



П Л О В Д И В С К И  
У Н И В Е Р С И Т Е Т  
“П А И С И Й Х И Л Е Н Д А Р С К И”

**Химически факултет**  
КАТЕДРА АНАЛИТИЧНА ХИМИЯ И КОМПЮТЪРНА ХИМИЯ

**Евелина Константинова Върбанова**

**Изследване на аналитичните възможности на екстракционни системи за предварително разделяне и концентриране на лантаниди, в съчетание със спектрални методи за анализ**

## **АВТОРЕФЕРАТ**

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

Област на висше образование: 4. Природни науки, математика и информатика.  
Професионално направление: 4.2. Химически науки. Докторска програма: Аналитична химия

**Научен ръководител:**  
**Доц. д-р Виолета Миленкова Стефанова**

**Рецензенти:**  
**Проф. дхн Соня Арпаджян-Ганева**  
**Доц. д-р Албена Дечева-Чакърва**

Пловдив, 2017

Дисертационният труд е обсъден и насочен за защита на заседание на разширения катедрен съвет на катедра „Аналитична химия и компютърна химия“ на Химическия факултет при Пловдивския университет „Паисий Хилендарски“ проведено на 27.01.2017 г.

Дисертационният труд съдържа 146 страници (формат А4), в които са включени 47 фигури и 31 таблици. Цитирани са 210 източника.

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

Защитата на дисертационния труд ще се състои на 21.04.2017 г. от 13:00 часа в Заседателна зала на ПУ „Паисий Хилендарски“ (Ректорат), на заседание на Научното жури.

#### **Научно жури**

Чл.-кор. проф. дхн Димитър Цалев

Проф. дхн Соня Арпаджян-Ганева

Доц. д-р Албена Дечева-Чакърва

Доц. д-р Веселин Кметов

Доц. д-р Виолета Стефанова

*Изказвам сърдечни благодарности на колегите от  
Изследователската група по атомна спектрометрия за  
доверието, съпричастността и подкрепата, които  
получих при работата ми в КАХКХ. Благодаря и на доц. д-р  
Пламен Ангелов, че прие ентузиазма ми сериозно.*

**\*\*\***

***Най-вече искам да благодаря на научния ми  
ръководител, доц. д-р Виолета Стефанова за  
отделеното време, търпението и споделените знания  
и опит.***

**\*\*\***

*„A man who carries a cat by the tail learns something he  
can learn in no other way.“*

*Mark Twain*

## **ИЗПОЛЗВАНИ СЪКРАЩЕНИЯ**

**EPA** – Агенция за опазване на околната среда (САЩ)

**НЧ** – наночастици

**МНЧ** – магнитни наночастици

**ICP-MS** – масспектрометрия с индуктивно свързана плазма

**ICP-OES** – оптична емисионна спектрометрия с индуктивно свързана плазма

**ТТЕ** – течно-течна екстракция

**ЕТК** – екстракция при температура на коагулация

**МПТФЕ** – твърдофазна екстракция

**ФО** – фактор на обогатяване

**ФК** – фактор на концентриране

**LOD** – граница на откриване

**ПАВ** – повърхностно активно вещество

**ПАВ-ОФ** – ПАВ-обогатена фаза

**8-NQ** – 8-хидроксихинолин

**МПТФЕ** – магнитно подпомогната твърдофазна екстракция

## I. Въведение

Лантанидите са серия от 15 химични елемента с много сходни химични и физични свойства, поради което в периодичната система са поместени в клетката на лантан. Навлизането им във все повече сфери от живота и употребата им във високотехнологични производства през последните няколко десетилетия, води до увеличаване на техния добив, което е предпоставка за антропогенното им натрупване и замърсяване на околната среда.

До ранните 90 години на миналия век, Американската агенция за опазване на околната среда (EPA) е извършила няколко изследвания за оценка на въздействието на минната промишленост за добив на лантаниди върху здравето на хората и околната среда [1]. Установено е, че най-значително е замърсяването на повърхностни и подпочвени води. Един от най-сериозните източници на замърсяване с гадолиний са хелатните му комплекси, използвани като контрастни вещества в клиничните изследвания при методи за образна диагностика основани на ядрено магнитен резонанс.

Въпреки антропогенното натрупване на лантаниди в околната среда, тяхната концентрация в природни обекти остава на много ниски нива ( $< \mu\text{g L}^{-1}$ ), което води до необходимостта от използване на най-чувствителните методи за елементен анализ, при тяхното определяне. Основно се използват ICP-MS и ICP-OES, поради възможността им за бърз, многоелементен анализ в широк концентрационен диапазон. Въпреки безспорните предимства и на двата плазмени метода, директното определяне на лантаниди в природни обекти е силно затруднено, поради специфични проблеми при анализа.

Ограничението при измерване на лантаниди с ICP-OES произлиза от сравнително ниската чувствителност и характеристиките за метода междулантанидни спектрални пречения.

В масспектрометрията, основният проблем е породен от елемента барий, който се намира непосредствено преди лантанидите в масспектъра и пречи на голяма част от елементите чрез формиране на полиатомни йони, с много близки маси до тези на анализите. Въпреки значително по-високата чувствителност на ICP-MS, в сравнение с ICP-OES, преди определяне на лантаниди в реални матрици е необходимо разделяне на анализите от пречещите елементи, основно барий.

## **II. Цел и задачи на изследването:**

*Целта на настоящата работа е да се оценят възможностите на различни видове екстракционни системи за предварително разделяне и концентриране на лантаниди, в съчетание със спектрални методи за анализ. Да се изследва ефективността на съединения от класа на  $\beta$ -енаминоните, като потенциални лиганди в системи за екстракция на йони на лантанидите от водна среда.*

**За изпълнение на целта са формулирани следните задачи:**

1. Да се изучат специфичните пречещи влияния, породени от съпътстващи елементи в природни обекти (води и растения) при директно определяне на следови съдържания от лантаниди в съчетание със спектралните методи MP-AES, ICP-OES и ICP-MS.
2. Да се изследва възможността за използване на съединения, представители на класа енаминони като потенциални лиганди за екстракция на лантаниди от водни разтвори.
3. Да се изучи влиянието на параметрите на системи за течностна екстракция и екстракция при температура на коагулация, основани на реакции между лантаниди и енаминони върху ефективността на извличане на комплекси на La, Ce, Eu, Gd и Er.
4. Да се изследват системи, основани на магнитно подпомогната твърдофазна екстракция със силиконирани мангано-феритни нано частици, като сорбенти за йони на лантаниди.
5. Да се валидират и приложат комбинирани методи за екстракционно разделяне и концентриране, в съчетание със спектрален анализ за определяне на лантаниди в реални обекти от околната среда (води и растителни проби).

### III. Експериментална част

#### Описание на процедурата за течно-течна екстракция на лантаниди с енаминони (ТТЕ)

40 mL подкислен (0.1% v/v  $\text{HNO}_3$ ) воден разтвор на анализите (La, Ce, Eu, Gd, Er) се смесва с 5 mL разтвор на изследвания енаминон в хлороформ, с концентрация  $0.06 \text{ mol L}^{-1}$ . Добавят се 5 mL буферен разтвор  $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{NO}_3$  рН=8.3. Екстракцията се провежда 2 минути и пробите се центрофугират. След отделяне на водната фаза се добавят 4 mL  $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ , с вътрешен стандарт Re ( $1 \mu\text{g L}^{-1}$ ) и епруветките се разклащат механично 2 минути. Концентрацията на елементите в киселия извлек се измерва с избрания краен метод за детекция.

#### Описание на процедурата за екстракция при температура на коагулация на лантаниди с енаминон 3 (ЕТК)

Калибрационните стандарти и моделните разтвори са подготвени в полипропиленови епруветки както следва: 40 mL от анализирания разтвор, съдържащ лантаниди в концентрация  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  (и съпътстващи елементи  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ ) са буферирани с 5 mL  $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{NO}_3$  разтвор с рН=8.3. Добавят се 0.2 mL ( $0.06 \text{ mol L}^{-1}$ ) етанолен разтвор на 3-етиламино-бут-2-енова киселина фениламид и пробата се разбърква 2 минути. Добавят се 5 mL 10% ТХ-100 и пробите се нагряват на водна баня 30 минути при  $70^\circ\text{C}$ . След охлаждане в камера, ПАВ-ОФ се разрежда с  $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$  (с вътрешен стандарт Re,  $1 \mu\text{g L}^{-1}$ ) до обем 4 mL. По същата методика се подготвят и празни проби.

*ЕТК с 8-хидроксихинолин:* Използвана е методика описана в [2], с модификация: ПАВ-ОФ се разрежда директно с  $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ .



### **Описание на процедурата за магнитно-подпомогната твърдофазна екстракция на лантаниди с $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (МПТФЕ)**

Към многоелементен разтвор на лантаниди (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Er, Lu) в подходяща концентрация се добавят 20 mL  $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{NO}_3$  буферен разтвор с  $\text{pH}=10$  в 500 mL Ерленмайерова колба. Обемът на пробата се долива до 500 mL с двойнодестилирана вода и се добавят 50 mg силиконирани мангано-феритни наночастици. Пробите се поставят на магнитна бъркалка за 15 минути. Сорбентът се отделя от матерния разтвор с помощта на постоянен магнит за 45 минути и разтворът се отстранява. МНЧ се промиват 3 пъти с двойно дестилирана вода и прехвърлят в 14 mL конична епруветка. За реекстракция се добавят 5 mL  $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ , съдържаща вътрешен стандарт Re ( $1 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Пробите се поставят на клатачна машина за 10 минути и след разделяне на сорбента, концентрацията на лантаниди в крайните разтвори се определя чрез ICP-MS. По същата методика са подготвени и процедурни празни проби.

### **Подготовка на реални растителни проби и води за екстракция**

Растителните проби са разтворени в смес от  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  в микровълнова система. Водните проби са консервирани с 0.1%  $\text{HNO}_3$ . 40 mL от киселинният извлек от изследваните растения или подкислена вода, се неутрализират внимателно с  $\text{NH}_4\text{OH}$  до  $\text{pH}\sim 7$  и разтворът се подлага на съотнетната оптимизирана процедура за екстракция (ТТЕ, ЕТК или МПТФЕ).

За доказване точността на разработените екстракционни методи са използвани следните сертифицирани референтни материали: за растения - CRM Bush Branches and Leaves - NCS DC 73348; за повърхностни води - SpS quality control material - Surface water level 1 Batch № 121; Spectrapure Standards AS, Oslo, Norway.

## Изчисления

$$E, \% = \frac{(n_{\text{изх}} - n_{\text{в.ф.}}) \times 100}{n_{\text{изх}}}$$

Уравнение 1

$$R, \% = \frac{n_{\text{кр}} \times 100}{n_{\text{изх}}}$$

Уравнение 2

**Степента на екстракция, E, %** е изчислена по Ур. 1, където  $n_{\text{изх}}$  е изходното количество аналит в пробните разтвори,  $n_{\text{в.ф.}}$  е остатъчното количество, измерено във водната фаза след екстракция.

**Аналитичният добив, R, %** е изчислен като отношение на крайното количество вещество ( $n_{\text{кр}}$ ), измерено след реекстракция, спрямо изходното ( $n_{\text{изх}}$ ), в проценти.

**Методичните граници на определяне** са изчислени по Уравнение 3:

$$MLOQ = \frac{10 \times SD_{Bl}}{Slope_{Proc\ Cal}} \times DF^* \quad \text{Уравнение 3}$$

Където,  $SD_{Bl}$  е стандартното отклонение от сигнала на 5 независими процедурни празни проби;  $Slope_{Proc\ Cal}$  е наклонът, получен при калибрация със стандарти, преминали през процедурата с вътрешен стандарт; \* $DF$  - фактор на разреждане (растение).

$$\Phi O = \frac{Slope_{proc\ cal}}{Slope_{water\ cal}} \quad \Phi K = \frac{V_{\text{проба}}}{V_{\text{реекстр.}}}$$

Уравнение 4

Уравнение 5

**Факторът на обогатяване (ΦO)** е изчислен по Уравнение 5, където  $Slope_{proc\ cal}$  е чувствителност, получена при измерване на калибрационни стандарти преминали през процедурата, а  $Slope_{water\ cal}$  е чувствителност при калибрация с водни стандартни разтвори.

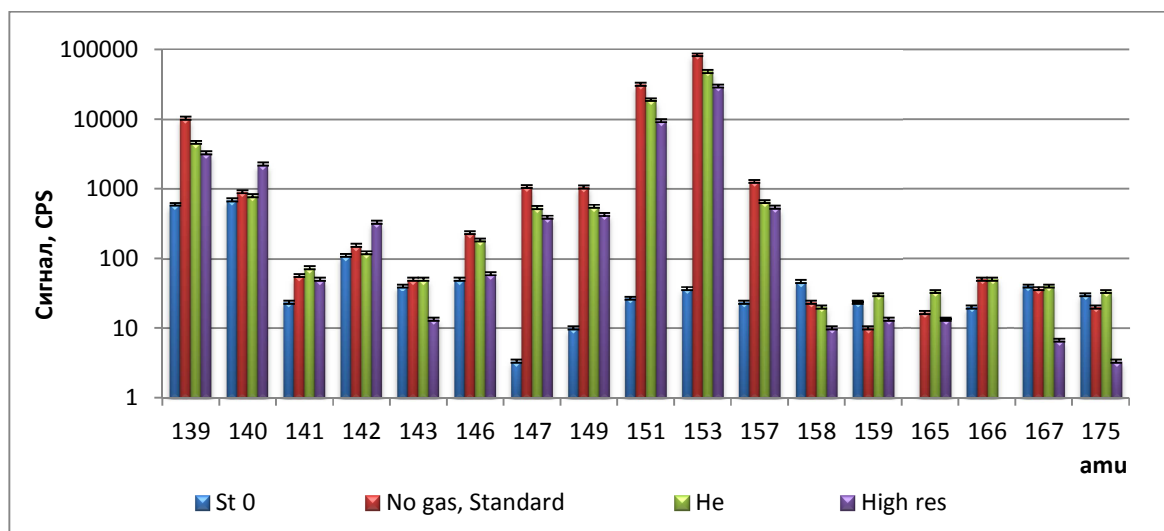
**Факторът на концентриране (ΦK)** е изчислен като отношение на изходния обем проба  $V_{\text{проба}}$ , спрямо крайния обем след реекстракция или разтваряне на ПАВ-ОФ ( $V_{\text{реекстр.}}$ ).

## IV. Резултати и дискусии

### IV.1. Инструментално определяне на лантаниди

Спектралните пречения в маспектрометрията са изотоп-специфични и в случая на лантаниди могат да бъдат разгледани в няколко аспекта: 1) изобарно препокриване (от барий и лантаниди); 2) пречене от лесно-йонизиращи алкални и алкалоземни елементи (без барий); 3) йон-радикалово пречене от съпътстващи метали и 4) йон-радикалово пречене от барий 5) междулантанидно йон-радикалово пречене. При инструменталното измерване бяха избрани най-високо разпространените изотопи на анализите, свободни от изобарно пречене -  $^{139}\text{La}$ ,  $^{140}\text{Ce}$ ,  $^{142}\text{Ce}$ ,  $^{141}\text{Pr}$ ,  $^{143}\text{Nd}$ ,  $^{146}\text{Nd}$ ,  $^{147}\text{Sm}$ ,  $^{149}\text{Sm}$ ,  $^{151}\text{Eu}$ ,  $^{153}\text{Eu}$ ,  $^{156}\text{Gd}$ ,  $^{157}\text{Gd}$ ,  $^{158}\text{Gd}$ ,  $^{159}\text{Tb}$ ,  $^{165}\text{Ho}$ ,  $^{166}\text{Er}$ ,  $^{167}\text{Er}$  и  $^{175}\text{Lu}$ , от тях моноизотопи са  $^{141}\text{Pr}$ ,  $^{159}\text{Tb}$  и  $^{165}\text{Ho}$ .

