



Софийски университет „Свети Климент Охридски“

Факултет по химия и фармация

Катедра Аналитична химия

Лаборатория по Аналитична атомна спектроскопия

АВТОРЕФЕРАТ

на дисертационен труд, представен за присъждане

на образователна и научна степен „Доктор“

на

Мария Ангелова Митрева

Т Е М А

Йонно отпечатани полимери за определяне на

Fe(II)/Fe(III) и Cr(III)/Cr(VI)

Научни ръководители:

проф. д-р Ирина Караджова

доц. д-р Иванка Дакова

Научна специалност: 4.2 Химически науки (Аналитична химия)

София, 2017 г.

Дисертацията съдържа 111 страници, в които са включени 15 таблици, 27 фигури и 115 цитирани литературни източници.

Дисертационният труд е обсъден и насочен за защита от Катедрен съвет на катедра Аналитична химия към Факултет по химия и фармация на Софийски университет „Св. Климент Охридски“, състоял се на 30.01.2017г.

Дисертантката е била редовен докторант към катедра Аналитична химия, ФХФ на СУ „Св. Климент Охридски“.

Защитата на дисертационния труд ще се състои на 27.03.2017г. от 14 часа в Заседателната зала на Факултета по химия и фармация на СУ „Св. Климент Охридски“.

Материалите по защитата са на разположение на интересувашите се в канцеларията на Факултета по химия и фармация на СУ „Св. Климент Охридски“.

Списък на използваните съкращения

Съкращения на английски език

AIBN (2,2'-azobisisobutyronitrile) – 2,2'- азобисизобутиронитрил

Cr(VI)-SIS (Cr(VI)-surface-imprinted sorbent) – Cr(VI)-повърхностно отпечатан сорбент

EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid) – етилендиаминтетраоцетна киселина

ETAAS (Electrothermal atomic absorption spectrometry) – електротермична атомноабсорбционна спектрометрия

FAAS (Flame atomic absorption spectrometry) – пламъкова атомноабсорбционна спектрометрия

ICP-OES (Inductively coupled plasma optical emission spectrometry) – оптична емисионна спектрометрия с индуктивно свързана плазма

IIP (Ion imprinted polymer) – йонно отпечатан полимер

IIP-Fe(II) (Fe(II) ion-imprinted polymer) – Fe(II)-отпечатан съполимерен гел

LLE (Liquid-liquid extraction) – течно – течна екстракция

LOD (Limit of detection) – граница на откриване

LOQ (Limit of quantification) – граница на определяне

MIA (1-methylimidazole) – 1-метилимидазол

NIS (Nonimprinted sorbent) – повърхностно неотпечатан сорбент

Non-IIP (Nonimprinted polymer) – неотпечатан съполимерен гел

OIV (International Organization of Vine and Wine) – Международна организация за лозята и виното

RSD (Relative standard deviation) – относително стандартно отклонение

SD (Standard deviation) – стандартно отклонение

SPE (Solid phase extraction) – твърдофазна екстракция

TMPTM (trimethylolpropane trimethacrylate) – триметилолпропан триметакрилат

[TMSP-MIA]Cl (1-(trimethoxysilylpropyl)-3-methylimidazolium chloride) – 1-(триметоксисилилпропил)-3-метилимидазолхлорид

TSPM (3-(trimethoxysilyl)propylmethacrylate) – 3-(триметоксисилил)пропил метакрилат

VP (vynilpiridyne) – винилпиридин

Съкращения на български език

ПАВ – повърхностно активно вещество

Съдържание

I. Увод	6
II. Цели и задачи	9
III. Експериментална част	10
1. Синтез на сорбентите	10
1.1. Синтез на Fe(II)-отпечатан сорбент.....	10
1.2. Синтез на Cr(VI)-повърхностно отпечатан сорбент Cr(VI)-SIS.....	11
2. Изследвания и оптимизация на екстракционните характеристики на сорбентите	13
2.1. Изследване на екстракционните характеристики на Fe(II)-отпечатани и контролни сорбенти.....	13
2.2. Изследване на екстракционните характеристики на Cr(VI)-SIS	13
2.3 Изчисления за оценка на екстракционните характеристики на сорбентите.....	14
IV. Резултати и обсъждане	15
IV.1. Fe(II)-отпечатан сорбент ПР-Fe(II)	15
1. Охарактеризиране състава и структурата на сорбентите	15
2. Екстракционна ефективност и оптимизация на параметрите на твърдофазна екстракция	17
2.1. Влияние на рН на средата върху сорбцията на Fe(II)	17
2.2. Избор на елуиращ агент	18
2.3. Кинетика на сорбция и десорбция	19
2.4. Капацитет на сорбентите и сорбционни изотерми	20
2.5. Селективност.....	25
2.6. Аналитично приложение.....	28
2.6.1. Разработване на аналитична процедура за определяне на Fe(II)/Fe(III) в повърхностни води	28
2.6.1.1. Аналитични характеристики на разработената аналитична процедура за определяне на Fe(II) и Fe(III) във води	31

2.6.2. Разработване на аналитична процедура за определяне на форми на Fe във вино	32
2.6.2.1. Аналитични характеристики на предложената процедура за определяне на кинетично лабилни форми на Fe(II) и Fe(III).....	35
IV.2. Повърхностно отпечатан сорбент Cr(VI)-SIS	36
1. Синтез и охарактеризиране на Cr(VI)-SIS	36
2. Екстракционна ефективност и оптимизация на параметрите на твърдофазна екстракция	37
2.1. Влияние на рН на средата върху сорбцията на Cr(III) и Cr(VI)	37
2.2. Влияние на елуирация агент върху степента на елуиране	39
2.3. Кинетика на сорбция и десорбция	40
2.4. Капацитет на сорбентите и сорбционни изотерми	41
2.5. Селективност	42
2.5.1. Селективност на сорбентите във води	43
2.5.2. Селективност на сорбентите в текстилни екстракти	44
2.6. Аналитично приложение	44
2.6.1. Разработване на аналитична процедура за определяне на форми на Cr в повърхностни води	44
2.6.2. Разработване на аналитична процедура за определяне на Cr(VI) в текстилни проби	45
2.7. Аналитични характеристики	47
V. Изводи	48
VI. Използвана литература	49
VII. Публикации	51
VIII. Участия в конференции и научни форуми	51
IX. Участие в проекти	52

I. Увод

Желязото е есенциален елемент необходим за нормалното функциониране и развитие на всички живи клетки. Основната му функция в организма се определя от участието му в синтеза на хемоглобина (70%) и миоглобина (10%), т.е. като транспортер на кислород до всяка клетка; съществено е за процеси като синтез на ДНК, хлорофил и др.

В повърхностни води, желязото е важен хранителен елемент за фитопланктона и други водни организми. В околната среда се среща под форма на стабилни комплекси с органични лиганди, лабилни неорганични комплекси, йонни форми на Fe(II) и Fe(III). В природни води съотношението между разтворените химични форми на Fe(II)/Fe(III) зависи от условията на средата в т.ч. светлина, рН, количеството и вида на разтворената органична материя и др.

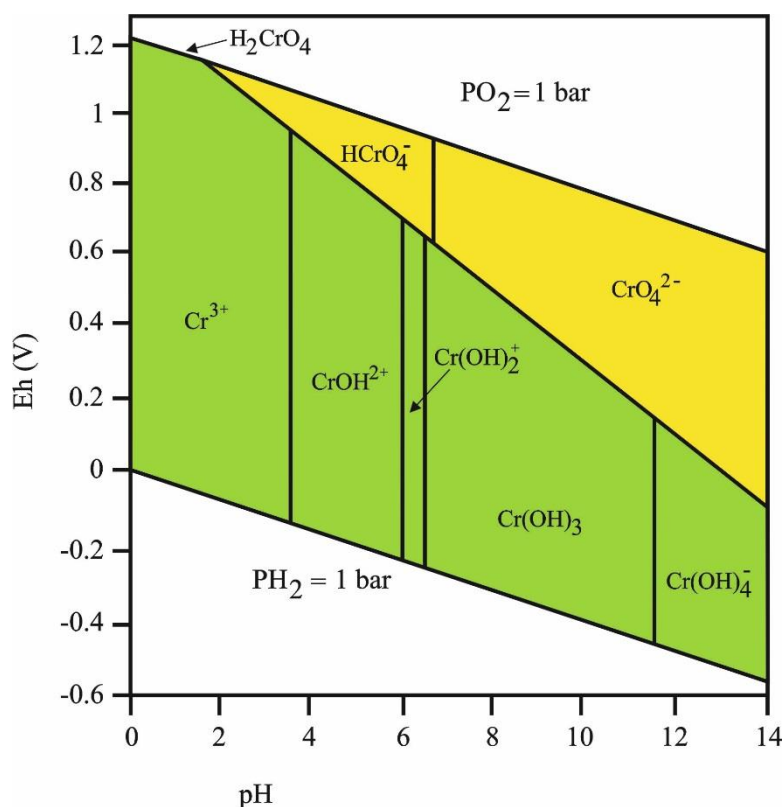
Желязото е естествен компонент във виното. Съдържанието му е важен параметър, контролиращ качеството и стабилността на виното. Необходимо е в определен концентрационен интервал като се включва в метаболизма на някои ензими като ензимен активатор. Повишените му концентрации са отговорни за помътняване в резултат на протичане на процеси на непрекъснато окисление, които водят до загуба на аромат и свежест. В повечето случаи се утаяват образувалите се колоиди от комплекси на Fe(III) с винените танини, фитати и протеини или се утаяват различни по стехиометрия фосфати на Fe(III). За това рутинният контрол на съдържанието на желязо е необходим и се осъществява през целия процес на производство на вино. Използват се различни енологични техники, за да се избегнат утайтелните процеси във виното, най-вече чрез намаляване на количеството на нежеланите вещества т.е. понижаване на концентрацията на лабилни форми на Fe(III). В резултат тяхната ефективност силно зависи не само от определянето на общото съдържание на желязо, но и от точното предварително количествено определяне на лабилните видове Fe(III), Fe(II) и желязото, свързано в стабилни комплекси с органичните компоненти във виното.

Хромът е елемент, който естествено присъства в околната среда. Може да съществува във всички степени на окисление от 0 до VI. Най-стабилните и широко разпространени форми под които се среща са Cr(III) и Cr(VI), които имат съществено различно физиологично действие. Хром (III) е считан за един от есенциалните

микроелементи за живия организъм. Препоръчителните му дневни дози в зависимост от пол и възраст варират в интервал 50 – 200 μg .

Хром (VI) има висок окислителен потенциал и малък размер, което му позволява лесно да прониква през клетъчните мембрани. Той е силно токсичен, засяга човешката физиология, натрупва се в хранителната верига и причинява тежки здравословни проблеми, вариращи от кожни раздразнения до различни видове ракови заболявания.

В повърхностни води съотношението на двете форми варира в много широк концентрационен интервал. В зависимост от рН на средата във водните разтвори съществуват няколко стабилни химични форми на Cr(VI) – H_2CrO_4 , HCrO_4^- , CrO_4^{2-} , HCr_2O_7^- и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и на Cr(III) – Cr^{3+} , $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$. Фигура 1 представя разпределението на Cr(III) и Cr(VI) във водна среда като функция от рН (Пурбе диаграма).



Фиг. 1. Разпределение на Cr(III) и Cr(VI) във водна среда.

В директива 98/83/ЕС, Европейската комисия определя максимално допустимата концентрация на общ хром в питейни води – $50 \mu\text{g L}^{-1}$. Съществените разлики в мобилността и токсичността на двете форми изискват надеждното им определяне, а не само на тоталното съдържание на хром. Приетата в страната Наредба Н-4 изисква определянето на двете форми в повърхностни води на много по-ниски концентрационни

нива – $3.43 \mu\text{g L}^{-1}$ за Cr(VI). Токсичната форма Cr(VI) намира редица индустриални приложения, сред които и в текстилната промишленост. Голяма част от багрилата в тази индустрия представляват комплексни съединения на Cr, Cu, Ni, Sb и др. Боядисването в черен цвят се дължи главно на багрила на основата на хром. Ежедневният контакт на кожата с текстила крие риск от алергични реакции. Друго приложение на съединенията на хром е използването им като фиксатори в предварителна на багрено стъпка, с цел по-здрава връзка между нишката и багрилото. Като такъв фиксиращ агент се използва предимно $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Определянето на химични форми в различно окислително състояние на даден елемент е сериозна аналитична задача. Широко прилаганите атомно спектрални методи като оптично емисионна спектрометрия или масспектрометрия с индуктивно свързана плазма (ICP-OES/ICP-MS), електротермична атомноабсорбционна спектрометрия (ETAAS) са с необходимата чувствителност за директното определяне на общите концентрации на Fe и Cr, но не могат да бъдат използвани за определяне на химичните им форми. Прилагането на хроматографско разделяне в комбинация с атомно спектрално измерване е скъпо за рутинен мониторинг, което налага прилагането на процедури за предварително разделяне, а в някои случаи и концентриране за определяне на отделните химични форми на елементите. Най-често използваните методи в специационния анализ на желязо и хром са течно – течна екстракция (LLE), дисперсионна течно – течна микроекстракция (DLLME), екстракция при кондензация (CPE) и твърдофазна екстракция (SPE). Всяка една от посочените техники има както предимства, така и недостатъци, поради което окончателният избор зависи от конкретния проблем и поставените цели и задачи.

SPE е един от най-широко използваните методи, който се характеризира с минимална консумация на реактиви и разтворители, висок коефициент на концентриране, бърз, евтин и лесен за изпълнение. Ефективността на процедурата за SPE изцяло зависи от характеристиките на сорбента – неговата селективност и/или капацитет по отношение на целевата химична форма, кинетиката на сорбционния процес и процеса на елуиране. Йонно отпечатани полимери (IPs) представляват вариант на сорбенти с много висока селективност и капацитет. Може да бъде реализиран целенасочен синтез, чрез който да бъдат получени сорбенти с различни функционални групи, даващи възможност за селективна екстракция на точно определена химична форма на елемента.

Направеният литературен преглед показва, че в основни линии методите за определяне на окислителното състояние на Fe и Cr се базират на подход, включващ две

стъпки – селективно определяне на една от формите като първа стъпка; определяне на общата концентрация на елемента като втора стъпка (в общия случай след редукция/окисление на селективно определената форма) и намиране на концентрацията на втората форма като разлика между общата концентрация и тази на селективно определената форма. Съществена критика към този подход е изискването да се използват допълнителни реагенти за редукция/окисление при определяне на общите концентрации и вероятността за непълно протичане на горните процеси. В редица случаи точно токсичната форма се изчислява като разлика, което прави резултата недостатъчно надежден, особено ако концентрациите са много ниски. Селективното определяне на токсичната форма е предпочитан подход, тъй като в общия случай определянето на общата концентрация е във възможностите на директните атомно спектрални методи.

Настоящият дисертационен труд е фокусиран върху синтеза и охарактеризирането на йонно отпечатани полимери и приложението им като ефективни сорбенти в твърдофазна екстракция на Cr(VI) и Fe(II).

II. Цели и задачи

Поставените цели включват синтез на йонно отпечатани полимери за селективно определяне на съдържанието на токсичната форма Cr(VI), която е в ниския концентрационен интервал в сравнение със съдържанието на Cr(III). Синтезираният полимер трябва да осигури и разделянето, и концентрирането на Cr(VI), както и да даде възможност за достоверно охарактеризиране на анализиранията проба.

Определянето на Fe(II) и Fe(III) както във води, така и във вина изисква получаване на резултати за съдържанието и на двете форми, без да се налага трансформация между тях и без да се променя съществено рН на пробата. Целта е да се синтезира йонно отпечатан полимер, който да позволи селективното, количествено разделяне на двете форми и определянето на едната форма в ефлуата след проведената сорбция и на другата в елуата след десорбция от сорбента.

За изпълнение на така поставените цели трябва да се решат следните задачи:

1. Синтез на йонно отпечатан полимер за определяне на Fe(II)/Fe(III).

