

ИНСТИТУТ ПО ОБЩА И НЕОРГАНИЧНА ХИМИЯ
БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ

Лидия Петкова Иванова

***„Аналитично охарактеризиране на природни
материали и изследването им като биосорбенти за
пречистване на води”***

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

***на дисертационен труд, представен за придобиване
на образователна и научна степен „доктор“***

Научно направление 4.2. Химически науки
специалност 01.05.04 „Аналитична химия“

Научни ръководители:

доц. д-р Албена Дечева-Чакърва

доц. д-р Паунка Новачка

София, 2022г.

Дисертацията съдържа 135 страници, в които са включени 37 фигури, 16 таблици и 275 цитирани литературни източника.

Дисертационният труд е обсъден и насочен за защита от Колоквиума на ИОНХ-БАН на заседание, състояло се на 06.04.2022г.

Докторантката е зачислена в задочна докторантура към ИОНХ – БАН на 01.08.2015г.

Защитата на дисертационния труд ще се състои наг. от.....часа в
.....

Материалите по защитата са на разположение на интересуващите се в канцеларията на ИОНХ – БАН, бл.11, стая 302.

I. УВОД

Всички живи организми са изградени от химични елементи. Почти всички елементи, срещащи се в природата, могат да се открият в много растителни видове. По начина им на усвояване от растенията елементите се разделят на две основни групи: неминерални и минерални. Неминерални химични елементи са макроелементите С, Н и О, които се усвояват от въздуха и водата. Наричат се още структурни елементи и представляват повече от 90% от масата на растенията.

Минералните химични елементи растенията усвояват от почвата. Тези елементи значително влияят на различни биохимични процеси при растения, животни и хора. Те играят важна роля във формирането на активни съставки при растенията, които са свързани с техните лечебни свойства. От друга страна растенията са ценен източник на минерални елементи за човека, тъй като те са в основата на хранителната верига. Някои от минералните елементи като Cu, Co, Zn, Ni, Mn, Se и др. могат да проявят токсичност при високи концентрации, превишаващи пределно допустимите или над тези, необходими за поддържане на нормални биологични функции.

Растенията могат лесно да бъдат замърсени, най-вече с токсични метали от различни източници, предимно антропогенната дейност. Замърсяването на околната среда представлява сериозен проблем от гледна точка на качеството на медицинските растения и техните продукти. Затова в последните години се забелязва все по-голям интерес към изучаване на елементния състав на растенията.

Две от разновидностите на методите на атомната спектрометрия – атомноабсорбционна (AAS) и атомноемисионна (AES), включващи методите пламъкова AAS, електротермична AAS, AAS с хидридно генериране, AAS с непрекъснат източник на лъчение и ICP-OES (Оптична емисионна спектрометрия с източник на възбуждане индуктивно свързана плазма) до днес остават най-популярните техники за определяне на елементи в различни по вид матрици, включително растителни материали. Въпреки несъмнените си предимства, те имат и недостатъци, които са преодолени при директните методи на атомната спектрометрия за елементен анализ на твърди проби. Директните методи включват техниките SS-ETAAS (Директен електротермичен атомноабсорбционен анализ) и ETV-ICP-OES (Електротермично изпарение, съчетано с оптична емисионна спектрометрия с източник на възбуждане индуктивно свързана плазма) и все повече се налагат в последно време. Методът ETV-ICP-OES е многоелементен, надежден, с широк динамичен обхват, подходящ за определяне на есенциални, неесенциални и токсични елементи в растителни материали.

Някои елементи създават сериозни екологични проблеми, в това число и замърсяване на повърхностни, подземни и отпадни води. Най-често водите се замърсяват с токсични метали, включително мед. Според степента на опасност за здравето на човека, медта принадлежи към втора група по токсичност, като е значително по-токсична за водните организми, отколкото за човека. От друга страна медта е третият най-широко използван метал в света, следователно съществуват доста източници на замърсяване с мед [1]. Затова нейното отстраняване от природните водоеми е проблем от съществено значение.

Стандартните физико-химични методи за отстраняване на метални йони от водни разтвори имат редица недостатъци, което налага търсенето на по-ефективни алтернативни методи. Един от тези методи е биосорбцията, която използва биоматериали за очистване и е считана за ефективен, иновативен, надежден, икономически изгоден и екологосъобразен метод за пречистване на водни разтвори от токсични метали. През последните десетилетия проучванията върху възможностите за приложение на биосорбцията, като алтернатива на химическите технологии, са особено интензивни и са концентрирани в три основни направления: скрийнинг на ефективни биосорбенти; оптимизация на процесните параметри; изясняване на основния механизъм на сорбция.

В последните години етерично-маслените растения предизвикват все по-голям интерес като биосорбенти, тъй като съдържат множество активни фитоконпоненти, способни да свързват метали. Използвайки възобновим или отпадъчен материал, биосорбцията може да е икономически още по-атрактивна от познатите конвенционални методи за очистване. При производството на етерични масла се генерират големи количества отпадъци, което поставя въпроса за тяхното оползотворяване. В тази връзка предизвикателство е изследването на биосорбционните способности и на отпадъчните растителни материали след извличането на етеричните масла от тях.

Изследванията в настоящия дисертационен труд са насочени към три основни екологични проблема: разработване на «зелен» аналитичен метод за определяне на минералния състав на растителни материали; пречистване на води, замърсени с медни (II) йони; оползотворяване на растителни отпадъци.

II. ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

В настоящия дисертационен труд бяха поставени следните цели:

1. Да се предложи и оптимизира аналитичен метод за определяне на минералния състав на растителни проби по отношение на максимален брой елементи, отговарящ на концепцията за «зелен» аналитичен метод, щадящ околната среда;

2. Да се изследва ефективността на избраните растителни материали с оглед използването им като биосорбенти за пречистване на води от медни (II) йони.

Задачи на дисертационния труд:

1. Да се подберат подходящи растителни материали за охарактеризиране и потенциалното им използване като биосорбенти за пречистване на замърсени води от медни (II) йони;

2. Да се разработи ETV-ICP-OES метод за директното определяне на максимален брой елементи в широк концентрационен обхват в избраните растителни материали. За целта да се оптимизират всички стъпки на анализа, както следва:

- да се изберат подходящи аналитични линии за всеки елемент, които са с високо съотношение сигнал/шум и свободни от пречения;

- да се предложи подходящ газ-модификатор като алтернатива на широко използвания фреон, чиято употреба все повече се ограничава;

- да се създаде универсална време-температурна програма с цел едновременното определяне на голям брой елементи в широк концентрационен обхват без матрични пречения;

- да се докаже, че при така оптимизираните условия е възможно просто калибриране спрямо водни стандартни разтвори;

- да се оцени възпроизводимостта и точността на анализа и се определят границите на откриване;

- да се проведе статистическа обработка на получените резултати от елементния анализ.

3. Да се изследват адсорбционните свойства на избраните растителни материали по отношение на йони на токсични метали:

- да се охарактеризират избраните биоматериали с оглед използването им като биосорбенти;

- да се изследва влиянието на основните параметри (време на контакт, киселинност на изходните разтвори, температура, изходна концентрация на металните йони и количество биосорбент) върху адсорбционния процес;

- да се изследва равновесното състояние и кинетиката на адсорбция на металните йони;

- да се изследва механизмът на адсорбция;

- да се оцени ефективността на избрани биосорбенти за почистване на замърсени води;

- да се изследват възможностите за регенериране на биосорбентите и на медта.

III. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

III.1. Потенциални биосорбенти и пробоподготовка

III.1.1. Описание на изходните растителни материали

В настоящия дисертационен труд са изследвани осем широко разпространени и достъпни етерично-маслени растения, описани в таблица 1.

Таблица 1. Изследвани етерично-маслени растения

Етерично-маслено растение	Латинско наименование	Изследвана част	Означение
Джоджен	<i>Mentha spicata L.</i>	листа	MS
Седефче	<i>Ruta graveolens L.</i>	листа, стъбла, съцветия	RG
Маточина	<i>Melissa officinalis L.</i>	листа	MO
Машерка	<i>Thymus vulgaris L.</i>	листа	TV
Жълт кантарион	<i>Hypericum perforatum L.</i>	листа, стъбла, съцветия	HP
Бял равнец	<i>Achillea millefolium L.</i>	листа, стъбла, съцветия	AM
Копър	<i>Anethum graveolens L.</i>	листа, стъбла	AG
Лавандула	<i>Lavandula angustifolia L.</i>	съцветия	LA

Освен това са изследвани и два отпадни продукта от маточина и лавандула, означени съответно като М и L, след извличане на етеричните масла от тях. Те, както и растителните материали от маточина и лавандула са предоставени от Дестилерия “Етерични масла и билки”, с. Жельо Войвода, гр.Бургас. До този момент няма литературни данни за използването на избраните от нас растителни материали като биосорбенти по отношение на медни (II) йони.

III.1.2. Пробоподготовка

Растителните материали са промити трикратно с двойнодестилирана вода, изсушени са в сушилня при 60°C за 48 часа и са смлени до размер на частиците под 0.2 mm.

III.2. Определяне на елементния състав на растителни материали с метода ETV-ICP-OES

III.2.1. Гранулометричен анализ

За гарантиране представителност и хомогенност на пробите за последващите експерименти е изследвано разпределението на частиците по размер с помощта на Dynamic Image Analyzer Camsizer XT, X-Dry (Retsch Technology, Germany). Всички измервания са повторени и са дискутирани осреднените резултати.

