

РЕЗЮМЕТА НА ПУБЛИКАЦИИТЕ

на доц. д-р Иванка Григорова Дакова

представени за участие в конкурс за академична длъжност „професор“,
професионално направление 4.2. Химически науки (Аналитична химия)

1. M. Mitreva, I. Dakova*.

Solid-phase extraction of s-triazine herbicides based on new organic-inorganic hybrid copolymer.

Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 60(1) (2025) 11–20.

DOI: 10.59957/jctm.v60.i1.2025.2

Abstract: In this study, a new organic-inorganic hybrid copolymer (P(MAA-MPTS)/Sil) was synthesized, characterized, and applied as a sorbent for s-triazines. The P(MAA-MPTS)/Sil was prepared by coupling free radical copolymerization of methacrylic acid and methacryloxypropyltrimethoxysilane and sol-gel processing, using tetramethoxysilane as a cross-linker. Scanning electron microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, and nitrogen adsorption-desorption measurements were used for the characterization of the copolymer particles. The extraction efficiency of hybrid copolymer toward s-triazines was studied by batch procedure. High recoveries for all studied compounds (ametryne, atrazine, propazine, simazine, simetryn, and terbuthylazine) were achieved in the pH range 7 - 8 within 30 min. Quick quantitative desorption was achieved using a mixture of methanol and acetic acid. An analytical procedure based on solid-phase extraction of s-triazines on newly synthesized hybrid copolymer and HPLC measurements was developed for their quantification in surface waters. Experiments performed with different types of waters (tap, lake, river) and determination limits achieved demonstrated the successful applicability of P(MAA-MPTS)/Sil in monitoring programs for quality control of tap and surface waters.

Резюме: В това изследване е синтезиран, характеризиран и приложен като сорбент за s-триазини нов органично-неорганичен хибриден съполимер (P(MAA-MPTS)/Sil).

P(MAA-MPTS)/Sil се получава чрез последователно провеждане на свободнорадикалова съполимеризация на метакрилова киселина и метакрилоксипропилтриметоксисилан и зол-гел процес, като се използва тетраметоксисилан като омрежващ агент. Сканираща електронна микроскопия, инфрачервена спектроскопия с трансформация на Фурие, термогравиметричен анализ и измервания на адсорбция-десорбция на азот бяха използвани за охарактеризиране на съполимерните частици. Екстракционата ефективност на хибридният съполимер към s-триазини беше изследвана чрез процедура в статичен режим. Високи аналитични добиви за всички изследвани съединения (аметрин, атразин, пропазин, симазин, симетрин и тербутилазин) са постигнати в диапазона на рН 7 - 8 в рамките на 30 минути. Бърза количествена десорбция се постига при използване на смес от метанол и оцетна киселина. Разработена е аналитична процедура, базирана на твърдофазна екстракция на s-триазини върху новосинтезирания хибриден съполимер и HPLC измерване за тяхното количествено определяне в повърхностни води. Експериментите, проведени с различни типове води (чешмяна, езерна, речна) и постигнатите граници на определяне демонстрираха успешната приложимост на P(MAA-MPTS)/Sil в програми за мониторинг за контрол на качеството на чешмяна и повърхностна вода.

2. T. Yordanova, I.G. Dakova.

Non-chromatographic speciation analysis of antimony in water samples assisted by vinylimidazole-based polymeric sorbent.

Bulgarian Chemical Communications, 56 (Special Issue C) (2024) 23 –28.

DOI: 10.34049/bcc.56.C.SI-22

Abstract: A functional polymeric material was synthesized via precipitation copolymerization of vinylimidazole and trimethylolpropane trimethacrylate and used as a sorbent for selective separation and determination of Sb(V) and Sb(III). The extraction efficiency of the newly synthesized material toward Sb(III) and Sb(V) was studied in batch mode. In weakly acidic aqueous solutions, at pH 5 – 6, Sb(V) was entirely retained on the polymeric sorbent, while Sb(III) remained in the supernatant. Quantitative elution of Sb(V) was accomplished with 1 mM diammonium hydrogen citrate for 30 min. An analytical procedure for non-chromatographic speciation and determination of inorganic antimony was developed. Con-

centrations of the target Sb(V) and the non-extractable Sb(III) were measured by ICP-OES with limits of quantitation of 4.2 µg/l and 3.4 µg/l, respectively. The method showed good accuracy, high precision, and applicability to low mineralized waters, enabling up to 25-fold preconcentration of Sb(V).

Резюме: Функционален полимерен материал е синтезиран чрез утаителна съполимеризация на винилимидазол и триметилпропан триметакрилат и е използван като сорбент за селективно разделяне и определяне на Sb(V) и Sb(III). Екстракционната ефективността на новосинтезирания материал към Sb(III) и Sb(V) беше изследвана в статичен режим. В слабо кисели водни разтвори, при pH 5 – 6, Sb(V) се задържа количествено върху полимерния сорбент, докато Sb(III) остава в супернатанта. Количественото елуиране на Sb(V) се извършва с 1 mM диамониев хидроген цитрат за 30 минути. Разработена е аналитична процедура за нехроматографски специационен анализ и определяне на неорганичен антимон. Концентрациите на целевия Sb(V) и неекстрахируемия Sb(III) бяха измерени чрез ICP-OES, границите на количествено определяне са съответно 4,2 µg/L и 3,4 µg/L. Методът показва добра точност, висока прецизност и приложимост за нискоминерализирани води, и се постига до 25-кратно концентриране на Sb(V).

3. I. Dakova, O. Veleva, I. Karadjova.

Selective Sorption of Noble Metals on Polymer Gel Modified with Ionic Liquid.

Molecules, 29 (2024) 4970.

<https://doi.org/10.3390/molecules29040898>

Abstract: The solid phase extraction of Au, Ir, Pd, Pt, and Rh on a polymer gel modified with ionic liquid containing methylimidazolium groups (MIA-PG) has been investigated. The positively charged surface of the sorbent is highly suitable for the sorption of stable chlorido complexes of the studied analytes, while the retention of base metals Cu, Fe, Ni, Zn, and Mn is negligible. Optimization experiments performed showed that, at 0.05 M HCl, the degree of sorption of Au, Ir, Pd, and Pt is above 95%, and only for Rh, the maximum degree is 65%; complete elution is achieved in the mixture of thiourea in HCl. The results obtained from the equilibrium adsorption studies are fitted in various adsorption models, such as Langmuir and

Freundlich, and the model parameters have been evaluated. The kinetics analysis indicated that the adsorption of Au, Ir, Pd, Pt, and Rh onto the sorbent follows the pseudo-second-order model. Intraparticle diffusion and ion exchange reactions were the rate-limiting steps. Analytical procedures were developed for Pd, Pt, and Rh determination in road dust and soil and for Au determination in copper ore and copper concentrate. The procedures are validated by the analysis of certified reference materials. Analytical figures of merit confirmed their applicability in routine laboratory practice.

Резюме: Изследвана е твърдофазната екстракция на Au, Ir, Pd, Pt и Rh с полимерен гел, модифициран с йонна течност, съдържаща метилимидазолиеве групи (MIA-PG). Положително заредената повърхност на сорбента е много подходяща за сорбция на стабилни хлоридни комплекси на изследваните анализи, докато задържането на неблагородни метали като Cu, Fe, Ni, Zn и Mn е незначително. Проведените експерименти за оптимизация показват, че при 0,05 M HCl степента на сорбция на Au, Ir, Pd и Pt е над 95%, като само за Rh максималната степен на сорбция е 65%; пълно елуиране се постига със смес от тиокарбамид и HCl. Резултатите, получени от изследванията на адсорбцията в условия на равновесие, са приложени към различни теоретични адсорбционни модели, като моделите на Langmuir и на Freundlich, и са оценени получените параметри на тези модели. Кинетичният анализ показва, че адсорбцията на Au, Ir, Pd, Pt и Rh върху сорбента следва модела от псевдо-втори ред. Вътрешно-частичковата дифузия и йонообменните реакции са скоростопределящите етапи. Разработени са аналитични процедури за определяне на Pd, Pt и Rh в пътен прах и почва и за определяне на Au в медна руда и меден концентрат. Процедурите са валидирани чрез анализ на сертифицирани референтни материали. Аналитичните характеристики на процедурите потвърждават тяхната приложимост в рутинната лабораторна практика.