Съвременната апаратура за елементен маспектрален анализ разполага с няколко решения за намаляване на спектрални пречения, които в редица случаи дават задоволителни резултати. Маспектрометърът на Agilent 7700 разполага с опция за работа при висока разделителна способност (High resolution), както и възможност за работа с колизионна клетка, с газ He (дебит: 0–12 mL min<sup>-1</sup>). Преди да предприемем стъпка на разделяне на лантанидите от матрицата на пробата оценихме ефективността на тези два подхода за отстраняване на пречещи сигнали, наблюдавани при избраните изотопи на лантаниди. За тази цел, измерихме стандартен разтвор на барий, в концентрация 1 mg L<sup>-1</sup> и празна проба, на масовите числа на лантаниди, в три режима на работа: стандартен, без газ (Standard, no gas), с колизионна клетка с газ хелий с дебит 4 mL min<sup>-1</sup> (He) и висока разделителна способност (High res). Резултатите, представени на Фигура 1, показаха, че преченето се проявява най-сериозно при  $^{139}\text{La}$  ( $^{138}\text{Ba}^1\text{H}$ ) и в масовия интервал 146–157 amu.



**Фигура 1** Пречене от Ba ( $1 \text{ mg L}^{-1}$ ) върху масовия диапазон, в който са разположени изотопите на лантаниди.

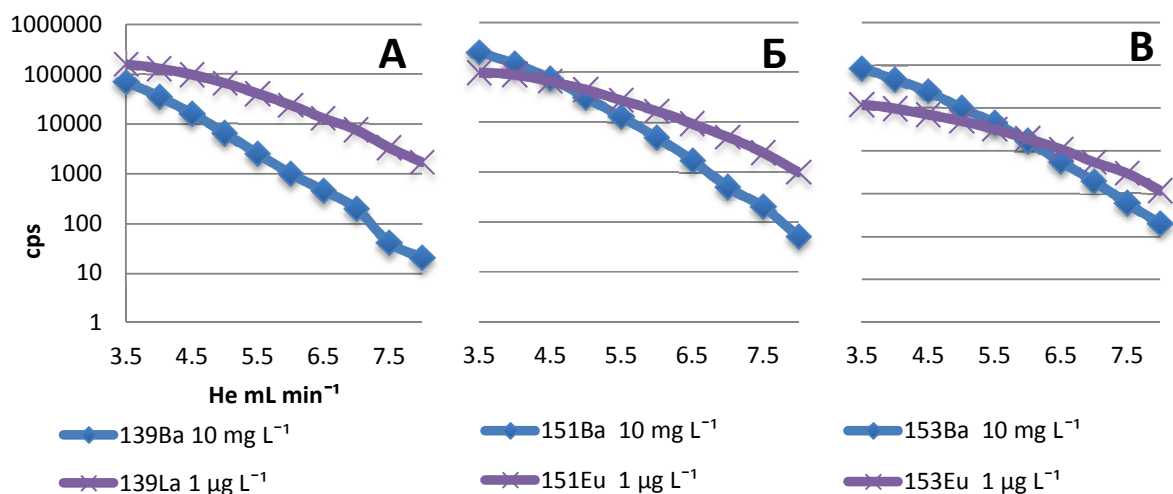
Съмненията, че наблюдаваното спектрално пречене при маса 139 amu може да се дължи на пренасяне на сигнал от много интензивния пик за основния бариев изотоп, който се регистрира на съседната маса 138 amu, а не на формиране на хидриден радикал не се потвърди, защото относителното намаляване на пречещия сигнал при измерване в режим на висока разделителна способност при маса 139 amu не се различава от това, измерено при маса 151 amu, където няма висок съседен пик. Очевидно, измерването в стандартен режим при разделителна способност 0.65 amu е достатъчно за ефективното разделяне на сигналите при съседни маси.

Високите пречещи сигнали измерени на 151 и 153 amu, които препокриват двата изотопа на Eu, вероятно се дължат на оксидни и хидроксидни полиатомни йони с участие на барий ( $\text{BaO}^+$ ,  $\text{BaOH}^+$ ). За масовия диапазон (158–175 amu) сигналите в трите режима са много близки до тези на празната проба, което означава, че не се наблюдава формиране на двойни оксидни радикали на бария ( $\text{BaOO}^+$ ).

От сравнението със сигналите на празната проба се вижда, че работата с колизионен газ и висока разделителна способност не могат

да отстранят спектралното пречене. Лекото понижение на сигналите вероятно се дължи на едновременно намаляване на пречещия сигнал и загуба на чувствителност. Тази хипотеза се потвърждава и от факта, че относителното намаляване на пречещите сигнали в двата последни режима е от един и същи порядък за целия масов диапазон.

Ефективността на разбиване на полиатомните йони силно зависи от дебита на колизионния газ. Затова бе проучена възможността за подобряване ефективността на колизионната клетка чрез промяна в обемната скорост на He-газ. Целта на оптимизирането бе да постигнем максимално разбиване на пречещите радикали при минимална загуба на чувствителност. Подаваният поток на хелий бе вариран в интервал 3–8 mL min<sup>-1</sup> като са наблюдавани сигналите на трите маси с най-сериозно пречене – 139, 151, 153 аму, при последователно пулверизиране на стандартен разтвор на Ba (10 mg L<sup>-1</sup>) и съответно La и Eu (1 µg L<sup>-1</sup>). Измерените сигнали (CPS) са представени на Фигура 2. Увеличаването на дебита на колизионния газ намалява пречещия сигнал, но едновременно с това води до значителна загуба на чувствителност за анализите. От представените данни се вижда, че за пълно отстраняване на пречещия ефект е необходимо да се работи с много висок поток хелий (7.5–8 mL min<sup>-1</sup>). Причините за ниската ефективност на колизионния режим могат да се търсят в две посоки: докато недостатъчно доброто действие на колизионната клетка при отстраняване на хидридно пречене при 139 аму може да се обясни с много малката разлика в йонните радиуси на пречещия йон-радикал <sup>138</sup>Ba<sup>1</sup>H<sup>+</sup> и елементния йон на <sup>139</sup>La<sup>+</sup> (Фиг. 2 А), то при оксидните радикали, причиняващи силен пречещ ефект върху двата изотопа на европий (Фиг. 2 Б, В), ниската ефективност на колизионния режим се дължи на стабилните оксидни йони, образувани от Ba.



**Фигура 2 А–В** Влияние на обемната скорост на колизионния газ върху сигналите за пречещи полиатомни йони, генерирани от присъствието на барий ( $\text{Ba } 10 \text{ mg L}^{-1}$ ) и сигналите на изотопите на съответните лантаниди ( $\text{La}$  и  $\text{Eu } 1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ).

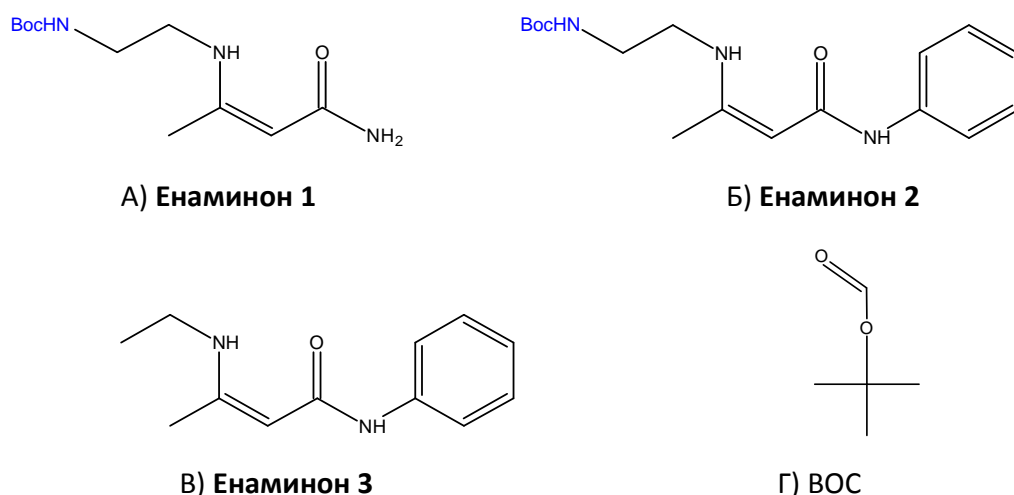
При поток на колизионния газ, който гарантирано отстранява спектралното пречене от Ва, границите на откриване за изследваните лантаниди се повишават от 8 (при  $6 \text{ mL min}^{-1} \text{ He}$ ) до 76 (при  $8 \text{ mL min}^{-1} \text{ He}$ ) пъти, в сравнение с тези, получени в режим без газ.

***Най-ефективният метод, който отстранява едновременно спектралните и неспектрални ефекти породени от матрицата е разделянето на анализите преди инструменталното измерване. Този подход често се съчетава с концентриране, което води до намаляване на методичните граници на откриване в реални обекти.***

#### **IV.2. Нови системи за разделяне и концентриране на лантаниди**

Йоните на лантаниди проявяват склонност да образуват координационни връзки с кислород-съдържащи лиганди. В този смисъл, вниманието ни бе привлечено към съединенията от клас енаминони, които съдържат кислородни атоми и силно спрегната

система, като потенциални лиганди за екстракция на лантаниди от водни разтвори. За изследването са избрани представители на тези съединения, които съдържат различни по разклоненост и дължина въглеводородни вериги, като и ароматни цикли (Фиг. 3 А–Г):

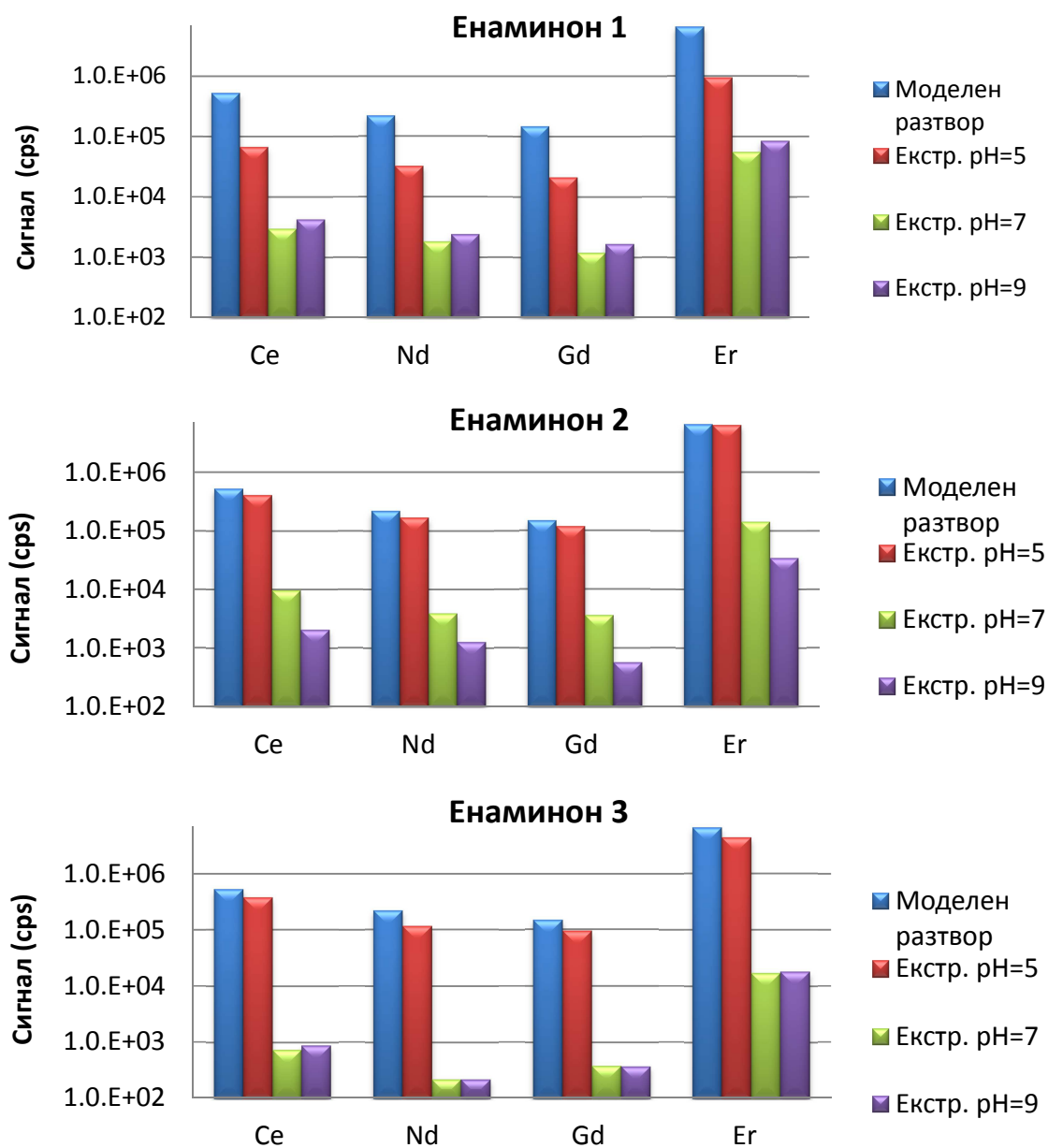


**Фигура 3 А) Енаминон 1:** Третичен бутил [2-(2-карбамоил-1-метилвиниламино)-етил]-карбамат; **Б) Енаминон 2:** Третичен бутил-[2-(2-фенилкарбамоил-1-метилвиниламино)-етил]-карбамат; **В) Енаминон 3:** Фениламид на 3-етиламинобут-2-енова киселина; Г) ВОС - tert-Butyloxycarbonyl (защитна група за -NH-).

Изследването на нови лиганди, подходящи за предварително разделяне и концентриране на лантаниди е свързано с охарактеризиране на активността на целевите съединения към анализите, селективността и ефективността на екстракционната процедура.

Първоначално бе проведена течно-течна екстракция на лантаниди из воден разтвор (рН=5,7,9) с лиганд, разтворен в  $\text{CHCl}_3$  и време на екстракция – 30 мин. Способността на изследваните енаминони (1–3) да свързват в екстрахируеми комплекси лантанидите, бе оценявана чрез измерване на остатъчните сигнали във водната фаза, след провеждане на екстракцията на моделен разтвор с концентрация  $0.1 \text{ mg L}^{-1}$ , при еднакви молни количества на добавения лиганд и обеми на водната и органична фази. Резултатите са представени като сигнали за Ce, Nd, Gd и

Er, измерени след екстракция със съответния лиганд (Фигура 4 А–В). За сравнение, във всяка от графиките са въведени и съответните сигнали в изходния моделен разтвор.



**Фигура 4 (А–В)** Ефективност на извличане на лантаниди при ТТЕ от моделен разтвор с различни представители на енаминони, в зависимост от киселинността на средата.



От графиките се вижда, че всички изследвани съединения показват висока активност към лантаниди. Сигналите за изследваните елементи намаляват незначително при екстракция в слабо кисела среда, докато с увеличаване на рН, останалите във водната фаза йони намаляват до 3 порядъка, спрямо измерените в изходния моделен разтвор.

