използване на йонната течност за селективна екстракция на ^{241}Am от водна проба, в която присъстват и радиоизотопи на други елементи. Тази процедура би могла да се прилага като пробоподготовка преди използването на алфа- или гама-спектрометрия за анализ на повърхностни, питейни и отпадъчни води. Предимството ѝ пред други методи в литературата, е краткото време за пробоподготовка, използването на по-малки количества агресивни реагенти и възможността на йонната течност да бъде регенерирана и използвана повторно.

Таблица 17. Екстракционен добив EY [%] на ^{241}Am, ^{60}Co и ^{137}Cs от питейна вода.

Радионуклид	EY [%]
^{241}Am	89.4±2.3
^{60}Co	0.31±0.02
^{137}Cs	0.20±0.01

IV.6 Разработване на процедура за определяне на полициклични ароматни въглеводороди в проби от утайки от ПСОВ

IV.6.1 Оптимизиране на GC-MS/MS инструментални параметри

В настоящото изследване е оптимизиран метод за екстракция на полициклични ароматни въглеводороди (ПАВ) - нафтален, аценафтилен, аценафтен, флуорен, фенантрен, антрацен, флуорантен и пирен. Анализът на ПАВ е проведен с газов хроматограф с тройноквадруполен масспектрометър (GC-MS/MS, EVOQ GC-TQ,

Bruker). Температурните условия на GC-MS/MS анализа са оптимизирани чрез сканиране (SCAN-метод) с помощта на стандартен разтвор в концентрация 1 mg/L, приготвен от CPM PAH-Mix 18 (10 mg/L, LGC Standards, DR Ehrenstorfer). Оптимизираните условия – време на задържане (tr) и температурен градиент, са приложени за създаване на метод за селективно йонно мониториране (SIM-метод) за количествено определяне на ПАВ. Разработеният SIM-метод е калибриран с работни стандартни разтвори от същия CPM. Концентрациите на стандартните разтвори са – 0.1 µg/L; 0.5 µg/L; 1.5 µg/L; 5 µg/L; 10 µg/L; 25 µg/L; 50 µg/L; 100 µg/L и 200 µg/L. За всички аналити коефициентът на определяне (R^2) е мин. 0.99. Оптимизираната температурна програма е представена в Таблица 18, а молекулните йони и съответните времена на задържане в Таблица 19.

Таблица 18. Оптимизирана температурна програма за анализ на ПАВ.

Температура [°C]	**Скорост на нарастване [°C/мин.]**	**Задържане [мин.]**	**Общо време [мин.]**
60	-	1.00	1.00
180	7.00	2.00	20.14
270	6.00	20.00	55.14
290	10.00	2.00	59.14

Таблица 19. Молекулни йони и време на задържане при анализ на ПАВ със SIM – метод.

Съединение	**Молекулен йон**	**Време на задържане, tr [мин.]**
Нафтален	128.1	10.291
Аценафтилен	152.1	15.366
Аценафтен	153.1	15.961
Флуорен	165.1	17.696
Фенантрен	178.1	21.547
Антрацен	178.1	21.774
Флуорантен	202.1	26.731
Пирен	202.1	27.620

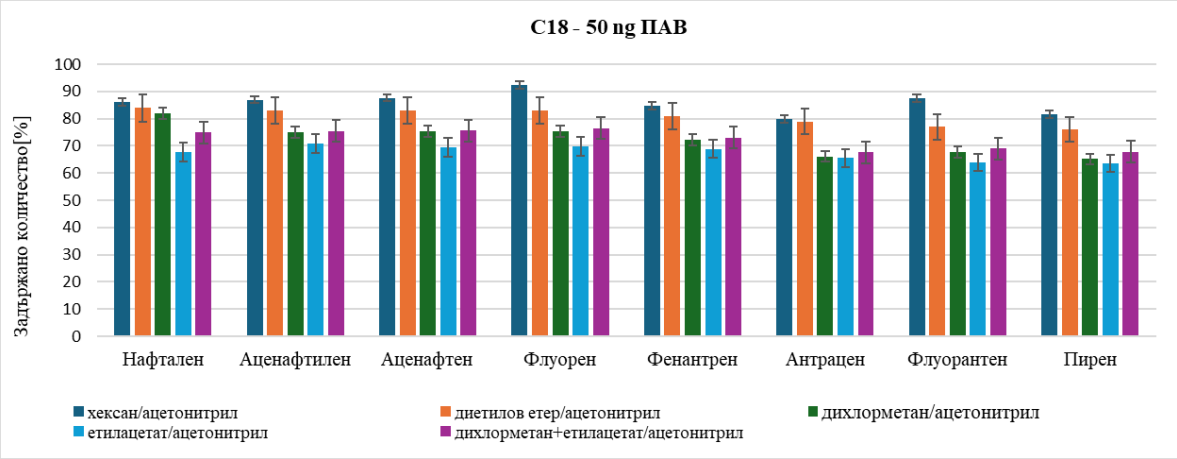
IV.6.2 Избор на колона за твърдофазна екстракция

ПАВ са съединения с неполярен характер. При техния анализ, най-често се прилага SPE с обратнофазова колона (RP-колона), чрез която се постига разделянето им от други органични замърсители и тяхното концентриране. За настоящите изследвания са избрани колони C18, която се използва в EPA Method 8310 и HLB, като ефективността им на задържане е проверена при различни условия на кондициониране и елуиране.