4. **I. Dakova***, I. Karadjova.

Liquid Modified Polymer Gel for Arsenic Speciation.

Molecules, 29 (2024) 898.

<https://doi.org/10.3390/molecules29040898>

Abstract: A new ionic liquid modified polymer gel containing methylimidazolium groups (poly(MIA)) is proposed as a sorbent for the separation and enrichment of trace inorganic and organic arsenic species in surface waters. The poly(MIA) was synthesized by chemical modification of polymeric precursor using post-polymerization modification of poly(glycidyl methacrylate-co-trimethylolpropane trimethacrylate). The composition, structure, morphology, and surface properties of the prepared particles were characterized using elemental analysis, Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, and nitrogen adsorption–desorption measurements. Optimization experiments showed that at pH 8, monomethylarsonic acid (MMAs), dimethylarsinic acid (DMAs), and As(V) were completely retained on the poly(MIA), while the sorption of As(III) was insignificant. The desorption experiments revealed that due to the weaker binding of organic arsenic species, selective elution with 1 mol/L acetic acid for MMAs + DMAs, followed by elution with 2 mol/L hydrochloric acid for As(V), ensured their quantitative separation. The adsorption kinetic and mechanism were defined. The analytical procedure for As(III), As(V), MMAs, and DMAs determination in surface waters was developed and validated through the analysis of certified reference material.

Резюме: Нов, модифициран с йонна течност полимерен гел, съдържащ метилимидазолиеви групи (poly(MIA)), е предложен като сорбент за разделяне и концентриране на следи от неорганични и органични химични форми на арсен в повърхностни води. Poly(MIA) е синтезиран чрез химическа модификация на полимерен прекурсор, използвайки пост-полимеризационна модификация на поли(глицидил метакрилат-съ-триметилпропан триметакрилат). Съставът, структурата, морфологията и повърхностните свойства на получените частици са охарактеризирани с помощта на елементен анализ, инфрачервена спектроскопия с трансформация на Фурие, сканираща електронна микроскопия и измервания на

адсорбция-десорбция на азот. Експериментите за оптимизация на условията за твърдофазна екстракция показват, че при рН 8 монометиларсоновата киселина (ММAs), диметиларсиновата киселина (DMAs) и As(V) количествено се задържат върху poly(MIA), докато сорбцията на As(III) е незначителна. Експериментите за десорбция показват, че поради по-слабото свързване на органичните видове арсен, селективното елуиране с 1 mol/L оцетна киселина за ММAs + DMAs, последвано от елуиране с 2 mol/L солна киселина за As(V), гарантира тяхното количествено разделяне. Дефинирани са кинетиката и механизмът на адсорбция. Разработена и валидирана чрез анализ на сертифициран референтен материал е аналитична процедура за определяне на As(III), As(V), ММAs и DMAs в повърхностни води.

5. **I. Dakova, T. Yordanova, I. Karadjova.**

[Polymeric Materials in Speciation Analysis Based on Solid-Phase Extraction.](#)

[Molecules, 29 \(2024\) 187.](#)

<https://doi.org/10.3390/molecules29010187>

Abstract: Speciation analysis is a relevant topic since the (eco)toxicity, bioavailability, bio (geo)chemical cycles, and mobility of a given element depend on its chemical forms (oxidation state, organic ligands, etc.). The reliability of analytical results for chemical species of elements depends mostly on the maintaining of their stability during the sample pretreatment step and on the selectivity of further separation step. Solid-phase extraction (SPE) is a matter of choice as the most suitable and widely used procedure for both enrichment of chemical species of elements and their separation. The features of sorbent material are of great importance to ensure extraction efficiency from one side and selectivity from the other side of the SPE procedure. This review presents an update on the application of polymeric materials in solid-phase extraction used in non-chromatographic methods for speciation analysis.

Резюме: Специационният анализ е актуална тема, тъй като (еко)токсичността, бионаличността, био (гео)химичните цикли и мобилността на даден елемент зависят от неговите химични форми (степен на окисление, органични лиганди и т.н.). Надеждността на аналитичните резултати за химичните форми на елементите зависи

най-вече от поддържането на тяхната стабилност по време на етапа на предварителна обработка на пробата и от селективността на последващия етап на разделяне. Твърдофазната екстракция (SPE) е избрана като най-подходяща и широко използвана процедура както за концентриране на химичните форми на елементите, така и за тяхното разделяне. Характеристиките на сорбентния материал са от голямо значение за осигуряване както на ефективността, така и на селективността на SPE процедурата. Този обзор представя актуална информация за приложението на полимерните материали в твърдофазната екстракция, използвана в нехроматографските методи за специационен анализ.

6. V. Georgiev, I. Dakova, I. Karadjova.

On ICP-MS determination of Uranium in drinking, ground and mineral waters.

Comptes rendus de l'Académie bulgare des Sciences, 76(4) (2023) 525-531.

<https://doi.org/10.7546/CRABS.2023.04.03>

Abstract: A method for the determination of uranium in surface and ground water samples is developed and validated. The method is based on ICP-MS measurement under optimized instrumental parameters using Re as an internal standard. Model solutions containing major cations in natural waters such as Na, K, Ca, Mg are prepared and used to study the observed matrix interferences on U signal in ICP-MS measurements. Routinely used internal standards La, Tl for U ICP-MS measurement in natural waters are compared to newly proposed internal standard Re. Results obtained showed more efficient interference correction and better reproducibility in the presence of Re applied at concentration level of 10 µg/L for internal standard calibration. Analytical procedure developed is characterized by determination limit of 0.04 µg/L and relative standard deviation in the range 4–6% for the U concentration range from 0.04 to 50 µg/L. The method is validated through the analysis of parallel water samples by using proposed method, by using standard UV-VIS method (arsenazo III), and by analyzing a certified reference material.

Резюме: Разработен и валидиран е метод за определяне на уран в проби от повърхностни и подземни води. Методът се основава на ICP-MS измерване при

оптимизирани инструментални параметри, използвайки Re като вътрешен стандарт. Моделни разтвори, съдържащи катиони на Na, K, Ca, Mg представляващи макрокомпоненти в естествени води, се приготвят и използват за изследване на наблюдаваните матрични пречения върху сигнала за U при ICP-MS измервания. Рутинно използваните вътрешни стандарти La, Tl за ICP-MS измерване на U в природни води са сравнени с новопредложения вътрешен стандарт Re. Получените резултати показват по-ефективна корекция на преченията и по-добра възпроизводимост в присъствието на Re, приложен при концентрационно ниво от 10 µg/L за вътрешно стандартно калибриране. Разработената аналитична процедура се характеризира с граница на определяне от 0.04 µg/L и относително стандартно отклонение 4–6% за концентрационния интервал на U от 0.04 до 50 µg/L. Методът е валидиран чрез анализ на паралелни водни проби чрез използване на предложения метод, чрез използване на стандартен UV-VIS метод (arsenazo III) и чрез анализ на сертифициран референтен материал.

7. T. Yordanova*, I. Dakova, I. Karadjova.

Novel ion-imprinted polymer as a tool for selective determination of Sb^{III} in natural waters.

Comptes rendus de l'Académie bulgare des Sciences, 76(3) (2023) 368-376.