III.2.2. Инструментални параметри и настройки

Елементният състав на изследваните растителни материали е установен с помощта на метода ETV-ICP-OES. За целта е използван ICP-спектрометър SPECTRO ARCOS (SPECTRO A. I. GmbH & Co. KG, Kleve, Germany), свързан с електротермичен изпарител ETV 4050 A (Spectral Systems, Fürstfeldbruck, Germany). Данни за използваната апаратура

са представени в таблица 2. За претегляне на пробите е използвана микровезна MT 5 (Mettler Toledo, Greifensee, Switzerland).

Таблица 2. Инструментални параметри и настройки

ICP-OES ARCOS (Spectro)	Оптична система – полихроматор с дифракционна решетка	Paschen-Runge
	Мощност на радиочестотния генератор	1600 W
	Наблюдение на плазмата	Аксиално
	Разположение на горелката	Вертикално
	Скорост на охлаждащия газ	16.5 L min ⁻¹
	Скорост на спомагателния газ	1.6 L min ⁻¹
	Скорост на аерозолния газ	0.54 L min ⁻¹
	Вътрешен диаметър на инжекторната тръба	1.5 mm
ETV (Spectral Systems)	Максимална мощност ETV	4000 W
	Скорост на носещия газ	0.14 L min ⁻¹
	Скорост на байпас-газа	0.40 L min ⁻¹
	Скорост на газа-модификатор	2.1 mL min ⁻¹
	Време на измерване на сигнала	70 s
	Честота на регистрация на преходните сигнали	10 Hz
	Дължина на транспортната тръба	ca. 100 mm
	Вътрешен диаметър на транспортната тръба	4 mm
	Тегло на пробата	0.5 – 4 mg

III.2.3. Използвани калибрационни стандарти за ETV-ICP-OES-определянията

В настоящия дисертационен труд са използвани пет ССМ (сертифицирани сравнителни материали) от растителен произход: SRM NIST-1547 Peach leaves, SRM NIST-1515 Apple leaves, CRM СТА-VTL-2 Virginia Tobacco Leaves, RM IAEA-V-10 Hay Powder, Lucerne P-ALFALFA CSRM No. 12-2-03.

Освен тях, за калибриране са използвани и изпарени мултиелементни водни стандартни разтвори, подготвени чрез подходящо разреждане на изходни едноелементни стандартни разтвори с концентрация 1000 mg L⁻¹ (Titrisol, Merck, Germany). Мултиелементните водни стандартни разтвори са с концентрации, съобразени с концентрациите на елементите в растителните проби. От тях са използвани аликвоти от 1, 2, 3 и 5 µl, които се изпаряват под инфрачервена лампа.

Всички използвани реактиви в настоящия дисертационен труд са с аналитична чистота. Във всички експерименти е използвана двойно дестилирана вода.

III.3. Статистическа обработка на резултатите от елементния анализ

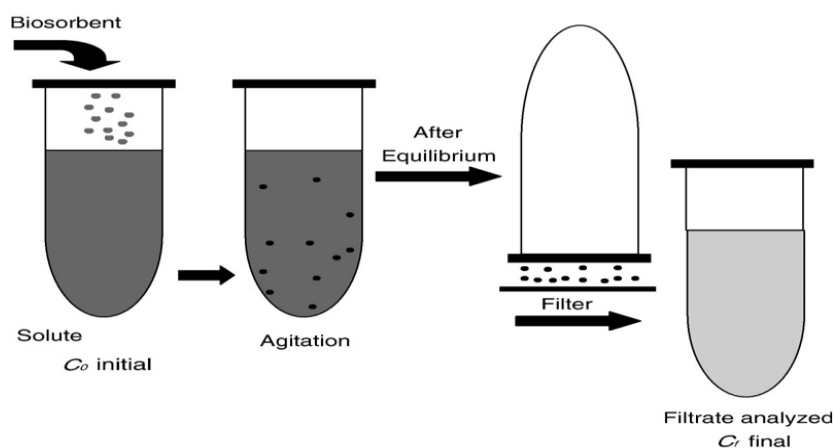
Данните, получени от елементния анализ с метода ETV-ICP-OES са групирани по степента на сходство и подобие с помощта на йерархичен клъстерен анализ

(z-трансформирани входящи данни, Метод на Ward за свързване, квадратично Евклидово разстояние като мярка за сходство, показател на Sneath за значимост на клъстерите и $2/3 D_{\max}$ test). За целта е използван софтуерен пакет за статистическа обработка на данни STATISTICA 8.0.

III.4. Адсорбционни експерименти

Адсорбционните експерименти са проведени в статичен режим (Фиг. 1). Претеглени количества от съответните материали се заливат с разтвор с дадена концентрация при определено изходно рН в затворени ерленмайерови колби. Получените суспензии се разбъркват на клатачна машина, като след определено време се филтруват. Концентрацията на мед в изходните разтвори и филтратите се определя с помощта на конвенционални пламъкова ААС (Thermo Elemental SOLAAR - M5 AA spectrometer, Thermo Fisher Scientific, USA) и ICP-OES (PRODIGY 7, Teledyne Leeman Labs, USA) при стандартни експериментални условия.

Всички адсорбционни експерименти са повторени и са използвани осреднените резултати при анализа на данните.



Фиг. 1. Схематично представяне на процеса на биосорбция в статичен режим

Процентът адсорбция и количеството адсорбирани йони на грам сорбент са изчислени по посочените формули:

$$\%A = ((C_0 - C_e) / C_0) * 100 \text{ и } Q_e = ((C_0 - C_e) * V) / m, \quad (1)$$

където: C_0 – началната концентрация на медните йони, mg L^{-1} ; C_e – равновесната концентрация на медните йони, mg L^{-1} ; V – обем на пробата, L; m – тегло на пробата, g.

Стойностите на рН на водните извлеци на растителните материали са определени като претеглени количества от изследваните сорбенти се заливат с двойнодестилирана вода. След клатене определено време, разтворите са филтрувани и е измерено рН на филтратите.

За определяне на изоелектричната точка е използван 0.1 М разтвор на KNO_3 . Определено количество от пробите е залято с определен обем разтвор на KNO_3 с рН 2, 4, 6,

8, 10 и 12. След клатене в продължение на 24 часа, пробите са филтрувани и е измерено рН на разтворите.

За провеждането на десорбционните експерименти първоначално е проведена адсорбция на медни йони върху растителните материали. След изсушаване на въздух пробите са отстранени от филтрите, хомогенизирани са и определено количество проба е залято с разтвор на съответния елуент. След клатене в продължение на 24 часа, пробите са филтрувани и количеството адсорбирани и десорбирани йони във филтратите е определено с вече посочените методи. Биосорбентът маточина след десорбция е повторно използван за адсорбционни експерименти като процесът е проведен четирикратно. След всеки цикъл пробите са промити три пъти с двойно дестилирана вода.

Десорбционната ефективност на сорбентите е изчислена съгласно уравнението:

$$\% \text{ Десорбция} = (C_{e(\text{des})} / C_{e(\text{ads})}) * 100, \quad (2)$$

където: $C_{e(\text{des})}$ е количеството десорбирани медни йони при равновесие, mg L^{-1}

$C_{e(\text{ads})}$ е количеството адсорбирани медни йони при равновесие, mg L^{-1} .

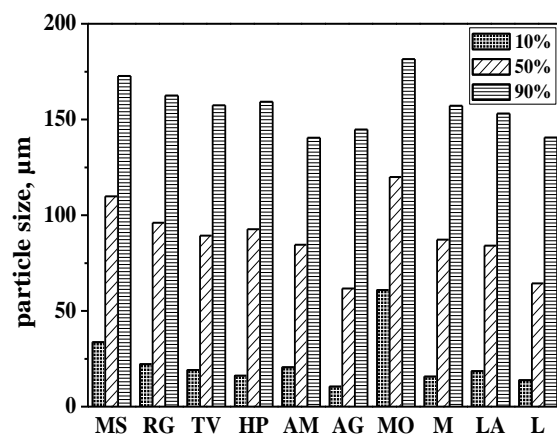
За проверка на резултата от трикратно почистване на отпадна вода и оценка на конкуренцията от други йони, присъстващи в нея, определено количество растителен материал от маточина е залято със замърсена вода от местността Гелев чучур. След клатене в продължение на определено време, пробата е филтрувана. Същата процедура се повтаря още два пъти и е измерена концентрацията във филтратите.

IV. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

IV.1. Определяне на елементния състав на растителните материали с метода ETV-ICP-OES

IV.1.1. Резултати от гранулометричния анализ

Едно от изискванията на директния анализ на твърди проби е те да са с висока хомогенност, тъй като се използват много малки количества проба. Нехомогенността на пробите, имайки предвид малките анализирани количества (0.5–5mg) е основният източник на по-лошата възпроизводимост. Получаването на възпроизводими резултати може да се постигне чрез щателно смилане с цел значително редуциране размера на твърдите частички на пробите и внимателното им хомогенизиране [2-4]. В тази връзка след смилането и пресяването е проведен гранулометричен анализ на пробите и е изследвано разпределението на частиците по размер в десетте растителни материала.



Фиг.2. Разпределение на частиците по размер за десетте материала

Гранулометричният анализ не показва значителни разлики в разпределението на частиците по размер за 10-те избрани растителни материала (Фиг.2). Установено е, че след смилането разпределението на частиците по размер е практически мономодално с максимум около 100 µm и повече от 90% от частичките са с размер под 180 µm.

От получените резултати от гранулометричния анализ може да се предположи, че предварителната подготовка на пробите осигурява нужната представителност и хомогенност на подбраните растителни материали за ETV-ICP-OES анализа.