IV.6.3 Оптимизиране на етап на кондициониране на колоната и изследване на нейния капацитет

Първата стъпка от процедурата за SPE е кондициониране на сорбента. В настоящата работа кондиционирането на колоните за SPE е проведено с единични разтворители с различна полярност - хексан, диетилов етер, дихлорметан, етилацетат с обем 10 mL, както и последователно с 5 mL дихлорметан и 5 mL етилацетат. Стандартният разтвор на ПАВ PAH-mix 18, от който са приготвени работните стандартни разтвори, е разтворен в ацетонитрил. Поради това след всеки от използваните разтворители се пропускат 10 mL ацетонитрил.

След етапа на кондициониране, следва нанасяне на пробата. Капацитетът на C18 и HLB колони е проверен със стандартни разтвори на ПАВ, съдържащи 50 ng и 100 ng ПАВ. Събраните фракции след пропускане на стандартните разтвори през колоната за SPE са анализирани с GC-MS/MS в SIM режим. Измерените концентрации в ефлуента от C18 колона показват непълно задържане на анализираните ПАВ в интервала от 66% до 83% при пропускане на 100 ng ПАВ и в интервала от 64% до 92% при пропускане на 50 ng ПАВ. Резултатите от анализа при пропуснато количество 50 ng ПАВ са представени на Фигура 21.

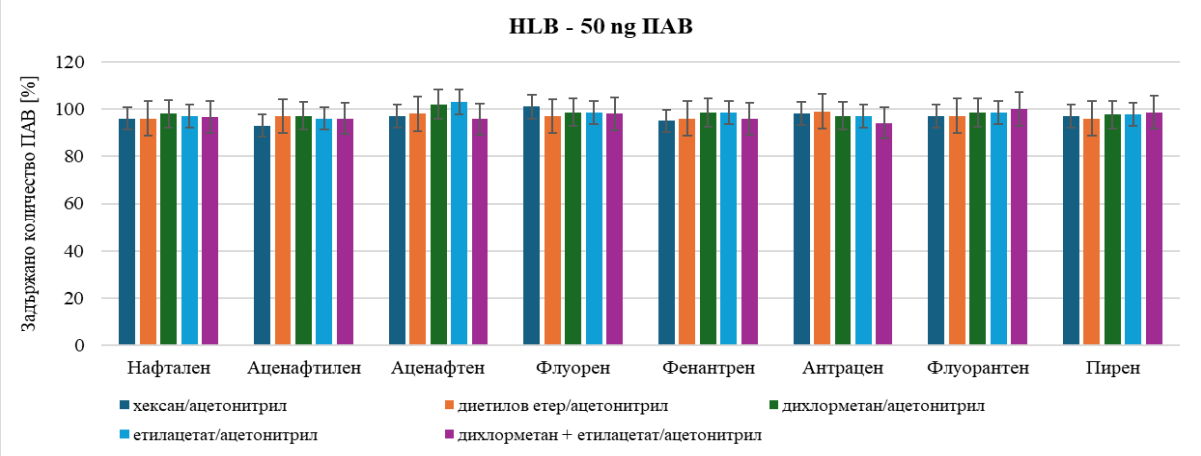


Фиг. 21. Задържано количество на ПАВ при пропускане на 50 ng ПАВ след кондициониране на C18 колона с хексан, диетилов етер, дихлорметан, етилацетат и смес от дихлометан и етилацетат, последвано от ацетонитрил.

Въпреки незадоволителните добиви при всички използвани разтворители, може да се направи извода, че се наблюдава понижение на задържането с повишаване на полярността на използваните разтворители. Резултатите, получени при кондициониране със смес от дихлорметан и етилацетат са съизмерими с тези от единичното им използване. Ниска степен на задържане е установена и от Titato and Lanças, 2006, които

сравняват C18 колона със 100, 200 и 300 mg пълнеж и установяват ниски добиви при провеждане на екстракцията със 100 mg (не са посочени). При използване на колона с 200 mg пълнеж добивите са в интервала 57-91%, а с 300 mg 66-91%. Добиви в интервала от 76% до 95% са получени от Kiss et al., 1996 с C18 колона, съдържаща 360 mg смола при кондициониране с дихлорметан-метанол.

Възможността за селективно задържане на ПАВ е проверена и при използване на друг вид колона за RP твърдофазна екстракция – HLB. Данните от експеримента с количество 50 ng ПАВ са представени на Фигура 22.



Фиг. 22. Задържано количество на ПАВ при пропускане на 50 ng ПАВ след кондициониране на HLB колона с хексан, диетилов етер, дихлорметан, етилацетат смес от дихлометан и етилацетат, последвано от ацетонитрил.

Резултатите, получени при пропускане на 50 ng и 100 ng показват добър капацитет на колоната, независимо от пропуснатото количество ПАВ. Получените добиви варират в интервала от 89% до 102% при пропускане на 100 ng ПАВ и в интервала от 93% до 103% при пропускане на 50 ng ПАВ.