<https://doi.org/10.7546/CRABS.2023.03.05>

Abstract: A novel Sb^{III}-imprinted polymer was synthesized via radical copolymerization of methacrylic acid and trimethylolpropane trimethacrylate in the presence of 2-mercapto-N-(2-naphthyl)acetamide as a chelating ligand forming the functionality of specific binding sites. The extent of ligand incorporation in the active centres was evaluated by elemental analysis and found to be 73.6%. The IIP was utilized as a sorbent material for selective solid-phase extraction of Sb^{III} in drinking waters after optimization of sorption and desorption processes in a batch mode. Excellent separation of Sb^{III} and Sb^V was accomplished at pH 8 followed by elution of Sb^{III} with 0.5 M thiocarbamide. Analytical procedure for non-chromatographic speciation and determination of Sb^{III} was developed demonstrating very good precision (RSD 7–11%) and recoveries between 97-105%. This procedure enabled up to

25-fold preconcentration and completely met the requirements of EU legislation for the quality of water intended for human consumption.

Резюме: Нов Sb^{III} -отпечатан полимер е синтезиран чрез радикалова съполимеризация на метакрилова киселина и триметилпропан триметакрилат в присъствието на 2-меркапто-N-(2-нафтил)ацетамид като хелатиращ лиганд, определящ функционалността на специфичните места за свързване. Степента на включване на лиганда в активните центрове е оценена чрез елементен анализ и е установено, че е 73.6 %. ПР е използван като сорбентен материал за селективна твърдофазна екстракция на Sb^{III} в питейни води след оптимизиране на процесите на сорбция и десорбция в статичен режим. Постигнато е отлично разделяне на Sb^{III} и Sb^{V} при рН 8, последвано от елуиране на Sb^{III} с 0.5 М тиокарбамид. Разработена е аналитична процедура за нехроматографски специационен анализ и определяне на Sb^{III} , демонстрираща много добра прецизност (RSD 7–11%) и аналитични добиви между 97-105%. Тази процедура позволява до 25-кратно концентриране и напълно отговаря на изискванията на законодателството на ЕС за качеството на водата, предназначена за консумация от човека.

8. I. Dakova*, P. Vasileva, I. Karadjova.

Cr(III) Ion-Imprinted Hydrogel Membrane for Chromium Speciation Analysis in Water Samples.

Gels, 8(11) (2022) 757.

<https://doi.org/10.3390/gels8110757>

Abstract: Novel Cr(III)-imprinted poly(vinyl alcohol)/sodium alginate/AuNPs hydrogel membranes (Cr(III)-IIMs) were obtained and characterized and further applied as a sorbent for chromium speciation in waters. Cr(III)-IIMs were prepared via solution blending method using blends of poly(vinyl alcohol) and sodium alginate as film-forming materials, poly(ethylene glycol) as a porogen agent, sodium alginate stabilized gold nanoparticles (SA-AuNPs) as a crosslinking and mechanically stabilizing component, and Cr(III) ions as a template species. The physicochemical characteristics of pre-synthesized AuNPs and obtained

hydrogel membranes Cr(III)-IIM were studied by UV-vis and FTIR spectroscopy, TEM and SEM observations, N₂ adsorption–desorption measurements, and XRD analysis. The mechanism of the adsorption process toward Cr(III) was best described by pseudo-first-order kinetic and Langmuir models. Experiments performed showed that quantitative retention of Cr(III) is attained in 20 h at pH6 and temperature 40 C. Under the same conditions, the adsorption of Cr(VI) is below 5%. A simple and sensitive analytical procedure was developed for the speciation of Cr in an aquatic environment using dispersive solid phase extraction of Cr(III) by Cr(III)-IIM prior to selective Cr(VI) measurement by ETAAS in the supernatants. The detection limits and reproducibility achieved for the Cr speciation analysis fulfill the requirements for their monitoring in waters under the demand of the Water Framework Directive.

Резюме: Нови Cr(III)-отпечатани поли(винилалкохол)/натриев алгинат/AuNPs хидрогелни мембрани (Cr(III)-IIMs) са получени, охарактеризирани и приложени като сорбент за специационен анализ на хром във води. Cr(III)-IIMs са получени чрез метод на смесване на разтвори, използвайки смеси от поли(винилалкохол) и натриев алгинат като филмообразуващи материали, поли(етиленгликол) като порогенен агент, златни наночастици стабилизирани с натриев алгинат (SA-AuNPs) като омрежващ и механично стабилизиращ компонент и Cr(III) йони като шаблонен вид. Физикохимичните характеристики на предварително синтезираните AuNPs и получените хидрогелни мембрани Cr(III)-IIM са изследвани чрез UV-vis и FTIR спектроскопия, TEM и SEM наблюдения, измервания на адсорбция-десорбция на N₂ и XRD анализ. Механизмът на процеса на адсорбция на Cr(III) най-добре е описан от кинетичния модел от псевдо-първи порядък и от модела на Langmuir. Проведените експерименти показват, че количествено задържане на Cr(III) се постига за 20 часа при pH 6 и температура 40°C. При същите условия, адсорбцията на Cr(VI) е под 5%. Разработена е проста и чувствителна аналитична процедура за специационен анализ на Cr във водна среда, като се използва дисперсионна твърдофазна екстракция на Cr(III) с Cr(III)-IIM и следващо селективно ETAAS измерване на Cr(VI) в супернатантите. Границите на откриване и възпроизводимостта, постигнати при специационния анализ на Cr, отговарят на изискванията за техния мониторинг във води съгласно Рамковата директива за водите.

9. V. Georgiev, I. Dakova*, I. Karadjova.

Uranium Determination in Waters, Wine and Honey by Solid Phase Extraction with New Ion Imprinted Polymer.

Molecules, 27 (2022) 5516.

<https://doi.org/10.3390/molecules27175516>

Abstract: An analytical method for uranium determination in waters, wine and honey was developed based on solid phase extraction (SPE) with new ion imprinted polymer. The sorbent was synthesized using 4-(2-Pyridylazo)resorcinol (PAR) as a ligand via dispersion polymerization and characterized by SEM for morphology and shape of polymer particles and nitrogen adsorption–desorption studies for their surface area and total pore volume. The kinetic experiments performed showed that the rate limiting step is the complexation between U(VI) ions and chelating ligand PAR incorporated in the polymer matrix. Investigations by Freundlich and Langmuir adsorption isotherm models showed that sorption process occurs as a surface monolayer on homogeneous sites. The high extraction efficiency of synthesized sorbent toward U(VI) allows its application for SPE determination of U(VI) in wine and honey without preliminary sample digestion using ICP-OES as measurement method. The recoveries achieved varied: (i) between 88 to 95% for surface and ground waters, (ii) between 90–96% for 5% aqueous solution of honey, (iii) between 86–93% for different types of wine. The validity and versatility of proposed analytical methods were confirmed by parallel measurement of U in water samples using Alpha spectrometry and U analysis in wine and honey after sample digestion and ICP-MS measurement. The analytical procedure proposed for U determination in surface waters is characterized with low limits of detection/quantification and good reproducibility ensuring its application for routine control in national monitoring of surface waters. The application of proposed method for honey and wine samples analysis provides data for U content in traditional Bulgarian products.