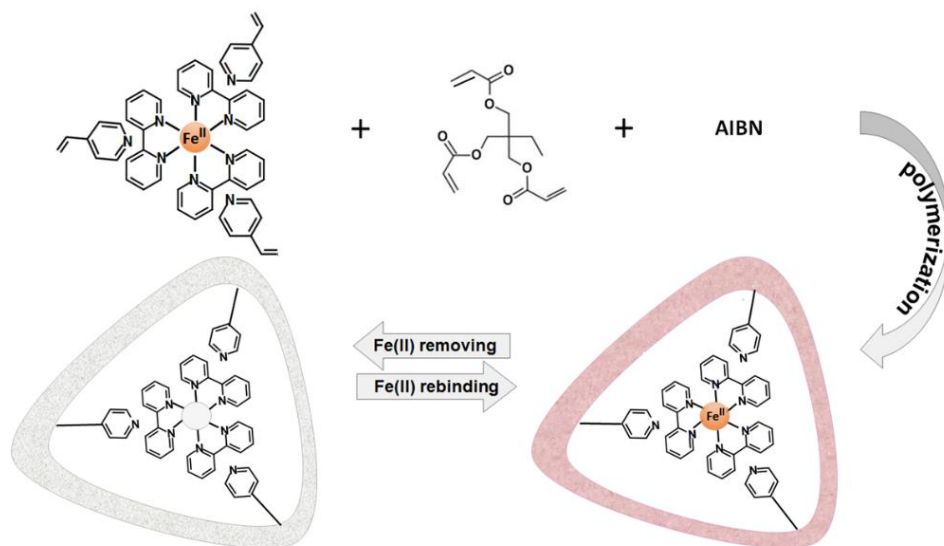
2. Охарактеризиране на полимера и оптимизиране на условията за селективна сорбция на Fe(II)/Fe(III), оценка на екстракционната му ефективност и селективност.
3. Аналитично приложение за определяне на Fe(II)/Fe(III) във води и вина.
4. Синтез на йонно отпечатан полимер за селективна сорбция на токсичната форма Cr(VI).
5. Охарактеризиране на полимера, оптимизиране на условията за селективна сорбция на Cr(VI) и оценка на екстракционната ефективност и селективност на сорбента.
6. Аналитично приложение за определяне на Cr(VI) във води и текстилни материали.

III. Експериментална част

1. Синтез на сорбентите

1.1. Синтез на Fe(II)-отпечатан сорбент

Fe(II)-отпечатаният съполимерен гел (ИП-Fe(II)), както и контролните неотпечатани съполимерни гелове (non-ИП), са синтезирани по модифицирана методика описана от Дакова и съавтори [1] и представена схематично на фигура 2.



Фиг. 2. Принципна схема за синтез на Fe(II)-отпечатани съполимерни гелове.

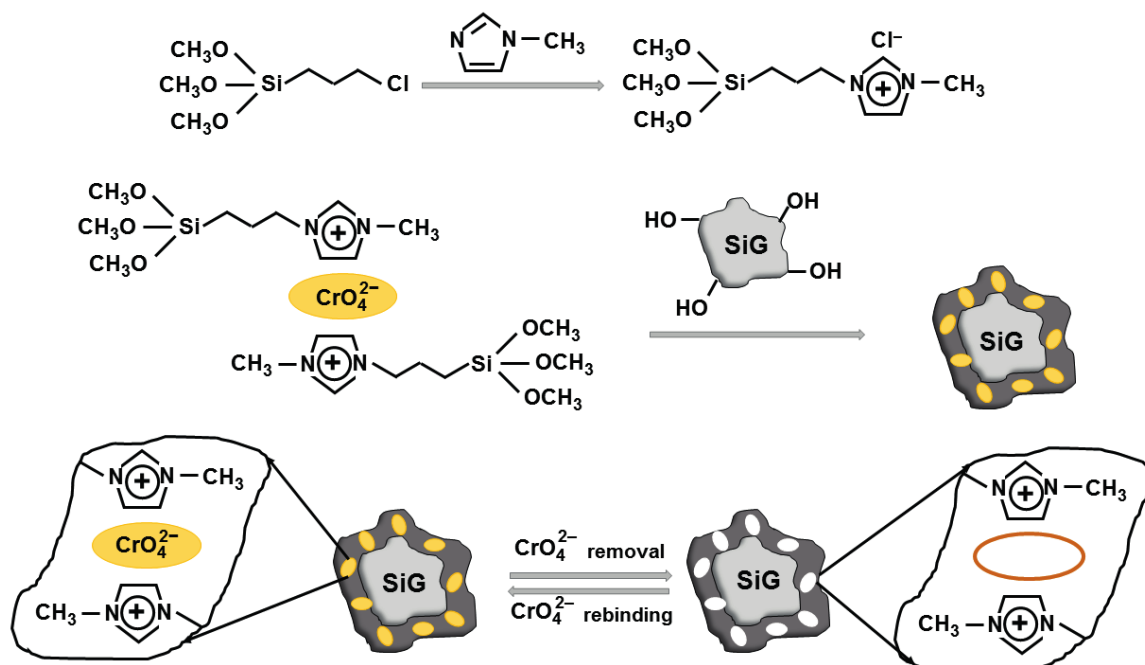
(функционален мономер – 4-VP; омрежващ агент – ТМРТМА; предполимеризационен комплекс – Fe(II)–BP; инициатор – AIBN)

Частичите от IP-Fe(II) са получени чрез омрежителна съполимеризация на функционален мономер 4-VP и омрежаващ агент ТМРТМА в разтворител ацетонитрил. Като шаблон е използван комплекс на Fe(II) с неполимеризиращия лиганд ВР. Първоначално към 24 mL ацетонитрила се добавят 0.114 mmol Fe(II) йони, 0.342 mmol ВР и 0.546 mmol 4-VP, които образуват предполимеризационния комплекс. След прибавяне на 0.894 mmol от омрежаващия агент ТМРТМА разтворът се насища в продължение на 15 мин. със сух азот, след което ампулата се запоява. Съполимеризацията се провежда във водна баня при температура 60 °C в продължение на 24 часа. Получените розово – червени частици от полимерния гел се отделят чрез центрофугиране (5000 rpm) в продължение на 30 мин., след което се промиват трикратно с ацетонитрил за отстраняване на нереагиралите изходни вещества. Включените в съполимерната мрежа йони на Fe(II) се екстрахират чрез няколкократно елуиране с 4 mol L⁻¹ HNO₃ в продължение на по 2 часа и при непрекъснато разбъркване. Процедурата е повторена докато концентрацията на Fe в промивния разтвор падне под инструменталната граница на откриване на ETAAS. Получените частици се сушат под вакуум в продължение на 24 часа. Контролните неотпечатани съполимерни гелове (non-IP) са синтезирани по същия начин, но в отсъствие на комплекса на Fe(II) с ВР и след това са третирани по същия начин, както IP-Fe(II).

1.2. Синтез на Cr(VI)-повърхностно отпечатан сорбент Cr(VI)-SIS

Синтезът на Cr(VI)-повърхностно отпечатания сорбент е проведен в няколко етапа. Принципна схема е представена на фигура 3. По време на първия етап повърхността на силикагела (SiG) е активирана чрез кипене под обратен хладник на 10 g силикагел с 80 mL 6 mol L⁻¹ HCl в продължение на 8 часа. Активираният силикагел (aSiG) се филтрува и промива с дейонизирана вода до неутрална реакция и след това се суши под вакуум при температура 60 °C в продължение на 8 часа. Следващата стъпка е синтезът на 1-(триметоксисилилпропил)-3-метилимидазолхлорид ([TMSP-MIA]Cl), който е проведен по адаптирана процедура описана от Valkenberg и съавтори [2], състояща се в смесване на равни количества (34.5 mmol) 1-метилимидазол и 3-(хлоропропил) триметоксисилан. Така приготвената смес е подложена на разбъркване и кипене под обратен хладник, и поток от азот при 70 °C в продължение на 48 часа. Продуктът от взаимодействието представлява вискозна течност, която се пречиства от нереагирани изходни вещества двукратно с диетилов етер, след което се суши под вакуум

при стайна температура. Крайното съединение [TMSP-MIA]Cl е под формата на жълта вискозна течност. Третият етап е получаване на комплекс на CrO_4^{2-} с [TMSP-MIA]Cl. За целта е необходимо разтваряне на 0.456 g амониев хромат в 30 mL метанол, съдържащ 0.150 mg NaOH (използван за да се предотврати редуцирането на Cr(VI) в метанол) и добавяне на 1.689 g [TMSP-MIA]Cl към този разтвор. Комплексообразуването е проведено в продължение на 1 час при стайна температура и непрекъснато разбъркване. В последния етап полученият разтвор се прибавя постепенно при непрекъснато разбъркване към 1.0 g aSiG, който предварително е диспергиран в 10 mL метанол в колба с обем от 100 mL. Суспензията е подложена на кипене под обратен хладник с разбъркване в продължение на 24 часа. Полученият продукт е филтруван и промит с метанол, за да бъде отстранен нереагиралият [TMSP-MIA]Cl. Хроматните аниони са елуирани от сорбента в няколко последователни стъпки чрез използване на елуиращ разтвор, състоящ се от $4 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ и 3 mmol L^{-1} аскорбинова киселина. Процедурата е повторена докато концентрацията на Cr в промивния разтвор падне под инструменталната граница на откриване на ETAAS. Накрая, сорбентът е изсушен под вакуум при $60 \text{ }^\circ\text{C}$ в продължение на 8 часа.



Фиг. 3. Синтезна схема за получаване на (Cr(VI)-SIS).

2. Изследвания и оптимизация на екстракционните характеристики на сорбентите

2.1. Изследване на екстракционните характеристики на Fe(II)-отпечатани и контролни сорбенти

Екстракционните характеристики на сорбентите са изследвани в статичен режим. Към 50 mg от всеки сорбент, поставени в центрофужни епруветки е добавен 10 mL разтвор, съдържащ 5 μg Fe(II). За достигане на желаната рН стойност е използван разтвор на NH_4OH или HNO_3 , след което е проведена сорбция при непрекъснато разбъркване на клатачна машина в продължение на 30 мин. Пробите са центрофугирани при 5000 rpm, ефлуатите са отделени, сорбентите са двукратно промити с дейонизирана вода. Желязо (II) е елуиран с 5 mL 4 mol L^{-1} HNO_3 . След разбъркване на клатачна машина и центрофугиране, получените елуати са отделени. Концентрацията на Fe(II) в ефлуатите и елуатите е измерена чрез FAAS, въз основа на които са изчислени степените на сорбция и елуиране.

Максималният сорбционен капацитет на синтезираните сорбенти се определя чрез разклащане на клатачна машина на 50 mg сорбент с разтвори на Fe(II) с нарастваща концентрация в продължение на 30 мин. при оптималната рН стойност (рН 7). След центрофугиране концентрацията на Fe се определя чрез FAAS измервания в отделения ефлуат.

2.2 Изследване на екстракционните характеристики на Cr(VI)-SIS

Екстракционните характеристики на Cr(VI)-SIS са изследвани в статичен режим. В полипропиленови центрофужни епруветки са поставени 50 mg от сорбента и е добавен 10 mL воден разтвор съдържащ 2 μg Cr(VI) или Cr(III), като рН на разтворите са варирани между 1 – 8. За достигането на желаните рН стойности са използвани NH_4OH или HNO_3 . Получената смес се разбърква на клатачна машина в продължение на 20 мин. След това се центрофугира за същия период при 5000 оборота и се отделя ефлуатът. Натовареният сорбент се промива с дейонизирана вода и след центрофугиране анализът се елуира с 3 mL от разтвора за елуиране в продължение на 20 мин., последвано от центрофугиране и отделяне на елуата.

За установяване на степените на сорбция и елуиране, концентрацията на Cr в отделените ефлуати и елуати са анализирани чрез FAAS.

Максималният сорбционен капацитет на синтезирания Cr(VI)-SIS се определя чрез разклащане на клатачна машина на 50 mg сорбент с разтвори на Cr(VI) с нарастваща концентрация в продължение на 20 мин. при оптималната рН стойност (рН 3). След центрофугиране концентрацията на Cr се определя чрез ETAAS измервания в отделения ефлуат.

2.3. Изчисления за оценка на екстракционните характеристики на сорбентите

Степента на сорбция (D_S %) и степента на елуиране (D_E %) се изчисляват с помощта на следните уравнения:

$$D_S \% = [(A_i - A_{\text{eff}})/A_i] \times 100, \quad (1)$$

$$D_E \% = [A_{\text{el}}/A_s] \times 100, \quad (2)$$

където A_i е масата на анализа (μg) в изходния разтвор;

A_{eff} е масата на анализа (μg) в ефлуата;

A_{el} е масата на анализа (μg) в елуата;

A_s е масата на анализа (μg), задържан върху сорбента.

Капацитетът на сорбентите (Q , $\mu\text{mol g}^{-1}$) е изчислен по формулата:

$$Q = [(C_0 - C_e) \times V] / m, \quad (3)$$

където C_0 е началната концентрация на Fe(II) в ($\mu\text{mol L}^{-1}$);

C_e е равновесната концентрация на Fe(II) в разтвора ($\mu\text{mol L}^{-1}$);

V е обемът на разтвора (L);

m е масата на сорбента (g).

Коефициентът на разпределение (D) на Fe(II) и изследваните конкурентни йони: Cd(II), Cu(II), Fe(III), Mn(II), Pb(II) и Zn(II) е изчислен по формулата:

$$D = (A_i - A_{\text{eff}}) / A_{\text{eff}} \quad (4)$$

Коефициентът на селективност ($S_{\text{Fe(II)/Me}}$) е дефиниран като:

$$S_{\text{Fe(II)/Me}} = D_{\text{Fe(II)}}/D_{\text{Me}}, \quad (5)$$

където $D_{\text{Fe(II)}}$ е коефициентът на разпределение на Fe(II), а D_{Me} – съответно на Cd(II), Cu(II), Fe(III), Mn(II), Pb(II) или Zn(II).

IV. Резултати и обсъждане

IV.1. Fe(II)-отпечатан сорбент ПР-Fe(II)

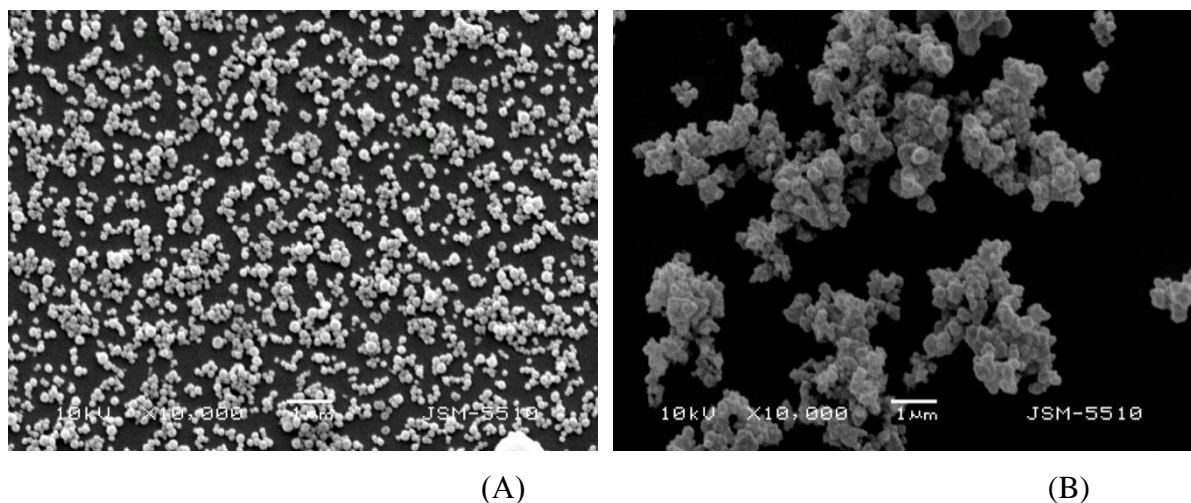
Синтезът на Fe(II)-отпечатания съполимерен гел е осъществен чрез използване на *трапинг* техника и е представен схематично на фигура 2. Критичен при този синтезен протокол фактор, определящ свойствата на йон отпечатаните полимери, е изборът на специфичен за Fe(II) лиганд, с който да образува комплекс, имобилизиран в полимерната матрица. В предишни изследвания е установено, че именно лигандът има най-голям принос за селективността на сорбентите към отпечатания йон [1]. В Литературния обзор са представени данни, че Fe(II) образува стабилни хелати с лиганди с ферионова структура като 1,10-фенантролин, ВР и 2,2',2''-трипиридил, при това взаимодействието с тях се характеризира с голяма специфичност. По тази причина в настоящето изследване е използван ВР. Синтезът на ПР-Fe(II) е осъществен в няколко етапа:

- (1) получаване на комплекс на Fe(II)-ВР в разтворител ацетонитрил;
- (2) образуване на предполимеризационен комплекс на Fe(II)-ВР с функционалния мономер 4-VP на базата на нековалентно свързване;
- (3) съполимеризация на предполимеризационния комплекс в присъствие на омрежаващ агент ГМРТМА, в резултат на която се получава тридименсионална полимерна мрежа с включени в нея комплекси на Fe(II)-ВР;
- (4) отстраняване на шаблонния йон Fe(II) от полимерната матрица чрез елуиране на Fe(II) йоните с подходящ разтвор, в резултат на което се формират специфични „кухини“, притежаващи форма, размер, функционалност и координационна геометрия, съответстващи на отпечатаните Fe(II) йони.