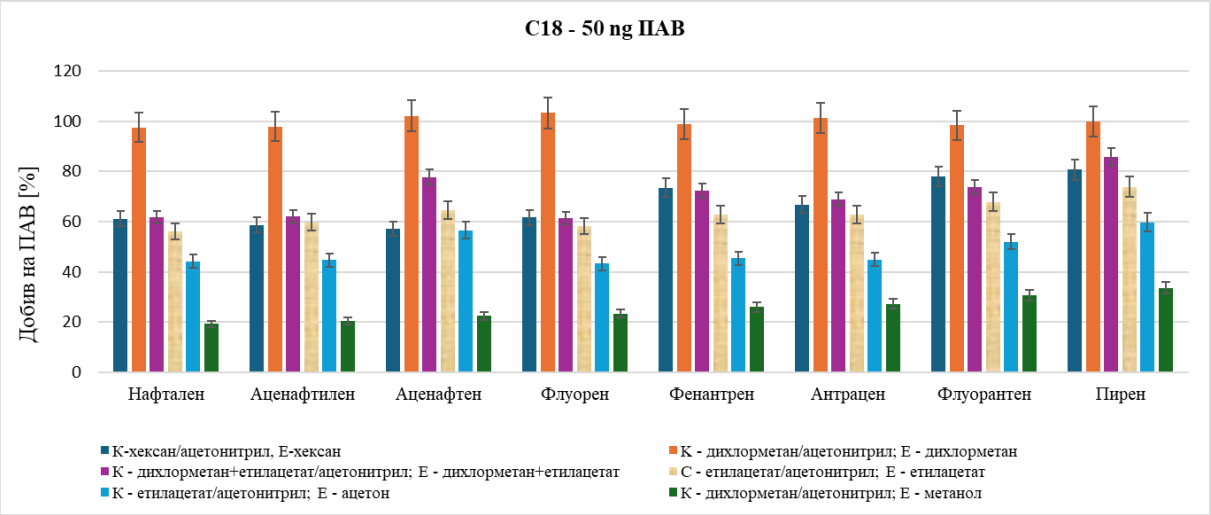
Не е установена зависимост от полярността на използвания разтворител за кондициониране на колоната. По тази причина всички използвани разтворители са приложени и в следващия етап на оптимизиране на етапа на елуиране на ПАВ.

IV.6.4 Оптимизиране на етап на елуиране

Като елуенти са използвани хексан, дихлорметан, етилацетат и смес от дихлорметан и етилацетат. При всеки експеримент, елуирането е проведено с използвания за кондициониране разтворител. След кондициониране на колоната с

дихлорметан е проведен допълнителен експеримент на елуиране с метанол, а след кондиционирането с етилацетат, освен етилацетат, е използван и метанол като елуент.

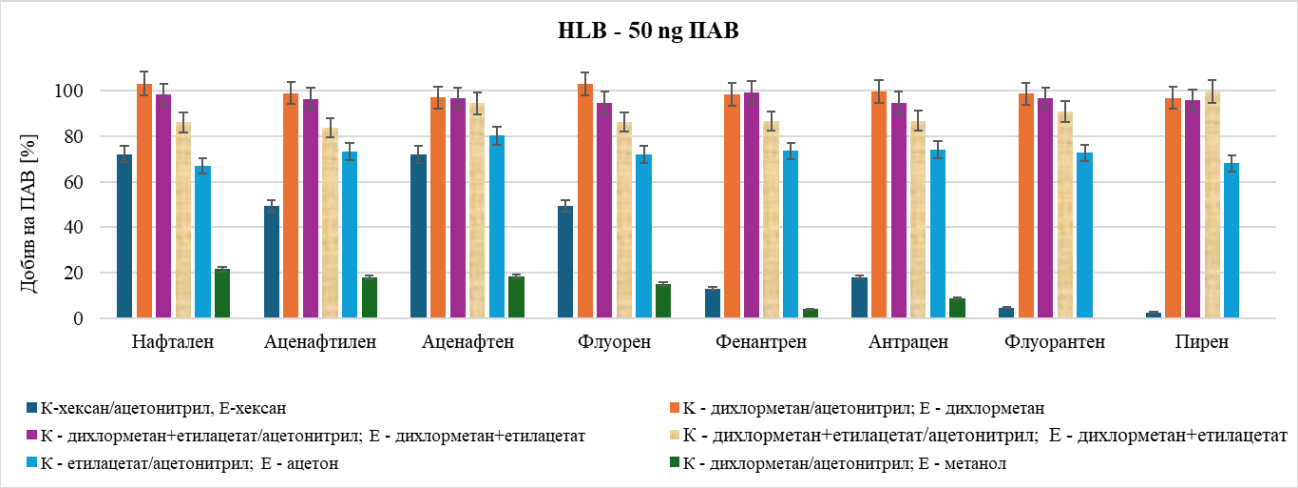
На Фигура 23 са представени експерименталните резултати за добив на ПАВ от проведените експерименти на елуиране на ПАВ (50 ng) от С18 колона.



Фиг. 23. Добив при елуиране на ПАВ с хексан, дихлорметан, етилацетат, ацетон, дихлорметан+етилацетат и метанол от С18 колона.

Данните показват, че в етапа на елуиране голямо влияние върху добива оказва полярността на използвания разтворител. Връзката обаче не е линейна. Елуирането с неполярния разтворител хексан дава възможност за елуиране в интервала от 60% до 80%. Количествено елуиране се получава при използване на разтворител със средна полярност – дихлорметан. Използването на смес от дихлорметан и по-полярния етилацетат води до намаляване на получените добиви. Зависимостта за намаляване на получените добиви с нарастване на полярността на използваните елуенти се запазва и при елуиране с по-полярните разтворители етилацетат, ацетон и метанол. Добивите намаляват до 56%-74% с етилацетат, 44%-60% с ацетон и в интервала от 19% до 33% при елуиране с метанол. Резултатите за добиви при пропускане на 50 ng ПАВ през HLB колона са представени на Фигура 24. Представените данни отчетливо подчертават зависимост от полярността на използвания елуент. Най-неполярният елуент хексан не е приложим за елуиране. Резултатите варират от 3% до 72%, което не е свързано с молекулната маса и полярността на ПАВ. И в този случай най-високи добиви се получават при елуиране с дихлорметан. Използването на смес от дихлорметан и етилацетат също води до получаване на количествено елуиране в интервала от 95% до 98%. Повишаването на

полярността на елуента води до линейно намаляване на получените добиви, които достигат до 20% с метанол.