Резюме: Разработен е аналитичен метод за определяне на уран във води, вино и мед, базиран на твърдофазна екстракция (SPE) с нов йонно отпечатан полимер. Сорбентът е синтезиран чрез дисперсионна полимеризация с използване на 4-(2-пиридилазо)резорцинол (PAR) като лиганд и е охарактеризиран чрез SEM за

определяне на морфологията и формата на полимерните частици и чрез изследване на адсорбция-десорбция на азот за определяне на тяхната повърхностна площ и общ обем на порите. Проведените кинетични експерименти показват, че скоростоопределящият етап е образуването на комплекси между йоните на U(VI) и хелатиращия лиганд PAR, които са включени в полимерната матрица. Прилагането на адсорбционните изотермични модели на Freundlich и Langmuir показва, че процесът на сорбция протича като повърхностен монослой върху хомогенни места. Високата ефективност на екстракцията на синтезирания сорбент към U(VI) позволява приложението му за определяне на U(VI) след SPE във вино и мед без предварително разлагане на пробата, използвайки ICP-OES като метод за измерване. Постигнатите аналитични добиви варират: (i) между 88–95% за повърхностни и подземни води, (ii) между 90–96% за 5% воден разтвор на мед, (iii) между 86–93% за различни видове вина. Валидността и използваемостта на предложените аналитични методи са потвърдени чрез паралелно измерване на U във водни проби с помощта на алфаспектрометрия и анализ на U във вино и мед след разлагане на пробата и ICP-MS измерване. Аналитичната процедура, предложена за определяне на U в повърхностни води, се характеризира с ниски граници на откриване/определяне и добра възпроизводимост, осигуряващи нейното приложение за рутинен контрол в националния мониторинг на повърхностните води. Прилагането на предложения метод за анализ на проби от мед и вино дава данни за съдържанието на U в традиционни български продукти.

10. **I. Dakova***, M. Mitreva, I. Karadjova.

Fe(II) ion-imprinted copolymer gels – smart materials for Fe(II)/Fe(III) speciation in surface waters.

Polymer International, 71(6) (2022) 706-714.

<https://doi.org/10.1002/pi.6334>

Abstract: The effect of template species– Fe(II) complexes with 4-(2-pyridylazo)resorcinol or 2,2'-bipyridine as well as the functional monomers: acidic (methacrylic acid) and neutral (hydroxyethyl methacrylate) on the extraction efficiency and applicability of Fe(II) ion-imprinted polymers for iron speciation in surface waters is presented

in this study. The polymers were synthesized by precipitation copolymerization of functional monomer, trimethylolpropane trimethacrylate (crosslinking agent) and 2,2'-azo-bis-isobutyronitrile (initiator) in the presence of template and characterized by elemental microanalysis, SEM and Brunauer–Emmett–Teller analyses. Extraction efficiency was examined by batch solid-phase extraction. The equilibrium experimental data of adsorption processes with different synthesized sorbents were fitted by both Langmuir and Freundlich isotherms and are discussed from the viewpoint of possible bond formation between monomer and template species and the stability of the prepolymerization complex. Pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models were tested to elucidate the possible controlling mechanism of the sorption process for different sorbents. Under the optimum conditions pH 7 and equilibrium time of 30 min the highest extraction efficiency and selectivity toward Fe(II) was achieved for Fe(II) ion-imprinted polymer containing methacrylic acid and Fe(II)–4-(2-pyridylazo)resorcinol complex as a template. The analytical procedure for Fe speciation was developed and validated with this sorbent.

Резюме: В това изследване са представени изследвания оценяващи влиянието на шаблонните видове – Fe(II) комплекси с 4-(2-пиридилазо)резорцинол или 2,2'-бипиридин, както и на функционалните мономери: киселинен (метакрилова киселина) и неутрален (хидроксиетилметакрилат) върху екстракционната ефективност и приложимостта на Fe(II) йонно-отпечатани полимери за специационен анализ на желязо в повърхностни води. Полимерите са синтезирани чрез утаителна съполимеризация на функционален мономер, триметилпропан триметакрилат (омрежващ агент) и 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил (инициатор) в присъствието на шаблон и са охарактеризирани чрез елементарен микроанализ, SEM и Brunauer–Emmett–Телер (ВЕТ) анализи. Екстракционната ефективност е изследвана чрез твърдофазна екстракция в статичен режим. Равновесните експериментални данни за адсорбционния процес с различните синтезирани сорбенти са моделирани с изотермичните модели на Langmuir и на Freundlich и са обсъдени от гледна точка на възможността за образуване на връзка между мономера и шаблония вид и стабилността на преполимеризационния комплекс. С цел да се изясни възможния контролен механизъм на процеса на сорбция за различните сорбенти са тествани кинетичните модели от псевдо-първи и псевдо-

втори порядък. При оптимални условия, рН 7 и време за достигане на равновесие от 30 минути, най-висока екстракционна ефективност и селективност към Fe(II) се постига за Fe(II) йонно-отпечатания полимер, съдържащ метакрилова киселина и комплекс на Fe(II)–4-(2-пиридилазо)резорцинол като шаблон. С този сорбент е разработена и валидирана аналитичната процедура за специационен анализ на Fe.

11. I. Dakova*, I. Karadjova.

Hg(II)-imprinted polymer gels – smart materials for mercury determination and speciation,

in “SMART 2019, 9th ECCOMAS Thematic Conference on Smart Structures and Materials“, Ayech Benjeddou, Nazih Mechbal and Jean-François Deü (Editors), (2019) 1706–1717.

ISBN: 978-84-949194-6-6

Abstract: In this study, Hg(II) imprinted copolymer gels (Hg(II)-IIPs) are prepared and used as smart sorbents for selective solid phase extraction of mercury ions from surface water samples. Hg(II)-IIPs are synthesized by dispersion copolymerization of 1-vinylimidazole, methacrylic acid or 2-hydroxyethyl methacrylate as functional monomer, trimethylolpropane trimethacrylate as cross-linking agent and 2,2'-azoisobutyronitrile as initiator in the presence of a Hg(II)–1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol (Hg(II)-TAN) complex. The structure and morphology of the prepared Hg(II)-IIPs are defined using scanning electron microscopy, and nitrogen adsorption–desorption measurements. The extraction efficiency (degree of sorption/desorption, selectivity, capacity) of the Hg(II)-IIPs toward inorganic mercury ion (Hg(II)) are studied using batch procedure. The optimal pH value for the quantitative sorption is 7, and full desorption is achieved by 0.1 mol/L thiourea in 0.1 mol/L HCl. The Hg(II)-IIPs exhibit excellent selectivity towards Hg(II) over methylmercury, Cd(II), Ni(II) and Pb(II), due to the introduced memory effect. The prepared copolymer gel with 1-vinylimidazole as a functional monomer has higher capacity and selectivity towards Hg(II). Adsorption process is characterized by Langmuir isotherm model. Analytical scheme for Hg speciation and enrichment in surface waters is developed based on the high selectivity of Hg(II)-IIPs toward Hg(II).

Резюме: В това изследване са синтезирани Hg(II)-отпечатани съполимерни гелове (Hg(II)-IPs), които са използвани като интелигентни сорбенти за селективна твърдофазна екстракция на живачни йони от проби от повърхностни води. Hg(II)-IPs са синтезирани чрез дисперсна съполимеризация на 1-винилимидазол, метакрилова киселина или 2-хидроксиетилметакрилат като функционален мономер, триметилпропан триметакрилат като омерзващ агент и 2,2'-азоизобутиронитрил като инициатор в присъствието на комплекса Hg(II)-1-(2-тиазолилазо)-2-нафтол (Hg(II)-TAN). Структурата и морфологията на получените Hg(II)-IPs са определени с помощта на сканираща електронна микроскопия и измерване на адсорбция-десорбция на азот. Екстракционната ефективност (степен на сорбция/десорбция, селективност, капацитет) на Hg(II)-IPs спрямо неорганичен живачен йон (Hg(II)) е изследвана чрез процедура в статичен режим. Оптималната стойност на рН за количествена сорбция е 7, а пълната десорбция се постига с 0.1 mol/L тиокарбамид в 0.1 mol/L HCl. Hg(II)-IPs показват отлична селективност към Hg(II) в сравнение с метилживак, Cd(II), Ni(II) и Pb(II), което се дължи на въведения ефект на паметта. Съполимерният гел получен с използване на 1-винилимидазол като функционален мономер има по-висок капацитет и селективност към Hg(II). Процесът на адсорбция се описва с изотермичния модел на Langmuir. Базирайки се на високата селективност на Hg(II)-IPs към Hg(II) е разработена аналитична схема за концентриране и специационен анализ на Hg в повърхностни води.