1. Охарактеризиране състава и структурата на сорбентите

За охарактеризиране на формата и размера на получените частици от полимерни гелове, както и на тяхната морфология е използвана сканираща електронна микроскопия (SEM). На фигура 4 са представени електронномикроскопски изображения на non-ПР (А) и ПР-Fe(II) (В), в които ясно се забелязват разлики във формата и размера на частиците на двата сорбента. При non-ПР (А) се наблюдават малки сферични частици, чиито среден диаметър е ~ 170 nm, определен след анализ на представената микрография. При ПР-Fe(II) (В) се виждат по-големи агрегати с неправилна форма, което вероятно се дължи на

инкорпорирането на комплекса на Fe(II)-BP в полимерната мрежа, водещо до слепване на по-малките частици и образуването на по-големи формирования.



Фиг. 4. SEM изображения (увеличение $\times 10000$) на частици от: (A) Контролен неотпечатан съполимерен гел non-IP; (B) Йон отпечатан съполимерен гел IP-Fe(II).

Инфрочервените спектри на отпечатания и контролния полимерни гелове показват характеристична ивица при 1724 cm^{-1} , дължаща се на C=O връзка, принадлежаща на естерната група в структурата на ТМРТМА. Най-важната информация в ИЧ спектъра получаваме от ивиците за C=C и C-N връзките в пиридиновия пръстен (между 1600 и 1430 cm^{-1}). При контролния полимерен гел тези ивици са регистрирани при 1598 cm^{-1} (C-N връзки), 1558 cm^{-1} и 1456 cm^{-1} (C=C връзки). Вибрационните трептения на C-N връзката при отпечатания полимерен гел е отместена към по-висока честота 1638 cm^{-1} , което свидетелства за формирането на връзка между Fe(II) и лиганда при отпечатания съполимерен гел [3, 4].

С помощта на BET-метода от получените изотерми за сорбция – десорбция на азот са определени специфичната повърхност на получените частици (S_{BET}), общия обем на порите (V_{total}) и средния диаметър на порите (D_{average}) както за non-IP, така и за IP-Fe(II). Резултатите са представени в таблица 1, от която се вижда, че специфичната повърхност на частиците от non-IP е значително по-голяма от тази на частиците от IP-Fe(II). Това би могло да се обясни със запълването на кухините от полимерната мрежа с комплекса на Fe(II) с BP, който е със значителни размери [5]. Подобни резултати са получени и за общия обем на порите на двата вида полимерни гелове. От представените стойности, отнасящи се за средния диаметър на порите може да се направи заключението, че и двата

материала имат мезопореста структура.

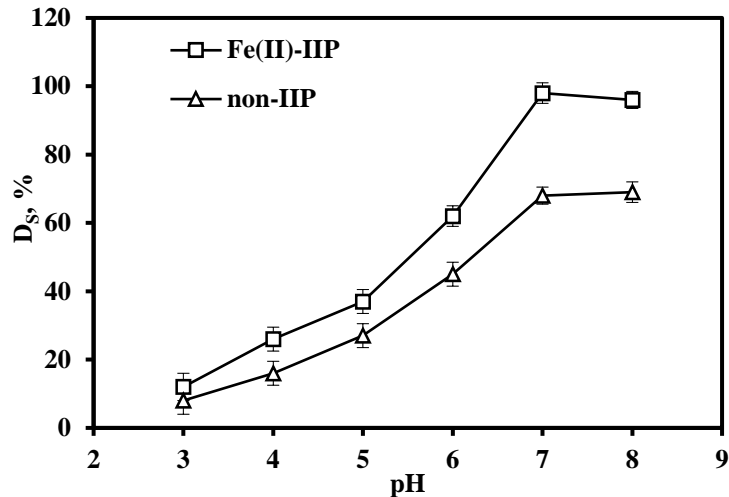
Таблица 1. Специфичната повърхност ($S_{\text{ВЕТ}}$), общ обем на порите (V_{total}) и среден диаметър на порите (D_{average}) на частиците от non-IP и IP-Fe(II).

Проба	$S_{\text{ВЕТ}}, \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$V_{\text{total}}, \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$D_{\text{average}}, \text{nm}$
non-IP	55	0.39	28
IP-Fe(II)	2	0.01	9

2. Екстракционна ефективност и оптимизация на параметрите на твърдофазна екстракция

2.1. Влияние на рН на средата върху сорбцията на Fe(II)

Киселинността на разтвора на пробата е важен фактор, който оказва влияние върху степента на сорбцията на Fe(II) върху IP-Fe(II), респ. non-IP. Причината за това е, че полимерната матрица съдържа функционален мономер 4-VP, за който е известно, че е слаба база ($pK_a = 5.62$, [6]) и следователно неговата степен на протониране/депротониране ще зависи силно от рН на средата. Този извод важи в пълна сила и за инкорпорирания в полимерната матрица на IP-Fe(II) лиганд VP, който също е слаба база ($pK_a = 4.33$). Въз основа на тази информация, би могло да се предположи, че при ниски стойности на рН не бива да очакваме голяма екстракционна ефективност, тъй като азотните атоми в 4-VP и VP ще бъдат протонирани и няма да могат да участват във взаимодействие с едноименно заредените Fe(II) йони. С нарастване на рН степента им на депротониране ще се увеличава, което ще благоприятства привличането между тях и образуването на координационна връзка, т.е. може да се очаква, че степента на сорбция ще нарасне. Показаните на фигура 5 резултати от изследването на влиянието на киселинността на средата върху степента на сорбция на Fe(II) върху двата полимерни материала са в пълно съответствие с изказаните по-горе предположения.



Фиг. 5. Степени на сорбция (D_s %) на Fe(II) при твърдофазна екстракция с IP-Fe(II) и non-IP като функция от рН.

Разликата, която се наблюдава между двата сорбента е, че при използване на IP-Fe(II) е постигната количествена сорбция на Fe(II) (98 ± 2)% при рН 7, докато при non-IP не се достига количествена сорбция дори и при тези високи стойности на рН (Фиг. 5). Това преимущество на IP-Fe(II) може да се обясни с наличието на инкорпорирани молекули на лиганда ВР в полимерната матрица, които по време на процеса на „отпечатване“ образуват активен център отговорящ за специфичното взаимодействие с отпечатания вид – Fe(II), което липсва при non-IP. Степента на сорбция за двата изследвани сорбента намалява при рН > 7, което най-вероятно се дължи на частична хидролиза на Fe(OH)₂. Получените резултати категорично демонстрират преимуществото на IP-Fe(II) пред non-IP в цялата изследвана рН-област. Въз основа на тях оптималната стойност, при която да се провеждат следващите изследвания за оптимизация на аналитичните параметри на твърдофазната екстракция, е избрана да бъде рН 7.

2.2. Избор на елуиращ агент

При избора на елуиращ агент водещ критерий е постигането на количествена десорбция на сорбираните се върху полимерните гелове Fe(II) йони. Обикновено за тази цел се използват киселини, под действие на които се разкъсва връзката между функционалните групи от сорбента и металните йони. По тази причина изследванията са проведени с HNO₃ и EDTA, като са варирани както обемът на използваната киселина,

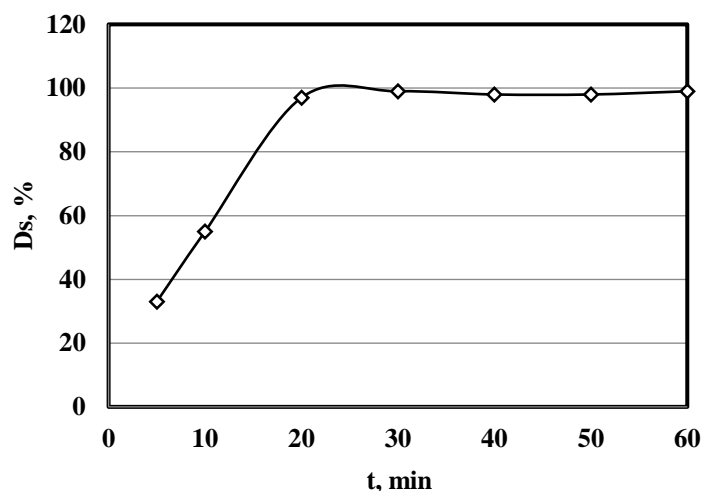
така и нейната концентрация. Предварително сорбентите са натоварени с максималното количество Fe(II), след което са елуирани с избраните елуиращи агенти. В таблица 2 са представени получените при тези експерименти степени на елуиране. Резултатите показваха, че количествена десорбция (> 99%) се постига при използване единствено на 4 mol L⁻¹ HNO₃. Обемът на избрания елуент е вариран от 2 до 10 mL, като във всички случаи е установена количествена десорбция. В следващите експерименти като елуиращ агент са използвани 5 mL 4 mol L⁻¹ HNO₃.

Таблица 2. Степени на елуиране на Fe(II) от ПР-Fe(II) при използване на различни елуенти (50 mg сорбент).

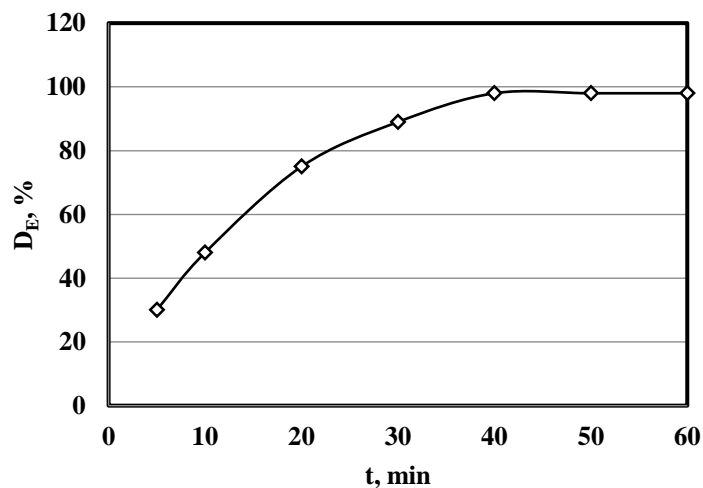
Елуент	Степен на елуиране, %
Концентрация на HNO₃, mol L⁻¹	
0.5	55.5 ± 4
1.0	67.8 ± 4
2.0	88.9 ± 2
4.0	> 99
Обем на елуента 4 mol L⁻¹ HNO₃, mL	
2	> 99
5	> 99
10	> 99
Концентрация на EDTA (5 mL), mol L⁻¹	
0.1	75.4 ± 3
0.5	87.2 ± 2

2.3. Кинетика на сорбция и десорбция

За определяне на кинетиката на сорбция и десорбция на Fe(II) са проведени експерименти в статичен режим с 50 mg ПР-Fe(II) при оптималната стойност на рН – 7, като времето е варирано от 5 до 60 мин. и в двата случая. Получените резултати, представени на фигури 6 и 7 показват, че за постигане на количествена (> 95%) сорбция и десорбция на анализа са необходими съответно 20 и 40 мин., което прави сорбента пригоден за практически цели. Същите времена са установени и за контролния неотпечатан полимерен гел.



Фиг. 6. Кинетика на сорбция на Fe(II) (50 mg ИП-Fe(II); pH 7; 10 mL разтвор на Fe(II); 25 °C).



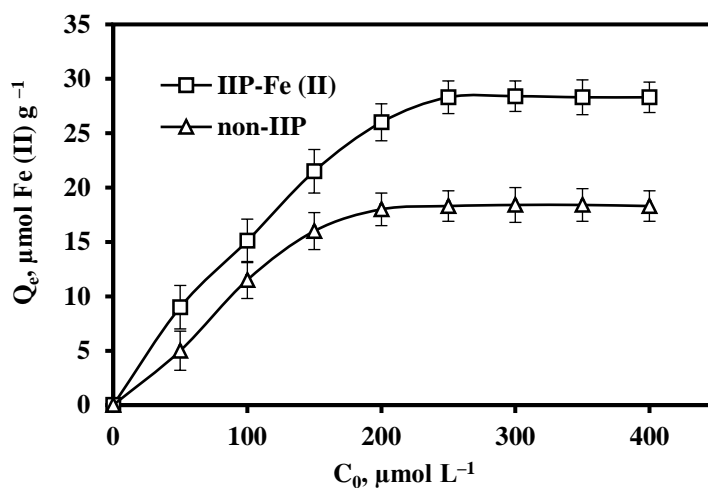
Фиг. 7. Кинетика на десорбция на Fe(II) (50 mg ИП-Fe(II); 5 mL 4 mol L⁻¹ HNO₃ като елуент; 25 °C).

2.4. Капацитет на сорбентите и сорбционни изотерми

Адсорбционните изотерми се дефинират като графично представяне, показващо разпределението на сорбиращия се анализ между течна и твърда фаза при различни равновесни концентрации. Те са полезен инструмент за предсказване на механизма на сорбция и сорбционната ефективност, и капацитет спрямо целевия анализ. За да се намери сорбционният капацитет на отпечатания и контролния полимерни гелове са проведени серия адсорбционни експерименти в статичен режим. Максималният

експериментален сорбционен капацитет ($Q_{max,exp}$), дефиниран като максималното количество аналит (μmol), което може да бъде сорбирано върху 1 g сух сорбент, е определен както следва: по 50 mg от ПР-Fe(II) и non-ПР са насищани с Fe(II) в концентрационен интервал 50 – 400 $\mu\text{mol L}^{-1}$ при оптимални за процеса на сорбция условия и температура 25 °C. Концентрациите на задържаните от сорбентите Fe(II) йони са измерени чрез FAAS след елуирането им с 4 mol L⁻¹ HNO₃.

На фигура 8 са представени експерименталните адсорбционни изотерми представляващи зависимост на адсорбираното количество Fe(II) върху 1 g сорбент от концентрацията на изходните разтвори на Fe(II). Вижда се, че количеството на Fe(II) йоните, адсорбирани върху двата сорбента, се увеличава с нарастване на изходната им концентрация, докато се стигне до „насищане“, в резултат на което се наблюдава „плато“. Установените стойности на „насищане“ определят $Q_{max,exp}$. Максималният експериментален капацитет на ПР-Fe(II), определен от направените експерименти, е 28.3 $\mu\text{mol g}^{-1}$, а за non-ПР – 18.7 $\mu\text{mol g}^{-1}$. По-големият с около 35% капацитет на отпечатания полимер в сравнение с този на контролния, отново доказва ефекта на отпечатването, в резултат на което в полимерната матрица са формирани достатъчен брой активни центрове с подходящи размер и функционалност.