IV.1.2. Избор на подходящи аналитични линии

Методът ETV-ICP-OES е многоелементен, но не всички елементи се определят еднакво добре и не при всичките им аналитични линии. Целта е да се преодолее това чрез избор на подходящи емисионни линии, за да бъде възможно едновременното определяне на широк кръг от елементи напълно задоволително [3].

За всеки определяем елемент работния интервал и границата на откриване силно зависят от използваните аналитични линии. Богатият емисионен спектър в ICP позволява избор на подходящи линии според концентрацията на елементите в пробата и пречещите влияния. Високата чувствителност на ETV метода е недостатък при определяне концентрацията на макрокомпоненти, тъй като е трудно разреждането на пробите. Затова проблемът се разрешава с използването на по-нискочувствителни линии за макрокомпонентите. За елементите с по-ниски концентрации се избират по-високочувствителни линии [5, 6].

За елементния анализ с ETV-ICP-OES в настоящия дисертационен труд са избрани подходящи аналитични линии за всеки елемент с високо съотношение сигнал/шум и свободни от пречения, които да осигурят достатъчно добра чувствителност, широк линеен

обхват и достатъчно ниски граници на откриване. Повечето от тях са използвани за пръв път в настоящото изследване.

Използваните аналитични линии са както следва: **Ag I** (328.068 nm), **Al I** (176.914 nm), **As I** (189.042 nm), **B I** (208.957 nm), **Ba II** (234.758 nm), **Be II** (313.107 nm), **Ca II vacuum line** (164.986 nm), **Cd I** (228.802 nm), **Co II** (228.616 nm), **Cr II** (267.716 nm), **Cu I** (219.958 nm), **Fe I** (301.898 nm), **K I** (769.896 nm), **Mg I** (277.669 nm), **Mn II** (192.125 nm), **Mo II** (202.095 nm), **Na I** (330.298 nm), **Ni I** (232.003 nm), **P I** (138.147 nm), **Pb II** (220.353 nm), **S I vacuum line** (143.697 nm), **Sb I** (206.833 nm), **Se I** (196.090 nm), **Si I** (188.185 nm), **Sn II** (189.991 nm), **Ti II** (283.218 nm), **Zn I** (334.502 nm), **Zr II** (273.486 nm).

За всички елементи с изключение на К е избрано аксиално наблюдение на плазмата. За определянето на К е използвана втората по интензитет линия - 769.896 nm, която също се характеризира с високо съотношение сигнал/шум, широк линеен обхват, висока чувствителност и липса на спектрални пречения. Концентрацията на К е измерена при радиално наблюдение на плазмата, поради насищане на детектора при аксиалното наблюдение.

IV.1.3. Оптимизиране на газовите потоци и избор на газ-модификатор

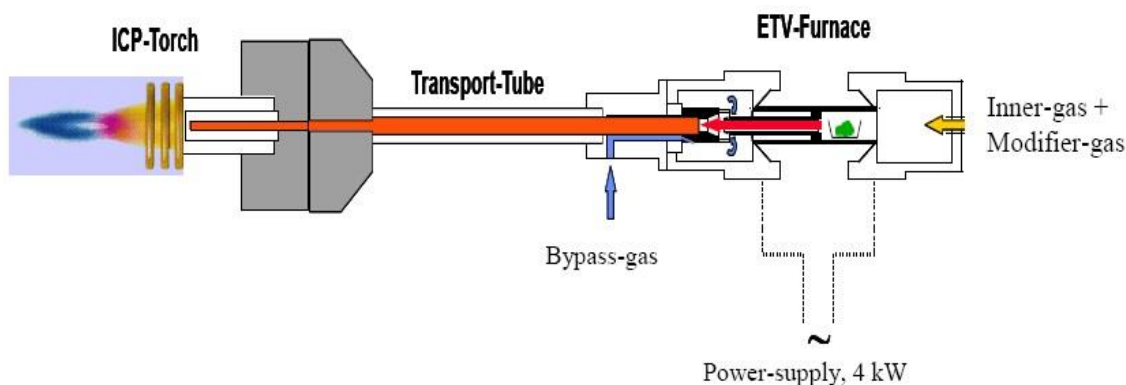
При метода ETV-ICP-OES не ни интересува дали определяемият елемент е атомизиран или йонизиран в електротермичния изпарител. Интересува ни само как той да бъде пренесен възможно най-пълно и възпроизводимо в плазмата и там вече той се атомизира, йонизира и се регистрира емисията. Затова критичен момент е изпаряването на пробата (т.е. получаването на т.нар. сух аерозол) и транспортирането на този аерозол до плазмата [2, 3].

Стъпки при оптимизирането на преноса на аерозола:

- използва се газ-модификатор (обикновено фреон), за да се превърнат определяемите компоненти в летливи халогениди;
- използва се т.нар. байпас-газ и се оптимизира пътят, по който минава изпарената проба (т.нар. transition area);
- оптимизират се скростите на газовите потоци, като целта е да се получат ламинарни потоци, да няма турбуленции.

Така се постига максимална транспортна ефективност, най-пълно и възпроизводимо пренасяне на изпарената проба, респ. на определяемите компоненти в плазмата [3].

На следващата схема е представен начинът на свързване на електротермичния изпарител с ICP-спектрометъра и газовите потоци.



Фиг.3. Свързване на електротермичния изпарител на твърдата проба с ICP-спектрометъра и газовите потоци [3]

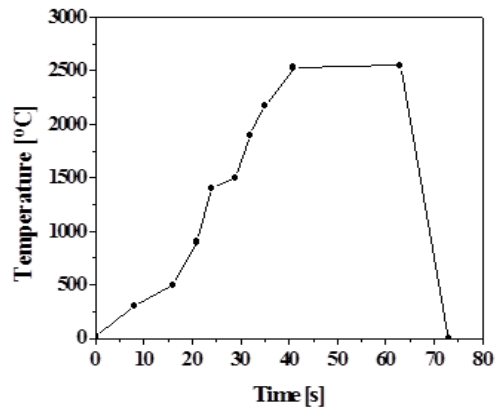
Изборът на модификатор зависи от естеството на пробата и от анализираните елементи. Най-често използван е фреонът, но тъй като употребата му все повече се ограничава и най-вероятно ще бъде невъзможна в бъдеще, решението ни е да търсим негова алтернатива. Използването на хлорсъдържащи и течни модификатори има своите недостатъци. От флуорсъдържащите модификатори до момента са използвани CHF_3 и CF_4 при определянето на елементи в стъкла [7-9]. Газ-модификаторите CHF_3 и CF_4 са практически равностойни, но CHF_3 е по-широко достъпен. Поради тези причини се предлага използването на халогениращият агент CHF_3 като по-безвредна алтернатива на фреона, което е в съгласие с принципите на «зелената химия» [2, 3, 10].

Оптимизираните скорости на газовите потоци са посочени в таблица 2. Те осигуряват пълно и възпроизводимо изнасяне на аерозола в плазмата.

IV.1.4. Оптимизиране на температурната програма

Разработването на температурната програма е съществена стъпка при оптимизирането на ETV-ICP-OES метода. Тъй като той е многоелементен, се създава една универсална температурна програма, с която се определят широк кръг от елементи напълно задоволително. Целта е да се постигне пълното изпарение и на леснолетливите, труднолетливите и карбидообразуващите елементи в рамките на зададеното време [3].

Оптимизираната температурна програма е представена на фиг.4. Тя се състои от десет стъпки. Измерването на една проба продължава 73 сек. като се достига температура от 2550°C при около 40-тата секунда. Следват няколко секунди нагряване при тази температура, което обезпечава пълното изпарение на всички определяеми елементи, дори тези с ниска летливост.

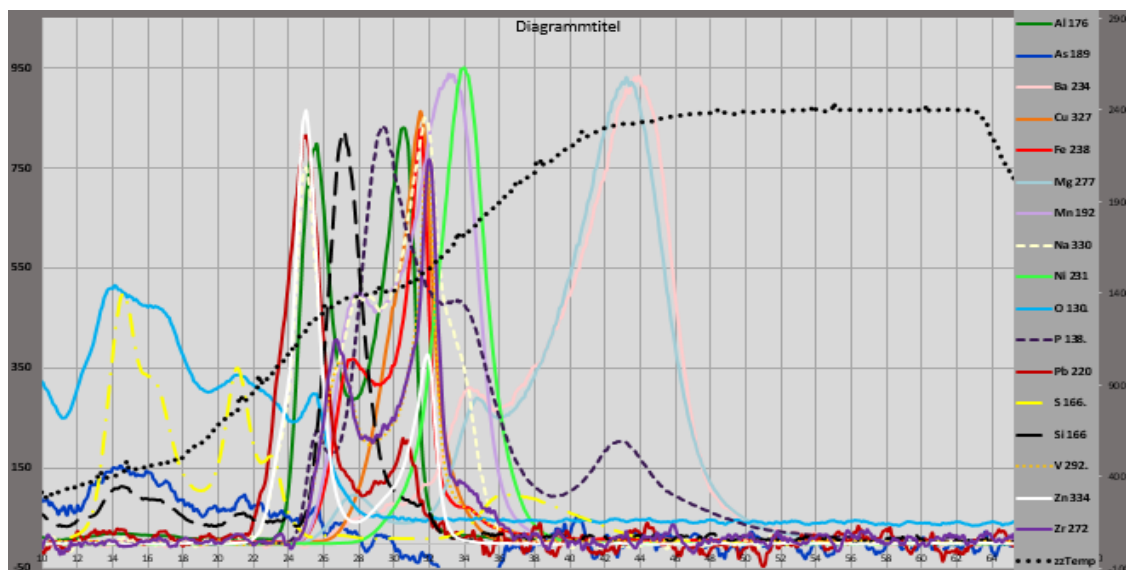


Фиг.4. Оптимизирана време-температурна програма за 28-те елемента

Преди претегляне на пробите, празните графитни ладийки са почистени чрез провеждане на “cleaning gun” при температура 2450°C. След запълване на прободържателя на ауто самплера с 50 ладийки (стандарт и проби), температурната програма се стартира. Преди стартиране на следваща серия от измервания, ладийките са отново почистени чрез провеждане на “cleaning gun”.