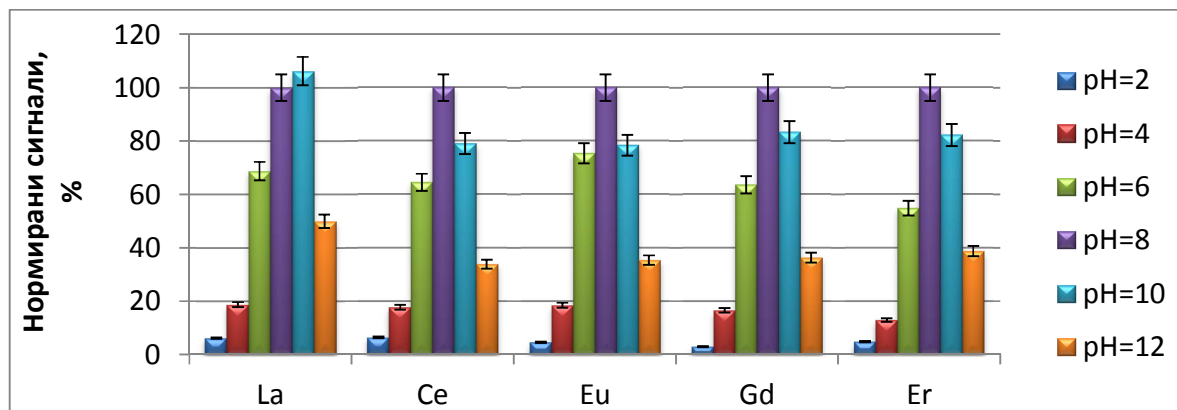
Първоначалните изследвания показаха, че съединенията от класа на енаминоните взаимодействат с йони на лантанидите и детайлното проучване на техния потенциал в различни екстракционни системи представлява интерес.

#### **IV.3. Течно-течна екстракция на лантаниди с енаминон 3 – оптимизация на екстракционни параметри**

Оптимизацията на рН на водната фаза е начална стъпка при проучването на нови системи, тъй като киселинността на средата може да окаже влияние както върху формата на присъствие на анализите, така и на лиганда. За изследването избрахме енаминон 3, тъй като при използването на този лиганд бяха регистрирани най-ниски сигнали за резкоземните елементи, останали във водната фаза след екстракция (виж Фиг. 4 В) из разтвори с неутрален и основен характер. Разширихме обхвата от наблюдавани елементи (добавени са La и Eu) и киселинността на водната фаза е варирана в интервала рН=2–12.

На Фигура 5 са показани сигнали на анализите, измерени след екстракция и последваща реекстракция с  $1 \text{ mol L}^{-1}$  азотна киселина, нормирани към най-високите, получени в серията. Всички изследвани елементи показват подобно поведение с екстракционен оптимум при рН=8. Единствено за лантан няма статистическа разлика между сигналите, получени при рН=8 и рН=10. В кисела среда реакцията протича в незначителна степен, вероятно поради разлагане на лиганда.

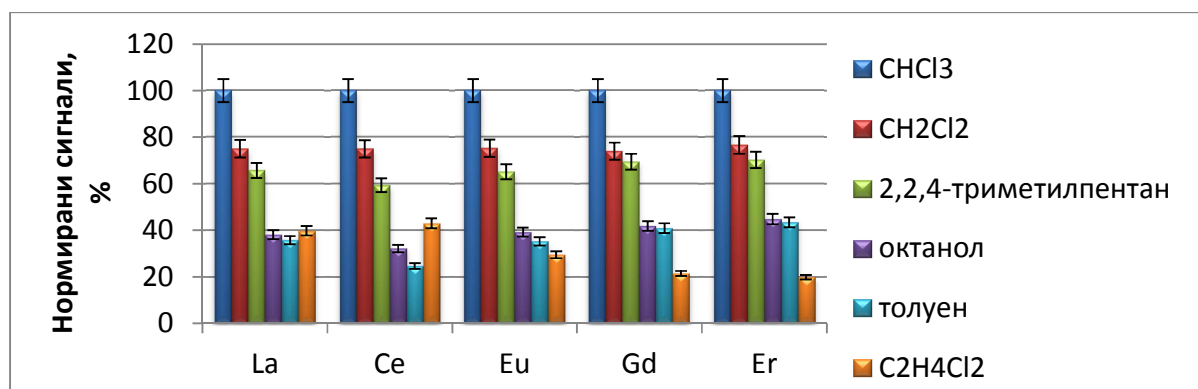
Понижението на сигналите над pH=10, може да се дължи на конкурентно образуване на хидроксиди на лантанидите.



**Фигура 5** Влияние на pH върху TTE на лантаниди. Нормирани сигнали след реекстракция с  $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$  към pH=8. Постоянни условия: Концентрация на лантаниди в моделния разтвор ( $100 \mu\text{g L}^{-1}$ );  $0.3 \text{ mmol}$  енаминон 3; Обем на органичната фаза -  $5 \text{ mL}$ ; време за екстракция – 2 минути; Реекстракция –  $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ , 2 минути.

### Вид и количество на органичния разтворител

Изследвани са шест органични разтворителя като потенциални екстрахиращи фази за TTE с Енаминон 3. На Фиг. 6 са представени сигналите, получени след реекстракция на анализите с  $1 \text{ mol L}^{-1}$  азотна киселина, нормирани спрямо най-високите сигнали в серията ( $\text{CHCl}_3$ ).



**Фигура 6** Ефект на вида на органичната фаза върху получените сигнали при TTE на лантаниди, след реекстракция с  $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ . Нормирани сигнали спрямо  $\text{CHCl}_3$ , %. Постоянни условия: Концентрация на лантаниди в моделния разтвор ( $100 \mu\text{g L}^{-1}$ );  $0.3 \text{ mmol}$  енаминон 3; pH=8.3; обем на органичната фаза  $5 \text{ mL}$ ; време за екстракция – 2 минути; Реекстракция –  $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ , 2 минути.

Най-високи сигнали са получени при екстракция с хлороформ, поради което този разтворител е използван в останалите експерименти.

Обемът на органичната фаза е вариран в граници 1–8 mL, като обемът на водната фаза и концентрацията на анализите са запазени постоянни (40 mL,  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Експериментът показва, че 4 mL хлороформ са достатъчни за екстракция на анализите при тези условия.

### **Излишък на лиганд**

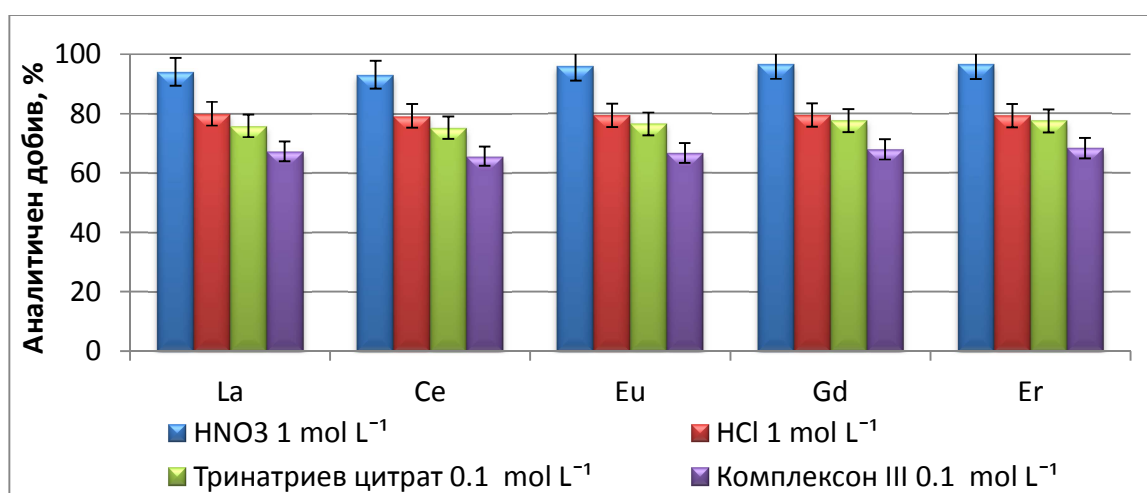
Проучен е ефектът на молното отношение Метали:Лиганд върху ефективността на комплексообразователната реакция, като количеството на лантаниди е запазено постоянно и е варирано количеството добавен лиганд. Резултатите показваха, че количествена екстракция се постига дори при еквимолно отношение. Предвид очакванията за вариращи концентрации на лантанидите в реални проби, както и възможността лиганда да се изразходва за образуване на комплекси с други съпътстващи метални йони в анализирания обект, се препоръчва добавяне на по-голям излишък от лиганда. Поради тази причина в следващите стъпки на оптимизацията на процедурата, както и при анализа на реалните проби за екстракцията са бяха добавяни 0.3 mmol от веществото (тоест 5 mL  $0.06 \text{ mol L}^{-1}$  разтвор на енаминон 3 в хлороформ).

### **Време на екстракция**

Времето за провеждане на екстракция е варирано от 0.5 до 10 минути чрез разбъркване на пробите на ръка. При концентрации на лантанидите в моделния разтвор  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  реакцията протича бързо, като 30 секунди се оказват достатъчни за количествено извличане на всички елементи, освен Eu (0.5 мин. – 80%, 1 мин. – 90%, 2 мин – 98%).

## Вид и концентрация на реекстрахиращ разтворител

За връщане на анализите във воден разтвор са изследвани азотна киселина, солна киселина, Комплексон III и тринатриев цитрат. Резултатите, показани на Фигура 7 са представени като аналитичен добив (Уравнение 2) след реекстракция със съответния реактив. Видно е, че количествени добиви се наблюдават само при използването на  $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ , за която предполагаме, че разрушава комплексите.



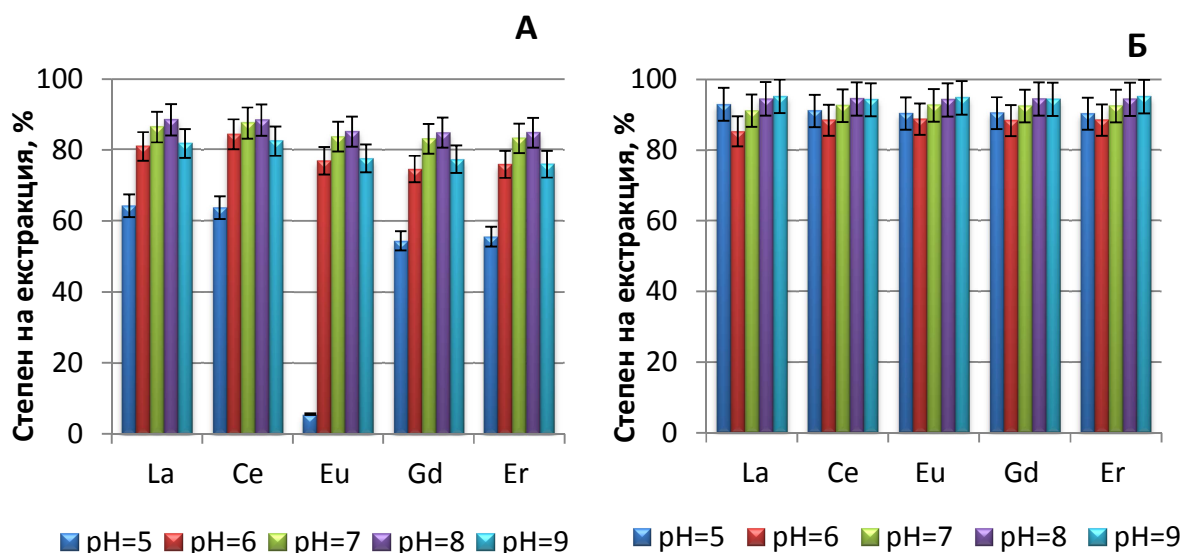
**Фигура 7** Влияние на вида на реекстрахиращия реагент върху аналитичните добиви на лантаниди. Постоянни условия: Концентрация на лантаниди в моделния разтвор ( $100 \mu\text{g L}^{-1}$ );  $0.3 \text{ mmol}$  енаминон 3;  $\text{pH}=8.3$ ; Органична фаза -  $\text{CHCl}_3$ ,  $5 \text{ mL}$ ; време за екстракция –  $2 \text{ min.}$ ; Реекстракция –  $2 \text{ min.}$ ; Фактор на концентриране –  $10$ ;

### IV.4. Течно-течна екстракция на лантаниди – Изследване на ефективността на други представители на енаминоните (енаминони 1 и 2)

#### Афинитет към лантаниди

Високата ефективност на извличане на йони на лантанидите из водни разтвори при оптимизираната процедура за ТТЕ с енаминон 3 ни даде основание да сравним постигнатите резултати с други представители на енаминоните. Оценена бе възможността за превръщане на анализите в екстрахируеми комплекси, когато като

лиганди се използват съединенията енаминон 1 и енаминон 2. Резултатите от изследването са показани на съответно на Фигура 8 А, Б, съответно за енаминон 1 и 2.



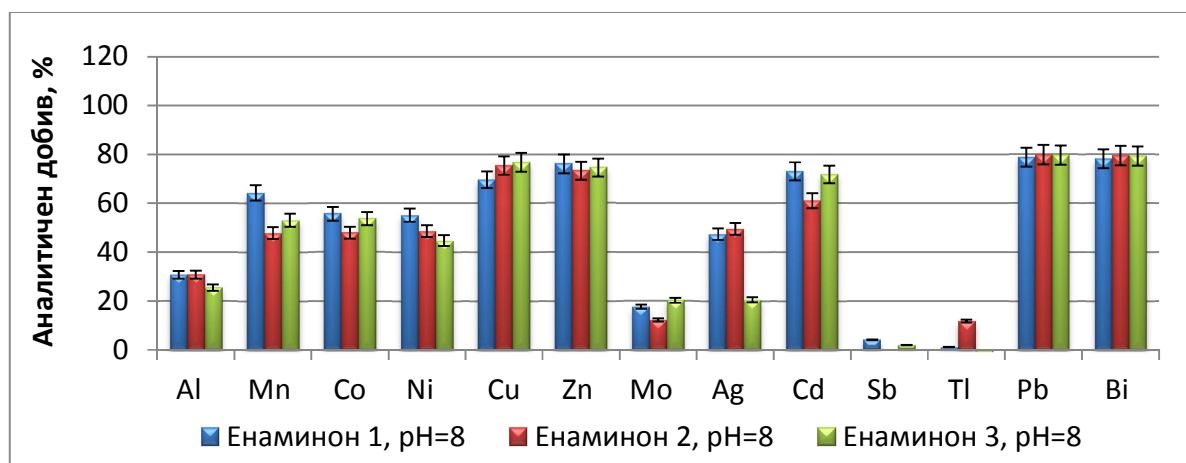
**Фигура 8 А) Енаминон 1 Б) Енаминон 2** Влияние на киселинността на средата върху степените на екстракция на лантаниди с енаминон 1 или 2. *Постоянни условия:  $C_{Ln}=100 \mu\text{g L}^{-1}$ ,  $V_{в.ф.}=10 \text{ mL}$ ;  $0.06 \text{ mmol}$  енаминон,  $2 \text{ mL CHCl}_3$ ; Време за екстракция – 2 мин.*

За енаминон 1, влиянието на рН на разтвора върху Е, % е по-силно изразено, с оптимум при рН=7–8, а максималните стойности са в интервала 84–88%. При енаминон 2 влиянието на рН в целия изследван интервал е статистически неразлично, а постигнатите степени на екстракция надвишават 90%.