Фиг. 8. Експериментални адсорбционни изотерми за сорбция на Fe(II) върху ПР-Fe(II) и non-ПР (50 mg сорбент; pH 7; 10 mL разтвор на Fe(II); 5 mL 4 mol L⁻¹ HNO₃ като елуент; 25 °C; три паралелни експеримента).

Механизмът на сорбция е изследван теоретично чрез изотермните модели на Лангмюир и Фройндлих. Теоретичните постановки, залегнали в модела на Лангмюировата изотерма предполагат, че адсорбцията е обратим и равновесен процес,

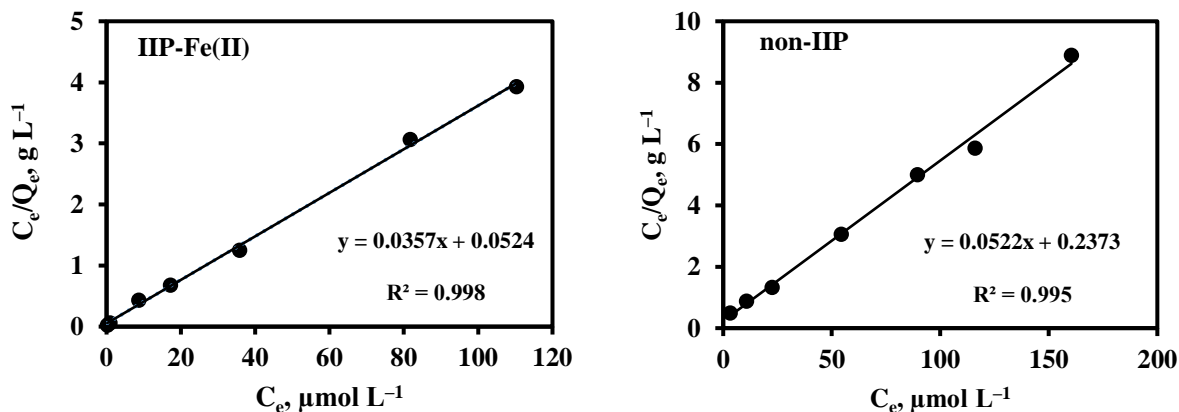
протичащ върху независими един от друг активни центрове, хомогенно разпределени върху повърхността на сорбента, като всеки активен център взаимодейства само с една молекула от адсорбата и веднъж заети от молекули на сорбата, те не участват в по-нататъшни взаимодействия [7]. Изотермата на Фройндлих описва степента на хетерогенност на повърхността на адсорбента включително при многослойна адсорбция [8]. Линейните изрази на Лангмюировата (6) и Фройндлиховата изотерма (7) са :

$$C_e/Q_e = C_e/Q_{max} + 1/b \cdot Q_{max} \quad (6)$$

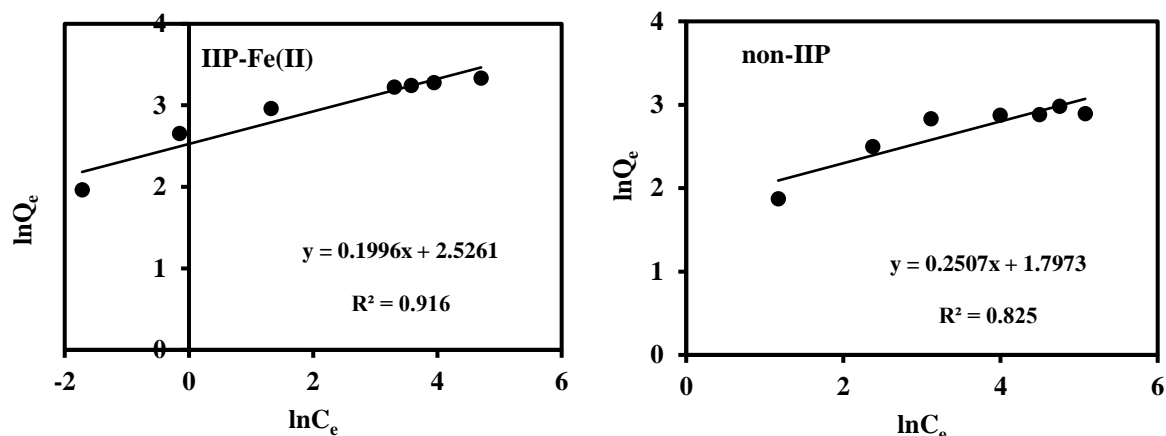
$$\ln Q_e = \ln k_F + n_F^{-1} \ln C_e \quad (7)$$

където C_e е равновесната концентрация на Fe(II) в разтвора ($\mu\text{mol L}^{-1}$); Q_e е сорбционният капацитет на сорбента след установяване на равновесие ($\mu\text{mol g}^{-1}$); Q_{max} е максималният теоретичен капацитет ($\mu\text{mol g}^{-1}$); b е Лангмюировата константа ($\text{L } \mu\text{mol}^{-1}$), която е свързана с афинитета на активните центрове към Fe(II); k_F и n_F са константи на Фройндлих, включващи всички фактори, които влияят върху процеса на адсорбция като капацитет и интензитет.

Експерименталните данни представени на фигура 8 са приложени към изотермните модели на Лангмюир (Фиг. 9) и Фройндлих (Фиг. 10). Получените стойности за адсорбционни параметри на изотермите на Лангмюир и Фройндлих за адсорбция на Fe(II) върху ПР-Fe(II) и non-ПР при 25°C са представени в таблица 3.



Фиг. 9. Изотерми на Лангмюир за адсорбция на Fe(II) върху ПР-Fe(II) и non-ПР.



Фиг. 10. Изотерми на Фройндлих за адсорбция на Fe(II) върху IP-Fe(II) и non-IP.

Таблица 3. Адсорбционни параметри на изотермите на Лангмюир и Фройндлих за адсорбция на Fe(II) върху IP-Fe(II) и non-IP при 25°C.

Адсорбционни параметри	IP-Fe(II)	non-IP
$Q_{max, exp}$ ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	28.30	18.70
Изотермен модел на Лангмюир		
$Q_{max, teor}$ ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	28.01	19.15
b ($\text{L } \mu\text{mol}^{-1}$)	0.520	0.186
R^2	0.998	0.995
Изотермен модел на Фройндлих		
k_F ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	335.81	62.70
n_F	5.01	3.99
R^2	0.916	0.825

От резултатите, представени в таблица 3 се вижда, че коефициентите на детерминация имат по-високи стойности ($R^2 > 0.95$), когато се използва изотермният модел на Лангмюир за напасване на експерименталните резултати за сорбцията на Fe(II) върху IP-Fe(II) и non-IP, в сравнение с модела на Фройндлих ($R^2 = 0.916$ за IP-Fe(II); 0.825 за non-IP). Наклонът на изотермите от фигура 9 е използван за изчисляване на максималния теоретичен капацитет $Q_{max, teor}$ на IP-Fe(II) и non-IP. Получените стойности са $28.01 \mu\text{mol g}^{-1}$ и $19.15 \mu\text{mol g}^{-1}$, съответно. Те много добре съвпадат с експериментално получените такива – $28.30 \mu\text{mol g}^{-1}$ и $18.70 \mu\text{mol g}^{-1}$, съответно. Тези резултати убедително доказват, че сорбцията на Fe(II) йони върху изследваните сорбенти се описва по-добре от модела на Лангмюир.

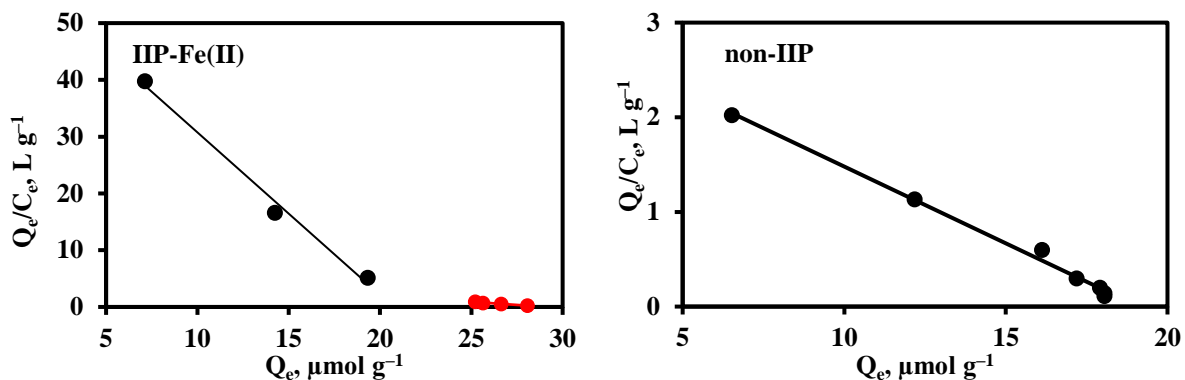
За да се направи оценка на вида и афинитета на свързващите места в ПР-Fe(II) и non-ПР, експерименталните данни представени във фигура 8, са подложени на Scatchard анализ. Уравнението, което се използва за интерпретиране на данните е:

$$Q_e / C_e = (Q_{max} - Q_e) / K_D, \quad (8)$$

където K_D е дисоциационна константа на свързващите места и Q_{max} е максималното количество Fe(II) свързано със сорбента [9]. Стойностите на K_D и Q_{max} могат да бъдат изчислени от наклона и отреза на линейната зависимост на Q_e/C_e от Q_e . В зависимост от вида на взаимодействието на сорбата със сорбента Scatchard – диаграмата може да съдържа една или две прави. В първия случай се приема, че върху повърхността на сорбента има само един вид свързващи места, а във втория – повече от един тип свързващи места.

Scatchard – диаграмата на ПР-Fe(II), представена на фигура 11 се състои от две линейни части с различен наклон, което несъмнено показва, че съществуват най-малко два вида свързващи места, характеризиращи се с различен афинитет към абсорбата Fe(II). Регресионните уравнения за лявата (с по-висок афинитет за свързване) и дясната (с по-нисък афинитет за свързване) линейни части на диаграмата са: $Q_e/C_e = -2.863 Q_e + 59.384$ ($R^2 = 0.991$) и $Q_e/C_e = -0.222 Q_e + 6.463$ ($R^2 = 0.967$), съответно. Получените стойности за K_D са 0.349 и $4.50 \mu\text{mol L}^{-1}$, а за Q_{max} – 13.76 и $29.11 \mu\text{mol L}^{-1}$, съответно. Изводът, който се налага от тези резултати е, че свързващите места върху повърхността на ПР-Fe(II) могат да бъдат класифицирани в две различни групи с различни специфични свързващи свойства спрямо Fe(II) – групи на бипиридил (специфично взаимодействие) и пиридинова група (неспецифично взаимодействие).

При non-ПР се наблюдава една права линия, което индикира само един вид свързващи места на повърхността на тези частици (Фиг. 11). От полученото линейно регресионно уравнение: $Q_e/C_e = -0.162 Q_e + 3.101$ ($R^2 = 0.994$) са определени стойностите за K_D и Q_{max} , съответно $6.165 \mu\text{mol L}^{-1}$ и $19.120 \mu\text{mol g}^{-1}$. Адсорбционният капацитет на non-ПР към Fe(II) е по-нисък от този на ПР-Fe(II), което потвърждава изказаното предположение, че non-ПР не притежава специфични за Fe(II) адсорбционни места. Тези резултати от Scatchard анализа са типични за двойката отпечатан и неотпечатан полимер, получени чрез нековалентно свързване на шаблона с функционалния мономер [10, 11].



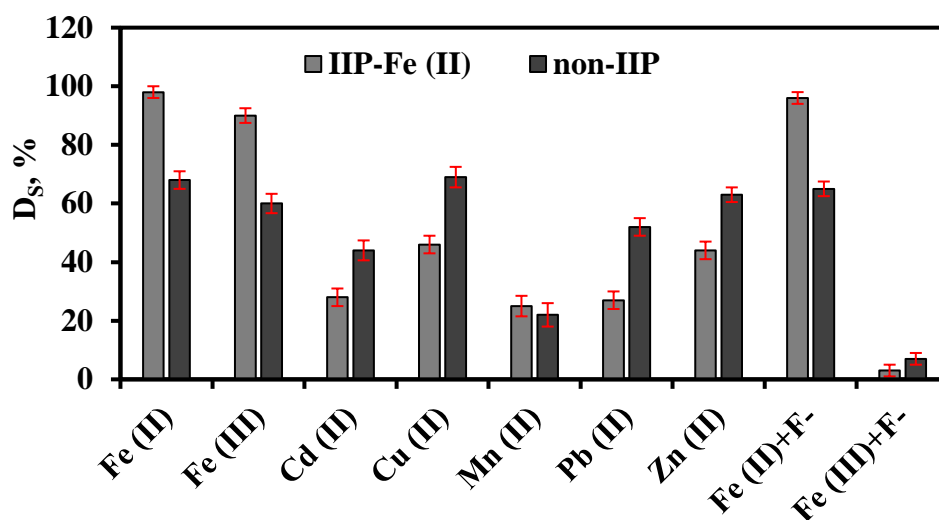
Фиг. 11. Scatchard диаграми на адсорбция на Fe(II) върху IP-Fe(II) и non-IP.

2.5. Селективност

Високата селективност към шаблонния йон е важна характеристика за отпечатаните полимери, дължаща се на специфичните места за разпознаване, създадени в получената триизмерна полимерна мрежа в резултат на отпечатването на шаблонния йон в нея. Проведени са изследвания за оценка селективността на синтезираните отпечатан IP-Fe(II) и контролен non-IP съполимерни гелове към избрани метални катиони като Cd(II), Cu(II), Fe(III), Mn(II), Pb(II) и Zn(II), за които е известно, че присъстват в проби от вино и води. Сорбцията на Fe(II) в присъствие на конкурентните катиони е изследвана в статичен режим чрез добавяне на 50 mg IP-Fe(II) или non-IP в 10 mL воден разтвор с pH 7, съдържащ $0.5 \mu\text{g mL}^{-1}$ Fe(II)/Cd(II), Fe(II)/Cu(II), Fe(II)/Fe(III), Fe(II)/Mn(II), Fe(II)/Pb(II) или Fe(II)/Zn(II). Сместа се разбърква на клатачна машина при 250 rpm за 30 мин. Задържаните върху сорбентите Cd(II), Cu(II), Fe(II), Fe(III), Mn(II), Pb(II) и Zn(II) се десорбират с 5 mL 4 mol L^{-1} HNO₃. Концентрацията на метални йони в еfluата и елуата се измерва чрез FAAS.

Степените на сорбция D_S на изследваните метални йони, получени при описаните по-горе експерименти, са представени на фигура 12. Коефициентите на разпределение D и коефициентите на селективност $S_{Fe(II)/Me}$ са изчислени с помощта на уравненията дадени в раздел 2.3 на Експерименталната част и резултатите са представени в таблица 4. Анализът на резултатите от фигура 12 показва, че въпреки че повечето от изследваните катиони имат близки йонни радиуси, еднакъв заряд и сравнително висок афинитет към лиганда BP, се наблюдават значителни различия в техните екстракционни характеристики D_S . От фигурата се вижда, че IP-Fe(II) проявява висока селективност към Fe(II), дори в присъствието на конкурентни йони като Cd(II), Cu(II), Mn(II), Pb(II) и Zn(II) йони. Стойностите на степените на сорбция

на Fe(II) върху ПР-Fe(II) намаляват в реда Fe(II) > Cu(II) > Zn(II) > Cd(II) > Pb(II) > Mn(II), което вероятно се дължи на фиксираната координационна геометрия на комплекса Fe(II)-BP в сорбента, тъй като конфигурацията на лигандите се запазва такава, каквата е била в комплексите на Fe(II) с BP, които са инкорпорирани в полимерната матрица [12].



Фиг. 12. Степени на сорбция (D_s , %) на шаблонен йон и конкурентни йони с ПР-Fe(II) и non-ПР (три паралелни проби).