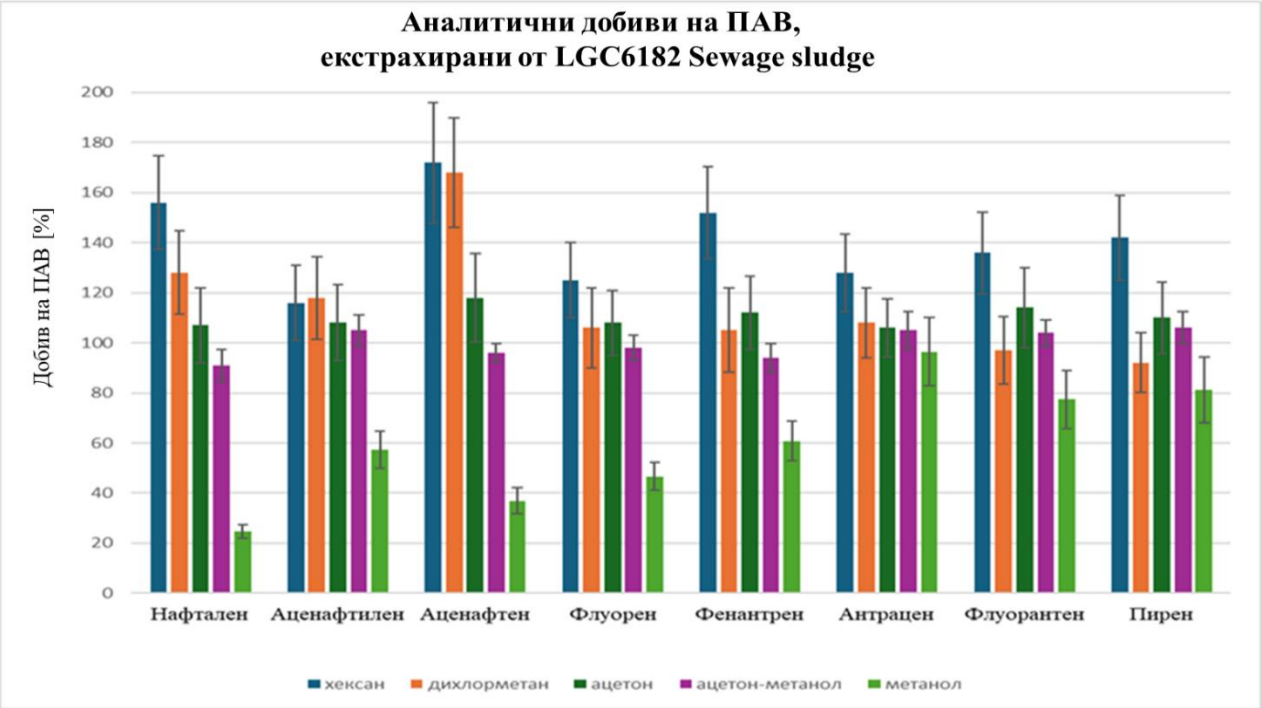
Фиг. 24. Добив при елуиране на ПАВ с хексан, дихлорметан, ацетон, етилацетат, дихлорметан+етилацетат и метанол от HLB колона.

Като се има предвид по-високата степен на задържане на анализираните ПАВ с HLB колона, изборът на HLB пред C18 за разделяне и концентриране на ПАВ е по-подходящ за целите на експеримента, а за кондиционирането на колоната и елуиране на ПАВ най-подходящ разтворител е дихлорметан или смес от дихлорметан и етилацетат.

IV.6.5 Екстракция на ПАВ от проби от утайки от ПСОВ

След оптимизиране на условията на провеждане на SPE върху колона за твърдофазна екстракция със стандартен разтвор, следващ етап от експериментите беше оптимизиране на екстракция на ПАВ от проби от утайки. За оптимизиране на етапа на екстракция на ПАВ от утайки са използвани две проби от утайки от ПСОВ: утайка – Благоевград и утайка – Ихтиман и CPM LGC6182 Sewage sludge. Пробите от утайки са екстрахирани директно и след добавяне на анализираните съединения от стандартен разтвор като към към 1 g утайка е добавен 0.1mL стандартен разтвор на ПАВ в концентрация 1000 µg/L, така че концентрацията на ПАВ в пробите да се повиши със 100 µg/kg. Проведени са единични екстракционни експерименти със серия от разтворители с различна полярност – хексан, дихлорметан, ацетон, метанол и смес от ацетон и метанол.

Резултатите от проведените екстракционни експерименти със CPM LGC6182 Sewage sludge са представени на Фигура 25 като аналитичен добив (отношение на експериментална към сертифицирана стойност).



Фиг. 25. Аналитичен добив на ПАВ, екстрахирани от СРМ LGC6182 Sewage sludge.