12. P. Vasileva, I. Dakova, T. Yordanova, I. Karadjova.

New composite sorbent for speciation analysis of soluble chromium in textiles.

Open Chemistry, **17** (2019) 1095–1104.

<https://doi.org/10.1515/chem-2019-0115>

Abstract: Micrometer-sized silica spheres coated with a layer of Cr(VI) imprinted methylimidazolium ionic liquid were synthesized and applied for fast and selective determination of leachable Cr(VI) in fabrics. The silica cores were synthesized via original seeded growth procedure. Formation of ionic liquid layer onto their surface was simultaneously combined with CrO₄²⁻ imprinting. The sorbent characterization was accomplished by

SEM/EDS, elemental microanalysis, and thermogravimetry. Excellent separation of Cr(VI) from Cr(III) was achieved at pH 3 for 10 minutes in a batch mode. A mixture of ascorbic and nitric acids was found to be the most efficient eluent. The adsorption equilibrium data were best represented by the Langmuir isotherm model. The sorbent was applied for quantification of Cr(VI) in textile extracts in accordance with international standard ISO105-E04. The analytical procedure developed (LOD 0.015 µg/g (measured by ETAAS), RSD 3–8% for concentration levels of Cr(VI) 0.015-0.5 µg/g) completely meets the requirements of the international textile regulations.

Резюме: Сфери от силициев диоксид с микронен размер, покрити със слой от Cr(VI) отпечатана метилимидазолиева йонна течност, са синтезирани и приложени за бързо и селективно определяне на изтичащ от фабрични тъкани Cr(VI). Ядрата от силициев диоксид са синтезирани по оригинална процедура за нарастване на зародиши. Образуването на слоя с йонна течност върху повърхността им е комбинирано с едновременното отпечатване на CrO_4^{2-} . Охарактеризирането на сорбента е извършено чрез SEM/EDS, елементен микроанализ и термогравиметрия. Отлично разделяне на Cr(VI) от Cr(III) в статичен режим се постига при рН 3 за 10 минути. Установено е, че най-ефективният елуент е смес от аскорбинова и азотна киселини. Данните за адсорбционното равновесие се описват най-добре от изотермичния модел на Langmuir. Сорбентът е използван за количествено определяне на Cr(VI) в текстилни екстракти в съответствие с международния стандарт ISO105-E04. Разработената аналитична процедура (LOD 0.015 µg/g (измерена с ETAAS), RSD 3–8% за концентрационни нива на Cr(VI) 0.015-0.5 µg/g) напълно отговаря на изискванията на международните разпоредби за текстил.

13.I. Dakova*, T. Yordanova, I. Karadjova.

Synthesis and characterization of As(V)-imprinted smart polymer gel for selective adsorption of As(V) ions.

Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, 11332 (2019) 113320D.

doi: 10.1117/12.2553479

Abstract: In this study, new As(V)-imprinted polymer (As(V)-IIP) for selective adsorption and separation of As(V) was prepared by synthesis procedure based on 2D imprinting approach. Initially, the polymeric core was synthesized via dispersion polymerization between glycidyl methacrylate as a functional monomer and trimethylolpropane trimethacrylate as a cross-linking agent. Then the ion imprinted layer was formed by grafting of 1-methylimidazole on the surface of the polymeric particles in presence of As(V) as a template ion. The newly synthesized As(V)-IIP was characterized using elemental microanalysis, scanning electron microscopy and nitrogen adsorption–desorption measurements. The effect of the porogen solvents acetonitrile, toluene and methanol on particle shape and morphology was presented. The adsorption properties of As(V)-IIP toward As(V) were studied by batch procedure. The optimal pH range for the quantitative sorption (> 95%) of As(V) was 7-9, and full desorption was achieved by 3 mol/L HCl. The As(V)-IIP possesses high capacity toward As(V) (9.8 $\mu\text{mol/g}$ sorbent) and good mechanical and chemical stability. Experiments performed for selective determination of As(V) in water samples showed that the interfering matrix does not influence the extraction efficiency of As(V)-IIP. Finally, the prepared As(V)-imprinted smart polymer gel was successfully applied to the selective recognition and determination of As(V) ions in water samples.

Резюме: В това изследване, чрез синтезна процедура, базирана на 2D подход за отпечатване, е получен нов As(V)-отпечатан полимер (As(V)-IIP), който е използван за селективна адсорбция и разделяне на As(V). Първоначално чрез дисперсионна полимеризация между глицидил метакрилат като функционален мономер и триметилпропан триметакрилат като омрежващ агент е синтезирано полимерно ядро. След това е формиран йонно отпечатан слой чрез присаждане на 1-метилимидазол

върху повърхността на полимерните частици в присъствието на As(V) като шаблонен йон. Новосинтезираният As(V)-ИП е охарактеризиран с помощта на елементарен микроанализ, сканираща електронна микроскопия и измервания на адсорбция-десорбция на азот. Представено е влиянието на порообразуващите разтворители ацетонитрил, толуен и метанол върху формата и морфологията на частиците. Адсорбционните свойства на As(V)-ИП към As(V) са изследвани чрез процедура в статичен режим. Оптималният диапазон на рН за количествена сорбция (> 95%) на As(V) е 7-9, а пълна десорбция се постига с 3 mol/L HCl. As(V)-ИП притежава висок капацитет спрямо As(V) (9.8 $\mu\text{mol/g}$ сорбент) и добра механична и химична стабилност. Експериментите, проведени за селективно определяне на As(V) във водни проби, показаха, че матричните пречения не влияят върху ефективността на екстракцията на As(V)-ИП. И накрая, полученият As(V)-отпечатан интелигентен полимерен гел е успешно приложен за селективно разпознаване и определяне на As(V) йони във водни проби.

14. I. Karadjova, T. Yordanova, **I. Dakova**, P. Vasileva.

Smart Materials in Speciation Analysis,

in “*Handbook of Smart Materials in Analytical Chemistry*”, Ed. M. de la Guardia, F.A. Esteve-Turrillas, **2019**, John Wiley & Sons Ltd.

Online ISBN: 9781119422587; Print ISBN: 9781119422624

<https://doi.org/10.1002/9781119422587.ch24>

Abstract: The chapter presents the application of smart nanomaterials and smart composite systems based on nanomaterials for speciation analysis. High chemical activity, specific functionality, versatility, and selectivity are only a few of the beneficial features of smart nanomaterials providing high efficiency of analytical procedures for the separation and determination of individual species of chemical elements. Various approaches for the synthesis of nanomaterials and composites along with characterization of their properties and new functionalities that ensure new possibilities for selective or group separation and enrichment of particular species of chemical elements are presented and thoroughly

discussed. The achievements in this field have been summarized for the past 10–15 years focused mainly on the real advantages and the original ideas for the synthesis and application of smart materials in the analytical schemes. The properties of the nanomaterials and mechanism of action that provide the possibilities for speciation analysis are emphasized. Smart nanomaterials for colorimetric/fluorescence sensing of element species and capabilities for fast screening analysis at environmentally relevant concentration levels are critically discussed.

Резюме. Главата представя приложението на интелигентни наноматериали и интелигентни композитни системи, базирани на наноматериали, за специационен анализ. Високата химическа активност, специфичната функционалност, гъвкавостта и селективността са само някои от полезните характеристики на интелигентните наноматериали, които осигуряват висока ефективност на аналитичните процедури за разделяне и определяне на индивидуални химични форми на химичните елементи. Представени и подробно разгледани са различни подходи за синтеза на наноматериали и композити, както и охарактеризиране на техните свойства и нови функционалности, които осигуряват нови възможности за селективно или групово разделяне и обогатяване на конкретни химични форми на химични елементи. Обобщени са постиженията в тази област за последните 10-15 години, като основният фокус е върху реалните предимства и оригиналните идеи за синтез и приложение на интелигентни материали в аналитичните схеми. Акцентира се върху свойствата на наноматериалите и механизма на действие, които предоставят възможности за спецификационен анализ. Критично са дискутирани интелигентните наноматериали за колориметрично/флуоресцентно сензорно определяне на химични форми на химични елементи и възможностите им за бърз скринингов анализ при екологично значими концентрационни нива.