Последователността, в която се изпаряват елементите може да се наблюдава в режима „тайм скан“. При метода ETV-ICP-OES се получават преходни сигнали – пикове. Този режим дава възможност да се следи дали времето, което е зададено, е достатъчно, за да се интегрира целият сигнал за съответния елемент [3].

По-долу е показан „тайм-скан“ за растителния материал НР като представителен за изследваните растителни материали за някои от определяемите елементи (Фиг. 5).



Фиг.5. Поява на пиковете на определяемите елементи (Al, As, Ba, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S, Si, Zn, Zr) за растителният материал НР. Черната пунктирна линия показва промяната на температурата съгласно температурната програма

На фиг.5 се вижда как елементите с висока летливост се изпаряват първи, след тях – среднолетливите. Елементите с по-ниска летливост (труднотопими и карбидообразуващи) напускат по-бавно пещта - пиковите на Mg и на Ba се появяват последни. Важно е да се отбележи, че дори Zr, който е един много трудно топим елемент, се отделя напълно от пробите при така оптимизирания метод.

IV.1.5. Калибриране и матрично пречене

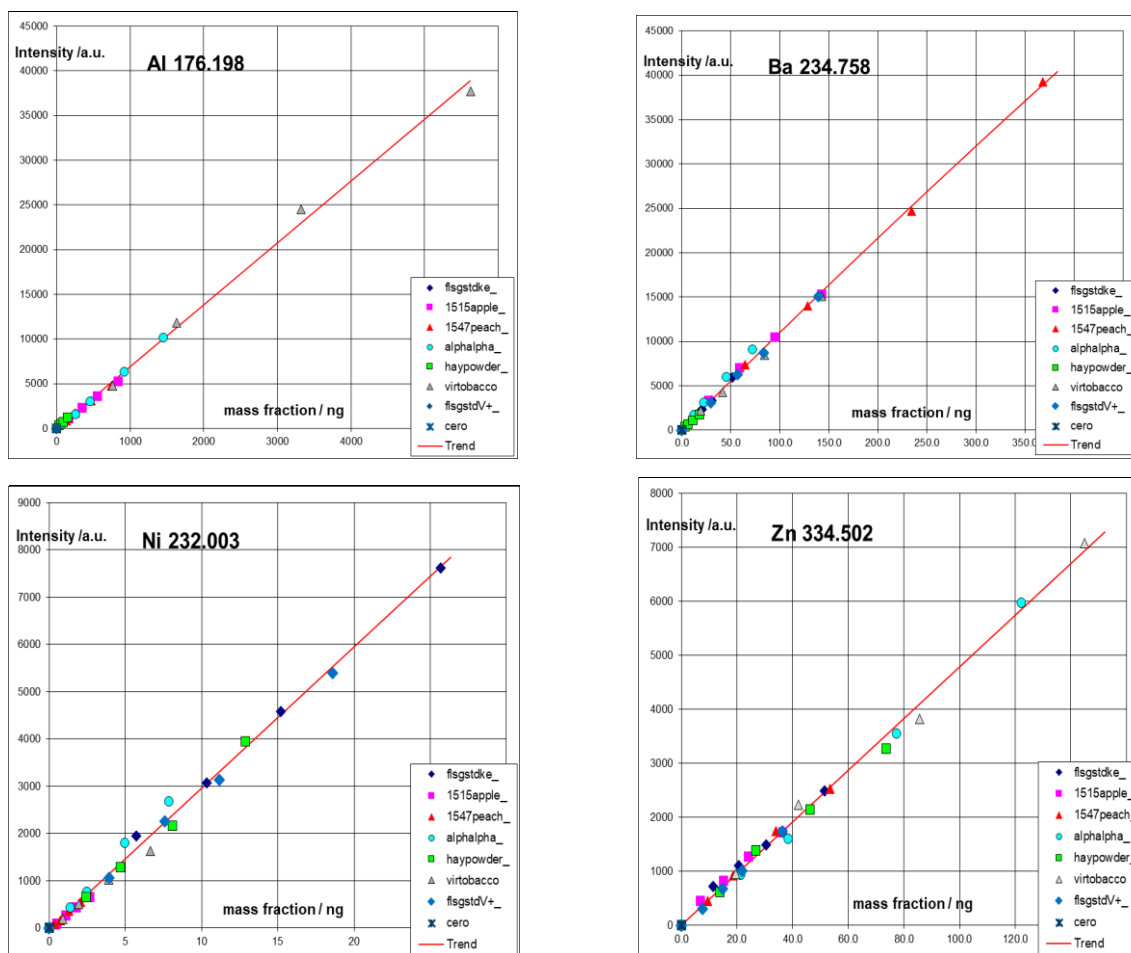
Друг критичен момент при директните методи е калибрирането. Основно предимство на калибрирането с твърди ССМ е възможността за директен контрол на качеството на аналитичното определение [11]. От друга страна може да се използват водни стандартни разтвори за калибриране, ако се докаже, че изследваните твърди проби са съвместими с изпарените водни разтвори. Това означава, че експерименталните условия са така добре оптимизирани, че са преодолени всички матрични пречения. Обикновено научните изследвания са насочени в тази посока [2, 3].

Един начин за доказване липсата на матрично пречене е построяване на калибрационна права едновременно с твърди ССМ и изпарени водни стандартни разтвори. Ако всички точки, получени при измерването на твърди и водни калибрационни стандарти лежат на една права, това доказва, че няма значимо матрично пречене при така оптимизирания експериментални условия. В този случай, при неналичие на твърди ССМ, калибрирането може да се извърши само с водни стандартни разтвори [2, 3, 12].

В настоящия дисертационен труд са използвани пет ССМ от растителен произход и изпарени водни стандартни разтвори, посочени в точка III.2.3. При ETV-ICP-OES метода количеството претеглена проба обикновено е 0,5-5 mg. За по-малки количества не може да се гарантира хомогенността на пробите. При анализа на реални проби обикновено се използва максималното възможно количество (в настоящото изследване 3 ± 1 mg), докато при твърдите ССМ количествата претеглена проба може да са и 0,5-1 mg, тъй като ССМ покриват високи изисквания за хомогенност. Водните стандартни разтвори за калибриране са подготвени по начина, описан в точка III.2.3.

За всички определяеми елементи са изследвани калибрационните прави, получени с изпарените водни стандартни разтвори и твърдите ССМ. Оказва се, че за всички изследвани елементи при оптимизирания метод, точките, получени от твърди и течни калибрационни стандарти се покриват от една и съща калибрационна права. Това показва, че при така оптимизирания експериментални условия не се наблюдават матрични пречения и при неналичие на твърди ССМ, калибрирането може да се извърши само с водни стандартни

разтвори. На фиг.6 са представени калибрационни прави за някои от определяемите елементи.



Фиг. 6. Калибрационни прави за елементите Al, Ba, Ni, Zn при калибриране с подобрите твърди ССМ и изпарените водни стандартни разтвори

IV.1.6. Проверка на точността на метода

Известно е, че при директния анализ на твърди проби и използване на подходящи калибрационни стандарти, отпада необходимостта от класическо валидиране на метода [2, 3, 11, 12].

В подкрепа на това, са демонстрирани възможностите на разработения от нас метод като за целта в един от наличните ССМ, а именно NIST SRM 1547 Peach Leaves, са определени анализите с оптимизирания метод и използване на водни калибрационни стандарти. Резултатите от измерването са представени в таблица 3 и са сравнени със сертифицираните стойности.

Получено е отлично съвпадение на експерименталните резултати от ETV-ICP-OES измерванията и сертифицираните стойности, което доказва, че при така оптимизираните условия действително са преодолени матричните пречения и при липса на твърди ССМ

може да се използва калибрационна права, получена с изпарени водни стандартни разтвори. Това гарантира и високата точност на разработения от нас метод.

Таблица 3. Сравнение на експерименталните стойности от ETV-ICP-OES измерванията и сертифицираните стойности

Елемент	Експериментални стойности	Сертифицирани и информативни стойности
Ag	0.028 ± 0.006	<u>0.029</u>
Al	$0.024 \pm 0.002^*$	$0.0249 \pm 0.0007^*$
As	0.078 ± 0.002	0.062 ± 0.014
B	28 ± 3	28.73 ± 0.81
Ba	120.0 ± 0.8	123.7 ± 5.5
Ca	$1.560 \pm 0.008^*$	$1.56 \pm 0.02^*$
Co	0.08 ± 0.02	<u>0.07</u>
Cr	1.09 ± 0.02	<u>1</u>
Cu	4.13 ± 0.05	3.75 ± 0.37
Fe	$0.021 \pm 0.001^*$	$0.0220 \pm 0.0007^*$
Mg	$0.42 \pm 0.02^*$	$0.43 \pm 0.02^*$
Mn	106 ± 10	97.8 ± 1.8
Na	$0.0026 \pm 0.0001^*$	$0.0024 \pm 0.0002^*$
Ni	0.63 ± 0.05	0.689 ± 0.095
P	$0.146 \pm 0.002^*$	$0.137 \pm 0.008^*$
Pb	1.1 ± 0.3	0.869 ± 0.018
S	$0.144 \pm 0.005^*$	<u>0.2*</u>
Se	0.12 ± 0.02	0.12 ± 0.02
Zn	20.0 ± 2.5	17.97 ± 0.53

Концентрациите в % са означени със *

IV.1.7. Резултати от елементния анализ на избраните растителни материали

С така оптимизирания метод са определени 28 елемента (Ag, Al, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Si, Sn, Ti, Zn, Zr) в широк концентрационен обхват - главни, второстепенни и следи. Резултатите от елементния анализ за изследваните растителни материали са представени в таблица 4.