Данните от проведените екстракции показват, че при екстракция с хексан е установен по-висок добив за всички ПАВ, а при екстракция с дихлорметан за нафтален, аценафтилени и аценафтен се получават добиви по-високи от 100%, достигащи до 188% за аценафтен. Тези резултати са обяснени с наличието на тези ПАВ в празните проби, в които са измерени високи и невъзпроизводими концентрации на съответните ПАВ, поради което не е направена корекция на резултатите спрямо празната проба. При измерване на празна проба от ацетон и метанол не е установено наличие на ПАВ в екстрактите. Въпреки това, при екстракция с ацетон добивите варират от 107% до 118%. От друга страна, провеждане на екстракцията с метанол показва незадоволителни добиви в интервала от 25% за нафтален до 77% за флуорантен, с изключение на антрацен – 96.5%. По тази причина е проведена екстракция със смес от ацетон и метанол, при което са получени задоволителни добиви в интервала от 91% до 106%.

Резултатите от проведените екстракционни процедури на утайките от ПСОВ са представени в Таблици 20 и 21.

Резултатите от проведените екстракции с утайки от ПСОВ потвърждават данните от анализа на СРМ LGC6182 Sewage sludge. Отново най-високи концентрации за всички ПАВ са получени при екстракция с хексан и по-високи концентрации за нафтален, аценафтилен и аценафтен при екстракция с дихлорметан. За останалите ПАВ,

концентрациите при екстракция с дихлорметан и ацетон са сравнително близки. Най-ниски концентрации са получени при екстракция с метанол. Близки концентрации се получават при екстракция с ацетон и смес от ацетон-метанол.

Таблица 20. Концентрации на ПАВ [µg/kg] (средна стойност ± стандартно отклонение) в утайка – Благоевград, получени след екстракция с хексан, дихлорметан, ацетон, метанол и смес от ацетон - метанол.

ПАВ	хексан	дихлорметан	ацетон	ацетон-метанол	метанол
Нафтален	162±18	160±15	106±11	102±5	54±5
Аценафтилен	54±6	58±7	38±4	30±2	18±2
Аценафтен	406±31	368±39	155±16	143±7	33±3
Флуорен	79±8	53±5	56±9	59±4	41±4
Фенантрен	532±59	360±40	376±38	345±19	301±27
Антрацен	91±10	77±7	72±7	76±5	65±5
Флуорантен	202±39	188±19	190±18	185±8	152±12
Пирен	312±52	273±28	283±28	262±11	202±17
∑ ПАВ	1838	1537	1276	1202	866

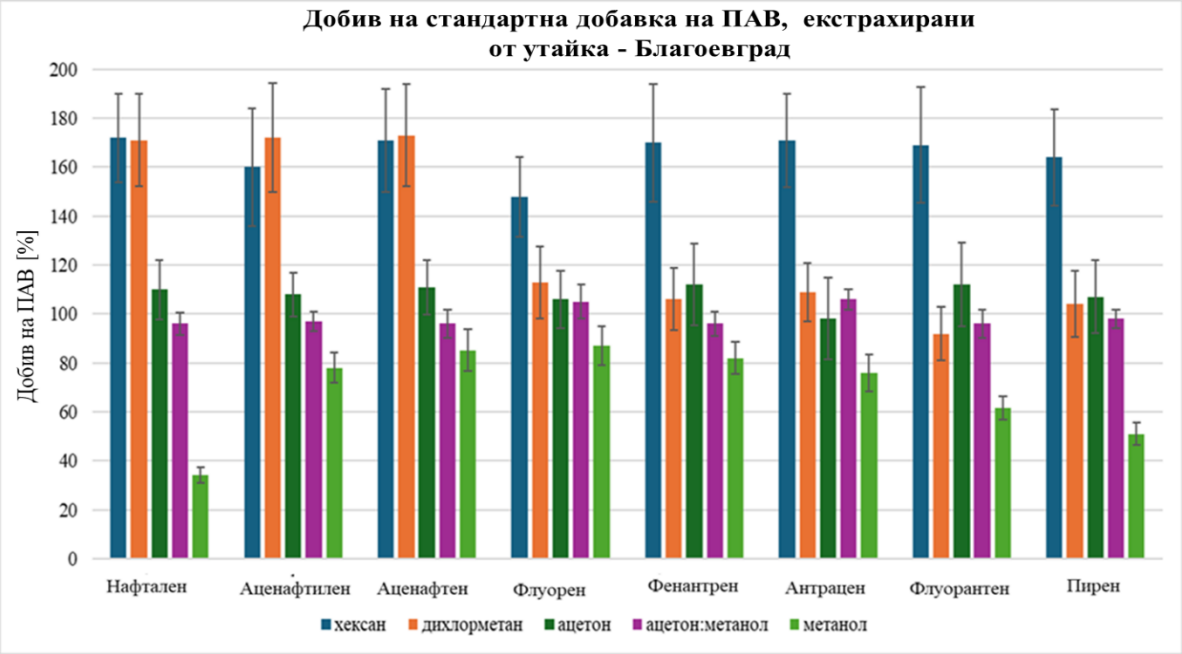
Таблица 21. Концентрации на ПАВ [µg/kg] (средна стойност ± стандартно отклонение) в утайка – Ихтиман, получени след екстракция с хексан, дихлорметан, ацетон, метанол и смес от и ацетон - метанол.