### Селективност

От гледна точка на разработване на методика за количествено определяне на лантаниди в реални екологични обекти чрез ICP-MS, съекстракцията на съпътстващи лантанидите елементи може да представлява проблем в два аспекта 1) изчерпване количеството лиганд, водещо до непълно извличане на целевите елементи и 2) поява на спектрални и/или неспектрални пречения, породени от съвместно екстрахираните елементи.

Изследването обхваща трите проучени до сега съединения (енаминони 1–3), защото при относително високата ефективност на извличане на йоните на лантаниди, специфички в селективността биха били определящ фактор при избор на подходящ лиганд за конкретна матрица. Възможността за съекстракция на съпътстващи елементи е оценена чрез провеждане на екстракционната процедура в моделна смес, в която заедно с разтвора на лантаниди ( $100 \mu\text{g L}^{-1}$ ) присъства стандартен многоелементен разтвор с концентрации десетократно надвишаващи тези на целевите анализи ( $1 \text{ mg L}^{-1}$ ). Получените добиви (Ур. 2) на съпътстващи елементи с трите енаминона са представени на Фигура 9.



**Фигура 9** Съекстрахирани елементи, с енаминони 1-3, при оптимални условия за лантаниди. *Постоянни условия: Концентрация на лантаниди ( $100 \mu\text{g L}^{-1}$ ); Концентрация на съпътстващи елементи -  $1 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $0.06 \text{ mmol}$  енаминон;  $V_{\text{в.ф}}=10 \text{ mL}$ ;  $\text{pH}=8$ ; Органична фаза -  $\text{CHCl}_3$ ,  $5 \text{ mL}$ ; време за екстракция – 2 минути; Реекстракция –  $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ , 2 минути; Фактор на концентриране – 10.*

От фигурата се вижда, че трите изследвани енаминона се държат аналогично по отношение на обхват и степен на извличане на съекстрахирани елементи. Алкални и алкалоземни елементи се екстрахират в незначителна степен ( $R\%<5$ ) и с трите лиганда. За елементите Cu, Zn, Cd, Pb и Bi се наблюдава  $\sim 70\text{--}80\%$  екстракция, Al, Co и Ni се извличат в по-ниска степен, докато поведението на Mn, Mo, Ag,

Hg и Tl зависи от използвания енаминон, но добивите са сравнително ниски. Доказано бе, че съекстрахирането на съпътстващи елементи с енаминони 1–3, при концентрации надвишаващи с 1 порядък тази на лантанидите, не влияе върху степените на извличане на последните.

### **Аналитични характеристики на оптимизираната система за течностечна екстракция на лантаниди с енаминон 3, в комбинация с ICP-MS метод за детекция**

Калибрационните характеристики на разработения метод за TTE на лантаниди с енаминон 3 са представени в Таблица 1 и са изчислени на база 5 стандартни разтвора и празна проба в интервал  $0.02\text{--}10 \mu\text{g L}^{-1}$ , преминали през екстракционната процедура. Вътрешният стандарт (Re), необходим за да се компенсира матричното потискане, причинено от равновесно разтворения във водната фаза хлороформ, както и специфичния за ICP-MS метода дрейф на чувствителността е добавян в киселината, използвана за реекстракция. Високите коефициенти на детерминираност ( $R^2 > 0.9993$ ), заедно с ниските стойности на стандартните отклонения на наклоните са доказателство за надеждността на предложената процедура за TTE за предварително концентриране на лантаниди с изследваното съединение. Повторяемостта на методиката е тествана чрез 5 стандартни разтвора, съдържащ  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  лантаниди, преминали през процедурата на екстракция. Получените относителни стандартни отклонения са между 8.1% за La and 3.2% за Gd.

Методичните граници на определяне (MLOQ) за елементите на всеки измерван изотоп са изчислени по Уравнение 3.

**Таблица 1** Калибрационни характеристики (Наклон\* – cpsLn cpsIS<sup>-1</sup> L µg<sup>-1</sup> Ln, отрез\*\* – cpsLn cpsIS<sup>-1</sup>), получени при измерване на 5 стандартни разтвора и празна проба, преминали през екстракционната процедура. Калибрационен интервал: 0.02 - 10 µg L<sup>-1</sup>; Вътрешен стандарт Re.

	Наклон*	SD	Отрез**	SD	R <sup>2</sup>	MLOQ (ng L <sup>-1</sup> )
<sup>139</sup> La	1.17	0.08	-0.07	0.2	0.9935	12
<sup>140</sup> Ce	1.76	0.1	-0.03	0.3	0.9940	2.6
<sup>142</sup> Ce	0.24	0.01	-0.02	0.03	0.9950	3
<sup>151</sup> Eu	0.11	0.006	-0.001	0.002	0.9941	3
<sup>153</sup> Eu	0.13	0.007	-0.001	0.002	0.9934	2
<sup>157</sup> Gd	0.36	0.02	-0.05	0.05	0.9954	1.7
<sup>158</sup> Gd	0.59	0.01	-0.05	0.04	0.9989	0.7
<sup>166</sup> Er	0.89	0.03	-0.08	0.07	0.9983	3
<sup>168</sup> Er	0.76	0.05	-0.08	0.08	0.9968	2.3

Точността на предложения метод за определяне на лантаниди чрез TTE (енаминон 3) – ICP-MS бе доказана чрез анализ на референтен материал за растителна проба – Bush Branches and Leaves – NCS DC73348, след киселинна минерализация в MB-система и неутрализация с амоняк. Получените резултати са представени в Таблица 2. За сравнение в таблицата са представени и данни от директно ICP-MS измерване на киселинния извлек. Както може да се види от резултатите, измерени при директен анализ, концентрациите на La и Ce надвишават сертифицираните стойности с 50–60%, което е доказателство за значимо спектрално пречене, породено от присъствието на Ba и други съпътстващи елементи в матрицата на пробата. Според данните в сертификата на материала, Ba присъства в концентрация 19±3 mg kg<sup>-1</sup>.

Прилагането на оптимизираната процедура за TTE с енаминон 3 осигурява разделяне на лантанидите от пречещия барий и съвпадението между измерените и сертифицираните стойности е



доказателство за точността на предложения метод при анализ на растителни проби. Определените чрез комбинирания метод TTE-ICP-MS концентрации при измерване на двата изотопа на Eu (151 и 153) са статистически неразличими от сертифицираните стойности ( $R \sim 95\%$ ), докато измерените при директния анализ са 18% по-ниски. Вероятната причина за този ефект може да се търси в типичното потискане на сигналите, породено от алкалните елементи Na и K, които също присъстват във високи концентрации в растителната матрица.

В използвания референтен материал липсват данни за Gd и Er, но съвпадението между резултатите измерени директно и след TTE, както и идентичните данни, получени при измерване на два изотопа за всеки от тези елементи ни дава основание да смятаме, че са коректни.

Коментирания дотук резултати показват, че едно от основните предимства на разработения метод с енаминон 3 е възможността за разделяне на пречещите елементи от пробната и матрица, което води до избягване на спектралните пречения.

Методичните граници на определяне (MLOQ) на разработения метод за TTE-ICP-MS за определяне на лантаниди в растителни проби са изчислени по Уравнение 3, като е взет предвид факторът на разреждане при разтваряне на растителната проба.

**Таблица 2** Резултати от анализ на лантаниди в CCM NCS DC 73348, след процедура за TTE-ICP-MS и директен анализ с ICP-MS (измервани са по 3 пъти)\*.

Изотоп/ Елемент	Сертифицирани стойности		TTE-ICP-MS		MLOQ	ICP-MS- директно	
	mg kg <sup>-1</sup>	SD	mg kg <sup>-1</sup>	SD	ng g <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	SD
<sup>139</sup> La	1.23	0.1	1.2	0.1	1.2	1.8	0.1
<sup>140</sup> Ce	2.4	0.3	2.0	0.2	0.2	3.8	0.3
<sup>142</sup> Ce			2.1	0.3	0.3	3.1	0.2
<sup>151</sup> Eu	0.037	0.002	0.035	0.002	0.3	0.030	0.003
<sup>153</sup> Eu			0.035	0.002	0.2	0.031	0.003
<sup>157</sup> Gd	-	-	0.10	0.002	0.17	0.12	0.004
<sup>158</sup> Gd			0.09	0.002	0.08	0.11	0.005
<sup>166</sup> Er	-	-	0.064	0.003	0.3	0.061	0.005
<sup>168</sup> Er			0.072	0.003	0.2	0.068	0.004

### Анализ на реални проби

Анализирани са две растителни и две водни проби – бутилирана минерална вода и питейна вода от град Пловдив, България. И двете изследвани матрици са подложени на оптимизираната процедура за TTE и концентрациите на лантаниди в крайните разтвори са определени с ICP-MS. За да бъде проверена коректността на получените резултати и към двете матрици са направени добавки от анализите, на нива, съизмерими с реалните концентрации в пробите (0.5, 1 и 10 µg L<sup>-1</sup>). Резултатите са представени като средна стойност в разтвор (µg L<sup>-1</sup>) от три измервания със съответните стандартни отклонения в Таблица 3.

Аналитичните добиви на направените добавки варират в интервала 90% (<sup>168</sup>Er в проба минерална вода, ниво на добавката – 0.5 µg L<sup>-1</sup>) до 105% (<sup>140</sup>Ce в растителна проба, ниво на добавката – 10 µg L<sup>-1</sup>).

*В заключение може да се каже, че оптимизираната процедура за ТТЕ на лантаниди с енаминон 3 е ефективна, бърза и подходяща за съчетаване с конвенционално пробовъвеждане в ICP-MS. Изследваният нов лиганд осигурява ефективно разделяне на лантанидите от барий, което отстранява спектралните пречещи влияния, без да влошава аналитичните добиви за целевите елементи.*

**Таблица 3** Приложение на TTE-ICP-MS за определяне на La, Ce, Eu, Gd, и Er в разтвори на растителни и водни проби, и Аналитичен добив за добавки R, % (n= 3).

Проба	<sup>139</sup> La		<sup>140</sup> Ce		<sup>142</sup> Ce		<sup>151</sup> Eu		<sup>153</sup> Eu		<sup>157</sup> Gd		<sup>158</sup> Gd		<sup>166</sup> Er		<sup>168</sup> Er	
	µg L <sup>-1</sup>	±SD	µg L <sup>-1</sup>	±SD	µg L <sup>-1</sup>	±SD	µg L <sup>-1</sup>	±SD	µg L <sup>-1</sup>	±SD	µg L <sup>-1</sup>	±SD	µg L <sup>-1</sup>	±SD	µg L <sup>-1</sup>	±SD	µg L <sup>-1</sup>	±SD
Мъх	<b>2.9</b>	0.2	<b>8.8</b>	0.3	<b>8.5</b>	0.6	<b>1.3</b>	0.1	<b>1.2</b>	0.1	<b>0.77</b>	0.1	<b>0.72</b>	0.1	<b>0.21</b>	0.014	<b>0.19</b>	0.014
Мъх + 10 µg L <sup>-1</sup>	<b>13</b>	0.7	<b>19</b>	0.6	<b>17.8</b>	1.0	<b>10.6</b>	0.4	<b>10.9</b>	0.6	<b>9.8</b>	0.4	<b>9.8</b>	0.4	<b>9.5</b>	0.4	<b>9.7</b>	0.3
Растение	<b>10</b>	0.4	<b>11</b>	0.4	<b>10.9</b>	0.7	<b>0.10</b>	0.01	<b>0.12</b>	0.01	<b>0.81</b>	0.04	<b>0.78</b>	0.04	<b>0.21</b>	0.012	<b>0.19</b>	0.011
Растение + 10 µg L <sup>-1</sup>	<b>21</b>	1.1	<b>22</b>	0.7	<b>21.7</b>	1.3	<b>10.0</b>	0.3	<b>9.4</b>	0.3	<b>10.1</b>	0.2	<b>10.0</b>	0.3	<b>9.4</b>	0.3	<b>9.5</b>	0.3
Питейна вода	<b>0.037</b>	0.002	<b>0.047</b>	0.003	<b>0.045</b>	0.003	<b>0.002</b>	0.0002	<b>0.002</b>	0.0002	<b>&lt;0.002</b>	-	<b>&lt;0.001</b>	-	<b>&lt;0.003</b>	-	<b>&lt;0.002</b>	-
Питейна вода +1 µg L <sup>-1</sup>	<b>0.96</b>	0.04	<b>0.97</b>	0.04	<b>0.96</b>	0.05	<b>0.93</b>	0.03	<b>0.92</b>	0.04	<b>1.0</b>	0.04	<b>0.9</b>	0.03	<b>1.0</b>	0.04	<b>1.0</b>	0.05
Минерална вода Девин	<b>0.45</b>	0.02	<b>0.024</b>	0.002	<b>0.027</b>	0.003	<b>0.041</b>	0.004	<b>0.037</b>	0.003	<b>0.023</b>	0.002	<b>0.017</b>	0.002	<b>0.039</b>	0.003	<b>0.03</b>	0.003
Минерална вода Девин + 0.5 µg L <sup>-1</sup>	<b>0.93</b>	0.04	<b>0.50</b>	0.03	<b>0.54</b>	0.03	<b>0.50</b>	0.03	<b>0.50</b>	0.03	<b>0.47</b>	0.02	<b>0.48</b>	0.02	<b>0.49</b>	0.03	<b>0.48</b>	0.03

#### **IV.5. Екстракция при температура на коагулация, основана на комплексообразователна реакция между лантаниди и енаминони**

Положителните резултати, които бяха получени при ТТЕ на лантаниди с енаминони 1–3, създаде предпоставка да потърсим „по-зелена“ алтернатива. Системите, основани на ЕТК позволяват избягване стъпката на реекстракция, като заедно с това заменят токсичните органични екстрагенти с далеч по-малко агресивните повърхностно активни вещества.

#### **Оптимизация на реакционни параметри**

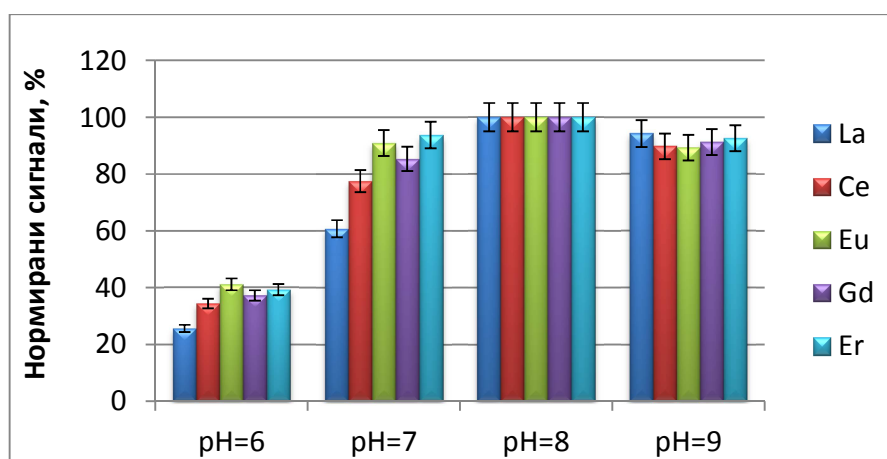
За провеждане на ЕТК на лантаниди с 3-етиламино бут-2-енова киселина фениламид са изследвани две вещества, представители на нейонните ПАВ – ТХ-100 и ТХ-114. Установено бе, че и двете ПАВ дават съпоставими резултати. ТХ-100 бе предпочетен, поради по-високата му температура на коагулация и по-лесното разделяне на фазите.