Ефектът на отпечатване върху селективността може да бъде оценен чрез сравнение на коефициента на селективност на ПР-Fe(II) и non-ПР. За тази цел се въвежда относителен коефициент на селективност (ρ), който може да се изчисли по формулата

$$\rho(S_{Fe(II)/Me}) = S_{ПР-Fe(II)} / S_{non-ПР} \quad (9)$$

Високите стойности на относителните коефициенти на селективност ρ (Табл. 4) убедително демонстрират превъзходство на ПР-Fe(II) над non-ПР. Внимателният преглед на резултатите, обаче показва, че за съжаление ПР-Fe(II) проявява най-ниска селективност към йоните на Fe(III) ($S_{Fe(II)/Fe(III)} = 5.4$). Този резултат би могъл да се обясни с еднаквата стехиометрия на комплексите на Fe(II) и Fe(III) с BP – $[Fe(BP)_3]^{2+}$ и $[Fe(BP)_3]^{3+}$ и с близките стойности на йонните им радиуси (0.73 Å за Fe(III) и 0.75 Å за Fe(II) [13]).

Таблица 4. Коэффициенты на разпределение (D) и коэффициенты на селективност ($S_{Fe(II)/Me}$) при твърдофазна екстракция на Fe(II) с ПР-Fe(II) и non-ПР.

Метален йон	ПР-Fe(II)		non-ПР		$\rho(S_{Fe(II)/Me})$
	D	$S_{Fe(II)/Me}$	D	$S_{Fe(II)/Me}$	
Fe(II)	49.0		2.1		
Fe(III)	24	5.4	1.5	1.4	1.4
Cd(II)	0.4	126.0	0.8	2.7	46.6
Cu(II)	0.9	57.5	2.2	1.0	60.3
Mn(II)	0.3	147.0	0.3	7.5	19.5
Pb(II)	0.4	132.5	1.1	2.0	67.5
Zn(II)	0.8	62.4	1.7	1.2	50.0
Fe(II) + F ⁻	24.0	2.0	1.9	1.1	1.8
Fe(III) + F ⁻	0.03	1584.3	0.08	28.2	56.1

Тъй като разделянето на Fe(II) и Fe(III) с помощта на ПР-Fe(II) е главната цел на настоящото изследване, се наложи да се търси друг подход за увеличаване на селективността на сорбента към двете химични форми на желязото. Едно възможно решение е да се използва маскиращ агент, който да образува стабилен комплекс с една от изследваните форми. В таблица 5 са представени степените на сорбция на Fe(II) и Fe(III) върху ПР-Fe(II) с някои от най-често използваните маскиращи агенти за Fe(III) – винена киселина, EDTA, NH₄F и CH₃COONH₄.

Таблица 5. Степени на сорбция (D_s) на Fe(II) и Fe(III) при SPE с ПР-Fe(II) в присъствие на маскиращи агенти (50 mg сорбент; 10 mL проба съдържаща 0.1 mol L⁻¹ масикращ агент; pH 7; 5 mL 4 mol L⁻¹ HNO₃ като елуент; три паралелни експеримента).

Йон	Степен на сорбция, %			
	Винена киселина	EDTA	NH ₄ F	CH ₃ COONH ₄
ПР-Fe(II)				
Fe(II)	96 ± 2	< 1	97 ± 2	76 ± 3
Fe(III)	95 ± 2	< 1	< 3	55 ± 3
non-ПР				
Fe(II)	96±2	< 3	95 ± 2	68 ± 3
Fe(III)	70±3	< 3	7 ± 3	58 ± 3

Две основни заключения могат да се направят от получените резултати. Първо, от всички тествани маскиращи агенти, само флуоридните аниони ефективно маскират Fe(III), вероятно поради по-високата стабилност на комплекса FeF_4^- ($\lg\beta = 15$ [13]) в сравнение с $[\text{Fe}(\text{BP})_3]^{3+}$ ($\lg\beta = 12$ [14]). В същото време, тъй като Fe(II) не образува флуоридни комплекси, то се сорбира количествено върху ПР-Fe(II) дори в присъствие на флуоридни йони. Степента на сорбция на Fe(II) в присъствие на флуоридни йони е $97 \pm 2\%$, докато за Fe(III) е $<3\%$ (Фиг. 12). Селективността на ПР-Fe(II) към Fe(II) спрямо Fe(III) се увеличава значително – $S_{\text{Fe(II)/Fe(III)}} = 1584.3$ (представени в Табл. 4). Второ, винената киселина (съдържаща се в проби от вино) няма да оказва влияние на степените на сорбция на Fe(II) и Fe(III), което означава, че матрицата вино няма да влияе на екстракционната ефективност и селективност на ПР-Fe(II) към Fe(II) и Fe(III) в реални проби.

2.6 Аналитично приложение

2.6.1. Разработване на аналитична процедура за определяне на Fe(II)/Fe(III) в повърхностни води

От проведените изследвания на екстракционните характеристики на синтезияния ПР-Fe(II) се предполага, че може успешно да се използва за определяне на Fe(II) и Fe(III) в проби от повърхностни води.

Като първа стъпка за оценка на възможностите на синтезияния ПР-Fe(II) да сорбира само йонни и кинетично лабилни комплекси на Fe(II) и Fe(III) бяха проведени експерименти в присъствие на реагенти, образувачи стабилни комплекси и с двете форми (EDTA и хуминови киселини) в концентрационен интервал близък до този, срещащ се в околната среда. Получените резултати, степен на сорбция $< 1\%$, представени в таблица 6, недвусмислено показват, че се сорбират само свободните йонни форми на двете окислителни състояния и няма сорбция на комплексите им с лиганди, които образуват стабилни комплекси с тях, близки до тези съществуващи в околната среда.

Таблица 6. Степени на сорбция (D_s) на Fe(II) и Fe(III) при твърдофазна екстракция с ПР-Fe(II) в присъствие на регенти, образуващи стабилни комплекси и с двете форми (50 mg сорбент; 10 mL проба съдържаща 0.01, 0.05 mol L⁻¹ EDTA; 0.5, 1 и 2 mg L⁻¹ хуминови киселини; рН 7; 5 mL 4 mol L⁻¹ HNO₃ като елуент; три паралелни експеримента).

Химична форма	Степен на сорбция, %				
	EDTA		Хуминови киселини		
	0.01 mol L ⁻¹	0.05 mol L ⁻¹	0.5 mg L ⁻¹	1 mg L ⁻¹	2 mg L ⁻¹
Fe(II)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Fe(III)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1

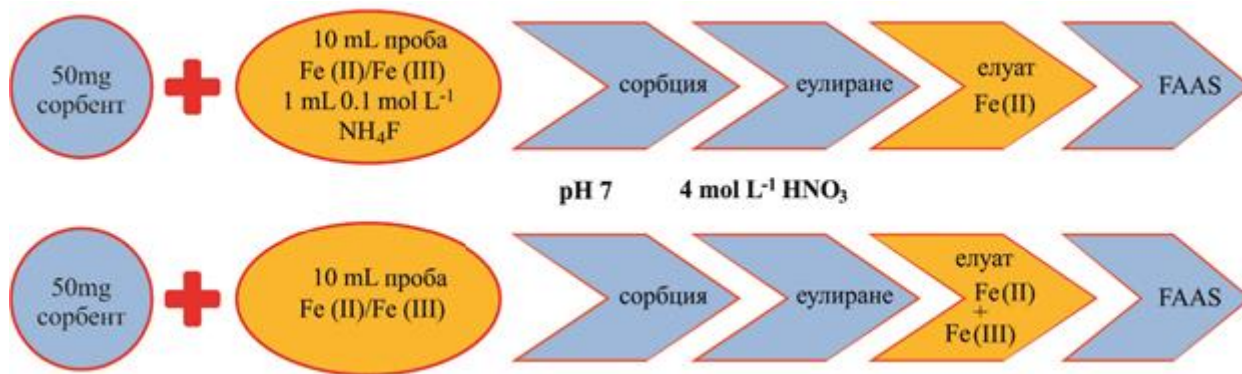
За оценка на възможностите ПР-Fe(II) за определяне на Fe(II) и Fe(III) в повърхностни води са проведени експерименти за оценка на екстракционната им ефективност с проби от реките Бежаново, Вит, Искър, Садовец, както и с Черноморска вода. Съдържанието на Fe в тези проби, измерено предварително чрез ICP-OES е значително под границите на определяне на FAAS. В резултат експериментите за оценка на екстракционната ефективност са проведени с реални проби повърхностни води с добавка на известни концентрации на Fe(II) и Fe(III).

Използвана е следната процедура, представена на фигура 13. Приготвят се две паралелни проби от по 10 mL вода. Сорбцията се провежда при рН 7. Към едната проба се прибавят 50 mg сорбент, 400 µL разтвор на Fe(II) с концентрация 10 µg mL⁻¹ и 1 mL 0.1 mol L⁻¹ NH₄F. Разбърква се на клатачна машина в продължение на 20 мин., за да се осъществи процесът на сорбция на Fe(II). Центрофугира се, за да се отдели ефлуатът. Сорбентът се промива с дейонизирана вода и адсорбираните Fe(II) йони се елуират с 5 mL 4 mol L⁻¹ HNO₃ при непрекъснато разбъркване в продължение на 40 мин. След центрофугиране съдържанието на Fe(II) се определя в елуата чрез FAAS. Преди следваща употреба сорбентът се промива с дейонизирана вода. Втората проба се обработва по същата процедура, но се добавя Fe(III) с концентрация 10 µg mL⁻¹. При тези условия Fe(III) са свързани в комплекс с флуоридните йони и не трябва да се очаква FeF₄⁻ да се сорбира върху ПР-Fe(II).

Таблица 7. Резултати за степен на сорбция на Fe(II) Fe(III) в реални проби повърхностни води.

Проба	Степен на сорбция, %	
	Fe(II),%	Fe(III),%
р. Бежаново	98 ± 2	< 3
р. Вит	95 ± 3	< 3
р. Искър	96 ± 3	< 3
р. Садовец	96 ± 3	< 3
Морска вода	99 ± 2	< 3

Получените стойности за степените на сорбция (Табл. 7) на Fe(II) за всички проби са в интервала 96% – 98%, а за Fe(III) във всички проби са под 3%, което очевидно потвърждава приложимостта на сорбента за определяне на Fe(II) и Fe(III) в повърхностни води. В допълнение са проведени експерименти с едновременно присъствие на двете форми на Fe, с използване на същата процедура, при което чрез FAAS е измерено съдържанието на Fe във водната фаза след сорбцията и в елуата след елуиране на сорбираното Fe (по първата стъпка от процедурата) и общото съдържание на Fe(Fe(II) + Fe(III)) по втората стъпка на процедурата. Получените добиви в интервала 96% – 98% за Fe(II) и сумата Fe(II) + Fe(III), недвусмислено показват възможностите на предлаганата процедура за селективно определяне на Fe(II) и Fe(III) в повърхностни води. На база на тези изводи, могат да се предложат различни варианти за определяне на Fe(II) и Fe(III) в повърхностни води в зависимост от концентрацията на формите на Fe и в зависимост от типа на повърхностната вода. За води с ниска минерализация може да се използва само първата стъпка на процедурата, като се определя Fe(III) в ефлуата след сорбция на Fe(II) и Fe(II) в елуата след елуиране. За води с висока минерализация (морски води) трябва да се използват и двете части на процедурата, представена на фигура 13, защото директно измерване на Fe(III) в ефлуата не е възможно (сериозни матрични пречения).



Фиг. 13. Принципна схема на аналитична процедура за специационен анализ на желязо в проби от повърхностни води.

Стъпка 1. Определяне на Fe(II): Провеждане на твърдофазна екстракция на съответната проба с помощта на ИР-Fe(II) в присъствие на NH_4F . Получените елуати съдържат само Fe(II), чиято концентрация се определя с подходящ инструментален метод, а ефлуатите съдържат Fe(III).

Стъпка 2. Определяне на тотално съдържание на Fe: Общото желязо в пробите се определя без да се добавя NH_4F и се прилага гореописаната процедура. По разликата между намерените общо желязо (стъпка 2) и Fe(II) (стъпка 1) се намира концентрацията на Fe(III).

2.6.1.1. Аналитични характеристики на разработената аналитична процедура за определяне на Fe(II) и Fe(III) във води

Аналитичните характеристики на разработената аналитична процедура за определяне на Fe(II) и Fe(III) са определени на базата на 5 паралелни определения на Fe(II) и Fe(III) във вода с ниска минерализация (речна вода) и вода с висока минерализация (черноморска вода). Получените резултати за представени в таблица 8.

Таблица 8. Аналитични характеристики на разработената процедура за определяне на Fe(II) и Fe(III).

Матрица	Метод	LOD, $\mu\text{g L}^{-1}$ (3 σ празната проба*)		LOQ, $\mu\text{g L}^{-1}$ (10 σ празната проба*)		RSD (%) (0.2 – 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ Fe в пробата)	
		Fe(II)	Fe(III)	Fe(II)	Fe(III)	Fe(II)	Fe(III)
Речна вода (стъпка 1 от процедурата на Фиг. 13)	ETAAS	0.05	0.2	0.15	0.6	4 – 9	6 – 8
Черноморска вода (стъпка 1 и 2 от процедурата на Фиг. 13)	ETAAS	0.05	0.07	0.15	0.21	5 – 11	7 – 15

* 50 mg ПР-Fe(II) елуиран с 5 mL 4 mol L⁻¹ HNO₃ (Tracepur, Fluka)

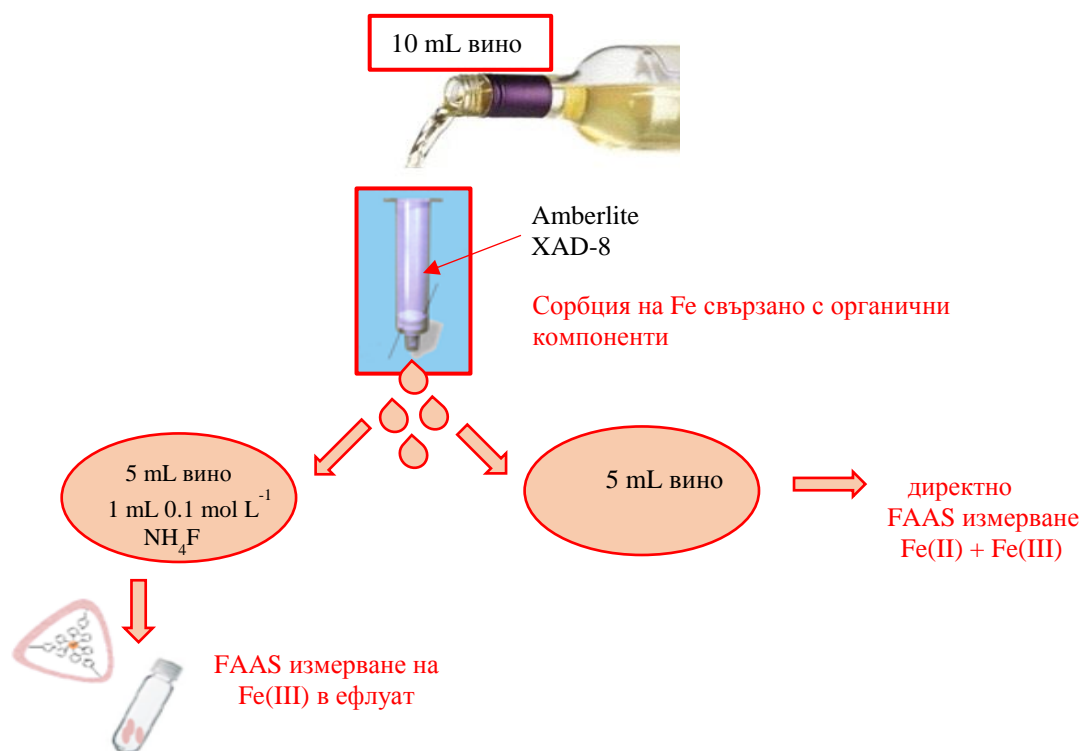
Точността на разработената процедура е потвърдена чрез анализ на CRM Ferrous Iron in Water-WP, Fluka, LOT: LRAA0405 – проведени са две определения по процедурата – моделен разтвор бидестилирана вода с добавка от CRM и речна, и морска вода с добавка от CRM. Наблюдаваното много добро съвпадение на получените резултати със сертифицираната стойност потвърждава приложимостта на разработената процедура за определяне на Fe(II) и Fe(III) в повърхностни води.