ПАВ	хексан	дихлор-метан	ацетон	ацетон-метанол	метанол
Нафтален	1249±150	1273±130	1065±123	1023±52	549±47
Аценафтилен	556±65	427±44	328±31	384±19	120±12
Аценафтен	206±23	216±23	54±8	41±3	15±1
Флуорен	94±11	55±6	47±8	38±2	27±2
Фенантрен	2136±251	1442±150	1345±154	1308±65	683±54
Антрацен	236±27	196±22	180±19	199±10	95±7
Флуорантен	1564±182	1390±141	1371±147	1227±61	653±52
Пирен	2882±340	1966±211	1972±218	1805±90	982±81
∑ ПАВ	8924	6965	6362	6028	3124

Точността на получените резултати е оценена с помощта на пробите с внесена добавка на ПАВ. Повишението на концентрацията на ПАВ в утайка – Благоевград със стандартна добавка е представено на Фигура 26.

Данните от Фигура 26 са аналогични на резултатите за добив, получени при екстракция на CPM LGC6182 Sewage sludge със съответния разтворител. Отново екстракцията с хексан води до нарастване на концентрацията с повече от 100 µg/kg (в случая и 100%) за всички анализирани ПАВ, а с дихлорметан - за нафтален, аценафтилен и аценафтен. Данните потвърждават неефективната екстракция с метанол. Екстракцията

с ацетон и смес от ацетон-метанол води до нарастване на концентрацията, адекватно на направената добавка. Въпреки това, по-добра възпроизводимост в интервала от 4% до 7% се получава при екстракция със смес от ацетон-метанол. Възпроизводимостта при екстракция само с ацетон варира между 9% и 17%, поради което се препоръчва екстракция със смес от ацетон и метанол.



Фигура 26. Добив на стандартна добавка на ПАВ (100 µg/kg), при екстракция с хексан, дихлорметан, ацетон, метанол и смес от дихлорметан-метанол и ацетон-метанол.

В заключение, може да се обобщи, че най-подходящи условия за анализ на ПАВ в утайки от ПСОВ са: екстракция с ацетон, използване на HLB обратнофазова колона и кондиционирането ѝ с дихлорметан и ацетонитрил и елуиране с дихлометан.

IV. Заключения

Проведените в рамките на настоящата дисертационна работа изследвания доведоха до следните по-значими резултати:

1. За първи път е оптимизиран количествен ICP-MS метод за определяне на 70 елемента в проби от течни и твърди отпадъци. Концентрацията на макроелементите Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn и Fe е определена след оптимизиране на RPa коефициент, а S – с помощта на DRC с реакционен газ O_2.
2. Установен е подход за пълно разтваряне на различни видове отпадъци чрез проверка на ефективността на различни киселинни смеси.
3. За първи път е изследвано и установено влиянието на броя на използваните елементи за калибриране и матрицата върху точността на определяне на концентрацията на химични елементи в проби от отпадъци с полуколичествен ICP-MS метод. Препоръчва се калибриране на полуколичествения метод с наличие на елемент през максимум 3 до 4 маси за постигане на точност до 30%.
4. Разработените методи позволяват бърз и точен анализ и оценка на химичното състояние на отпадъчните води. Направено е детайлно изследване на степента на пречистване на отпадъчни води, пробовзети от ПСОВ - Кубратово по време на три сезона. Установено е, че концентрациите на всичките елементи след прочиствателния процес са под МДК в Наредба № 12 от 2002 г., с изключение на сезонно повишение на Mn и Al.
5. Направена е оценка за начина на свързване на регулираните в утайки от ПСОВ елементи на базата на проведено фракциониране. Установена е подвижността и биодостъпността както на потенциално токсични, така и на есенциални елементи.
6. Изследвани са възможностите за таблетиране с различни свързващи вещества и недеструктивен LA-ICP-MS анализ на химични елементи в проби от твърди отпадъци. Установено е, че LA-ICP-MS не е подходящ метод за изследване на проби от утайки от ПСОВ.
7. За първи път е проведена течно-течна екстракция с йонна течност 1-метил-3-ок илимидазолиев захаринат с цел селективно извличане на ^{241}Am от водни проби (природни и отпадъчни), съдържащи също ^{60}Co и ^{137}Cs.
8. Адаптиран е метод за екстракция от утайки, твърдофазна екстракция и GC-MS/MS определяне на 8 ПАВ (нафтален, аценафтилен, аценафтен, флуорен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен) в проби от утайки от ПСОВ.