Във всички проби елементите Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, S, Si са макрокомпоненти [13]. Техните концентрации варират от 0,02 до 2,3%. Единични проби показват доста високи стойности за Mn и Ti. В най-високи концентрации са Ca и K - в почти всички случаи около или над 1%. В най-ниски концентрации са елементите: Ag, As, Be, Cd, Mo, Sb, Se, Sn като за някои от тях не се достига границата на откриване. Останалите елементи са в концентрации от около 0,2 до 130 $\mu\text{g g}^{-1}$.

Таблица 4. Резултати от ETV-ICP-OES измерванията за изследваните растителни материали (средни стойности от четири паралелни измервания \pm SD). Концентрациите са в $\mu\text{g g}^{-1}$ с изключение на главните и второстепенни елементи (в %), означени със звездичка

Element	MS	RG	TV	HP	AM	AG	MO	M	LA	L
Ag	0.050 \pm 0.006	0.052 \pm 0.008	0.090 \pm 0.002	0.05 \pm 0.02	0.06 \pm 0.04	0.046 \pm 0.001	0.04 \pm 0.01	0.16 \pm 0.01	0.05 \pm 0.01	0.039 \pm 0.007
Al	0.063 \pm 0.007*	0.24 \pm 0.01*	0.37 \pm 0.01*	0.042 \pm 0.003*	0.114 \pm 0.004*	0.16 \pm 0.02*	0.041 \pm 0.006*	0.32 \pm 0.02*	0.020 \pm 0.002*	0.122 \pm 0.003*
As	0.084 \pm 0.002	0.10 \pm 0.01	0.163 \pm 0.004	0.061 \pm 0.004	0.083 \pm 0.005	0.063 \pm 0.007	0.075 \pm 0.002	0.125 \pm 0.009	0.066 \pm 0.001	0.09 \pm 0.03
B	20 \pm 1	21 \pm 4	14.0 \pm 1.5	40 \pm 2	36 \pm 2	22 \pm 6	35.2 \pm 3.5	15.1 \pm 0.9	38 \pm 2	16.7 \pm 0.9
Ba	50 \pm 3	38.9 \pm 7.5	121 \pm 6	11.6 \pm 0.4	15 \pm 1	18 \pm 1	71 \pm 1	99 \pm 4	17.7 \pm 0.3	86.9 \pm 0.8
Be	0.22 \pm 0.03	1.5 \pm 0.1	1.49 \pm 0.07	0.21 \pm 0.02	0.29 \pm 0.01	0.39 \pm 0.06	0.16 \pm 0.02	1.2 \pm 0.3	0.07 \pm 0.01	0.38 \pm 0.01
Ca	2.32 \pm 0.03*	2.12 \pm 0.04*	1.31 \pm 0.08*	0.63 \pm 0.02*	1.04 \pm 0.04*	2.07 \pm 0.05*	2.0 \pm 0.1*	1.63 \pm 0.05*	0.97 \pm 0.03*	1.48 \pm 0.02*
Cd	0.04 \pm 0.01	0.13 \pm 0.05	0.17 \pm 0.01	0.64 \pm 0.06	0.06 \pm 0.02	0.045 \pm 0.005	0.018 \pm 0.002	0.05 \pm 0.03	0.035 \pm 0.006	0.015 \pm 0.004
Co	0.23 \pm 0.03	0.67 \pm 0.04	6 \pm 1	0.5 \pm 0.1	0.54 \pm 0.05	1.0 \pm 0.1	0.19 \pm 0.01	1.51 \pm 0.06	0.123 \pm 0.002	0.51 \pm 0.02
Cr	2.7 \pm 0.4	12 \pm 2	82 \pm 24	4 \pm 2	13 \pm 3	7 \pm 1	1.12 \pm 0.06	18 \pm 1	2.8 \pm 0.3	8.5 \pm 0.3
Cu	62 \pm 4	45 \pm 1	17 \pm 2	11.2 \pm 0.3	18 \pm 1	12.1 \pm 2.5	21.7 \pm 0.8	27.5 \pm 0.9	12.3 \pm 0.3	22 \pm 1
Fe	0.039 \pm 0.003*	0.17 \pm 0.03*	0.66 \pm 0.02*	0.032 \pm 0.004*	0.078 \pm 0.006*	0.19 \pm 0.02*	0.028 \pm 0.001*	0.28 \pm 0.03*	0.025 \pm 0.001*	0.0858 \pm 0.0006*
K	1.5 \pm 0.2*	1.14 \pm 0.09*	1.4 \pm 0.3*	1.03 \pm 0.08*	1.5 \pm 0.2*	1.6 \pm 0.2*	1.3 \pm 0.1*	1.07 \pm 0.07*	0.959 \pm 0.008*	0.68 \pm 0.05*
Mg	0.42 \pm 0.01*	0.34 \pm 0.02*	0.474 \pm 0.005*	0.27 \pm 0.03*	0.27 \pm 0.01*	0.39 \pm 0.01*	0.45 \pm 0.02*	0.53 \pm 0.05*	0.41 \pm 0.02*	0.453 \pm 0.006*
Mn	45 \pm 2	71 \pm 7	0.047 \pm 0.009*	0.036 \pm 0.004*	77 \pm 2	79 \pm 5	38 \pm 2	130 \pm 7	29 \pm 1	59.6 \pm 0.4
Mo	1.61 \pm 0.05	0.56 \pm 0.06	0.37 \pm 0.03	0.80 \pm 0.08	1.16 \pm 0.04	1.4 \pm 0.2	4.4 \pm 0.4	0.32 \pm 0.03	0.36 \pm 0.01	0.14 \pm 0.01
Na	0.019 \pm 0.002*	0.205 \pm 0.009*	0.066 \pm 0.009*	0.0129 \pm 0.0002*	0.016 \pm 0.001*	1.04 \pm 0.01*	0.014 \pm 0.001*	0.08 \pm 0.01*	0.0062 \pm 0.0005*	0.0185 \pm 0.0006*
Ni	1.3 \pm 0.2	5 \pm 1	84 \pm 5	3.7 \pm 0.6	6 \pm 1	4.1 \pm 0.3	0.73 \pm 0.04	10.6 \pm 0.1	2.45 \pm 0.04	3.79 \pm 0.04
P	0.36 \pm 0.02*	0.250 \pm 0.007*	0.169 \pm 0.009*	0.28 \pm 0.01*	0.30 \pm 0.01*	0.22 \pm 0.02*	0.33 \pm 0.03*	0.33 \pm 0.02*	0.191 \pm 0.006*	0.266 \pm 0.002*
Pb	5.7 \pm 0.4	7.2 \pm 0.6	6.0 \pm 0.6	0.78 \pm 0.08	3.9 \pm 0.4	1.9 \pm 0.2	5.7 \pm 0.7	4.4 \pm 0.3	1.5 \pm 0.2	3.6 \pm 0.9
S	0.708 \pm 0.003*	0.35 \pm 0.04*	0.10 \pm 0.01*	0.254 \pm 0.002*	0.212 \pm 0.003*	0.80 \pm 0.03*	0.58 \pm 0.02*	0.334 \pm 0.003*	0.194 \pm 0.001*	0.196 \pm 0.002*
Sb	< LOD	0.14 \pm 0.04	0.7 \pm 0.2	< LOD	< LOD	0.18 \pm 0.07	< LOD	0.17 \pm 0.05	0.15 \pm 0.04	< LOD
Se	0.7 \pm 0.2	0.5 \pm 0.1	0.47 \pm 0.02	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
Si	0.35 \pm 0.03*	1.25 \pm 0.06*	1.98 \pm 0.05*	0.20 \pm 0.02*	1.15 \pm 0.01*	0.59 \pm 0.07*	0.21 \pm 0.05*	2.00 \pm 0.09*	0.184 \pm 0.008*	0.546 \pm 0.003*
Sn	0.84 \pm 0.09	1.3 \pm 0.3	0.83 \pm 0.02	0.34 \pm 0.02	1.1 \pm 0.6	0.50 \pm 0.05	0.48 \pm 0.01	1.0 \pm 0.3	0.6 \pm 0.1	0.9 \pm 0.2
Ti	62 \pm 6	0.013 \pm 0.001*	0.031 \pm 0.001*	0.011 \pm 0.007*	0.014 \pm 0.006*	0.025 \pm 0.003*	46 \pm 6	0.026 \pm 0.002*	32 \pm 4	107 \pm 2
Zn	89 \pm 3	44 \pm 2	92 \pm 3	67.7 \pm 2.5	46 \pm 1	45.0 \pm 4.5	113 \pm 3	73.9 \pm 0.2	44.8 \pm 0.6	44 \pm 3
Zr	1.9 \pm 0.4	6 \pm 3	8 \pm 2	2.6 \pm 0.3	7 \pm 6	5.8 \pm 0.7	2.8 \pm 0.8	3.2 \pm 0.9	5 \pm 2	4 \pm 1

Тъй като методът ETV-ICP-OES е микроаналитичен, хетерогенността на пробите има съществен принос към стандартното отклонение на паралелните измервания. Ето защо при анализа на реалните проби в настоящия дисертационен труд е използвано максимално възможно количество претеглена проба (3 ± 1 mg). По този начин за по-голяма част от определяемите елементи се постига RSD (относително стандартно отклонение) под 10%, което е напълно приемливо при директното електротермично определяне на съдържането на елементи в реални проби [3, 4]. Според Masson [14] приемливо RSD е дори 20% за следови елементи, а 10% за макронутриенти.