15. M. Mitreva, I. Dakova*, I. Karadjova.

Iron speciation in surface waters by new ion imprinted sorbents.

Book of proceeding of the 3rd International Conference on Environmental Science and Technology (ICOEST), ed. Prof. Dr. Özer Çınar, (2017) 341–348. ISBN 978-605-83575-7-0

Abstract: Iron exists in surface waters in different physical and chemical forms. In order to provide a better understanding of the interactions of individual processes and the response of ecosystems to varying iron speciation the development of procedure for the determination of the most reactive, kinetically labile Fe(II) and Fe(III) is actual task in environmental analytical chemistry. The aim of the present study was synthesis and characterization of new Fe(II) ion-imprinted sorbents (Fe(II)-IIPs) and their application for Fe(II)/Fe(III) speciation in surface waters. Fe(II)-IIPs were synthesized by precipitation copolymerization of methacrylic acid (functional monomer), trimethylolpropane trimethacrylate (crosslinking agent) and 2,2'-azobisisobutyronitrile (initiator) in the presence of different template species – Fe(II) complexes with 4-(2 pyridylazo)resorcinol, salicylic acid or 2,2'-bipyridine. The structure and morphology of the polymer particles obtained were characterized using SEM and BET analyses. The optimization experiments showed quantitative sorption of both Fe(II) and Fe(III) on the surface of Fe(II)-IIPs at pH 7–8, however selective sorption of only Fe(II) could be achieved in the presence of fluoride ions as a masking agent for Fe(III). Analytical procedure for the determination of Fe(II) and Fe(III) in surface waters was developed and characterized.

Резюме: Желязото присъства в повърхностните води в различни физични и химични форми. Разработването на процедура за определяне на най-реакционноспособните и кинетично лабилни форми на Fe(II) и Fe(III) е актуална задача в екологичната аналитична химия, тъй като дава възможност за по-добро разбиране на взаимодействията между отделните процеси и реакцията на екосистемите спрямо променливата специация на желязото. Целта на представеното изследване и синтез и охарактеризиране на нови Fe(II) йо-отпечатани сорбенти (Fe(II)-IIPs) и тяхното приложение за Fe(II)/Fe(III) специационен анализ в повърхностни води. Fe(II)-IIPs са синтезирани чрез утаителна съполимеризация на метакрилова киселина (функционален

мономер), триметилпропан триметакрилат (омрежващ агент) and 2,2'-азобисизобутиронитрил (инициатор) в присъствие на различни шаблонни видове – комплекси на Fe(II) с 4-(2 пиридилазо)резорцинол, салицилова киселина или 2,2'-бипиридин. Структурата и морфологията на получените полимерни частици е охарактеризирана чрез SEM и BET анализи. Експериментите за оптимизация на условията на твърдофазната екстракция показват, че количествено сорбция и на Fe(II) и на Fe(III) върху Fe(II)-IPs се постига при pH 7–8, обаче селективна сорбция само на Fe(II) може да се постигне в присъствие на флуоридни йони, като маскиращ агент за Fe(III). Разработена и охарактеризирана е аналитична процедура за определяне на Fe(III) и общото количество Fe(II) + Fe(III) в вино проби, използвайки новосинтезиран Fe(II) ион-отпечатан полимер (Fe(II)-IIP) като сорбент, вградено в дисперзивна твърдофазна екстракция. Cross-linked precipitation copolymerization using 4-vinylpyridine (functional monomer), trimethylolpropane trimethacrylate (cross-linking agent) and 2,2'-bipyridyl as a specific for Fe(II) ligand was used for the synthesis of Fe(II)-IIP. The optimization experiments showed quantitative sorption of both Fe(II) and Fe(III) on the surface of Fe(II)-IIP at pH 7, however selective sorption of only Fe(II) could be achieved in the presence of fluoride ions as a masking agent for Fe(III). The Langmuir adsorption isotherm best described the adsorption of Fe(II) on the surface of the sorbent on the at least two kinds of binding sites with higher and lower affinities as defined by Scatchard plot. The analytical procedure developed allows the determination of iron(III) and total Fe(II) + Fe(III) in wine samples, with limits of quantification 0.1 mg/L. The relative standard deviation varied in the range 3–7% for Fe content 0.1–10 mg/L.

16. M. Mitreva, I. Dakova, I. Karadjova.

Iron(II) ion imprinted polymer for Fe(II)/Fe(III) speciation in wine.

Microchemical Journal, 132 (2017) 238–244.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2017.01.023>

Abstract: In this paper, we proposed a procedure for the determination of Fe(III) and total Fe(II) + Fe(III) in wine samples employing newly synthesized Fe(II) ion imprinted polymer (Fe(II)-IIP) as a sorbent incorporated in dispersive solid-phase extraction. Cross-linked precipitation copolymerization using 4-vinylpyridine (functional monomer), trimethylolpropane trimethacrylate (cross-linking agent) and 2,2'-bipyridyl as a specific for Fe(II) ligand was used for the synthesis of Fe(II)-IIP. The optimization experiments showed quantitative sorption of both Fe(II) and Fe(III) on the surface of Fe(II)-IIP at pH 7, however selective sorption of only Fe(II) could be achieved in the presence of fluoride ions as a masking agent for Fe(III). The Langmuir adsorption isotherm best described the adsorption of Fe(II) on the surface of the sorbent on the at least two kinds of binding sites with higher and lower affinities as defined by Scatchard plot. The analytical procedure developed allows the determination of iron(III) and total Fe(II) + Fe(III) in wine samples, with limits of quantification 0.1 mg/L. The relative standard deviation varied in the range 3–7% for Fe content 0.1–10 mg/L.

Резюме: В тази статия предлагаме процедура за определяне на Fe(III) и общото

съдържание на Fe(II) + Fe(III) в проби от вино, като използваме новосинтезиран Fe(II) йонно отпечатан полимер (Fe(II)-ИП) като сорбент, включен в дисперсионна твърдофазна екстракция. Синтезът на Fe(II)-ИП е проведен чрез омержителна утаителна съполимеризация с използване на 4-винилпиридин (функционален мономер), триметилпропан триметакрилат (омрежващ агент) и 2,2'-бипиридил като специфичен за Fe(II) лиганд. Оптимизационните експерименти показаха количествена сорбция както на Fe(II), така и на Fe(III) на повърхността на Fe(II)-ИП при pH 7, докато селективна сорбция само на Fe(II) може да бъде постигната в присъствието на флуоридни йони като маскиращ агент за Fe(III). Адсорбционната изотерма на Langmuir описва най-добре адсорбцията на Fe(II) върху повърхността на сорбента, а диаграмата на Scatchard дефинира два вида места на свързване характеризиращи се с по-висок и по-нисък афинитет. Разработената аналитична процедура позволява определяне на Fe(III) и общото съдържание на Fe(II) + Fe(III) в проби от вино, с граници на количествено определяне 0.1 mg/L. Относителното стандартно отклонение варира в диапазона 3–7% за съдържание на Fe в интервала 0.1–10 mg/L.

17. M. Mitreva, I. Dakova, T. Yordanova, I. Karadjova.

Chromate surface-imprinted silica gel sorbent for speciation of Cr in surface waters.

Turkish Journal of Chemistry, 40 (2016) 921–932.