V. Литература

- Наредба № Н-4 от 14.09.2012 г. за характеризиране на повърхностните води
- Наредба № 6 от 9 ноември 2000 г. за емисионни норми за допустимо съдържание на вредни и опасни вещества в отпадъчните води, заустван във водни обекти
- Наредба № 7 от 14.11.2000 г. за условията и реда за заустване на производствени отпадъчни води в канализационните системи на населените места
- Наредба № 9 от 16 март 2001 г. за качеството на водата, предназначена за питейно-битови цели
- Наредба № 10 от 3.07.2001 г. за издаване на разрешителни за заустване на отпадъчни води във водни обекти и определяне на индивидуалните емисионни ограничения на точкови източници на замърсяване
- Наредба № 12 от 18 юни 2002 г. за качествените изисквания към повърхностни води, предназначени за питейно-битово водоснабдяване
- Наредба за реда и начина на оползотворяване на утайки от пречистването на отпадъчни води чрез употребата им в земеделието. Приета с Постановление № 339 от 14 декември 2004, Обн. ДВ бр. 112 от 23 декември 2004
- Регламент (ЕС) 2020/741 на Европейския парламент и на Съвета от 25 май 2020 година относно минималните изисквания за повторно използване на водата
- 21. Abdel-Shafy, H. I., Ibrahim, A. M., Al-Sulaiman, A. M., Okasha, R. A., Ain Shams Engineering Journal, 2024, 15(1), 102293. https://doi.org/10.1016/j.asej.2023.102293
- Amarasiriwardena, D., Durrant, S. F., Lásztity, A., Kvska, A., Argentine, M. D., Barnes, R. M., Microchem. J., 1997, 56(3), 352–372. https://doi.org/10.1006/mchj.1997.1454
- Anderson, N., Snaith, R., Madzharova, G., Bonfait, J., Doyle, L., Godley, A., Lam, M., Day, G. (2021). European Environmental Agency
- Belouhova, M., Yotinov, I., Schneider, I., Dinova, N., Todorova, Y., Lyubomirova, V., Mihaylova, V., Daskalova, E., Lincheva, S., & Topalova, Y., Processes, 2022, 10(3), 460. https://doi.org/10.3390/pr10030460
- Chang, Z., Long, G., Zhou, J. L., & Ma, C., Resour. Conserv. Recycl., 2020, 154, 104606. https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.104606
- Chen, H., Dabek-Zlotorzynska, E., Rasmussen, P. E., Hassan, N., & Lanouette, M. (2008). Talanta, 74(5), 2008, 1547–1555. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.09.037
- Gałuszka, A., Krzciuk, K., & Migaszewski, Z. M., Int. J. Environ. Sci. Technol., 2014, 12(10), 3071–3078. https://doi.org/10.1007/s13762-014-0719-4
- Giwa, A. S., Maurice, N. J., Luoyan, A., Liu, X., Yunlong, Y., & Hong, Z., Heliyon, 2023, 9(9). https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e19765
- Jakubus, M., Environ. Pollut. Bioavailab., 2020, 32(1), 87–99. https://doi.org/10.1080/26395940.2020.1778541
- Jitaru, P.; Tirez, K.; De Brucker, N., At. Spectrosc., 2003, 24, 1–11
- Khnaijer, B., Cherkaoui, E., Khamar, M., & Nounah, A., E3S Web of Conferences, 2020, 150, 02004. https://doi.org/10.1051/e3sconf/202015002004
- Kiss, G., Varga-Puchony, Z., Hlavay, J. J. Chromatogr. A, 1996, 725(2), 261–272. https://doi.org/10.1016/0021-9673(95)00940-x
- Krzciuk, K., Crit. Rev. Anal. Chem., 2015, 46(4), 284–290. https://doi.org/10.1080/10408347.2015.1053106
- Laborda, F., Medrano, J., Castillo, J.R., J. Anal. At. Spectrom., 2001, 16, 732–738
- Lyubomirova, V., Djingova, R., Compt. Rend. Acad. Bulg. Sci., 2015, 68 (7)
- Lyubomirova, V., Mihaylova, V., & Djingova, R., J. Food Compos. Anal., 2020, 93, 103595. https://doi.org/10.1016/j.jfca.2020.103595

- Mohammed, R., Zhang, Z.-F., Jiang, C., Hu, Y.-H., Liu, L.-Y., Ma, W.-L., Song, W.-W., Nikolaev, A., Kallenborn, R., & Li, Y.-F., Toxics, 2021, 9(4), 76. https://doi.org/10.3390/toxics9040076
- Shikuku, O. V., Achieng, O. G., Ng'eno, E., Okowa, M. G., Masitsa, A. G., Owuor, G. G., Res. J. Chem. Sci., 2017, 7(8), 19-25
- Tanner, S. D., Baranov, V. I., & Bandura, D. R., Spectrochim. Acta Part B: At. Spectrosc., 2002, 57(9), 1361–1452. https://doi.org/10.1016/s0584-8547(02)00069-1
- Titato, G. M., Lancas, F. M., J. Chromatogr. Sci., 2006, 44(1), 35–40. https://doi.org/10.1093/chromsci/44.1.35
- Valchev, D., Ribarova, I., Borisov, B., Radovanov, V., Lyubomirova, V., Kostova, I., Dimova, G., Karpuzova, O., & Lazarova, S., Environ. Sci. Eur., 2024, 36(1). https://doi.org/10.1186/s12302-023-00837-x
- Zaleckas, E., Paulauskas, V., & Sendžikienė, E., J. Environ. Eng. Landsc. Manag., 2012, 21(3), 189–198. https://doi.org/10.3846/16486897.2012.695734

VI. Научни публикации по темата на дисертацията

- Valentina Lyubomirova, **Iva Belovezhdova**, Rumyana Djingova, Petar Petrov, Ekaterina Todorova, Panoramic Semiquantitave Analysis for Multielement Characterization of Liquid and Solid Waste Samples, Processes, vol:11, issue:3379, 2023, doi:https:// doi.org/10.3390/pr11123379, Ref, IF (2.8-2023), SCOPUS Quartile: Q2 (2023)

Цитати в SCOPUS и Web of Science:

Xiaowei X.,Dapeng, Zh.,Jun, Zh., Zehua, Zh., Jing, H., Yi, W., Houhu, Zh., Qi, Y., *Identification and Assessment of Toxic Substances in Environmental Justice Cases,* Toxics 2024, 12(12), 900; *https://doi.org/10.3390/toxics12120900*