Постигнатото относително стандартно отклонение под 10% е доказателство, че предварителната подготовка на пробите и разпределението на частиците по размер осигуряват представителност и хомогенност на изследваните материали за ETV измерванията.

Най-ниски стойности за RSD се определят при някои от растителните материали за макроелементите Ca, Mg, P, S, Si, както и за елементи с висока и средна летливост като Al, As, Co, Cu, Fe, Mn, Na, Ni, Zn. Постигнатата възпроизводимост (0,4-5%) в единични случаи е съизмерима с тази при методите за анализ след разлагане на проби. По-високи RSD (над 25%) се получават при някои от растителните материали за труднолетливите елементи и за елементи, чиито концентрации са близки до границата на откриване. В единични материали по-високото RSD най-вероятно се дължи на микрохетерогенности в пробите, което е наблюдавано в биологични референтни материали [15]. Интересно е да се отбележи, че в повечето измервания за В и Мо, които също са карбидообразувачи, са получени сравнително ниски RSD.

Тъй като директните методи за анализ не изискват разлагане на пробата, респективно не се използват реагенти, нямаме процедурна празна проба. Затова за изчисляване на границата на откриване и границата на определяне се използва сигналът от празната ладийка, т.нар. "furnace blank" [4-6]. В настоящото изследване границите на откриване са изчислени от стандартното отклонение от десет измервания на празната ладийка, като са изключени най-ниския и най-високия резултат по 3σ -критерий. Границата на определяне е изчислена по същия начин по 10σ -критерий.

Както бе споменато, границите на откриване зависят от използваните аналитични линии. В настоящия дисертационен труд подбраните аналитични линии не винаги са най-чувствителните. Независимо от това за голяма част от определяемите елементи са постигнати по-ниски граници на откриване в сравнение с тези, докладвани в литературата.

Получените резултати в настоящия дисертационен труд доказват, че с предложения ETV-ICP-OES метод могат успешно да се определят есенциални, неесенциални и токсични елементи, тъй като са постигнати достатъчно ниски граници на откриване и определяне. Освен това методът е достатъчно точен и възпроизводим, за да се използва за аналитичен контрол на хранителния статус и замърсяването на растителни материали с токсични елементи. Разработеният от нас метод отговаря изцяло на изискванията на «зелената» аналитична химия: няма разлагане, използване на микро-количества проба, намаляване на токсичността на използвания газ-модификатор, минимално количество отпадъци [2, 3, 10]. Освен това разработената от нас процедура е конкурентна на класическите методи на атомната спектрометрия за анализ на растителни материали.

IV.2. Статистическа обработка на данните от ETV-ICP-OES анализа

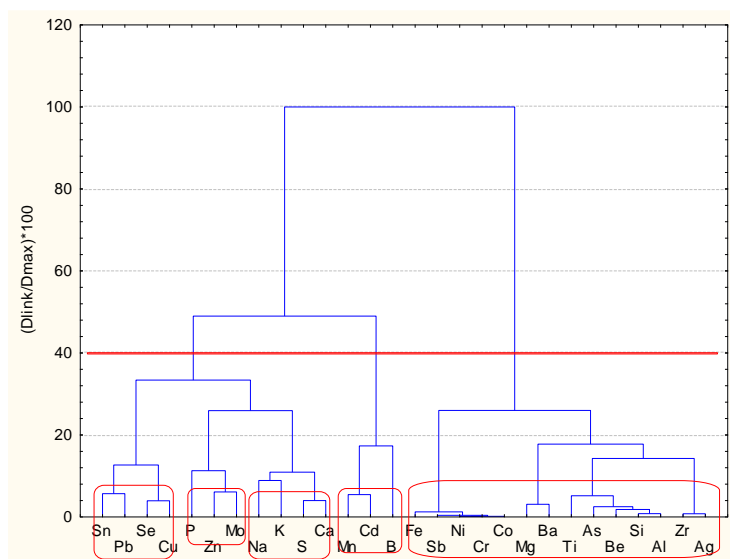
С разработения от нас метод, който позволява едновременно определяне на 28 елемента в растителни материали, се определят есенциални, неесенциални и токсични елементи на макро-, микро- и следово концентрационно ниво. Статистическата обработка на данните е често прилагана съвместно с елементния анализ на растителни материали. За демонстрация данните, получени с разработения метод са подложени на статистическа обработка и е направен опит за групирането на елементите и растенията в групи по сходство и подобие, използвайки статистически подходи. Наборът от входни данни включва: 10 обекта (подбраните растителни материали), описани с 28 химични променливи (концентрации на химичните елементи, анализирани с метода ETV-ICP-OES - Ag, Al, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Si, Sn, Ti, Zn и Zr) [10x28].

IV.2.1. Йерархичен клъстерен анализ

Йерархичната дендрограма за клъстеризацията на 28 химични променливи е представена на фиг. 7.

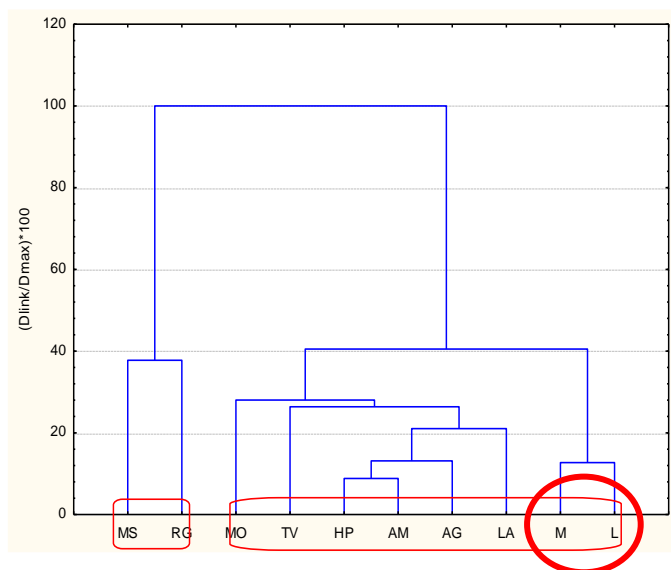
Както е видно от представената фигура, химичните променливи са групирани в пет клъстера (означени като K1, K2, K3, K4 и K5, съответно). Може да се предположи, че химичният състав на 10-те растителни материала, които разглеждаме основно е повлиян от пет главни фактора, свързани с качествата на почвите. В първия клъстер K1 (Cu, Pb, Sn, Se) влизат елементи, които условно можем да наречем замърсители от цветната металургия. Във втория клъстер K2 (P, Zn, Mo) попадат елементи, които можем да свържем с наторяването на почвите. Третият клъстер K3 (Na, K, S, Ca) се състои от есенциални макроелементи, свързани с естествения солеви почвен състав.

Четвъртият клъстер K4 (Mn, Cd, B) можем да свържем със замърсяването на почвите от емисии от ТЕЦ-овете. В последния клъстер K5 (Fe, Sb, Ni, Cr, Co, Mg, Ba, Ti, As, Be, Si, Al, Zr, Ag) влизат най-голям брой елементи, които са съставни елементи на земната кора.



Фиг.7. Йерархична дендрограма за клъстеризация на 28 химични променливи

Йерархичната дендрограма за клъстеризацията на 10 растителни обекта (фиг.8) от набора входящи данни $[10 \times 28]$ показва формиране на два главни клъстера – Cluster 1 и Cluster 2, както следва: Cluster 1: MO, TV, HP, AM, AG, LA, подклъстер [M, L]; Cluster 2: MS, RG. Допускаме, че това разделение е свързано с биологичните особености на растителните образци и затова са наречени условно “растителни семейства”. Както се очакваше, двете проби М и L, получени след екстракцията на етеричните масла от съответните растения, формират отделен подклъстер [M, L].



Фиг. 8. Йерархична дендрограма за клъстеризацията на 10 растителни обекта

IV.2.2. Метод на К-средните величини за клъстеризация (нейерархична клъстеризация)

Проведена е и нейерархична клъстеризация, за да се докаже предварително приетата хипотеза, че свързването на химичните променливи води до формирането на пет клъстера и съответно при клъстеризацията на растителните обекти се формират два клъстера.

Двете „семейства“ са добре отделени едно от друго. Всички химични променливи за по-голямото семейство (Cluster 1) показват средно ниво стойности, докато нивата на променливите за по-малкия клъстер (Cluster 2) се различават значително (по-високи нива за 12 компонента (B, Ba, Ca, Cu, K, Mg, Mo, P, Pb, S, Se, Zn) и по-ниски нива за 16 компонента (Ag, Al, As, Be, Cd, Co, Cr, Fe, Mn, Na, Ni, Sb, Si, Sn, Ti, Zr)), отколкото нивата в Cluster 1. За Cluster 1 влиянието на съставните елементи на земната кора е намалено, докато влиянието на останалите четири фактора, определени чрез йерархичното клъстериране е засилено. Cluster 2 се характеризира с постоянно влияние на всички характеристики на почвата.

Нейерархичната клъстеризация на 28 променливи следва предварително приетата хипотеза за ефекта на 5 характеристики на почвата върху растителните обекти.