#### **pH на водната фаза**

При оптимизация на условията за провеждане на ТТЕ на лантаниди с енаминон 3 доказахме, че взаимодействието протича най-ефективно при  $pH \sim 8$ . Тъй като при ЕТК бе използвана същата химична реакция между йоните на лантаниди и лиганда, оптимизацията бе проведена в по-ограничен интервал на pH (6–9). Най-високи сигнали за лантаниди в ПАВ-обогадената фаза (ПАВ-ОФ), след разреждане с  $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$  са измерени, когато екстракцията се провежда при  $pH=8$  на моделния разтвор (Фигура 10).

Проверена бе и възможността за провеждане на ЕТК без добавяне на лиганд, при определената вече оптималната стойност на pH за изследваните елементи. Експериментът показва, че в основна среда се

образуват екстрахируеми хидроксиди на латнанидите, но екстракцията е частична. Добавянето на лиганд в системата е обосновано, защото то води до повишаване на сигналите за всички екстрахирани елементи приблизително два пъти.



**Фигура 10** Нормирани сигнали на аналити след разреждане на ПАВ-обогатена фаза с  $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ , при pH=6,7,8,9. Постоянни условия:  $C_{Ln}=1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ;  $12 \text{ } \mu\text{mol}$  енаминон; 1% TX-100; Време на инкубиране 1 час,  $t=70^\circ\text{C}$ .

За определяне на минималното количество TX-100, което осигурява постигане на количествени добиви за аналитите, процентната концентрация на ПАВ е варирана в интервала 0.5–5%. Минимизирането на ПАВ е съществена стъпка от процеса, понеже то определя общия обем на изолираната след провеждане на екстракцията ПАВ-обогатена фаза, а от там и крайния обем на разределения разтвор, подходящ за пулверизиране при инструменталното измерване. Следователно факторът на концентриране пряко зависи от количеството на въвежданото ПАВ. Получените резултати показаха, че 1% ПАВ е достатъчен за количествена екстракция при настоящите условия.

### Температура и време на инкубиране

Температурата, при която се провежда ЕТК трябва да осигурява получаването на двуфазна система, тоест да надвишава температурата на коагулация на използвания ПАВ ( $\sim 65^\circ\text{C}$ , TX-100) и да осигурява

условия за коагулация на образуваните мицели, носещи екстрахираните форми на целевите елементи. Оптимизацията на температурата на водната баня, в която са поставени съдовете с пробите показва, че няма статистическа разлика между сигналите получени при 70, 90°C и кипене на водната баня. От съображения за енергийна ефективност бе избрана най-ниската температура.

Инкубационното време е параметър, влияещ върху продължителността и производителността на екстракционната система. Проучване на влиянието на инкубационното време показва, че 15 минути са недостатъчни, но след 30 минути нагряване на пробите, сигналите на анализите, измерени в на ПАВ-ОФ остават постоянни.

### **Разреждане на ПАВ-обогатената фаза**

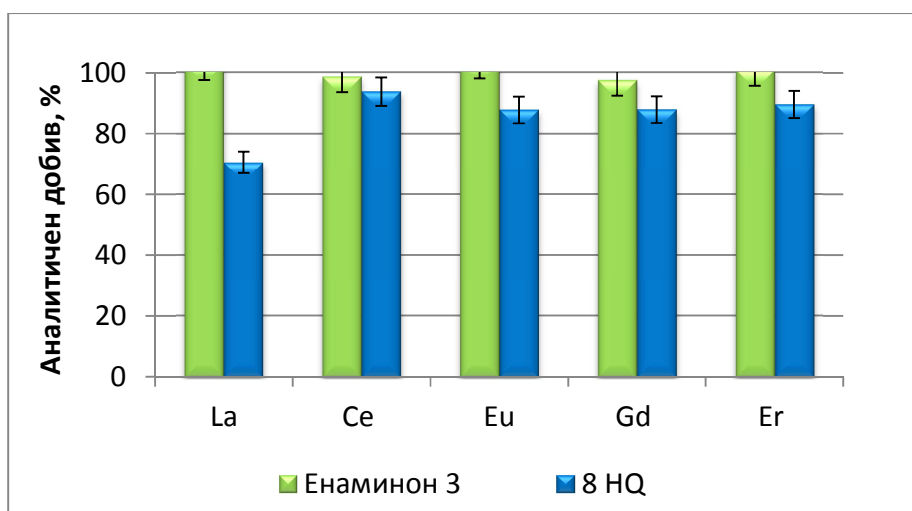
След охлаждане и отделяне на водната фаза, ПАВ-ОФ е разреждана до 4 mL с  $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ . Крайният разтвор за измерване съдържа ~10% ПАВ и е подходящ за непрекъсната пулверизация в плазмения разряд. Установеното матрично потискане е в интервала между 16% за Er и 22% за La и може да бъде коригирано с вътрешен стандарт Re, добавян в киселината. От казаното по-горе се вижда, че при начален обем на пробния разтвор 40 mL и краен обем на разтворената ПАВ-ОФ 4 mL, с оптимизираната методика за ЕТК може да се постигне  $\text{FK}=10$ .

### **Сравнение на ефективността на енаминон 3 и 8-хидроксихинолин при ЕТК на лантаниди**

Направена бе съпоставка на качествата на новия лиганд енаминон 3 с класически групов лиганд – 8-хидроксихинолин (8-HQ), който е описан в системи за ЕТК на лантаниди [2]. Сравнението на двата лиганда е извършено в 3 аспекта: 1) афинитет към лантаниди, 2) съекстракция на съпътващи елементи и 3) потенциални спектрални пречения, породени от съекстрахираните елементи. Сравнението е направено при

оптимални условия за двете екстракционни системи, като условията за ЕТК с 8-HQ и TX-114 са взети от литературата, с малки изменения. За оценка на ефективността на извличане на лантаниди, експериментът е проведен с моделен разтвор, съдържащ само лантаниди ( $\text{Ln } 1 \mu\text{g L}^{-1}$ ), а съекстракцията е оценена, чрез екстракция на моделен разтвор на лантаниди с добавен многоелементен стандартен разтвор (съдържащ 28 елемента) в концентрация 10 пъти по-висока от тази на анализите ( $10 \mu\text{g L}^{-1} \text{MY}$ ).

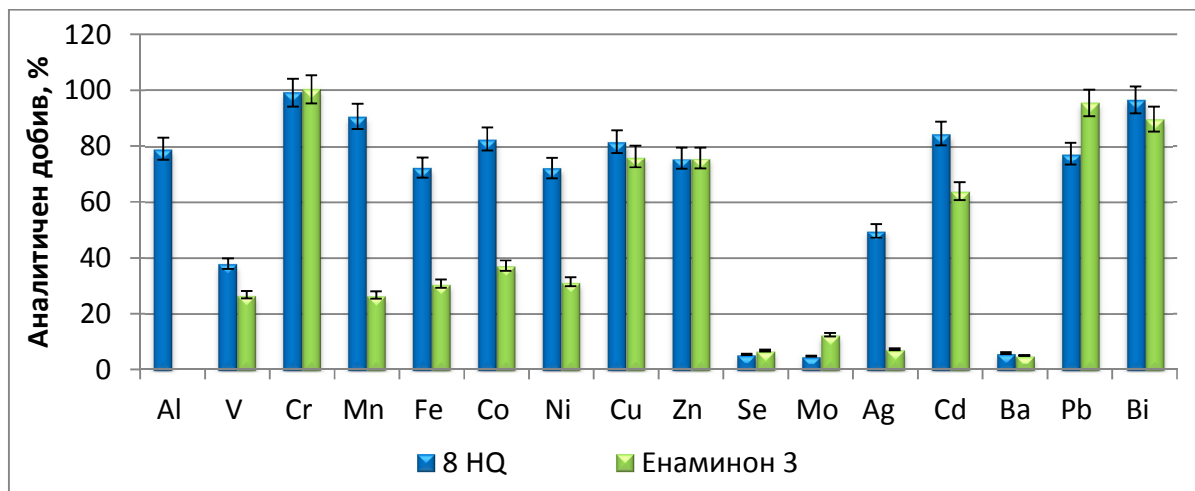
Резултатите от изследванията, проведени с моделни разтвори само на изследваните лантаниди показват, че и двата лиганда ги свързват в екстрахируеми комплекси. Количествени аналитични добиви за всички елементи са постигнати само с енаминона (Фигура 11). Добивите при екстракция с 8-хидроксихинолин варират между 71 и 94%.



**Фигура 11** Добиви за лантаниди след ЕТК с 8-HQ и енаминон 3 при оптимални условия за двата лиганда.

Когато ЕТК се провежда в многоелементен разтвор, резултатите показват, че алкални и алкалоземни елементи не се екстрахират, а аналитичният добив на Ва не надвишава 5% и при двете системи.





**Фигура 12** Аналитични добиви на съпътстващи елементи в пробни разтвори след екстракция с 8-HQ и енаминон 3

На Фигура 12 са сравнени добивите на съпътстващи елементи, получени след ЕТК с двата лиганда. Проследяването на нивото на съекстрахираните елементи очаквано показва, че 8-хидроксихинолина, като широкоспектърен лиганд реагира с повечето елементи, присъстващи в моделния разтвор. Енаминонът реагира в по-малка степен с елементите Al, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cd, Ag и Ba. Съпоставима екстракция се наблюдава за елементите Cu, Zn, Cr и Bi. Единствено за олово, енаминонът показва по-висок добив. Най-слабо извлечени са селен и молибден. Общата оценка за двата лиганда показва, че с 8-хидроксихинолин се екстрахират 63% от общото количество на елементите присъстващи в моделия разтвор, докато енаминонът екстрахира едва 43%. Този факт представлява предимство на новия лиганд при провеждане на екстракцията в сложни матрици, съдържащи множество съпътстващи елементи в концентрации, често надвишаващи тези на търсените лантаниди. Доказано бе, че съекстрахираните елементи не намаляват аналитичните добиви за лантаниди и не водят до усложнение на мас-спектъра на лантаниди при двата лиганда.

**Аналитични характеристики и приложение на оптимизираната система за ЕТК на лантаниди с енаминон 3, в комбинация с ICP-MS метод за детекция**

Калибрационните характеристики на комбинирания ЕТК-ICP-MS за определяне на лантаниди във води, при оптималните условия за процедурата, получени при измерване на 5 калибрационни стандарта и празна проба, преминали през процедурата, с вътрешен стандарт Re и ФК=10 са представени в Таблица 4. Получените високи коефициенти на детерминираност (0.9972–0.9982), заедно с ниските стандартни отклонения на наклоните са доказателство за възпроизводимостта и ефективността на разработената процедура. Процедурните граници на определяне, изчислени по Уравнение 3, са в интервала 0.7–4.3 ng L<sup>-1</sup>.

**Таблица 4** Калибрационни характеристики (Наклон\* – cpsLn cpsIS<sup>-1</sup> L µg<sup>-1</sup> Ln; Отрез\*\* – cpsLn cpsIS<sup>-1</sup>), получени при измерване на 5 калибрационни стандарта и празна проба (C=0; 0.05; 0.1; 1; 2; 5 µg L<sup>-1</sup>), преминали през ЕТК процедурата, с вътрешен стандарт Re и ФК=10.

	Наклон*	SD	Отрез**	SD	R <sup>2</sup>	MLOQ, ng L <sup>-1</sup>
<sup>139</sup> La	1.09	0.02	-0.2	0.5	0.9976	4.3
<sup>140</sup> Ce	1.32	0.02	-0.4	0.5	0.9982	1.3
<sup>151</sup> Eu	0.60	0.01	-0.2	0.3	0.9972	0.7
<sup>157</sup> Gd	0.32	0.01	-0.2	0.2	0.9977	2
<sup>166</sup> Er	0.45	0.01	-0.2	0.2	0.9975	0.7

Точността на метода ЕТК-ICP-MS с енаминон 3 е доказана чрез анализ на сертифициран сравнителен материал за повърхностна вода SPS-SW1. Получените резултати са представени в Таблица 5. От таблицата се вижда, че измерените след екстракционната процедура стойности са статистически неразличими от сертифицираните (R=94–108%). Трябва да отбележим, че барий присъства в референтния материал в концентрация 50 µg L<sup>-1</sup>, което отново потвърждава

селективността и приложимостта на метода за екстракция на лантаниди от природни обекти.

**Таблица 5** Сертифицирани и измерени концентрации за лантаниди ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) след ЕТК с 3-етиламино-бут-2-енова киселина фениламид, в сертифициран сравнителен материал за повърхностна вода SPS quality Level 1 и реални проби. R, % – аналитичен добив на добавки; U,  $k=2^*$  – разширена инструментална неопределеност.  $U^{**}$  – неопределеност по сертификат;

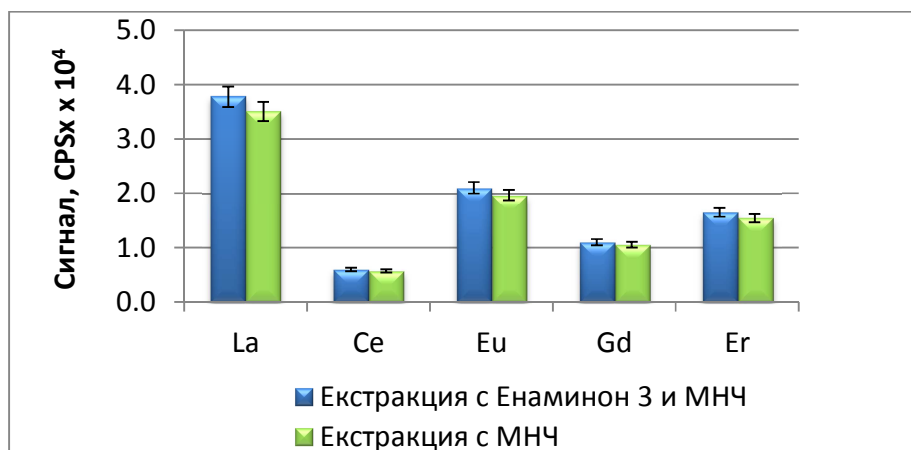
	Изм., $\mu\text{g L}^{-1}$	U, $k=2^*$	Серт., $\mu\text{g L}^{-1}$	$U^{**}$	Вода 1, $\text{ng L}^{-1}$	U, $k=2$ *	R, % доб. 100 $\text{ng L}^{-1}$	R,% доб. 500 $\text{ng L}^{-1}$	Вода 2, $\text{ng L}^{-1}$	U, $k=2^*$
La	<b>0.52</b>	0.01	<b>0.50</b>	0.01	68	1	<b>103<math>\pm</math>1.3</b>	<b>97<math>\pm</math>1.6</b>	130	10
Ce	<b>0.47</b>	0.03	<b>0.50</b>	0.01	2	0.1	<b>104<math>\pm</math>0.5</b>	<b>97<math>\pm</math>1</b>	780	20
Eu	<b>0.52</b>	0.03	<b>0.50</b>	0.01	1	0.2	<b>98<math>\pm</math>1</b>	<b>95<math>\pm</math>1.2</b>	390	20
Gd	<b>0.49</b>	0.02	<b>0.50</b>	0.01	1	0.4	<b>102<math>\pm</math>1.2</b>	<b>101<math>\pm</math>0.5</b>	2100	30
Er	<b>0.49</b>	0.02	<b>0.50</b>	0.01	2	0.2	<b>98<math>\pm</math>1.2</b>	<b>99<math>\pm</math>2.4</b>	420	10

Екстракционната процедура бе приложена и за анализ на реални проби повърхностни води (Таблица 5). За потвърждение на адекватността на процедурата, към пробите са направени добавки от лантанидите в концентрации 100 и 500  $\text{ng L}^{-1}$ . Получените аналитични добиви са в интервала 97–104% за всички изследвани елементи.