DOI: 10.3906/kim-1606-2

Abstract: This study is focused on the synthesis of chromate anion surface imprinted sorbent for non-chromatographic Cr speciation in surface waters. The preparation procedure is based on grafting of 3-methyl-1-trimethoxysilylpropylimidazolium, preliminarily coordinated to CrO_4^{2-} as a template ion, onto the surface of silica gel. Sorption and desorption characteristics of surface imprinted sorbent toward Cr(III) and Cr(VI) were examined by batch solid phase extraction. An excellent separation of Cr(VI), selectively retained on the sorbent, from Cr(III) remained in the solution was achieved at pH 2-3 for 20 minutes. A freshly prepared mixture of ascorbic acid and nitric acid was selected as the most efficient eluent for quantitative desorption of the retained Cr(VI). An analytical procedure for Cr speciation in surface waters was developed and validated through analysis of certified reference materials. Detection limits achieved and relative standard deviations for typical concentration levels of

Cr(VI) in surface waters matched the requirements of analytical procedures used in monitoring programs.

Резюме: Това изследване е фокусирано върху синтеза на повърхностно отпечатан с хроматни аниони сорбент за нехроматографски специационен анализ на Cr в повърхностни води. Синтезната процедура се основава на присаждане върху повърхността на силикагел на 3-метил-1-триметоксисилилпропилимидазол, предварително координиран с CrO_4^{2-} като шаблонен йон. Сорбционните и десорбционните характеристики на повърхностно отпечатания сорбент спрямо Cr(III) и Cr(VI) са изследвани чрез твърдофазна екстракция в статичен режим. Отлично разделяне на Cr(VI), селективно задържан върху сорбента, от Cr(III), останал в разтвора, се постига при pH 2-3 за 20 минути. Прясно приготвена смес от аскорбинова киселина и азотна киселина е избрана като най-ефективен елуент за количествена десорбция на задържания Cr(VI). Разработена и валидирана е аналитична процедура за определяне на Cr в повърхностни води чрез анализ на сертифицирани референтни материали. Достигнатите граници на откриване и относителните стандартни отклонения за типичните нива на концентрация на Cr(VI) в повърхностните води съответстват на изискванията към аналитичните процедури, използвани в програмите за мониторинг.

18. I. Karadjova, I. Dakova, T. Yordanova, P. Vasileva.

Nanomaterials for elemental speciation. Critical Review.

Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 31 (2016) 1949–1973.

<https://doi.org/10.1039/C6JA00168H>

Abstract: Various types of nanomaterials such as magnetic nanoparticles, carbon nanostructures, metal oxides, noble metal nanoparticles, and ion imprinted polymers have been incorporated in new innovative approaches for speciation analysis. Small size, high surface to volume ratio, and high chemical reactivity are the properties which make them ideal sorbents for selective separation of chemical species. Nanostructures based on different modifications of the nanoparticles and combinations between them additionally increased the nano-strategies employed for on-line or off-line determination of particular chemical species

of elements. The presented review is focused on the use of nanomaterials for speciation analysis, analytical procedures developed and their application for analysis of environmental, food and biological samples. Critical view points on the current limitations and their future perspective are presented.

Резюме: Различни видове наноматериали като магнитни наночастици, въглеродни наноструктури, метални оксиди, наночастици от благородни метали и йонно отпечатани полимери са включени в нови иновативни подходи за специационен анализ. Малкият размер, високото съотношение повърхност към обем и високата химическа реакционоспособност са свойствата, които ги правят идеални сорбенти за селективно разделяне на химични форми. Наноструктурите, базирани на различни модификации на наночастици и комбинации между тях, допълнително увеличават нано-стратегии, използвани за он-лайн или оф-лайн определяне на определени химични форми на елементите. Представеният преглед е фокусиран върху използването на наноматериали за специационен анализ, разработените аналитични процедури и тяхното приложение за анализ на проби от околната среда, хранителни и биологични проби. Представени са критични гледни точки относно настоящите ограничения и бъдещата им перспектива.

19. L. Djerahov, P. Vasileva, I. Karadjova, **I. Dakova**, R.M. Kurakalva.

Silver nanoparticles embedded in biocompatible polymers: extraction efficiency toward metals.

Bulgarian Chemical Communications, 47(1) (2015) 303–310.

Abstract: The nanocomposite films of chitosan (CS) or polyvinyl alcohol (PVA) loaded down with pre-synthesized silver nanoparticles (AgNPs) were prepared by green chemical approach and studied as an efficient sorbents for solid phase extraction of various chemical elements. Film synthesis is simple and consists of two steps: preparation of AgNPs dispersion and solutions of biocompatible polymers, mixing under stirring of these solutions and final drying at controlled temperature. Nanocomposite films with very good chemical and mechanical properties were obtained; films are stable for at least 3 months and could be used in any time without further treatment. The optical properties, structure and morphology of

AgNPs and nanocomposite films were characterized by UV-Vis, TEM and SEM. The extraction efficiency of nanocomposite films prepared toward the most of frequently determined chemical elements was studied. Results obtained showed that under optimal chemical parameters nanocomposite films CS-AgNPs ensured quantitative separation and concentration of Al, Cd, Ni and Pb. Solid phase extraction procedures were developed for the determination of priority pollutants Cd, Pb and Ni in surface waters and Al, Cd and Pb in hemodialysis solutions. Determination limits achieved satisfied accepted permissible limits which makes proposed analytical procedures and new nanocomposite sorbent suitable for routine laboratory practice.

Резюме: Нанокмпозитни филми от хитозан (CS) или поливинил алкохол (PVA), натоварени с предварително синтезирани сребърни наночастици (AgNPs), са получени чрез зелен химичен подход и са изследвани като ефективни сорбенти за твърдофазна екстракция на различни химични елементи. Синтезът на филма е прост и се състои от две стъпки: приготвяне на дисперсия на AgNPs и разтвори на биосъвместими полимери, смесване при разбъркване на тези разтвори и накрая сушене при контролирана температура. Получени са нанокмпозитни филми с много добри химични и механични свойства; филмите са стабилни най-малко 3 месеца и могат да се използват по всяко време без допълнителна обработка. Оптичните свойства, структурата и морфологията на AgNPs и нанокмпозитните филми са охарактеризирани с UV-Vis, TEM и SEM. Изследвана е екстракционната ефективност на получените нанокмпозитни филми спрямо най-често определяните химични елементи. Получените резултати показват, че при оптимални химични параметри нанокмпозитните филми CS-AgNPs осигуряват количествено разделяне и концентриране на Al, Cd, Ni и Pb. Разработени са процедури базирани на твърдофазна екстракция за определяне на приоритетни замърсители Cd, Pb и Ni в повърхностни води и на Al, Cd и Pb в хемодиализни разтвори. Достигнатите граници на определяне отговарят на приетите допустими граници, което прави предложените аналитични процедури и новия нанокмпозитен сорбент подходящи за рутинна лабораторна практика.

20. **I. Dakova***, V. Dakov, M. Karadjov, I. Karadjova.

Cu(II)-imprinted copolymer microparticles: effect of the porogen solvents on particle size, morphology and sorption efficiency.

Bulgarian Chemical Communications, 47(1) (2015) 296–302.

Abstract: New Cu(II)-imprinted poly(hydroxyethyl methacrylate-co-trimethylolpropane tri-methacrylate) copolymer gels (Cu-IIPs) were prepared by precipitation copolymerization for the selective solid phase extraction of Cu(II). The Cu-IIPs were characterized by elemental analysis, Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy and nitrogen physisorption. The effect of the porogen solvents acetonitrile, toluene and their mixtures on particle size and morphology was presented. The adsorption properties of the synthesized copolymers were determined using batch experiments. At optimal chemical parameters the Cu-IIPs show fast sorption/desorption kinetics, high selectivity and satisfied adsorption capacity for adsorption of Cu(II). Finally, the prepared in acetonitrile Cu-IIPs were successfully applied to the selective recognition and determination of copper ions in surface waters.