Възможността за многократно използване на ПР-Fe(II) частици за определяне на Fe(II) и Fe(III) във води е изследвано за 50 цикъла на сорбция/десорбция в моделни водни проби и проби от повърхностни води – относителното стандартно отклонение варира в диапазона от 3 до 15% за определянето и на двете форми на Fe, което показва, че сорбентът може да се използва за поне 50 цикъла на сорбция/десорбция.

2.6.2. Разработване на аналитична процедура за определяне на форми на Fe във вино

Вече бе споменато, че във вино Fe присъства под форма на стабилни комплекси с органичните компоненти на виното (полифеноли, протеини), под форма на кинетично лабилни комплекси с органични и неорганични лиганди и под форма на хидратирани йони [15]. От практическо значение е определянето на кинетично лабилните форми, особено тези на Fe(III), изключително важно за получаване на надеждна оценка за

стабилността на вино по време на по-продължително съхранение. Разработването на аналитична процедура за определяне на основните химични форми на Fe във вино трябва да включва предварителна стъпка за отлъчване на стабилните му комплекси с органичните компоненти – широко предлаган подход е сорбцията на тези форми върху полимер с висока хидрофобност (Amberlite XAD-2 или Amberlite XAD-8 смоли на основата на стирен дивинилбензен). Проведените предварителни експерименти показаха, че XAD-8 осигурява по-пълно отлъчване на стабилните органично свързани комплекси на Fe и като се има предвид, че практическата задача е определяне на кинетично лабилните форми на Fe(III) бе предложена аналитичната процедура, представена на фигура 14.



Фиг. 14. Аналитична процедура за определяне на основните химични форми на Fe във вина.

Стъпка 1. Отлъчване на стабилните комплекси на Fe с органичните компоненти на виното след сорбция върху Amberlite XAD-8. Проба от 10 mL вино се пропуска през колона пълна с неполярния сорбент. Ако е необходимо да се определи желязото в тази фракция, тя може да се елуира с етанол и количеството на Fe в тази фракция да се измери с FAAS.

Стъпка 2. Ефлуатът, който съдържа лабилно свързаните форми на Fe(II) и Fe(III) се разделя на две равни части от по 5 mL: към едната проба се добавят 50 mg сорбент ПР-Fe(II) и 1 mL 0.1 mol L⁻¹ NH₄F, провежда се сорбция по описаната процедура и в получения супернатант след центрофугирането (ефлуат) се определя съдържанието на Fe(III) чрез FAAS; в другата проба от 5 mL директно чрез FAAS се определя сумата Fe(II) + Fe(III). В редките случаи, когато е необходимо определянето на Fe(II), то може да се изчисли по разликата между двете измервания. За оценка на ефективността на разработената аналитична процедура и приложимостта ѝ за различни типове вина бяха проведени експерименти по метода внесено/намерено. Експериментите с добавяне на известни количества Fe(II) и Fe(III) се провеждат след предварителното отстраняване на органичните компоненти, тъй като е известно, че полифенолите/протеините във виното имат много висока способност за комплексообразуване с Fe. Получените резултати са представени в таблица 9.

Таблица 9. Аналитични добиви по метода внесено/намерено за Fe(II) и Fe(III), получени съгласно процедурата представена на фигура 14 (10 mL проба вино; 50 mg сорбент ПР-Fe(II); pH 7 (NH₃); 20 мин. Сорбция; 5 паралелни определения; (FAAS измерване)).

Проба	Внесено Fe, mg L ⁻¹	Намерено Fe, mg L ⁻¹ [mean±sd]	Аналитичен добив, %	RSD, %
Мерло	0	1.6 ± 0.04	-	-
Мерло	2.0 Fe(III)	1.9 ± 0.05 Fe(III)	95 ± 3	2.6
Мерло	4.0 Fe(II)	4.1 ± 0.09 Fe(II)	102 ± 2	2.1
Шардоне	0	0.9 ± 0.02	-	-
Шардоне	1.0 Fe(III)	1.01 ± 0.02 Fe(III)	101 ± 2	1.9
Шардоне	2.0 Fe(II)	2.1 ± 0.05 Fe(II)	105 ± 3	2.3

Аналитичните добиви, получени за Fe(III) и Fe(II) са в интервала 95 – 105% при RSD по-малко от 3%, независимо от прибавените количества Fe и независимо от типа на виното. Това дава основание да се приеме, че новосинтезираният ПР-Fe(II) сорбент може да се използва успешно за определяне на кинетично лабилните форми на Fe(III) във вина. Освен това, резултатите показват, че матрицата на виното няма съществен ефект върху определянето на Fe(III). За оценка на повторимостта на синтетичната процедура са

проведени сорбционни експерименти за Fe(II) и Fe(III) със сорбенти от 5 паралелни процедури на синтез. Относителното стандартно отклонение за степента на сорбция на Fe(II) и Fe(III) в присъствието и отсъствието на флуоридни йони за всички сорбенти е по-малко от 6%, което потвърждава добра възпроизводимост на процедурата за синтез на сорбентите. Възможността за многократно използване на ПР-Fe(II) частици е изследвано за 30 цикъла на сорбция/десорбция в проби от вино. Получените резултати показват, че след 20 цикъла на сорбция/десорбция относителното стандартно отклонение расте до около 20%, особено по отношение на селективната сорбция на Fe(II). Очевидно някои органични компоненти във вино се адсорбират на повърхността на сорбента и блокират функционалните му групи т.е. ефективността на сорбента може да се гарантира за не повече от 10 цикъла. Разработената аналитична процедурата е приложена за определяне на Fe(III) в 30 проби вина с деклариран ботанически и географски произход. Общо съдържание на Fe за всички проби е под регламентираната от OIV допустима граница от 5 mg L^{-1} . Концентрацията на Fe(III) варира от 0.2 mg L^{-1} до 0.7 mg L^{-1} и не се доказва корелация между съдържанието на Fe във виното и като общо съдържание, и като Fe(III) и съдържанието на биодостъпно Fe в почвени извлекци от съответната ризосферна област на лозата, от която са произведени вината.

2.6.2.1 Аналитични характеристики на предложената процедура за определяне на кинетично лабилни форми на Fe(II) и Fe(III)

Аналитичните характеристики на разработената аналитична процедура за фракциониране на вино са определени на базата на 5 паралелни определения на червени и бели вина с добавка на известна концентрация на Fe(II) и Fe(III), след отделяне на Fe свързано с органичните компоненти на виното. Използвана е FAAS за провеждане на измерванията, защото концентрациите на Fe във вината са относително високи. Разбира се за определяне на Fe в по-ниския концентрационен интервал може да се използва ETAAS, но реално това не представлява интерес за винопроизводителите. Затова характеристиките на процедурата са представени само с използване на FAAS и резюмирани в таблица 10 както следва: LOD и LOQ изчислени по 3σ и 10σ критерии са съответно 0.03 mg L^{-1} и 0.1 mg L^{-1} за общо Fe и Fe(III). Относителното стандартно отклонение варира в интервала 3 – 7% за съдържание на Fe във виното от $0.1 - 10 \text{ mg L}^{-1}$ за червени и бели вина.

Таблица 10. Аналитични характеристики на разработената аналитична процедура за определяне на Fe(II) и Fe(III) във вина.

Матрица	Метод	LOD, mg L ⁻¹		LOQ, mg L ⁻¹		RSD (%)
		Fe(II) + Fe(III)	Fe(III)	Fe(II) + Fe(III)	Fe(III)	
Бяло вино	FAAS	0.03	0.03	0.1	0.1	3 – 7%
Червено вино	FAAS	0.03	0.03	0.1	0.1	3 – 7%

Липсата на CRM за съдържание на лабилни химични форми на Fe(II) и Fe(III) във вина (малко вероятно е и да бъдат произведени) не позволява да се докаже точността на предложената аналитична процедура чрез анализ на CRM. Бяха проведени сравнителни анализи на няколко типа бели вина с използване на стандартната процедура на OIV, базирана на спектрофотометрично определяне на Fe(III) с тиоцианатни йони и бе наблюдавано добро съвпадение на получените резултати.

IV.2. Повърхностно отпечатан сорбент Cr(VI)-SIS

1. Синтез и охарактеризиране на Cr(VI)-SIS

Синтезът на Cr(VI)-отпечатания сорбент (Cr(VI)-SIS) е базиран на *техниката за повърхностно отпечатване*, в резултат на което е получен материал от типа „ядро – обвивка“. Ядрото е от силикагел (SiG), който първоначално се активира, за да се увеличи броя на активните силанолни групи на повърхността му. Необходимостта от тази стъпка е обоснована от факта, че именно силанолните групи участват в химичната модификация на повърхността на SiG, при която се формира повърхностно отпечатаната „обвивка“. Следващият етап е взаимодействие между 1-метилимидазол (MIA) и прекурсора 3-(хлоропропил) триметоксисилан, в резултат на което се получава функционалния мономер [TMSP-MIA]Cl. Той образува предполимеризационен комплекс с шаблонния анион CrO₄²⁻ – [TMSP-MIA]₂CrO₄. След извършване на процесите на съхидролиза и съкондензация между [TMSP-MIA]₂CrO₄ и силанолните групи на повърхността на активирания SiG се получава силноомрежена структура („обвивка“) върху повърхността на „ядрото“, в която са инкорпорирани хроматни аниони. По време на последния етап CrO₄²⁻ се екстрахират и в повърхностния слой се образуват специфични кухини с

размера и функционалността на тези аниони. Принципно схема на този многостадийен синтезен протокол е представена на фигура 3. По същия начин е получен и повърхностно неотпечатан сорбент (NIS), като синтезът е извършен в отсъствие на шаблонния анион.

За да се оцени степента на включване на 1-метилимидазолни групи, синтезираните сорбенти са подложени на елементарен анализ. Получените резултати за Cr(VI)-SIS (8.32 тегл.% C и 2.44 тегл.% N) и NIS (7.27 тегл.% C и 1.84 тегл.% N) доказват, че 1-метилимидазол успешно е въведен върху повърхността на „ядрото“ от силикагел и в двата случая. Според данните от елементния анализ съдържанието на 1-метилимидазолни групи в Cr(VI)-SIS е 0.87 mmol на 1 g сух сорбент.

Успешното модифициране на повърхността на силикагела е доказано и с помощта на получените спектри на aSiG и Cr(VI)-SIS в инфрачервената област. Ивиците при 1097, 802 и 473 cm^{-1} се отнасят за валентните трептения на Si—O—Si група в силикагела. Широката ивица при 3600 – 3200 cm^{-1} се дължи на валентните трептения на силанолните —OH групи. Изброените ивици присъстват в ИЧ-спектрите и на aSiG, и на Cr(VI)-SIS. В спектъра на Cr(VI)-SIS се наблюдават характеристични ивици при 2971, 2926 и 2854 cm^{-1} съответстващи на C—H трептенията, дължащи се на пропиловия остатък в структурата на [TMSP-MIA]. Доказателство за присъствието на имидазолна група в Cr(VI)-SIS е наличието на ивици при 1653 cm^{-1} и 1571 cm^{-1} , които могат да бъдат отнесени съответно към C=N и C=C групи в имидазолния хетероцикъл [16, 17].

2. Екстракционна ефективност и оптимизация на параметрите на твърдофазна екстракция

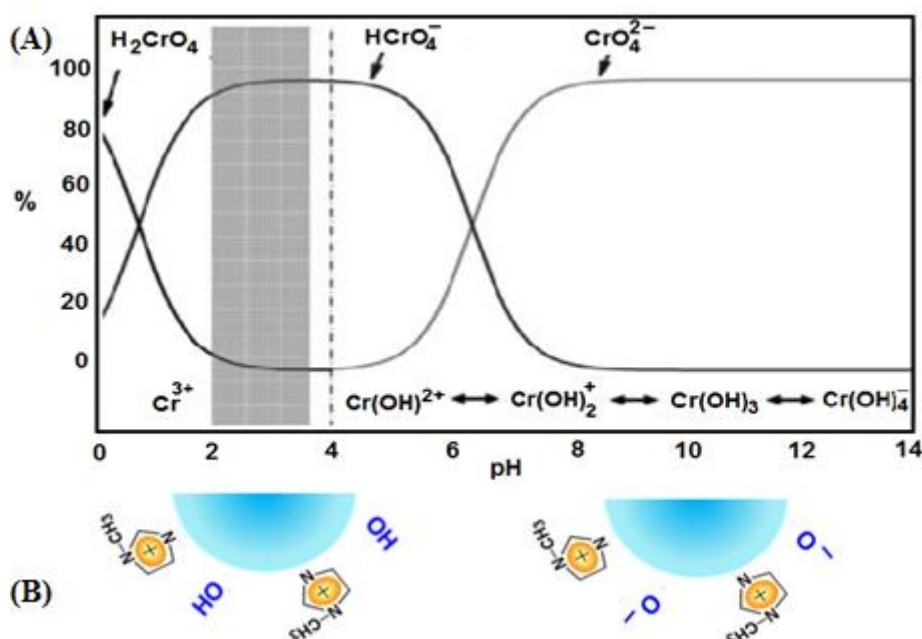
2.1. Влияние на pH на средата върху сорбцията на Cr(III) и Cr(VI)

Важен фактор, оказващ влияние на сорбцията на Cr(III) и Cr(VI) върху Cr(VI)-SIS е pH на водните разтвори. Това е така по две основни причини:

(1) В зависимост от pH на средата във водните разтвори съществуват няколко стабилни химични форми на Cr(VI) – H_2CrO_4 , HCrO_4^- , CrO_4^{2-} , HCr_2O_7^- и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и на Cr(III) – Cr^{3+} , $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$.

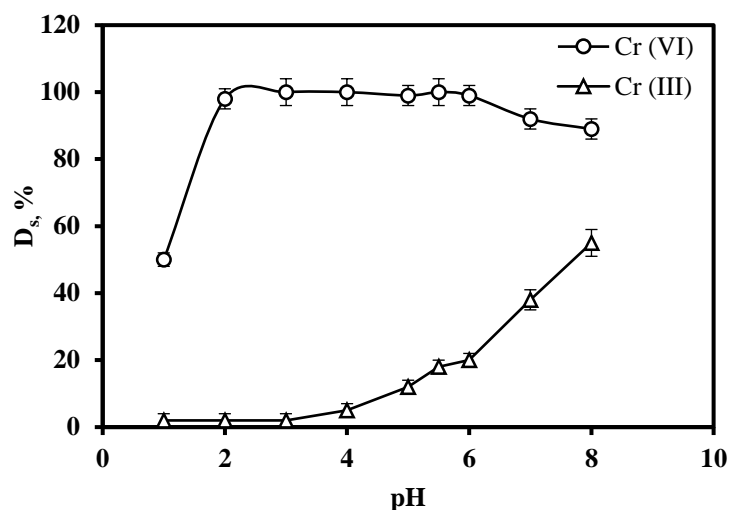
(2) В зависимост от pH на средата функционалните групи върху сорбента могат да бъдат протонирани или депротонирани. Метилимидазолната група е положително заредена в целия pH интервал, от което следва, че може да сорбира отрицателно заредените форми на Cr(III) и Cr(VI). Нереагиралите силанолни групи върху повърхността на силикагела при стойности на pH по-големи от 5.5 – 6 са депротонирани ($\text{pK}_a = 5.5$), което означава,

че те могат да участват във взаимодействие с положително заредените форми на Cr(III), т.е. в този случай е възможна сорбция както на Cr(III), така и на Cr(VI) (Фиг. 15).