***В заключение може да се каже, че при оптимизираната процедура за ЕТК с 3-етиламино-бут-2-енова киселина фениламид се постигат по-високи аналитични добиви, в сравнение с класическия лиганд 8-хидроксихинолин. Новият лиганд показва по-висока селективност. Частичната съекстракция на съпътстващите елементи не поричнява спектрални пречения и не променя аналитичните добиви на лантанидите при 10-кратен излишък на съпътстващите елементи. Точността на комбинирания ЕТК - ICP-MS метод с енаминон 3 е доказана чрез анализ на референтен материал за води.***

#### **IV.6. Твърдофазна екстракция на лантаниди върху силиконирани мангано-феритни наночастици ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ )**

Един от основните недостатъци на изследваните в предишните раздели системи за разделяне и концентриране, основани на ТТЕ и ЕТК е ограничението по отношение на възможността за постигане на високи фактори на концентриране. Поради тази причина с тях не могат да бъдат постигнати достатъчно ниски граници на откриване, съответстващи на реалното съдържание на лантанидите в някои повърхностни води. Едно от основните предимства, които бе търсено при ТФЕ, особено в конкретната реализация в дисперсивен вариант и с магнитни наночастици е възможността да се постигнат по-високи фактори на концентриране, затова още в началото на експеримента си поставихме за цел да увеличим значително обема на порцията проба, подложена на екстракция до 500 mL. Първоначалните експерименти бяха проведени, чрез пренасяне на оптималните условия от ТТЕ на анализите с енаминони – рН=8.3 ( $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), екстракция чрез механично разбъркване, добавяне на лиганд енаминон 3 под формата на етанолен разтвор. Времената за екстракция и елуиране бяха увеличени (20 минути, 24 часа, 1 М  $\text{HNO}_3$  респективно). За да оценим ролята на лиганда за превръщане на анализите в екстрахируема форма, сравнихме получените сигнали когато екстракцията на моделен разтвор е извършена в присъствие на енаминон 3, със съответните, получени без добавяне на лиганд в системата. Резултатите изненадващо показаха, че ТФЕ върху силиконирани манганоферитни наночастици протича в еднаква степен, независимо от присъствието на лиганд (Фиг. 13). Това ни даде основание да предположим, че в тази система екстракцията се дължи не на задържане на комплексни съединения с енаминона, а на сорбция на образувани в основна среда хидроксиди на анализите.



**Фигура 13** Сигнали на аналитите в елуат от азотна киселина след екстракция с магнитни наночастици и енаминон 3 и само магнитни наночастици. *Постоянни условия: pH=8.3; Vв.ф.=10 mL; елуиране с 1 M HNO<sub>3</sub> – 24 h в покой; 100 mg МНЧ, 12 μmol енаминон 3(EtOH).*

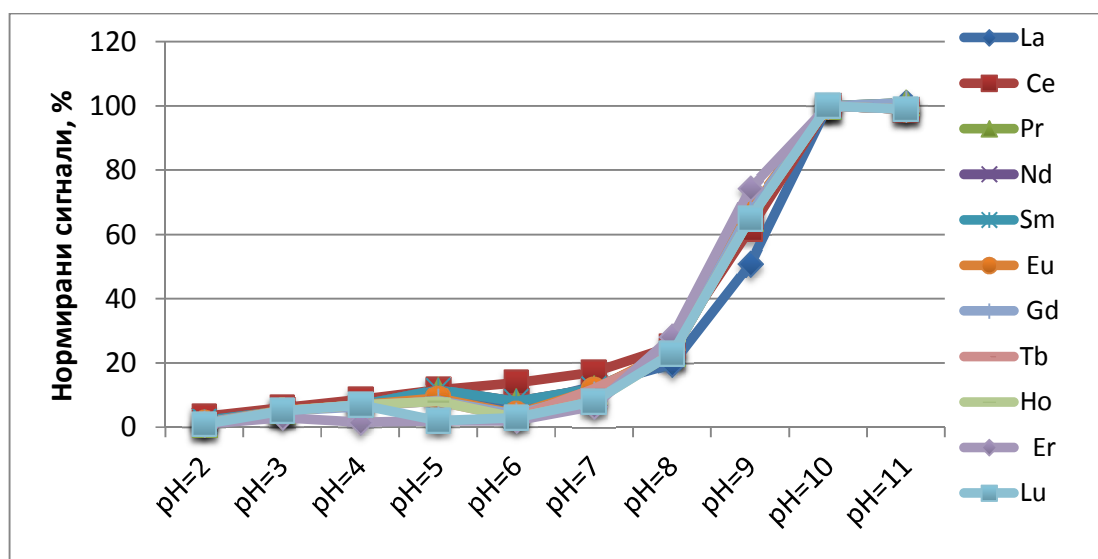
Премахването на лигандите и комплексообразователната реакция значителното опростява екстракционната система, което ни даде мотивация за продължаване на изследванията в тази насока. Разчитайки на адсорбцията на хидроксиди на лантанидите върху повърхността на наночастиците, предположихме, че такава екстракционна система няма да се отличава с особена селективност, но бе интересно да проучим дали оптималните условия за задържане на целевите аналити и съпътстващите метали са еднакви или съществуват различия.

### **Оптимизация на експерименталните условия, за провеждане на МПТФЕ на лантаниди от водни проби без добавяне на лиганд**

#### **pH на водната фаза**

Оптимизацията на системата за ТФЕ отново бе започната с определяне на оптимална стойност на pH за сорбция на аналитите върху магнитните наночастици. Киселинността на изходния разтвор в тази система оказва влияние както върху процесите на превръщане на металните йони в екстрахируема форма, така и върху повърхностния

заряд на магнитните наночастици и поради това рН бе варирано в широк диапазон: 2–11. От литературата е известно, че силиконирани МНЧ имат точка на нулев заряд при рН=3 [3]. При рН>3 повърхността им е заредена отрицателно, което е предпоставка за възникване на електростатични взаимодействия между сорбента и положително заредените йони на анализите. На Фигура 14 са представени сигнали на лантанидите, измерени след ТФЕ, които са нормирани към съответните най-високи стойности, измерени в цялата серия. Вижда се, че в кисела и неутрална среда екстракцията е незначителна. В основна среда сигналите рязко нарастват, а след достигане на рН=10, остават постоянни. Поради тази причина експериментите върху безлигандната МПТФЕ на лантаниди са продължени при рН=10.



**Фигура 14** Влияние на рН върху ТФЕ на лантаниди със силиконирани МНЧ. Сигналите са нормирани към най-високите измерени (рН=10). *Постоянни условия: E - 20 min, V<sub>в.ф.</sub>=10mL; елуиране с 1 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> - 24 h в покой; 100 mg МНЧ.*

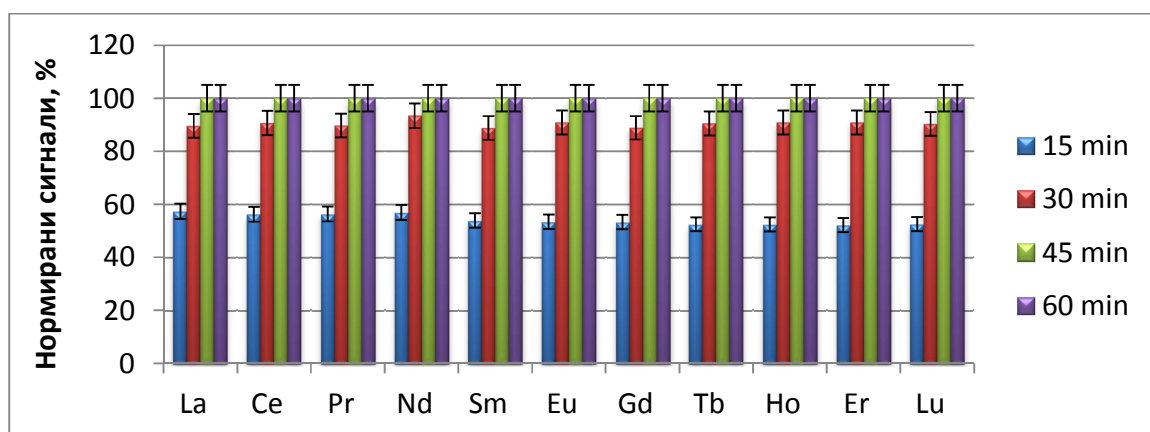
### Маса на сорбента

При постановката на този експеримент, целта бе да определим количеството сорбент, необходимо за пълно извличане на целевите елементи от големи обеми проба. Затова бе използван моделен разтвор на лантаниди, с концентрация 1 µg L<sup>-1</sup> и обем на водната фаза –

500 mL. Установихме, че сигналите за лантаниди намаляват при използване на много малки порции от МНЧ (<50 mg). Считаме, че причина за това е невъзможността да бъдат ефективно отделени малките порции от магнитната фаза от големия обем проба. Затова масата на сорбента бе варирана в интервала 50–500 mg. Резултатите показаха, че дори най-малкото използвано количество от  $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$  е достатъчно за извличане на лантанидите от моделния разтвор.

### Време за екстракция

Времето за предварителна обработка бе варирано в интервала 15 – 30 минути, като пробите се разбъркват с магнитна бъркалка. Експериментът бе проведен при ниски концентрации на лантаниди, т.е. близко до концентрациите им в природни води. Резултатите показаха, че 15 минутно разбъркване на пробата е достатъчно, за осигуряване на достъп на лантанидите до повърхността на НЧ, без да се удължава ненужно анализа.



**Фигура 15** Магнитно-подпомогнато разделяне - Сигнали за лантаниди, нормирани спрямо време за разделяне 60 минути, след реекстракция с азотна киселина. *Постоянни условия: концентрация на лантаниди  $1 \mu\text{g L}^{-1}$ ; обем на водната фаза - 500 mL; 50 mg НЧ; pH=10; Време за разбъркване - 15 минути; Реекстракция - 10 минути с  $5 \text{ mL } 0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ .*

Изследвано бе и влиянието на времето за магнитно-подпомогнато разделяне на фазите върху ефективността на екстракция. То бе

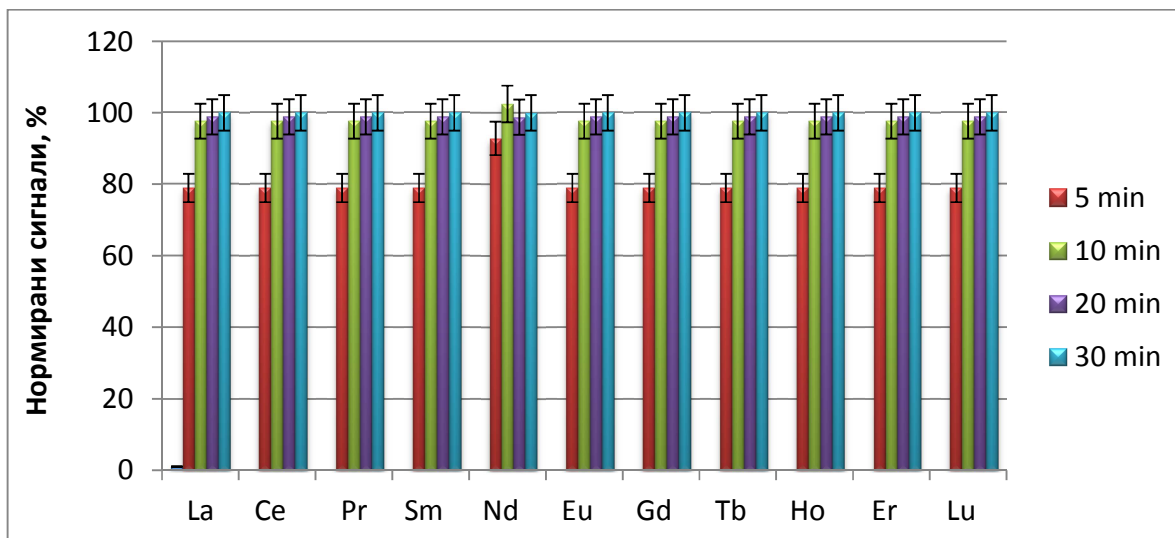
варирано в интервала 15–60 минути запазвайки обема на водната фаза 500 mL. Получените резултати са представени на Фиг. 15 и показват, че пълно разделяне на фазите се постига след 45 минути.

### **Реекстракция**

Тъй като екстракцията на лантаниди в изследваната система вероятно се дължи на сорбция на хидроксиди, които се разтварят в киселини, очаквано бе най-лесно анализите да се връщат във водна фаза в кисела среда. Като най-подходяща за маспектрален анализ отново бе избрана  $\text{HNO}_3$ . За постигане на теоретичен фактор на концентриране 100, реекстракцията бе провеждана с 5 mL от киселината, след разделяне на сорбента от матерния разтвор. Концентрацията на киселината бе варирана в интервала  $1 \text{ mol L}^{-1} - 0.01 \text{ mol L}^{-1}$ . Резултатите показаха, че няма промяна в аналитичния добив за лантаниди в целия изследван интервал от концентрации и поради тази причина бе избрана най-ниската.

Времето за разбъркване с елуиращата  $\text{HNO}_3$  бе варирано в интервала 5–30 минути, а магнитното разделяне бе извършено за 2 минути. Измерените сигнали при различно време на третиране са нормирани към съответните при 30 мин. и резултатите са представени на Фиг. 16. От графиката се вижда, че 10 минути са достатъчни за връщане на анализите във водна фаза.





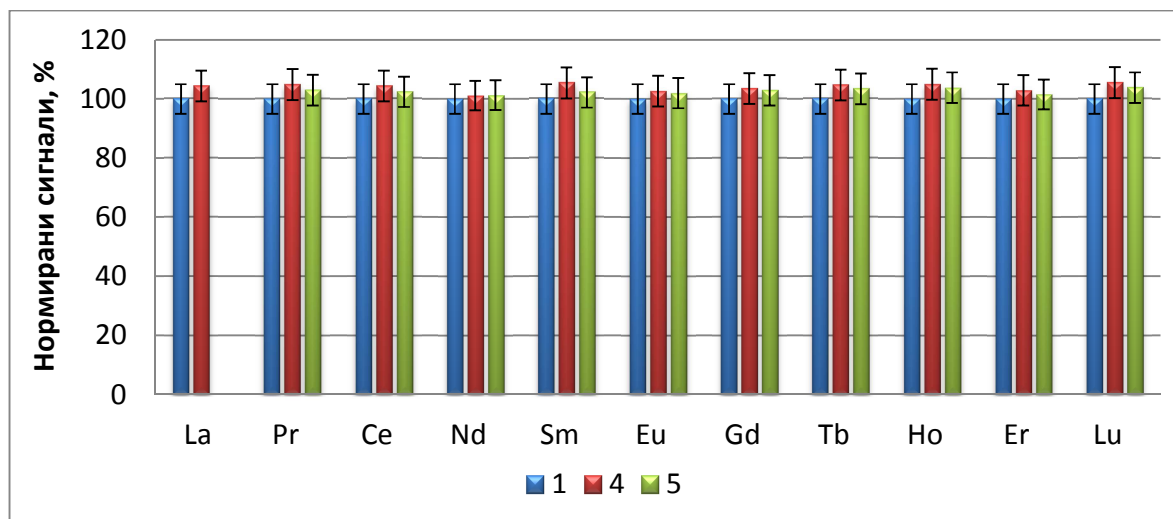
**Фигура 16** Време за реекстракция - Сигнали за лантаниди, нормирани към 30 минути реекстракция с  $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ . *Постоянни условия: концентрация на лантаниди  $1 \mu\text{g L}^{-1}$ , обем на водната фаза – 500 mL; Време за разбъркване – 15 минути; pH=10.*

### Повторно използване на сорбента

Една от ценните характеристики на силиконираниите МНЧ е тяхната химическа стабилност, която позволява повторното им използване. Затова бе проучена възможността за многократно използване на сорбента (до 5 пъти), след подходяща процедура на възстановяване. Установен бе протокол на регенериране на МНЧ чрез трикратно промиване с разредена  $\text{HNO}_3$ , веднъж с разреден амоняк и накрая с етанол. Сравнени бяха сигналите на лантаниди, получени при повторение на процедурата на екстракция (за моделни разтвори на лантаниди с постоянна концентрация) с един и същ сорбент, с тези, получени при първото използване на прякно синтезирания материал (Фиг. 17).