IV.3. Охарактеризиране на растителните материали с оглед използването им като биосорбенти

IV.3.1. Изследване на фазовия състав - XRD (Рентгенова дифракция) и DTA (Диференциален термичен анализ)

Проведените XRD и DTA анализи на изследваните растителни материали показват наличие на характерните за целулозните материали лигнин, хемицелулоза и целулоза. В XRD-графиките се наблюдават и пикове, идентифицирани като кристални форми на целулоза 1a.

IV.3.2. Определяне на текстурните характеристики

Данните, представени в Таблица 5 показват, че образците MS, TV, AM и AG съдържат както микро-, така и мезопори, а останалите - предимно мезопори. Специфичната повърхност по BET (Brunauer, Emmett и Teller), както и общият обем на микро- и мезопорите са ниски и са от един и същи порядък за десетте растителни материала, следователно тяхната роля в адсорбционния процес ще бъде незначителна.

Таблица 5. Текстурни характеристики и рН на водните извлеци на 10-те потенциални сорбента

Биосорбент	Специфична повърхност по ВЕТ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Общ обем на порите $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	Обем на микропорите $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	Обем на мезопорите $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	Среден диаметър на порите, nm	рН
MS	1.0	0.005	0.002	0.003	16	7.0
RG	0.8	0.002	-	0.002	9	7.0
TV	1.0	0.002	0.001	0.001	8	5.7
HP	0.8	0.001	-	0.001	6	4.6
AM	0.9	0.002	0.001	0.001	9	5.7
AG	1.0	0.003	0.001	0.002	10	5.6
MO	0.8	0.001	-	0.001	6	5.8
M	0.6	0.001	-	0.001	8	6.0
LA	0.8	0.003	-	0.003	14	5.8
L	1.0	0.002	-	0.002	6	6.3

Средният диаметър на порите за биосорбентите е в интервала 6-16 nm, което показва наличие основно на мезопореста структура.

IV.3.3. Изследване повърхността на биосорбентите посредством SEM (Сканираща електронна микроскопия)

SEM-анализът е използван за охарактеризиране на морфологията и структурата на биосорбентите преди и след адсорбционния процес на медни йони. Изображения за растителния материал TV са представени на фиг. 10.

Всички наблюдавани биосорбенти са порести, с хетерогенна структура, включваща голямо разнообразие от добре изразени пори с различни размери. Такава структура се очаква да благоприятства адсорбционния процес на металните йони върху повърхността на сорбентите [16]. Въпреки това преобладават основно макропори, които са транспортни и благоприятстват кинетиката на адсорбция, което е доказано и експериментално, но не са определящи за адсорбционната им способност. Макропорите служат като транспортни артерии, по които молекулите на адсорбата достигат до активните центрове на адсорбента.

Средният размер на частиците, установен със SEM е около 100 μm , което потвърждава резултатите, получени от гранулометричния анализ.

IV.3.4. Изследване функционалните групи на повърхността на биосорбентите посредством FTIR (Инфрачервена спектроскопия с Фурие трансформация)

Богатата мултикомпонентна природа на етерично-маслените растения определя и сложната IR-спектроскопска картина и наличието на голям брой ивици, свързани с

вибрации на различни структурни единици, които изграждат съставните им компоненти. Във всички IR-спектри на изследваните растителни материали се наблюдават ивици, типични за функционалните групи на компонентите на лигноцелулозните материали като хидроксилни (фенолни и алкохолни), карбонилни, карбоксилни, карбоксилатни, аминогрупи, CH_2 , CH_3 , ароматни пръстени, естери, етери, амиди и др.

IV.3.5. Определяне на рН и изоелектричната точка (pH_{pzc})

Получените стойности за рН на водните извлеци са представени в таблица 5. За биосорбентите MS и RG рН е неутрално, а за всички останали – киселинно.

Във водни разтвори повърхностите на твърдите вещества се зареждат различно, в зависимост от рН на разтвора и съответната им изоелектрична точка.

Изоелектричната точка е определена чрез построяване на зависимостта:

$$\text{pH}_f - \text{pH}_i = f(\text{pH}_i), \quad (3)$$

където: $\text{pH}_i = \text{pH}_{\text{initial}}$ – начално рН на разтвора от KNO_3 ; $\text{pH}_f = \text{pH}_{\text{final}}$ – крайно рН на разтвора от KNO_3 след клатене 24 часа и филтруване на суспензиите.

За всички изследвани сорбенти pH_{pzc} е в интервала 6.0-6.8. При рН под посочените стойности се установява, че повърхността има положителен заряд, вероятно поради наличието на голям брой водородни йони и протонирането на хидроксилни, карбоксилни и аминогрупи. В този случай H_3O^+ йоните от разтвора заемат активните центрове на повърхността на биосорбента и положително заредената му повърхност отблъсква положително заредените метални йони, което води до ниска степен на адсорбция. Отрицателният заряд на повърхността на биосорбента над pH_{pzc} се дължи на депротонирането на някои органични групи от повърхността на сорбента.

IV.4. Резултати от адсорбционните изследвания и дискусия

IV.4.1. Изследване влиянието на основните параметри върху адсорбционния процес

Изучено е влиянието на някои основни параметри върху адсорбционния процес (рН на средата, време на контакт, изходната концентрация на медните йони, влияние на температурата, влиянието на количеството биосорбент) с цел да се определят оптималните условия за адсорбция.

IV.4.1.1. Влияние на рН

Киселинността на средата е важен контролиращ параметър в биосорбционния процес. Влиянието на киселинността на средата върху количеството адсорбирани медни йони за десетте растителни материала е изследвано в интервала 1.8 – 5.0, при концентрация на Cu (II) от 200 mg L⁻¹. Установено е, че количеството адсорбирани йони нараства от рН 1.8 до рН 4.0 като най-висока степен на адсорбция се постига при рН 4.0-5.0. След тази стойност количеството адсорбирани йони намалява, поради образуване на утайка от Cu(OH)₂ при рН около 6. По-малкото количество адсорбирани медни йони в по-кисела среда се дължи на факта, че при по-ниско рН количеството на хидроксониевите йони е голямо и те се конкурират с медните йони при заемане на активните центрове на повърхността на биосорбентите. От друга страна степента на депротониране на функционалните групи също е ниска [17]. При увеличаване на рН, степента на депротониране на активните центрове се увеличава, което ще благоприятства привличането между тях и медните йони и образуването на координативна връзка. Значителният ефект на киселинността на началния разтвор върху адсорбционната ефективност предполага свързване на медните йони към повърхността предимно чрез йонообменен механизъм [16].

IV.4.1.2. Влияние на времето на контакт

- **Резултати от кинетичните изследвания**

Влиянието на времето на контакт върху количеството на адсорбираните Cu (II) йони е изследвано в интервала от 2 минути до 2 часа. Използвана е изходна концентрация 200 mg L⁻¹ и оптималното рН 4. Кинетиката на сорбция е много бърза, особено за някои от материалите като TV, AG, AM, M, LA, при които равновесието се установява още на втората минута. При останалите сорбенти след петата (за L) или десетата минута (за MS, RG, HP и MO) количеството сорбирани йони на единица маса от сорбента е практически постоянно, което показва, че е установено адсорбционно равновесие. Краткото време за достигане на равновесието показва висок афинитет на биосорбентите към Cu (II) йоните. Бързата кинетика е особено важна от практическа гледна точка.

При сорбентите MS, RG, HP и MO процесът на свързване на медните йони с повърхността на сорбентите протича малко по-бавно в сравнение с останалите растителни материали, вероятно поради факта, че функционалните групи са запрещени от дългите въглеродородни вериги на растенията. При останалите растителни материали най-вероятно функционалните групи са открити и по-достъпни.

- **Установяване на скоростоопределящия етап в механизма на адсорбционния процес**

За да се установи скоростоопределящия етап в механизма на адсорбционния процес, към данните от кинетичните експерименти са приложени моделите за псевдо-първи, псевдо-втори порядък и дифузионният модел на Вебер и Морис (междучастичкова дифузия). Параметрите са изчислени за четири от сорбентите. За останалите сорбенти, поради много бързата кинетика, параметрите не могат да бъдат изчислени. Въз основа на получените данни от трите модела може да се заключи, че кинетичният модел за псевдо-втори порядък описва най-добре адсорбцията на Cu (II) йоните за четирите биосорбента в изследвания концентрационен интервал, т.е. хемисорбцията е скоростоопределящ етап.

IV.4.1.3. Влияние на температурата

Влиянието на температурата е изследвано в интервала от 20 до 60°C при изходна концентрация на разтворите 200 mg L⁻¹ и рН 4. Установено е, че количеството адсорбирани медни йони на грам сорбент незначително се влияе от температурата, т.е. адсорбционния процес може да се провежда при стайна температура, което е важно от практическа гледна точка.