Резюме: Нови Cu(II) отпечатани поли(хидроксиетил метакрилат-съ-триметиллолпропан триметакрилат) съполимерни гелове (Cu-IIPs) са получени чрез утаителна съполимеризация и използвани за селективна твърдофазна екстракция на Cu(II). Cu-IIPs са охарактеризирани чрез елементен анализ, инфрачервена спектроскопия с трансформация на Фурие, сканираща електронна микроскопия и физиосорбция на азот. Представено е влиянието на порообразуващите разтворители ацетонитрил, толуен и техните смеси върху размера и морфологията на частиците. Адсорбционните свойства на синтезираните съполимери са определени чрез експерименти в статичен режим. При оптимални химични параметри Cu-IIPs показват бърза кинетика на сорбция/десорбция, висока селективност и задоволителен адсорбционен капацитет за адсорбция на Cu(II). И накрая, синтезираните в ацетонитрил Cu-IIPs са успешно приложени за селективно разпознаване и определяне на медни йони в повърхностни води.

21. T. Yordanova, **I. Dakova***, K. Balashev, I. Karadjova.

Polymeric ion-imprinted nanoparticles for mercury speciation in surface waters.

Microchemical Journal, 113 (2014) 42–47.

<https://doi.org/10.1016/j.microc.2013.11.008>

Abstract: Selective sorption and enrichment of Hg(II) were achieved by polymeric ion-imprinted nanoparticles, prepared by copolymerization of methacrylic acid (functional monomer), trimethylolpropane trimethacrylate (cross-linking agent), 2,2'-azo-bis-isobutyronitrile (initiator) and Hg(II) complexes with chelating agent 1-pyrrolidinedithiocarboxylic acid. The particles were characterized for their morphology, composition and structure by using AFM, FTIR and elemental analysis. Extraction efficiency and selectivity of ion imprinted sorbent toward Hg(II) were studied by batch procedures. Two distinct adsorption sites were identified on the surface of the polymeric nanoparticles through Scatchard analysis performed. Adsorption process was characterized by Langmuir isotherm model. Solid phase extraction procedure was developed for Hg speciation and determination in surface waters. The accuracy of the proposed speciation scheme was confirmed by the analysis of certified reference material. Limits of quantification achieved (0.015 µg/L for Hg(II) and 0.02 µg/L for methylmercury) and RSD values (7–12% for both species) completely satisfy requirements of European legislation for monitoring of surface waters.

Резюме: С помощта на полимерни йонно-отпечатани наночастици, получени чрез съполимеризация на метакрилова киселина (функционален мономер), триметилпропан триметакрилат (омрежващ агент), 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил (инициатор) и комплекс на Hg(II) с хелатиращ агент 1-пирролидиндителиокарбоксилна киселина са постигнати селективна сорбция и концентриране на Hg(II). Морфологията, структурата и съставът на частиците са охарактеризирани чрез използване на AFM, FTIR и елементен анализ. Екстракционната ефективност и селективността на йонно отпечатания сорбент спрямо Hg(II) са изследвани чрез процедури в статичен режим. С помощта на Scatchard анализ са идентифицирани два различни вида свързващи места върху повърхността на полимерните наночастици. Процесът на адсорбция се описва от модела на адсорбционната изотерма на Langmuir. Разработена е процедура за

специационен анализ и определяне на Hg в повърхностни води базирана на твърдофазна екстракция. Точността на предложената схема за специация е потвърдена от анализа на сертифициран референтен материал. Постигнатите граници на количествено определяне (0.015 µg/L за Hg(II) и 0.02 µg/L за метилживак) и RSD стойности (7–12% за двата вида) напълно удовлетворяват изискванията на Европейското законодателство за мониторинг на повърхностните води.

22. T. Yordanova, **I. Dakova***, I. Karadjova, V. Dakov.

Mercury Determination and Speciation in Surface Waters after Preconcentration with Nanosized Ion-imprinted Polymer Gels.

Journal of Selcuk University – Natural and Applied Science, ICOEST Conf. 2013 (Special Issue-1) (2013) 426–438.

Abstract: Hg(II) ion-imprinted polymer (Hg(II)-IIP) gels are prepared by copolymerization of methacrylic acid (functional monomer), trimethylolpropane trimethacrylate (crosslinking agent) and 2,2'-azo-bis-isobutyronitrile (initiator) in the presence of Hg(II) complexes with chelating agent 1-pyrrolidinedithiocarboxylic acid (Hg-PDC) or PDC only. The composition, structure and morphology of the particles obtained are characterized by using elemental analysis, FTIR and SEM. The separation and preconcentration characteristics of the Hg(II)-IIPs for inorganic mercury are investigated by batch procedure. The optimal pH interval for the quantitative sorption is 5–7. The adsorbed Hg(II) is easily eluted by 0.1 M thiourea in 0.1 M HCl. The selectivity of the Hg(II)-IIPs toward inorganic mercury (Hg(II)) ion is confirmed through comparison of the competitive adsorptions of CH_3Hg^+ , Cd(II), Cu(II), Fe(III), Mn(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II) and high values of the selectivity and distribution coefficients are calculated. Experiments performed for selective determination of inorganic mercury in river and sea water samples showed that the interfering matrix does not influence the extraction efficiency of Hg(II)-IIPs. The detection limit for inorganic mercury is 0.006 µg/L (3σ), determined by cold vapor atomic adsorption spectrometry. The relative standard deviation varied in the range 6–12 % for Hg(II) and CH_3Hg^+ levels at 0.03 to 1 µg/L. The new Hg(II)-IIPs are tested and applied for the speciation of Hg in waters: inorganic mercury is determined selectively in nondigested water sample, while total mercury e.g. sum of inorganic

and organic mercury, is determined in digested sample.

Резюме: Hg(II) йонно-отпечатани полимерни гелове (Hg(II)-ИП) са получени чрез съполимеризация на метакрилова киселина (функционален мономер), триметилпропан триметакрилат (омрежващ агент) и 2,2'-азо-бис-изобутиронитрил (инициатор) в присъствието на Hg(II) комплекси с хелатиращ агент 1-пиролидиндитиокарбоксилна киселина (Hg-PDC) или само на PDC. Съставът, структурата и морфологията на получените частици са охарактеризирани с помощта на елементен анализ, FTIR и SEM. Характеристиките на разделяне и предварително концентриране на Hg(II)-ИПs спрямо неорганичен живак са изследвани чрез процедура в статичен режим. Оптималният рН интервал за количествена сорбция е 5–7. Адсорбираният Hg(II) лесно е елуиран с 0.1 М тиокарбамид в 0.1 М HCl. Селективността на Hg(II)-ИПs към неорганичен живачен йон (Hg(II)) е потвърдена чрез сравнение с адсорбцията на конкурентни йони като CH₃Hg⁺, Cd(II), Cu(II), Fe(III), Mn(II), Ni(II), Pb(II) и Zn(II) и са изчислени високи стойности на коефициентите на селективност и разпределение. Извършените експерименти за селективно определяне на неорганичен живак в проби от речна и морска вода показват, че интерфериращата матрица не влияе върху ефективността на екстракцията на Hg(II)-ИПs. Границата на откриване за неорганичен живак е 0.006 µg/L (3σ), определена чрез метода на студените пари в атомноадсорбционната спектрометрия. Относителното стандартно отклонение варира в диапазона 6-12 % за концентрационния интервал за Hg(II) и CH₃Hg⁺ от 0.03 до 1 µg/L. Новите Hg(II)-ИПs са тествани и приложени за определяне на Hg във води: неорганичният живак се определя селективно в неразложена водна проба, докато общото съдържание на живак, напр. сумата от неорганичен и органичен живак, се определя в разложена проба.