От представените сигнали, нормирани спрямо еднократно използване става ясно, че наночастиците запазват сорбционните си свойства при многократно употреба. Това се дължи на изключително „меките“ условия за провеждане на реекстракция. Получените

резултати за празните проби (при последващо използване на регенерираните МНЧ) показват, че те са добре почистени и няма ефекти на памет от предишното им използване.



**Фигура 17** Многократна употреба на НЧ – Сигнали на лантаниди при първа, четвърта и пета употреба, нормирани към единично използване. *Постоянни условия: концентрация на лантаниди  $1 \mu\text{g L}^{-1}$ ; обем на водната фаза - 500 mL; време за разбъркване - 15 минути; pH=10; реекстракция - 10 минути с 5 mL  $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ .*

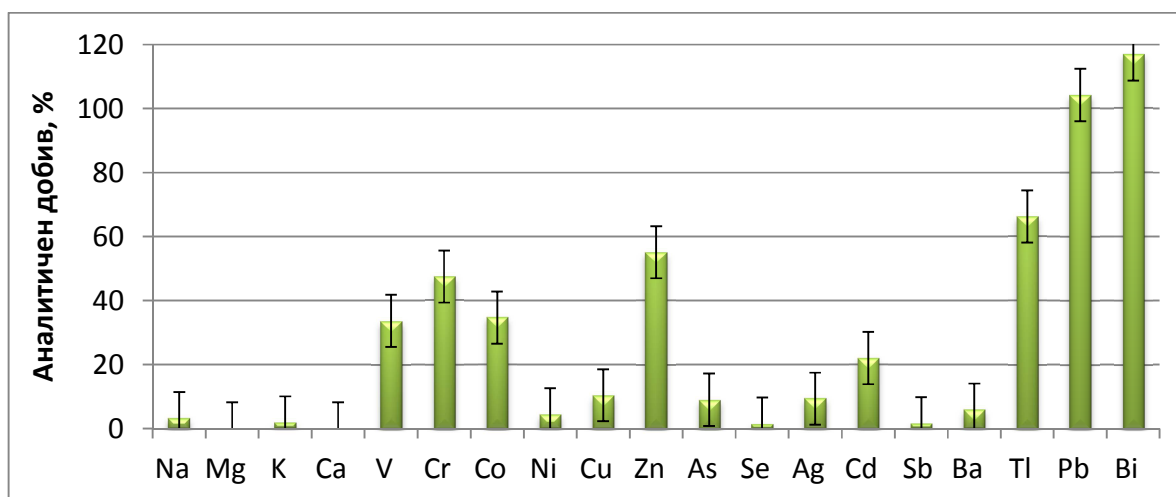
### **Изследване на съекстрахиращи се елементи при оптималните условия за провеждане на МПТФЕ за лантаниди**

Селективността на системата бе изучена в присъствие на моделен разтвор, съдържащ 28 елемента в 100-кратен излишък, по отношение концентрацията на лантаниди (лантаниди –  $1 \mu\text{g L}^{-1}$ , многоелементен разтвор –  $100 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Екстракцията е проведена при определените оптимални условия за лантаниди. Резултатите са представени на Фиг. 18 като аналитичен добив, % за съпътстващи елементи.

Очаквано, повечето алкални и алкалоземни елементи (Na, K, Mg, Ca, Ba) остават в първоначалния воден разтвор и за тях са измерени много ниски сигнали след ТФЕ. Отново следва да подчертаем, че успешното отделяне на основния пречещ елемент Ba отстранява риска от спектрални пречения при ICP-MS. Получени бяха високи добиви за Pb и

Bi, които подобно на лантанидите образуват малко разтворими хидроксида в основни разтвори. Непълна екстракция бе наблюдавана за V, Cr, Co, Zn и Tl (34–66%). За останалите елементи аналитичните добиви са < 10%.

В допълнение бе установено, че при условията на експеримента (500 mL проба, съдържаща 100 кратен излишък от съпътстващи елементи) ефективността на извличане на лантанидите не се повлиява от присъствието и съекстракцията на други елементи.



**Фигура 18** Аналитичен добив за съпътстващи елементи, %; Оптимални условия за лантаниди. Постоянни условия: концентрация на лантаниди -  $1 \mu\text{g L}^{-1}$ ; концентрация на многоелементен разтвор -  $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ , обем на водната фаза - 500 mL; Време за разбъркване - 15 минути; pH=10; Реекстракция - 10 минути с 5 mL  $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ .

Резултатите от проведените експерименти не оправдаха очакванията за по-ниска селективност на системата за МПТФЕ на лантаниди, основана на реакция на образуване на хидроксида. Въпреки че в тази система не въвеждаме лиганд, проявяващ афинитет към йоните на лантаниди, броят на съекстрахираните съпътстващи елементи е по-малък, а степента им на екстракция е по-ниска в сравнение с двете системи описани в настоящото изследване, именно ТТЕ и ЕТК.

**Аналитични характеристики и приложение на оптимизираната система МПТФЕ-(MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>)-ICP-MS определяне на лантаниди в реални проби природни води**

Калибрационните характеристики на разработения метод за магнитно-подпомогната твърдофазна екстракция с магнитни НЧ и мас-спектрална детекция са изчислени след измерване на 5 стандартни разтвора и празна проба, преминали през оптимизираната екстракционна процедура. Резултатите са представени в Таблица 6. Постигнати са много високи коефициенти на детерминираност между 0.9977 и 0.9999 за концентрационен интервал – 0.005–2 µg L<sup>-1</sup>. Представени са процедурните граници на определяне, изчислени на съгласно Уравнение 3. Изключително ниските стойности, които постигнахме се дължат едновременно на високия фактор на концентриране и оптимизация на инструменталните условия за измерване. Времето за наблюдение на всеки масов пик бе увеличено от стандартно 0.1 s, до 0.5 s, което доведе до стабилизиране на сигналите и понижаване на границите на откриване. Постигнатите фактори на обогатяване, изчислени като отношение на наклоните от калибрация със стандарти, преминали през процедурата и водни стандарти са в интервала 75 (Pr) – 88 (Ho). Считаме, че разликата в теоретичния фактор на концентриране 100 и получените фактори на обогатяване се дължи на невъзможност за събиране на цялата фракция наночастици от големия обем водна проба (500 mL) при магнитно подпомогнатото разделяне.

Оптимизираната екстракционна процедура бе приложена за определяне на лантаниди в пет реални проби от повърхностни и солени води. Калибрацията бе извършена с чрез стандартни разтвори и празна проба, преминали през оптимизираната процедура на ТФЕ с MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>. Точността на процедурата бе потвърдена чрез анализ на

сравнителен материал – SPS-SW1 и методът на добавено/намерено за повърхностни и солени води.

**Таблица 6** Аналитични характеристики на МПТФЕ, получени при измерване на 5 калибрационни стандарта и празна проба, преминали през процедурата; концентрационен интервал: 0.005–2  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; вътрешен стандарт Re;  $\text{FO}\sim 82$ ; Границите на определяне са изчислени при време за измерване на изотоп 0.5 s и 10 повторения на празната проба.

	Наклон*	SD	Отрез**	SD	R <sup>2</sup>	MLOQ, води $\text{ng L}^{-1}$	MLOQ***, растение $\mu\text{g kg}^{-1}$	EF
<sup>139</sup> La	13.3	0.3	0.001	0.02	0.9983	0.2	0.5	78
<sup>140</sup> Ce	18.7	0.1	0.022	0.01	0.9999	0.09	0.2	77
<sup>141</sup> Pr	21.7	0.1	-0.004	0.01	0.9999	0.03	0.08	75
<sup>145</sup> Nd	4.2	0.1	0.001	0.01	0.9977	0.16	0.4	82
<sup>147</sup> Sm	2.6	0.1	-0.001	0.01	0.9999	0.2	0.5	84
<sup>153</sup> Eu	10.3	0.2	0.278	0.02	0.9989	0.09	0.2	83
<sup>157</sup> Gd	3.9	0.1	0.001	0.02	0.9999	0.23	0.6	79
<sup>159</sup> Tb	21.9	0.2	-0.014	0.02	0.9996	0.03	0.08	83
<sup>165</sup> Ho	23.3	0.2	-0.019	0.02	0.9996	0.03	0.08	88
<sup>166</sup> Er	7.5	0.1	-0.006	0.05	0.9998	0.13	0.3	87
<sup>175</sup> Lu	23.7	0.2	-0.026	0.02	0.9997	0.03	0.08	86

Наклон\* –  $\text{cpsLn cpsIS}^{-1} \text{ L } \mu\text{g}^{-1} \text{ Ln}$ ; Отрез\*\* –  $\text{cpsLn cpsIS}^{-1}$ ; \*\*\* методичните граници на определяне за растителни проби са изчислени с фактор на концентриране  $\text{FK}=8$ .

Поради ограничения обем на сравнителния материал и относително високото съдържание на лантаниди в него, както и при проби за морска вода и повърхностна вода № 5 процедурата на ТФЕ е проведена с 25 mL изходен разтвор, което осигурява  $\text{FK}=5$ . Измерените концентрации са представени в Таблица 7. Получените данни за сравнителния материал SPS-SW1 са статистически неразличими от сертифицираните стойности. Аналитичният добив за всички елементи е в интервала 91–103 %.

**Таблица 2** Концентрация на лантаниди във водни проби след МПТФЕ-ICP-MS, ng L<sup>-1</sup>, аналитичен добив на добавките, % измерени и сертифицирани стойности за материали за качествен контрол µg L<sup>-1</sup>. U, k=2 – разширена инструментална неопределеност; U, k=2\* - разширена неопределеност по сертификат.

	Повърхн.вода			Морска вода			CCM – SPS-SW1			
	ng L <sup>-1</sup>	U, k=2	R, %	ng L <sup>-1</sup>	U, k=2	R, %	Изм., µg L <sup>-1</sup>	U, k=2	Реф. Конц. µg L <sup>-1</sup>	U*, k=2
<b>La</b>	676	6.3	97	104.0	0.2	NA	<b>0.50</b>	0.02	<b>0.50</b>	0.01
<b>Ce</b>	109	5.7	97	19.7	0.1	97	<b>0.48</b>	0.02	<b>0.50</b>	0.01
<b>Pr</b>	551	4	103	3.5	0.1	96	<b>0.49</b>	0.01	<b>0.50</b>	0.01
<b>Nd</b>	43.8	0.9	97	1.3	0.1	103	<b>0.48</b>	0.02	<b>0.50</b>	0.01
<b>Sm</b>	268	16.0	91	3.2	0.5	97	<b>0.52</b>	0.02	<b>0.50</b>	0.01
<b>Eu</b>	91	2.6	92	25.6	1	95	<b>0.50</b>	0.02	<b>0.50</b>	0.01
<b>Gd</b>	156	3.1	92	4.8	0.5	95	<b>0.50</b>	0.03	<b>0.50</b>	0.01
<b>Tb</b>	10.5	1.0	92	0.7	0.1	92	<b>0.48</b>	0.01	<b>0.50</b>	0.01
<b>Ho</b>	10.5	1.4	93	1.0	0.1	93	<b>0.49</b>	0.01	<b>0.50</b>	0.01
<b>Er</b>	46.3	6.4	93	2.6	0.3	95	<b>0.48</b>	0.03	<b>0.50</b>	0.01
<b>Lu</b>	192	14	90	0.6	1.2	94	<b>0.49</b>	0.01	<b>0.50</b>	0.01

*МПТФЕ, основана на силиконирани мангано-феритни наночастици (MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>) позволява ефективно извличане на йоните на лантаниди в основна среда. Директното превръщане на лантанидите в екстрахируеми хидроксиди облекчава процедурата. Методът добре се съчетава както с ICP-MS, така и с ICP-OES. Комбинацията от високи фактори на обогатяване в съчетание с ниски степени на екстракция за съпътстващи елементи позволяват надеждно определяне на следови съдържания от лантаниди в природни води и растителни проби с различен матричен състав.*

#### IV.7. Сравнение с други методи

Постигнатите аналитични характеристики на трите предложени комбинирани метода: TTE-ICP-MS и ETK-ICP-MS с 3-етиламино-бут-2-енова киселина фениламид и МПТФЕ-ICP-MS са сравнени с подобни изследвания открити в научната литература, върху екстракция на следови съдържания на лантаниди във води, растения и почви в Таблица 8.

Представени са и две приложения на разработените комбинирани методи (TTE-ICP-MS и МПТФЕ-ICP-MS) за анализ на растителни проби след съответната киселинна минерализация, за които точността бе доказана чрез анализ на сравнителен референтен материал CCM NCS DC73348.

Когато оптимизираните методи за предварително концентриране се прилагат за анализ на води, постигнатото концентриране на лантанидите директно влияе върху намаляване на границите на откриване. При анализ на лантанидите в растителни проби се постига по-нисък фактор на концентриране поради необходимостта от предварителна неутрализация на силно-киселите разтвори на пробите и следва да се отчете разреждането на пробата при разтваряне, както е показано във Уравнение 3.

При сравнение на трите системи за предварително концентриране на лантаниди, предложени в настоящата работа се вижда, че най-ниски граници на определяне във води се постигат с МПТФЕ-ICP-MS, което е логично предвид по-високият фактор на концентриране. Този комбиниран метод показва по-добри граници на определяне, в сравнение с други варианти на ТФЕ, базирани на наноматериали като:  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{полианилин-графен}$  [4] и нанотръбички от  $\text{TiO}_2$  [7].

Най-ниски граници на откриване са докладвани от авторите в [9], но следва да отбележим, че този резултат се дължи от една страна на огромните фактори на концентриране, допълнени от изключително ефективната комбинация с ETV-ICP-MS, предлагаща значително по-висока чувствителност на крайния метод за детекция от конвенционалното пулвелизиране на разтвори, използвано от нас. Не може да не отбележим и факта, че двустепенната екстракционна система (ТФЕ + ТТМЕ) и значително по-вреемемкото електротермично изпаряване усложняват предложения от тях метод и удължават времето за анализ.

При оптимизираните процедура за ТТЕ и ЕТК на лантаниди от растителни проби се постига намаляване на границите на определяне в съчетание с премахване на спектрални пречения, в сравнение с получените граници на откриване при директен анализ на киселинно минерализирани растения с ICP-MS, описани в [4].

В заключение може да се каже, че оптимизираните процедури за екстракция на лантаниди, а именно ТТЕ-ICP-MS и ЕТК-ICP-MS с енаминон 3 и МПТФЕ-ICP-MS са ефективни и подходящи за съчетаване с конвенционално пробовъвеждане в ICP-MS, а постигнатите граници на определяне са съпоставими с публикуваните в научната периодика. Всички предложени от нас комбинирани методи са лесно изпълними и не налагат използване на специализирана техника и усложнени процедури на предварително концентриране.