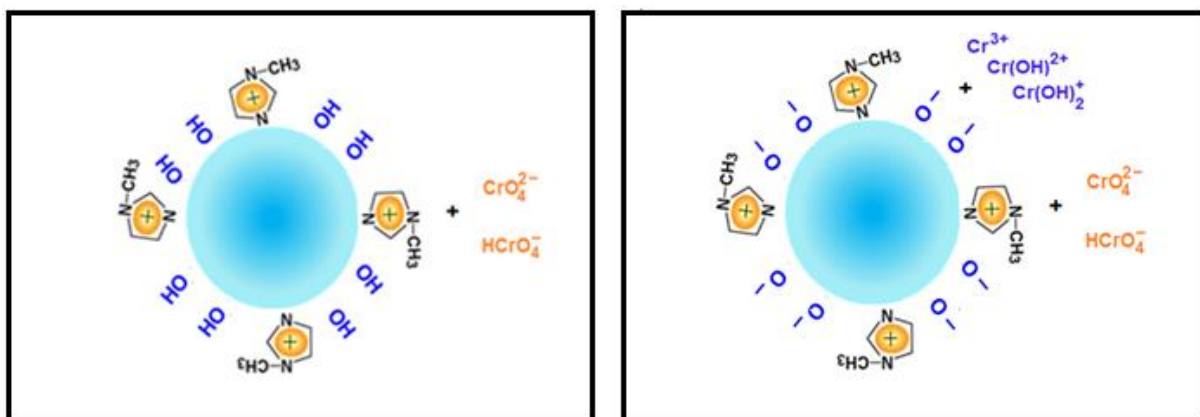
Фиг. 15. (А) Разпределителна диаграма на химичните форми на Cr(III) и Cr(VI) и вид на функционалните групи върху сорбента (В) като функция от рН на водни разтвори.

Оптималната стойност на рН за количествено разделяне на Cr(III) и Cr(VI) е определена експериментално чрез вариране на рН на разтвора на пробата в интервал от 1 до 8 и работа в статичен режим. Получените резултати, представени на фигура 16, показват количествена сорбция на Cr(VI) върху Cr(VI)-SIS в почти целия изследван рН диапазон (2 – 6), защото и двата аниона HCrO_4^- и CrO_4^{2-} се привличат електростатично от положително заредените метилимидазолни групи. Степента на сорбция на Cr(III) е под 5% при ниски стойности на рН с тенденция да се увеличава над рН 4. Това поведение на Cr(III) може да бъде обяснено с наличието на свободни силанолни групи върху повърхността на силикагела, които се депротонирани при рН по-високо от 5 и могат да задържат положително заредените йони на Cr(III), т.е. Cr^{3+} , $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ и $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ [18].



Фиг. 16. Зависимост на степените на сорбция D_s (%) на Cr(III) и Cr(VI) от pH на средата.

Следователно количествено разделяне на Cr(VI) от Cr(III) може да бъде постигнато при pH 2 – 3 и да се предположи следния механизъм за сорбция (Фиг. 17):



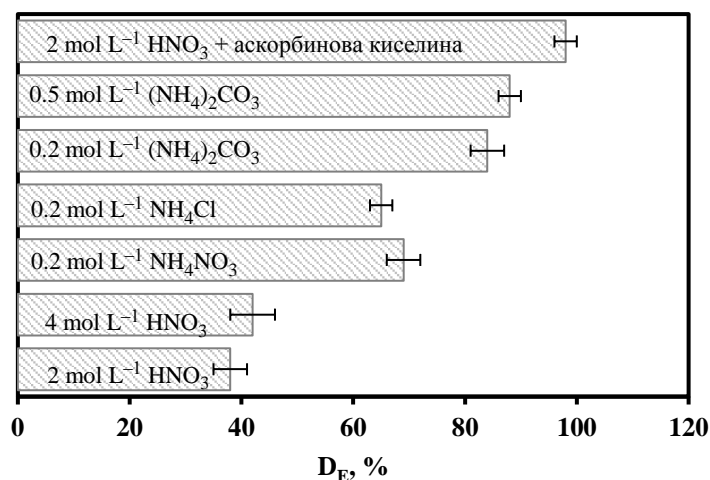
Фиг. 17. Вероятен адсорбционен механизъм на Cr(VI) и Cr(III) върху Cr(VI)-SIS в зависимост от pH.

2.2. Влияние на елуирация агент върху степента на елуиране

Като се има предвид, че разделянето на химичните форми на Cr се основава на електростатични взаимодействия, различни разтвори са тествани като подходящи елуенти за количествена десорбция на Cr(VI). Първоначалната идея е, че елуиране на Cr(VI) може да се реализира чрез йонен обмен, но получените резултати, представени на фигура 18, са незадоволителни. Най-високата степен на елуиране е постигната чрез използване на $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, при което степента на сорбция е малко над 80%. Възможно

обяснение за преимуществото на $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ над другите използвани елуенти би могло да бъде по-силното конкурентно действие на двойно заредените карбонатни аниони при рН 9 – 10, но въпреки това, количественото елуиране не е постигнато.

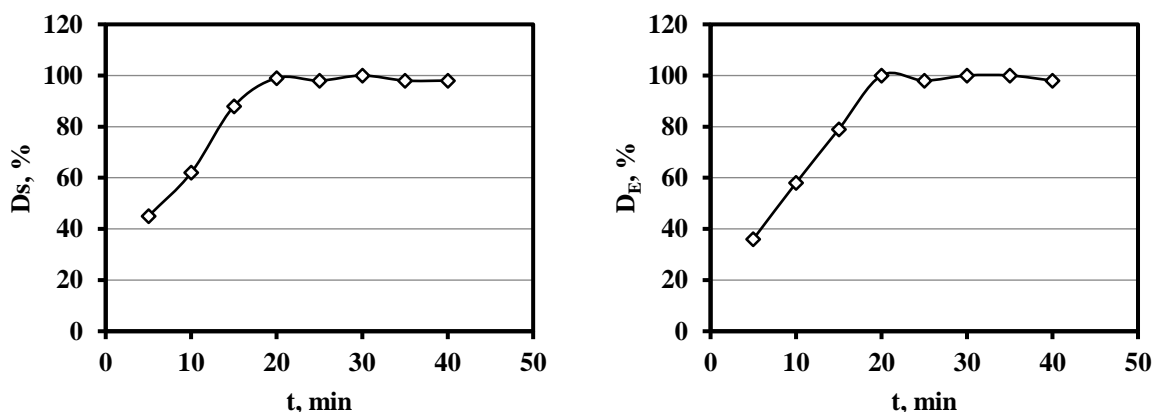
Подходяща алтернативна да се преодолее това препятствие е елуиране на базата на редукция на Cr(VI) до Cr(III). За тази цел аскорбинова киселина се използва като добър редуктор. Експериментално потвърдено е, че Cr(VI) изцяло се елуира ($D_E > 98\%$) с прясно приготвен разтвор на 3 mmol L^{-1} аскорбинова киселина в $2 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$.



Фиг. 18. Ефект на различни елуенти върху степента на десорбция D_E (%) на Cr(VI).

2.3. Кинетика на сорбция и десорбция

Кинетиката на сорбция е изследвана при оптимални условия (рН 2 – 3) в статичен режим. Към 50 mg от сорбента Cr(VI)-SIS се добавя 10 mL воден разтвор, съдържащ $2 \text{ }\mu\text{g}$ Cr(VI) и след това се разбърква на клатачна машина в продължение на 40 min . Периодично от разтвора на супернатанта се взема аликвота от 0.2 mL и концентрацията на Cr се измерва чрез ETAAS. Получените резултати, представени на фигура 19 (A), показват, че задържането на Cr(VI) е относително бърз процес и 20 min са достатъчни, за да се постигне количествена сорбция.



Фиг. 19. (А) Кинетика на сорбция на Cr(VI); (В) Кинетика на десорбция на Cr(VI).

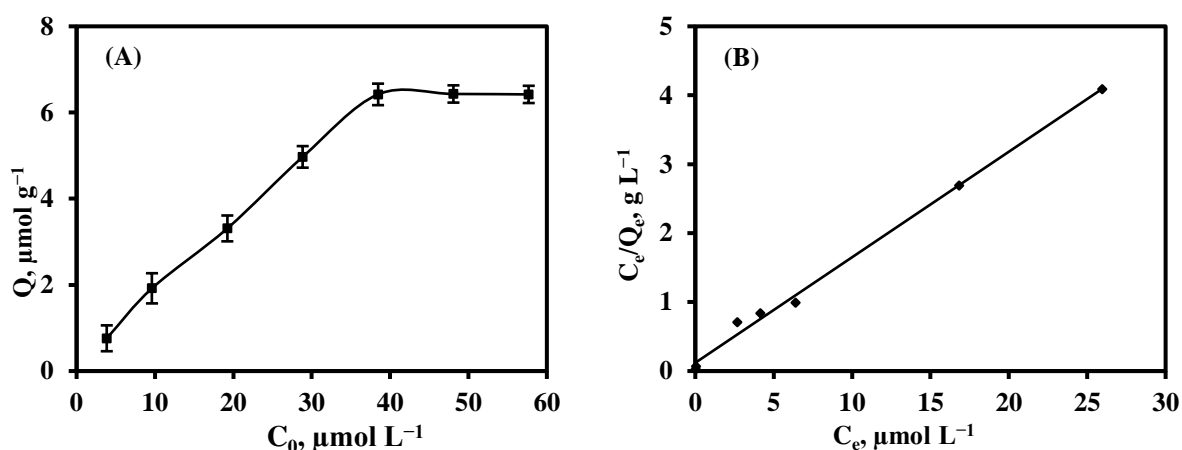
Кинетиката на процеса на елуиране е изследвана след натоварването на сорбента с 10 μg Cr(VI) и последващо елуиране с 10 mL 3 mmol L⁻¹ аскорбинова киселина в 2 mol L⁻¹ HNO₃ в интервал от 5 – 40 мин. Аликвотни проби (0.2 ml) са взети и измерени чрез ETAAS. От представените на фигура 19 (В) резултатите, се вижда, че 20 мин. време на елуиране осигурява количествена десорбция на задържаните Cr(VI) йони.

2.4 Капацитет на сорбентите и сорбционни изотерми

Адсорбционният капацитет (Q) на Cr(VI)-SIS се определя след насищане на сорбента с хроматни аниони при оптимални условия на стайна температура (Фиг. 20). За тази цел, увеличаващи се количества (2 – 30 μg) на Cr(VI) аниони се прибавят към 50 mg сорбент и равновесната концентрация на хром след адсорбция се измерва чрез FAAS. Сорбционният капацитет Q се изчислява с помощта на уравнение (3). Получените резултати от тези експерименти са представените на фигура 20 (А) и показват, че количеството на хроматни аниони, адсорбирани на единица маса на Cr(VI)-SIS, нараства с увеличаване на първоначалната концентрация на Cr(VI) до достигане на насищане, при което сорбентът не може да сорбира повече Cr(VI), въпреки покачване на изходната му концентрация в разтвора. Стойността на максималния адсорбционен капацитет ($Q_{max,exp}$) е 6.42 μmol Cr(VI) за грам от Cr(VI)-SIS. По аналогичен начин е определен и капацитетът на контролния повърхностно неотпечатан сорбент NIS. Установено е, че той е с около 25% по-нисък от този на отпечатания сорбент – 4.75 $\mu\text{mol g}^{-1}$.

Механизмът на адсорбция е изследван теоретично чрез модела на Лангмюировата изотерма. Експерименталните данни, представени на фигура 20 (А), са приложени към

изотермния модел на Лангмюир (уравнение 6) и са представени на фигура 20 (B). Получените стойности за адсорбционни параметри на изотермата на Лангмюир за адсорбция на Cr(VI) върху Cr(VI)-SIS са $Q_{max,teor} = 6.54 \mu\text{mol g}^{-1}$ и $b = 1.18 \text{ L } \mu\text{mol}^{-1}$, с коефициенти на детерминация $R^2 = 0.992$. Високата стойност на коефициента на детерминация ($R^2 > 0.95$) постигнат за адсорбцията на Cr(VI) върху Cr(VI)-SIS, показва по-добро съвпадение между стойностите на експериментално намерения капацитет и теоретично изчисления по линейното уравнение на Лангмюир.



Фиг. 20. (A) Експериментална адсорбционна изотерма за сорбция на Cr(VI) върху Cr(VI)-SIS (50 mg сорбент; pH 3; време за сорбция – 20 мин.; температура 25°C; три паралелни експеримента); (B) Изотерма на Лангмюир за адсорбция на Cr(VI) върху Cr(VI)-SIS.

2.5 Селективност

Разделянето на химичните форми на Cr е резултат от електростатично привличане между Cr(VI), т.е. HCrO_4^- и положително заредените метилимидазолни фрагменти. В тази връзка е необходимо да бъде оценена степента на възможни пречения от други аниони, присъстващи в изследваните проби при установените оптимални условия (50 mg сорбент; pH 2 – 3; време за сорбция 20 мин.; елуиране с разтвор на аскорбинова киселина в $2 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$).

2.5.1. Селективност на сорбентите във води

В реални проби от повърхностни води голяма част от матричните компоненти, в т.ч. SO_4^{2-} , NO_3^- , HCO_3^- , Cl^- , PO_4^{3-} , H_2PO_4^- , биха могли да окажат влияние върху екстракционната ефективност на сорбента по отношение на целевия хроматен анион, тъй като те се явяват негови конкуренти при процеса на сорбция. С оглед на това, селективността на Cr(VI)-SIS е изследвана в моделни разтвори на изброените аниони при различни концентрационни нива, както и в реални проби речни, изворни и морски води. Получените резултати са представени в таблица 11.

Таблица 11. Степени на сорбция на Cr(VI) в присъствие на различни концентрации аниони и реални проби.

Аниони	Концентрации, mg L^{-1}	Степен на сорбция, %
Cl^-	1000	93 ± 3
	5000	91 ± 3
	10000	63 ± 7
NO_3^-	1000	95 ± 3
	5000	90 ± 3
	10000	53 ± 8
SO_4^{2-}	1000	92 ± 3
	5000	91 ± 4
	10000	54 ± 6
H_2PO_4^-	1000	92 ± 3
	5000	91 ± 4
	10000	53 ± 7
$\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$	500	94 ± 2
	2000	91 ± 3
	5000	90 ± 3
Морска вода, Черно море	1:2 разреждане	90 ± 4
	1:1 разреждане	89 ± 4
	без разреждане	51 ± 8
р. Бели Искър	без разреждане	93 ± 3
Изворна вода	без разреждане	94 ± 3
Чешмяна вода	без разреждане	95 ± 3

От получените резултати се вижда, че при високите концентрационни нива на конкурентни аниони не е постигната количествена сорбция. Това може да бъде обяснено с паралелна сорбция както на целевия аналит, така и на матрични компоненти. Липсата на селективност при високите концентрации прави сорбента приложим за специационен анализ на хром във води с ниска обща минерализация. При пробите от морски води е необходимо предварително разреждане с цел да се елиминират матричните пречения, причинени от високите концентрации на SO_4^{2-} и Cl^- . Аналогично, предварително разреждане е необходимо и при води с висока минерализация. Получените аналитични добиви за Cr(VI) на всички изследвани проби са в диапазона 97 – 99%, което може да бъде прието като доказателство за липсата на матрични пречения върху ефективността на екстракцията на Cr(VI) със сорбента Cr(VI)-SIS във води с ниска обща минерализация. Относителните стандартни отклонения (RSD) са по-малки от 7%,

2.5.2. Селективност на сорбента в текстилни екстракти

Селективността на Cr(VI)-SIS е изследвана в моделни разтвори на изкуствена пот, съдържащи NaCl и $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В тази връзка, трябва да бъде оценена степента на възможни пречения от Cl^- и H_2PO_4^- . За целта в направените експерименти, твърдофазната екстракция със сорбента Cr(VI)-SIS е проведена при установените оптимални условия след внасяне на 2 μg Cr(VI) в 10 mL моделен разтвор на изкуствена пот. Получени са аналитични добиви 99 – 100% за Cr(VI), което може да бъде прието като доказателство за липсата на матрични пречения върху ефективността на екстракцията на Cr(VI) със сорбента Cr(VI)-SIS в текстилни екстракти. Относителните стандартни отклонения (RSD) са по-малки от 4%

2.6. Аналитично приложение

2.6.1. Разработване на аналитична процедура за определяне на форми на Cr в повърхностни води

Въз основа на получените резултати от оптимизация на екстракционните параметри е разработена аналитична процедура за специационен анализ на хром в повърхностни води, базирана на селективна твърдофазна екстракция на Cr(VI).