- **Iva Belovezhdova**, Boyan Todorov, Milen G. Bogdanov, Recovery of radionuclides with ionic liquids. I. Selective extraction of 241Am, Separation and Purification Technology, issue:262, 2021, doi:https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118303, Ref, IF (7.278 - 2021), Web of Science Quartile: Q1 (2021)

Цитати в SCOPUS и Web of Science:

Kanmazalp, S.D., Sagher, M., Dege, N., Içbudak, H., Synthesis, Hirshfeld Surface, FTIR Analysis and Single Crystal X-Ray Structure of 2-Amino-3-Hydroxypyridinium Saccharinate, J. Struct. Chem., 2023, 64(6), 1137-1146

A β-ray irradiation resistant MOF-based trap for efficient capture of Th(IV) ion, Chen, X., Liu, X., Xiao, S., Xue, W., Zhao, X., Yang, Q., Sep. Purif. Technol., 2022, 297,121517

Jing, X., Sun, Z., Zhao, D., Sun, H., Ren, J., A Mini-Review on Methods of Solvent Extraction Kinetics for Heavy Metal Ions, Russ. J. Appl. Chem., 2022, 95(2), pp. 155-166

VII. Списък на представени научни доклади и постери по дисертацията

1. Национална конференция 135 години университетско образование по неорганична химия, „Фракциониране на потенциално токсични елементи в утайки от ПСОВ“, **И. Беловеждова**, В. Любомирова, 30-31.10.2024 г., София, България, постер.
2. Международна конференция 100-годишнината на Катедра Аналитична химия в Софийски Университет „Свети Климент Охридски“ с международно участие, „Development of solid-phase extraction method for sample preparation and GC-MS/MS, **И. Беловеждова**, В. Любомирова, 03-04.10.2024 г., София, България, постер.
3. Климентови дни на СУ „Св. Климент Охридски“, „Optimization of sample preparation for GC-MS analysis of PAHs in solid waste samples“, **И. Беловеждова,** В. Любомирова, Б. Тодоров, 21.11.2023 г., София, България, постер.
4. RAD 2023 Eleventh International Conference on Radiation, Natural Sciences, Medicine, Engineering, Technology and Ecology, „Optimization of sample preparation for GC-MS analysis of PAHs in solid waste samples“, **И. Беловеждова**, В. Любомирова, Б. Тодоров, 19-23.06.2023 г., Херцег Нови, Черна гора, постер.
5. Климентови дни на СУ „Св. Климент Охридски“, „Pollution with potentially toxic elements in effluent discharge zone – ranking and essessment of their impact on microbial commimities”, В. Йорданова, Й. Тодорова, И. Йотинов, В. Любомирова, **И. Беловеждова**, В. Михайлова, Я. Топалова, 04.11.2022 г., София България, постер.
6. EMCEI-22, „Ranking of potentially toxic pollutants and their impact on microbial communities in water bodies receiving wastewater discharges“, В. Йорданова, Й. Тодорова, М. Белухова, В. Любомирова, **И. Беловеждова**, В. Михайлова, Я. Топалова, 1-4.11.2022 г., Суса, Тунис, устен доклад..
7. EXTREME „Advanced Studies in colloid and interface science”, „Impact assessment of discharge of treated wastewater effluent on the chemical parameters of the water in the upper part of Iskar River“, В. Любомирава, **И. Беловеждова**, В. Михайлова, Й. Тодорова, Р. Джингова, 11-14.07.2022 г., к.к. „Св. Св. Константин и Елена“, България, устен доклад.
8. EXTREME „Advanced Studies in colloid and interface science”,“Evaluation of the effectiveness of wastewater metal removal in Kubratovo Wastewater Treatment Plant“, **И. Беловеждова**, В. Любомирова, М. Белухова, Я. Топалова, 11-14.07.2022 г., к.к. „Св. Св. Константин и Елена“, България, устен доклад.
9. „Eleventh national conference on chemistry“, „Determination of the element and anionic composition of surface waters and sediments – analytical methods (a comparative study)”, В. Любомирова, В. Михайлова, **И. Беловеждова**, Б. Тодоров, А. Камушева, Р. Джингова, 23-25.06.2022 г., София, България, постер..
10. „Eleventh national conference on chemistry“, „Sample preparation techniques for multielement analysis of solid waste materials using LA-ICP-MS method“, **И. Беловеждова**, В. Любомирова, 23-25.06.2022 г., София, България, постер.
11. XX Национална конференция по химия за студенти и докторанти, „Изследване на възможностите за пробоподготовка при LA-ICP-MS анализ на проби от отпадъци“, **И. Беловеждова**, В. Любомирова, 18-20.05.2022 г., София, България, устен доклад.
12. „Colloid and interface research and innovations”, „Analytical approaches for multielement characterization of liquid and solid waste samples”, В. Любомирова, **И. Беловеждова**, Р. Джингова, П. Петров, 18-21.07.2021 г., к.к. „Св. Св. Константин и Елена“, България, устен доклад
13. XIX Национална конференция по химия за студенти и докторанти, „Изследване на възможностите на полуколичествен ICP-MS метод за охарактеризиране на течни и твърди отпадъци“, **И. Беловеждова**, В. Любомирова, 02-04.06.2021 г., София, България, устен доклад.
14. Десета юбилейна национална конференция по химия, „Preconcentration of uranium in drinking water by using ionic liquid – 1-methyl-3-octylimidazolium saccharinate“, **И. Беловеждова**, М. Богданов, И. Свиняров, Б. Тодоров, 26-28.09.2019 г., София, България, постер.