Многообразието от методи за екстракция и инструментални методи, илюстрирано в Таблица 8, както и периодът, от който са показаните статии (2001–2016), показва актуалността на дискутирания в дисертацията проблем.



**Таблица 8** Сравнение на аналитични характеристики на публикувани методи за определяне на лантаниди в следови концентрации в природни обекти с разработената методика за TTE-ICP-MS.

Източник, Аналити	Проба	Метод за концентриране	Инстр. метод	LOD	ФК
[5] 2014 Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	Чаени листа	ТФЕ Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> @поли - анилин-графен	ICP-MS	0.04–1.49 ng L <sup>-1</sup>	50*
[6] 2015 La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	Води	Дисперсивна TTE без външен лиганд	ICP-MS	0.085– 3.33 ng L <sup>-1</sup>	16**
[7] 2015 Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	Води	polymer- complexation– ultrafiltration (PCUF)	ICP-MS	0.6–2.6 ng L <sup>-1</sup> (LOQ***)	3**
[8] 2013 La, Ce, Eu, Gd, Lu, Yb	Чаени листа и води	Онлайн ТФЕ с TiO <sub>2</sub> - нанотръбички	ICP-MS	0.19–1.2 ng L <sup>-1</sup>	100*
[9] 2007 Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	Води и почви	ТТЕ, диметилхептил метил фосфат (P350) и 1-фенил- 3-метил-4- бензоил- пиразалон-5 (PMBP)	ETV- ICP-MS	0.02–0.09 ng L <sup>-1</sup>	4.3– 5.8*
[10] 2014 Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	Води и седимент	Двойна дисперсивна: ТФЕ + ТТМЕ	ETV- ICP-MS	0.003– 0.073 ng L <sup>-1</sup>	234 - 566*

[11] 2016 Y, La, Nd, Sm, Gd, Ho, Er, Yb	Води	Mixed micelle- mediated extr. (Alizarin Red S and cetyltrimethylamm oniumbromide+TX- 114+KI)	ICP- OES	0.04–0.92 $\mu\text{g L}^{-1}$	90- 97*
[12] 2013 La, Sm, Pr, Nd	Почви	ТФЕ с carbon- ferrite магнитен нанокомпозит	ICP- OES	0.5–10 $\mu\text{g L}^{-1}$	141- 246*
[4] 2001 Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	Растения	Не е приложен	ICP-MS	0.9–6 $\text{ng g}^{-1}$	-
<b>Настоящо изследване</b> La, Ce, Eu, Gd, Er	Растения	ТТЕ, Енаминон 3	ICP-MS	0.2–1.2 $\text{ng g}^{-1}$ (LOQ***)	10**
	Води			0.7–12 $\text{ng L}^{-1}$ (LOQ***)	
<b>Настоящо изследване</b> La, Ce, Eu, Gd, Er	Растения	ЕТК, Енаминон 3	ICP-MS	0.7–4.3 $\text{ng g}^{-1}$	10**
	Води			0.7–4.3 $\text{ng L}^{-1}$ (LOQ***)	
<b>Настоящо изследване</b> La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Er, Lu	Растения	ТФЕ, $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$	ICP-MS	0.03–0.2 $\text{ng g}^{-1}$	
	Води			0.03–0.2 $\text{ng L}^{-1}$ (LOQ***)	100**

Забележка: \*ФО –представен е фактор на обогатяване; \*\*ФК – представен е фактор на концентриране, като отношение на краен към начален обем; \*\*\* представени са LOQ.

## V. Заключение:

✓ Изучаваните съединения от клас енаминони (Третичен бутил [2-(2-карбамоил-1-метилвиниламино)-етил]-карбамат, Третичен бутил-[2-(2-фенилкарбамоил-1-метилвениламино)-етил]-карбамат, Фениламид на 3-етиламинобут-2-енова киселина) образуват стабилни комплекси с йоните на лантаниди и осигуряват ефективното им разделяне от съпътстващи алкални и алкалоземни елементи при ТТЕ и ЕТК.

✓ Разделянето на лантанидите от барий по време на екстракцията премахва спектралното пречене при анализ на водни и растителни проби с ICP-MS.

✓ Оптимизираната процедура за течно-течна екстракция на лантаниди, основана на реакция с 3-етиламино-бут-2-енова киселина фениламид и реекстракция във воден разтвор на азотна киселина е бърза, лесна за изпълнение и крайните разтвори са подходящи за въвеждане в индуктивно свързана плазма.

✓ Получените добиви за лантаниди при екстракция при температура на коагулация с 3-етиламино-бут-2-енова киселина фениламид са по-високи, а селективността му е по-добра в сравнение с класическия лиганд 8-хидроксихинолин. Избягването на стъпката на реекстракция опростява процедурата. Разредените крайни разтвори на ПАВ-обогатената фаза не влошават значимо условията за генериране на сигнали в плазмения разряд.

✓ Магнитно-подпомогната твърдофазна екстракция, основана на силиконирани мангано-феритни нано частици ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ) протича ефективно в основна среда, без необходимост от допълнителна комплексобразователна реакция и осигурява отделяне на барий и голяма част от съпътстващите метални йони от матрицата. Меките условия на реекстракция позволяват до 5-

кратно използване на нано частиците. С оптимизираната процедура за твърдофазна екстракция могат да се постигнат високи фактори на обогатяване.

✓ Предложени са комбинирани методи за предварително отделяне на йоните на лантаниди от водна среда, тяхното концентриране и последващ спектрален анализ. Точността на разработените методи за определяне на лантаниди е доказана чрез анализ на сертифицирани референтни материали и метода „добавено-намерено“ за природни води и растения.

## VI. Приноси

Принос	Препратка
1. За първи път е доказано приложението на съединения от клас $\beta$ -енаминони като лиганди за екстракция на лантаниди от водни проби.	IV.2.
2. Доказана е приложимостта на $MnFe_2O_4@SiO_2$ за твърдофазна екстракция на лантаниди в основна среда без внасяне на въшен лиганд.	IV.6
3. Разработени са 3 комбинирани метода, за разделяне и концентриране на лантаниди от водни разтвори, а именно:  ✓ ТТЕ-Енаминон-ICP-MS ✓ ЕТК-Енаминон- ICP-MS ✓ $MnFe_2O_4@SiO_2$ -ТФЕ-ICP-MS.	IV.3. – IV.6.
4. За първи път е оценена възможността за определяне на следови концентрации на лантаниди чрез MP-AES.	

## VII. Цитирана литература:

- [1] EPA, "Rare Earth Elements: A Review of Production, Processing, Recycling, and Associated Environmental Issues" no. December, 2012.
- [2] N. De Jong, M. Draye, A. Favre-Réguillon, G. LeBuzit, G. Cote, and J. Foos, "Lanthanum(III) and gadolinium(III) separation by cloud point extraction," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 291, pp. 303–306, 2005.
- [3] Д. Георгиева, Твърдофазна екстракция с магнитни наночастици при анализ на следови елементи чрез плазмена спектрометрия. 2015.
- [4] J. Ivanova, S. Korhammer, R. Djingova, H. Heidenreich, and B. Markert, "Determination of lanthanoids and some heavy and toxic elements in plant certified reference materials by inductively coupled plasma mass spectrometry," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 56, no. 1, pp. 3–12, 2001.
- [5] S. Su, B. Chen, M. He, B. Hu, and Z. Xiao, "Determination of trace/ultratracer rare earth elements in environmental samples by ICP-MS after magnetic solid phase extraction with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@polyaniline-graphene oxide composite," *Talanta*, vol. 119, pp. 458–66, 2014.
- [6] İ. Çelik, D. Kara, C. Karada, A. Fisher, and S. J. Hill, "Talanta A novel ligandless-dispersive liquid – liquid microextraction method for matrix elimination and the preconcentration of rare earth elements from natural waters," vol. 134, pp. 476–481, 2015.
- [7] H. Duan, J. Lin, Z. Gong, J. Huang, and S. Yang, "Removal of High-Salinity Matrices through Polymer- Complexation-Ultrafiltration for the Detection of Trace Levels of REEs Using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry," *Talanta*, vol. 143, pp. 287–293, 2015.
- [8] S. Chen, S. Zhu, and D. Lu, "Titanium dioxide nanotubes as solid-phase extraction adsorbent for on-line preconcentration and determination of trace rare earth elements by inductively coupled plasma mass spectrometry," *Microchem. J.*, vol. 110, pp. 89–93, Sep. 2013.
- [9] J. Yin, B. Hu, M. He, and Z. Jiang, "Determination of trace rare earth elements in environmental samples by low temperature electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry after synergistic extraction with dimethylheptyl methyl phosphate and 1-phenyl-3-methyl-4-benzo," *Anal. Chim. Acta*, vol. 594, no. 1, pp. 61–68, 2007.
- [10] X. Q. Guo, X. T. Tang, M. He, B. B. Chen, K. Nan, Q. Y. Zhang, and B. Hu, "Dual dispersive extraction combined with electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry for determination of trace REEs in water and sediment samples," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 38, p. 19960, 2014.
- [11] M. M. Hassanien, I. M. M. Kenawy, M. E. Khalifa, and M. M. Elnagar, "Mixed micelle-mediated extraction approach for matrix elimination and separation of some rare earth elements," *Microchem. J.*, vol. 127, pp. 125–132, 2016.
- [12] F. Tajabadi, Y. Yamini, and M. R. M. R. Sovizi, "Carbon-based magnetic nanocomposites in solid phase dispersion for the preconcentration some of lanthanides, followed by their quantitation via ICP-OES," *Microchim. Acta*, vol. 180, no. 1–2, pp. 65–73, 2013.

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

### **Постерни доклади**

1. Evelina K. Varbanova, Plamen A. Angelov, Violeta M. Stefanova; A model study of pH effect on enaminone complexation activity towards some metals. International Scientific Events, Ecology and safety, 8-12 June 2014, Elenite, Bulgaria

2. Evelina K. Varbanova, Plamen A. Angelov, Violeta M. Stefanova. Model study on lanthanides LLE by 3-Ethylamino-but-2-enoic acid phenylamide from aqueous media prior to ICP-MS trace analysis. Thermo scientific, ACM2 and University of Plovdiv international workshop 21.05.2014 Plovdiv, Bulgaria

3. Evelina K. Varbanova, Plamen A. Angelov, Kiril K. Simitchiev, Violeta M. Stefanova; Application of Enaminones as New Ligands for Cloud Point Extraction of Lanthanides. 8<sup>th</sup> National Conference on Chemistry, Chemistry for sustainable development, 26-28 June, Sofia, Bulgaria.

4. Evelina K. Varbanova, Plamen A. Angelov, L. Kainarova, Kiril K. Simitchiev, Violeta M. Stefanova; Comparison of 8-hydroxyquinoline and 3-ethylamino-but-2-enoic acid phenylamide efficiency for Cloud Point Extraction of trace Rare Earth elements. Конференция на СУБ Пловдив, 31.10-1.11.2014

5. E. Varbanova, D. Georgieva, V. Stefanova; ICP-MS DETERMINATION OF LANTHANIDES IN DRINKING WATER AFTER LIGANDLESS SPE WITH  $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$  MNPs. Thermo scientific, ACM2 and University of Plovdiv international workshop 20.05.2015 Plovdiv, Bulgaria

6. Evelina K. Varbanova, Violeta M. Stefanova; A comparative study of Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry and Microwave Plasma Atomic Emission Spectrometry for THE direct determination of lanthanides in water and environmental samples. International Scientific Events, Ecology and safety, 4-8 June 2015, Elenite, Bulgaria

7. Evelina K. Varbanova, Plamen A. Angelov, Violeta M. Stefanova; ICP-MS determination of lanthanides in plant digest after LLE with 3-Ethylamino-but-2-enoic acid phenylamide. 7<sup>th</sup> Black sea Basin Conference on Analytical Chemistry – 10-15.09.2015 Golden sands, Varna Bulgaria

8. Евелина Върбанова, Виолета Стефанова; Методи за корекция на спектрални пречения върху лантаниди в масспектрометрията с индуктивно свързана плазма. Семинар с международно участие на ACM2, Thermo Fisher Scientific и Пловдивски Университет „Паисий Хилендарски” - Иновативни техники и методи в областта на аналитичната химия 7.06.2016 г., Пловдив

9. Evelina K. Varbanova, P. Angelov, K. Simitchiev, V. Stefanova; ICP-MS determination of lanthanides in waters after CPE with 3-ethylamino-but-2-enoic acid phenylamide. 10-та научна конференция по Химия с международно участие, Пловдив, 09-11.10.2016 г.

### Устни доклади

1. В. Стефанова, К. Симитчиев, Д. Георгиева, Е. Върбанова, В. Кметов, N. Kovachev, M. Hidalgo, A. Canals; Комбинирани методи за следови елементен анализ, базирани на съвременни екстракционни системи. Thermo scientific, ACM2 and University of Plovdiv international workshop 20.05.2015 Plovdiv, Bulgaria

2. Евелина Върбанова, Виолета Стефанова; Проблеми, породени от матрицата при директно определяне на лантаниди в екологични обекти чрез плазмени спектрални методи. Трета научна конференция за студенти и докторанти „Предизвикателства в химията” Пловдив, 27-28.11.2015

3. Евелина Върбанова, Деяна Георгиева, Ивелина Петрова, Виолета Стефанова; Магнитно подпомогната твърдофазна екстракция на лантаниди със силиконирани мангано-феритни наночастици от природни води. 15-та конференция по Химия за студенти и докторанти, 18-20.05.2016 г., София

4. Евелина Върбанова, Пламен Ангелов, Кирил Симитчиев, Деяна Георгиева, Виолета Стефанова; Изследване на аналитичните възможности на

екстракционни системи за предварително разделяне и концентриране на лантаниди, в съчетание със спектрални методи за детекция. ФОРУМ НАУКА „МЛАДИ УЧЕНИ 2016“, ПУ „П. ХИЛЕНДАРСКИ“, Пампорово, 2016

**Дипломна работа** – „Приложение на магнитно-подпомогната твърдофазна екстракция, основана на силиконирани мангано-феритни наночастици, за предварително разделяне и концентриране на лантаниди от водна среда, в съчетание с ICP-MS метод за детекция“, Ивелина Пенчева Петрова (ОКС бакалавър, Компютърна химия, 2016).

### **Публикации в специализирани списания**

1. Evelina K. Varbanova, Plamen A. Angelov, Violeta M. Stefanova; A model study of pH effect on enaminone complexation activity towards some metals. International Scientific Publications – Ecology and safety, vol. 8, pp. 205-213; 2014

2. Evelina K. Varbanova, Violeta M. Stefanova; A comparative study of Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry and Microwave Plasma Atomic Emission Spectrometry for the direct determination of lanthanides in water and environmental samples. International Scientific Publications – Ecology and safety, vol. 9, pp. 362-374; 2015

3. Evelina K. Varbanova, Plamen A. Angelov, Violeta M. Stefanova; Study of 3-Ethylamino-but-2-enoic acid phenylamide as a new ligand for preconcentration of lanthanides from aqueous media by liquid-liquid extraction prior to ICP-MS analysis. [Talanta](#), [Volume 160](#), 1 November 2016, Pages 389–399; IF 4.035.

4. Evelina K. Varbanova, P. A. Angelov, K. K. Simitchiev, L. I. Kaynarova, V. M. Stefanova; Cloud point extraction of lanthanides with 3-ethylamino-but-2-enoic acid phenylamide from water samples prior to ICP-MS determination. Bulgarian chemical communications; IF 0.349 – **ПРИЕТА ЗА ПЕЧАТ, 2017**