Водните проби са филтрувани през 0.45 μm мембранен филтър и подкиселени с азотна киселина до рН 2 (1 mol L⁻¹ HNO₃ за 100 mL проба).

Определяне на Cr(VI): Водни проби с обем от 20 mL са добавени към 50 mg сорбент Cr(VI)-SIS и се оставят на клатачна машина при 250 оборота в продължение на 20 мин. След центрофугиране при 5000 оборота за 10 мин. ефлуатът се отделя и сорбентът се промива двукратно с дейонизирана вода. Елуирането е извършено с 1 mL 3 mmol L⁻¹ аскорбинова киселина в 2 mol L⁻¹ HNO₃, при постоянно разбъркване в рамките на 20 мин. Определянето на Cr(VI) в получените след центрофугиране елуати се извършва чрез ETAAS при оптимални инструментални параметри.

Определяне на общ Cr: Общото съдържание на Cr във водни проби се определя чрез ETAAS при оптимални инструментални параметри.

Определяне на Cr(III): Ако е необходимо, съдържанието на Cr(III) може да бъде пресметнато по разликата между общ Cr и Cr(VI).

2.6.2. Разработване на аналитична процедура за определяне Cr(VI) в текстилни проби

Синтезираният сорбент Cr(VI)-SIS е използван за селективна твърдофазна екстракция на Cr(VI) и следващо AAS определяне в текстилни проби. Изследвани са текстилни проби с различен тъканен състав:

1. вълна/полиестер/еластан;
2. памук (100%);
3. полиестер;
4. полиестер/полиамид/еластан;
5. полиамид.

Въз основа на получените резултати за сорбционните характеристики и оптимизацията на екстракционни параметри е разработена аналитична процедура. Текстилни проби (1 g) се поставят в полипропиленови центрофужни епруветки и се накисват в 50 mL разтвор на изкуствена пот, приготвен съгласно ISO105-E04-2013 (0.05 g хистидин, 0.5 g NaCl и 0.22 g NaH₂PO₄·2H₂O в 100 ml H₂O, след което рН на разтвора (~4.2) се довежда до 5.5 чрез прибавяне на 0.1 mol L⁻¹ NaOH). Пробите се оставят на клатачна машина при 250 оборота за 12 часа при стайна температура, след което разтворите се филтрат, леко се подкиселяват с азотна киселина до рН 2 - 3 и аликвоти от 10.00 mL се добавят към 50 mg сорбент. Елуирането се извършва с 2 mL разтвор на 3

mmol L⁻¹ аскорбинова киселина в 2 mol L⁻¹ HNO₃, след което съдържанието на анализа се измерва чрез ETAAS при оптимални инструментални параметри.

Точността на предложената процедура е оценена по метода внесено/намерено. Изчислените аналитични добиви, представени в таблица 12, варират в интервала 95 – 99% и за двете концентрационни нива. Получените резултати потвърждават ефективността на сорбента в селективната твърдофазна екстракция и надеждността на разработената аналитична процедура за определяне на екстрахируем Cr(VI) в текстилни проби. За всяка проба са проведени по три паралелни експеримента с ново количество сорбент, което потвърждава добрата повтораемост.

Възпроизводимостта на синтеза на Cr(VI)-SIS е тествана с помощта на сорбенти, получени независимо от различни партии. Относителното стандартно отклонение на степента на сорбция на 0.2 µg mL⁻¹ Cr(VI) с различни сорбенти е 4%, което потвърждава много добра възпроизводимост на използваната синтезна процедура. Проведените експерименти показват, че Cr(VI)-SIS частици могат да се използват най-малко за 50 цикъла на сорбция/десорбция без значително понижение на екстракционната ефективност.

Таблица 12. Аналитични добиви (%) при твърдофазна екстракция на Cr(VI) в текстилни проби с използване на сорбента Cr(VI)-SIS.

Проба	Внесено, µg L ⁻¹	Намерено, µg L ⁻¹	Добив, %
1	5.0	4.93 ± 0.03	99 ± 3
	2.0	1.92 ± 0.08	97 ± 5
2	5.0	4.92 ± 0.04	98 ± 4
	2.0	1.95 ± 0.06	95 ± 5
3	5.0	4.89 ± 0.04	96 ± 4
	2.0	1.95 ± 0.07	96 ± 3
4	5.0	4.95 ± 0.03	98 ± 4
	2.0	1.92 ± 0.06	96 ± 4
5	5.0	4.86 ± 0.04	98 ± 3
	2.0	1.96 ± 0.06	98 ± 5

2.7. Аналитични характеристики

Точността и прецизността на разработената процедура е оценена чрез анализ на 5 паралелни празни проби (съдържащи 10 mL бидестилирана вода и 50 mg сорбент Cr(VI)-SIS) и 5 паралелни проби (съдържащи 10 mL CRM Chromium VI-WS (Fluka) и 50 mg сорбент Cr(VI)-SIS). Въз основа на получените резултати, представени в таблица 13, са изчислени границите на откриване (LOD, 3σ) и определяне (LOQ, 10σ), както и относителните стандартни отклонения (RSD, %) за изследваните концентрационни нива.

Таблица 13. Резултати от анализ на сертифицирани референтни материали.

Сертифициран референтен материал	Сертифицирана стойност, $\mu\text{g L}^{-1}$	Определена стойност, $\mu\text{g L}^{-1}$	RSD, %	Добив, %
CRM Chromium VI-WS	19.5 ± 0.22	19.32 ± 0.57	3	98 ± 2
CRM Chromium VI in Sea Water	450 ± 13.9	438 ± 0.13	2	97 ± 3

LOD – $0.02 \mu\text{g L}^{-1}$; LOQ – $0.06 \mu\text{g L}^{-1}$

За валидирането на разработената процедура допълнително е анализиран сертифициран референтен материал CRM Chromium VI-WS в морска вода след стократно разреждане. Получените резултати са в добро съответствие със сертифицираните стойности (Student t-test, 95% доверителен интервал), което е индикация за отсъствие на систематични грешки и потвърждава валидността на предложения аналитичен метод за селективно определяне на Cr(VI) в различни типове повърхностни води. Разработената процедура е приложена за твърдофазна екстракция на Cr(VI) в реални проби повърхностни води. Съдържанието на Cr(VI) в проби от Черно море е относително ниско и варира $0.1 - 0.3 \mu\text{g L}^{-1}$. Нивата на Cr(VI) за реките Искър и Бели Искър (в незамърсени мониторингови пунктове) са между $0.2 - 0.5 \mu\text{g L}^{-1}$, а за изследваните минерални води варират от $< \text{LOD}$ до $0.2 \mu\text{g L}^{-1}$.

V. Изводи

Въз основа на проведените изследвания и получените резултати могат да бъдат направени следните изводи:

1. Синтезирани са два типа йонно отпечатани сорбента, характеризиращи се с висока екстракционна ефективност и селективност по отношение на отпечатания йон.
 - В единия случай при синтеза е използвана „трапинг“ техника, чрез която в полимерната матрица от поли(4-винилпиридин) се инкорпорира комплекс на бипиридил с Fe(II), осигуряващ следващото високоспецифично взаимодействие на сорбента с отпечатания йон.
 - Във втория случай е използвана техника на повърхностно отпечатване, при която върху повърхността на „ядро“ от силикагел се присажда „обвивка“ от неорганичен полимер на базата 1-(триметоксисилилпропил)-3-метилимидазолхлорид, съдържащ кухини с размер и функционалност, съответстващ на отпечатания CrO₄²⁻.

Синтезите са сравнително лесни и прости за изпълнение. Получените продукти се характеризират със стабилност при съхранение, ниска себестойност и възможности за многократно приложение.

2. Синтезираните йонно отпечатани сорбенти са охарактеризирани като състав, екстракционна ефективност и селективност. Определени са оптималните химични параметри за количествена и селективна сорбция на Fe(II) (в присъствие на подходящ маскиращ агент за Fe(III)) и на Cr(VI), типът и концентрацията на елуентите за количествена десорбция. Механизмът на сорбция е изследван теоретично чрез изотермните модели на Лангмюир и Фройндлих за Fe, а за Cr чрез Лангмюировата изотерма.
3. Fe(II)-отпечатаният сорбент е приложен успешно за специационен анализ на Fe в бели и червени вина, както и реални проби от повърхностни води. Разработени са аналитични процедури с висока ефективност и възможности за приложение в рутинната практика.
4. Cr(VI)-повърхностно отпечатаният сорбент е приложен за селективно определяне на Cr(VI) в проби от повърхностни води и текстилни материали.

5. Разработените аналитични процедури са охарактеризирани и валидирани чрез анализ на сертифицирани референтни материали или паралелен анализ чрез стандартни аналитични процедури.

VI. Използвана литература

- [1] I. Dakova, I. Karadjova, I. Ivanov, V. Georgieva, B. Evtimova, G. Georgiev, Solid phase selective separation and preconcentration of Cu(II) by Cu(II)-imprinted polymethacrylic microbeads, *Analytica Chimica Acta* 584 (2007) 196–203.
- [2] M. H. Valkenberg, W. F. Hölderich, Immobilisation of chloroaluminate ionic liquids on silica materials, *Topics in Catalysis* 14(1–4) (2000) 139–144.
- [3] B. Gao, D. Kong, Y. Zhang, Preparation and catalytic activity of P4VP–Cu(II) complex supported on silica gel, *Journal of Molecular Catalysis* 286 (2008) 143–148.
- [4] T. P. Gerasimova, S. A. Katsyuba, Bipyridine and phenanthroline IR-spectral bands as indicators of metal spin state in hexacoordinated complexes of Fe(II), Ni(II) and Co(II), *Dalton Transactions* 42 (2013) 1787–1797.
- [5] Y. Liu, J. Qiu, Y. Jiang, Z. Liu, M. Meng, L. Ni, C. Qin, J. Peng, Selective Ce(III) ion-imprinted polymer grafted on Fe₃O₄ nanoparticles supported by SBA-15 mesopores microreactor via surface-initiated RAFT polymerization, *Microporous and Mesoporous Materials* 234 (2016) 176–185.
- [6] M. Satoh, E. Yoda, T. Hayashi, J. Komiyama, Potentiometric titration of poly(vinylpyridines) and hydrophobic interaction in the counterion binding, *Macromolecules* 22(4) (1989) 1808–1812.
- [7] I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *Journal of the American Chemical Society* 38 (1916) 2221–2295.
- [8] H. M. F. Freundlich, Over the adsorption in solution, *The Journal of Physical Chemistry* 57 (1906) 385–471.

- [9] J. He, R. Lv, J. Zhu, K. Lu, Selective solid-phase extraction of dibutyl phthalate from soybean milk using molecular imprinted polymers, *Analytica Chimica Acta* 661 (2010) 215–221.
- [10] P. Luliński, D. Maciejewska, Effect of functional monomers and porogens on morphology, structure and recognition properties of 2-(4-methoxyphenyl)ethylamine imprinted polymers, *Materials Science and Engineering C* 33 (2013) 1162–1169.
- [11] H. F. Ayyildiz, M. Topkafa, F. N. Arslan, F. Durmaz, S. Kucukkolbasi, I. Tarhan, H. Kara, Removal and Preconcentration of Cobalt Ions from Aqueous Media Using ImHA Packed Column by On-Line SPE System, *Water, Air, & Soil Pollution* 223 (2012) 3817–3830.
- [12] G.-Z. Fang, J. Tan, X.-P. Yan, An ion-imprinted functionalized silica gel sorbent prepared by a surface imprinting technique combined with a sol–gel process for selective solid-phase extraction of cadmium (II), *Analytical Chemistry* 77 (2005) 1734–1739.
- [13] Ю. Ю. Лурье, Справочник по аналитической химии, *Химия, Москва*, 1971.
- [14] Indicators: International Series of Monographs in Analytical Chemistry vol. 51, *Elsevier*, 2013
- [15] G. Grindlay, J. Mora, L. Gras, M. T. C. de Loos-Vollebregt, Atomic spectrometry methods for wine analysis: A critical evaluation and discussion of recent applications, *Analytica Chimica Acta* 691 (2011) 18–32.
- [16] L. Zhang, Q. He, X. Chang, Y. Jiang, X. Hu, A. Yu, An ionic liquid-based sorbent for solid phase extraction of trace iron (III) from biological and natural water samples, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 92(11) 2012 1250–1261.
- [17] M. Zarezadeh – Mehrizi, A. Badiei, A. Mehrabadi, Ionic liquid functionalized nanoporous silica for removal of anionic dye, *Journal of Molecular Liquids* 180 (2013) 95–100.
- [18] P. K. Jal, S. Patel, B. K. Mishra, Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions, *Talanta* 62(5) (2004) 1005–1028.

VII. Публикации

1. **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(6) (2016) 921–932. *Impact factor 2015 – 1.098*
2. **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. *Impact factor 2015 – 2.893*

VIII. Участия в конференции и научни форуми

1. **M. Mitreva**, I. Dakova, I. Karadjova, Ion – imprinted polymers for Fe(III)/Fe(II) speciation in wine, *2nd International Symposium on Profiling*, (21 – 24 September 2015), Lisbon, Portugal, (постерна презентация).
2. **М. Митрева**, И. Дакова, И. Караджова, Определяне на форми на желязо е повърхностни води, *XV Национална конференция по химия за студенти и докторанти*, (18 – 20 Май 2016), София, България, (устен доклад).
3. **M. Mitreva**, I. Dakova, I. Karadjova, Synthesis and application of ion – imprinted polymers for iron speciation in wines, *Семинар с международно участие „Иновативни техники и методики в областта на аналитичната химия“*, (7 Юни 2016), Пловдив, България, (постерна презентация).
4. T. Yordanova, **M. Mitreva**, I. Dakova, I. Karadjova, P. Vasileva, Chromate-imprinted sorbent supported on silica spheres for preconcentration and determination of Cr(VI) in textiles, *Ninth National Conference on Chemistry – Science and Technology for Better Life*, (29 September – 1 October 2016), Sofia, Bulgaria, (устен доклад).
5. T. Yordanova, **M. Mitreva**, I. Dakova, I. Karadjova, Chromate imprinted sorbent for chromium speciation in surface waters, *10th Chemistry Conference*, (9 – 11 October 2016), Plovdiv, Bulgaria, (постерна презентация).

IX. Участие в проекти

1. Фонд „Научни изследвания“ – Министерство на образованието и науката, Договор ДФНИ-Б02/22, 2014г.– „Традиционни български вина – характеристики и идентификация (BG WINE®)“

Ръководител: проф. д-р Ирина Караджова

2. Софийски Университет „Св. Климент Охридски“ Договор № 158/2015г. – „Синтез и охарактеризиране на нов хибриден сорбент за твърдофазна екстракция на триазинови хербициди в повърхностни води“

Ръководител: доц. д-р Иванка Дакова

3. Софийски Университет „Св. Климент Охридски“ Договор № 38/2016г. – „Метилимидазол функционализирани сорбенти за специационен анализ на хром, базиран на високо селективна твърдофазна екстракция на Cr(VI)“

Ръководител: гл. ас. д-р Таня Йорданова

4. Софийски Университет „Св. Климент Охридски“ Договор № 196/2016г. – „Извличане на благородни метали от електронен скрап и рафинирането им до продукти с висока чистота. Охарактеризиране и анализ на получените чисти вещества“

Ръководител: гл. ас. д-р Цветомил Войславов

5. Минно – геоложки университет „Св. Иван Рилски“ Договор № 154/2016г. „Изследване на химичния състав на отпадъчни води от нефтодобив и третирането им с цел намаляване на отрицателното въздействие върху околната среда“

Ръководител: доц. д-р Нели Минчева-Пенева