IV.4.1.4. Влияние на количеството биосорбент

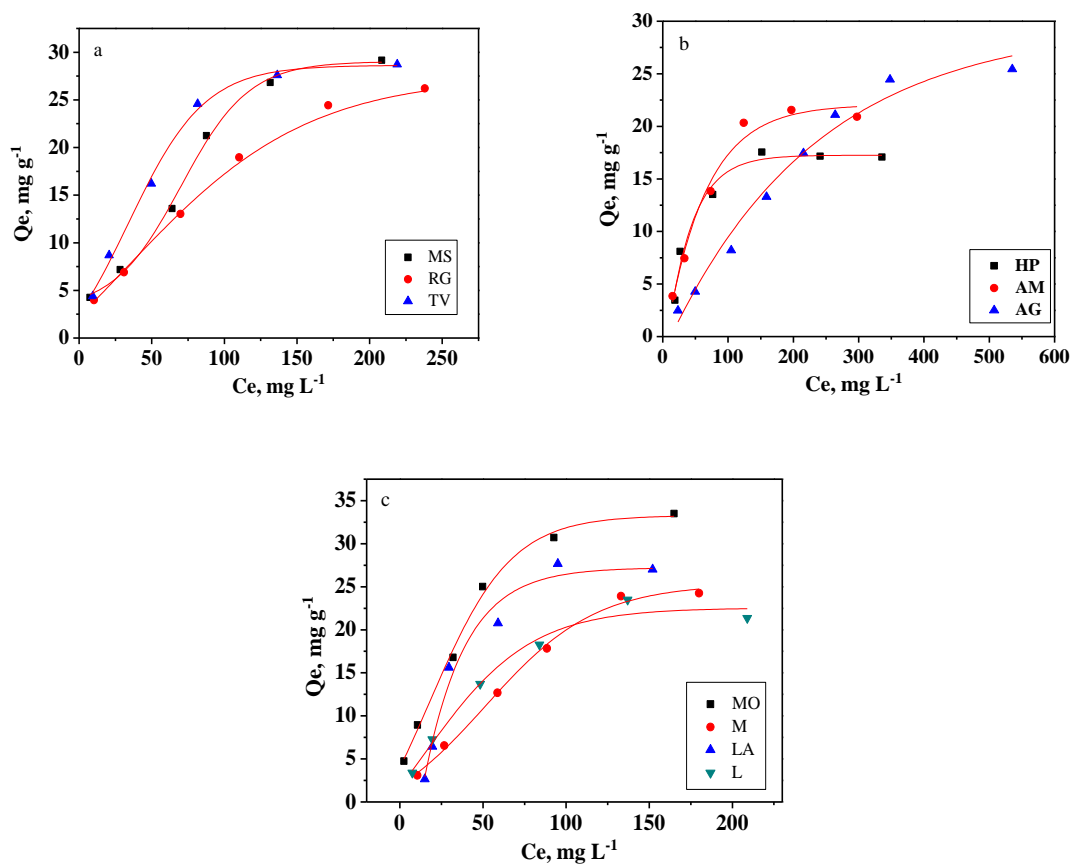
Адсорбцията на медни йони при десетте избрани материала е изследвана при пет различни количества биосорбент в интервала от 0.1 до 0.6 g като е използван разтвор с изходна концентрация 200 mg L⁻¹ и рН 4. Установено е, че при количествата от 0,2 до 0,6 g процентът адсорбция е практически един и същ. Jawad и съавтори [18] приписват подобна тенденция на агломерирането на частиците на сорбента и оттук намаляване на количеството досъпни активни центрове. На базата на получените резултати е подбрано количество 0.2 g, т.е. концентрация на биосорбента 10 mg L⁻¹ за оптимална.

IV.4.1.5. Влияние на изходната концентрация

- **Резултати от изследване влиянието на изходната концентрация**

Влиянието на началната концентрация на металните йони върху адсорбционния капацитет е изследвано при концентрации на Cu (II) в интервала от 50 до 500 mg L⁻¹ и рН 4.0 с цел насищане на адсорбента. За AG концентрационният диапазон е разширен до 800 mg L⁻¹.

Експерименталните адсорбционни изотерми за изследваните растителни материали са представени на фиг.9. Установено е, че адсорбционният капацитет нараства в изследвания концентрационен интервал.



Фиг.9. Адсорбционни изотерми на Cu (II) йоните върху MS, RG, TV (a), HP, AM, AG (b) и MO, M, LA, L (c)

- **Прилагане на изотермни модели към равновесните експериментални данни**

Съществена стъпка за изясняване на адсорбционния процес е прилагането на различни изотермни модели към равновесните експериментални данни. В случая са приложени три линейни модела – на Лангмюир, Фройндлих и Дубинин-Радушкевич и са изчислени стойностите за статистическата величина нелинейния chi-square (χ^2)-тест за трите модела.

Линейната форма на изотермата на Лангмюир е представена чрез следното уравнение: $C_e/Q_e = 1/K_L Q_0 + C_e/Q_0$, (4)

където: C_e е концентрацията на металните йони в разтвора при равновесие (mg L^{-1}), Q_e - количеството адсорбирани йони на единица маса от адсорбента (mg g^{-1}),

Q_0 - максималният адсорбционен капацитет (mg g^{-1}); K_L - константа на Лангмюир, свързана с енталпията на процеса.

Моделът на Лангмюир следва следната хипотеза: повърхността на адсорбента е енергетично еднородна; отсъстват взаимодействия между адсорбираните молекули; адсорбцията е монослойна.

Линейната форма на модела на Фройндлих се изразява със следното уравнение:

$$\ln Q_e = \ln k_F + (1/n) \ln C_e, \quad (5)$$

където: k_F е константа, свързана с адсорбционния капацитет, а n е емпиричен параметър, свързан с интензитета на адсорбция.

Моделът на Фройндлих е валиден за хетерогенни повърхности, многослойна адсорбция и предсказва увеличаване на концентрацията на йонните видове, адсорбирани на повърхността на твърдата фаза с увеличаване на концентрацията на някои видове в течната фаза.

Изотермата на Дубинин–Радушкевич дава представа за пористостта на биомасата и адсорбционната енергия и показва адсорбционен механизъм, базиран на потенциалната теория. Линейната форма на изотермата на Дубинин–Радушкевич се описва със следното уравнение: $\ln Q_e = \ln Q_m - \beta \epsilon^2$, (6)

където Q_e е количеството метални йони (mg), адсорбирани на единица маса от адсорбента (g), Q_m - максималният адсорбционен капацитет (mg g^{-1}), β - адсорбционната енергийна константа ($\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$), ϵ - потенциала на Полани, описан с уравнението:

$$\epsilon = RT \ln(1 + 1/C_e), \quad (7)$$

където R е газовата константа ($\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) и T е температурата (K). Средната адсорбционна енергия E (KJ mol^{-1}) може да се калкулира, използвайки параметъра β по уравнението:

$$E = 1/(-2\beta)^{1/2} \quad (8)$$

Линейният метод в някои случаи обаче се оказва неподходящ в предсказване на най-подходящия модел за адсорбция. Затова е използвана и статистическата величина нелинейния chi-square (χ^2)-тест, чиито стойности са изчислени за трите модела. Колкото по-малка е стойността на χ^2 , толкова по-добре се описват експерименталните данни с дадения модел. За изчисляването на χ^2 е приложено математическото уравнение:

$$\chi^2 = \sum (Q_{e,\text{cal}} - Q_e)^2 / Q_{e,\text{cal}}, \quad (9)$$

където: $Q_{e,\text{cal}}$ е адсорбираното количество (mg g^{-1}), калкулирано с помощта на модела, а Q_e е експериментално определеното адсорбирано количество (mg g^{-1}).

Калкулираните изотермни константи, корелационни коефициенти и изчислените стойности за χ^2 за трите модела, са представени в Таблица 6.

Таблица 6. Константи на изотермите по Лангмюир, Фройндлих и Дубинин-Радушкевич за адсорбцията на Cu (II) йони върху десетте биоматериала и изчислените стойности за нелинеен chi-square (χ^2)-тест

Биосорбент	Параметри на Лангмюир				Параметри на Фройндлих				Параметри на Дубинин-Радушкевич			
	Q_0 (mg g ⁻¹)	K_1 (L mg ⁻¹)	r^2	χ^2	k_F (mg ¹⁻ⁿ L ⁿ g ⁻¹)	n (L mg ⁻¹)	r^2	χ^2	$Q_{m(o)}$ (mg g ⁻¹)	E (kJ mol ⁻¹)	r^2	χ^2
MS	46.10	0.009	0.7921	0.0093	3.02	2.00	0.9754	0.1091	23.13	0.054	0.7278	0.0552
RG	38.20	0.009	0.9496	0.0030	0.90	1.61	0.9819	0.0045	18.33	0.059	0.7604	0.1024
TV	38.93	0.015	0.9735	0.0055	1.27	1.61	0.9365	0.0307	21.94	0.133	0.7735	0.0723
HP	20.67	0.019	0.9564	0.0115	1.24	2.03	0.7597	0.0390	16.94	0.072	0.9858	0.0042
AM	28.11	0.013	0.9521	0.0094	0.89	1.66	0.9099	0.0376	17.54	0.088	0.7908	0.0534
AG	54.47	0.002	0.8039	0.0092	0.19	1.22	0.9733	0.0283	15.96	0.050	0.6425	0.1781
MO	59.95	0.031	0.9709	0.0051	1.08	1.58	0.9525	0.3074	27.42	0.146	0.7970	0.0362
M	47.66	0.006	0.9352	0.0063	0.54	1.31	0.9855	0.0112	17.04	0.117	0.7139	0.1216
LA	40.52	0.016	0.8469	0.0252	0.44	1.12	0.7344	0.0809	27.60	0.074	0.9922	0.0052
L	28.08	0.020	0.9646	0.0074	1.21	1.71	0.9390	0.0298	16.99	0.166	0.7613	0.0798

Механизмът на адсорбция не може да се отнесе еднозначно към един от използваните модели. Той е сложен и в повечето случаи смесен. На базата на изчислените корелационни коефициенти r^2 и стойности за статистическата величина χ^2 , може да се предположи, че моделното уравнение на Лангмюир описва най-добре равновесните експериментални данни за повечето от изследваните растителни материали. За НР и LA най-подходящ е моделът на Дубинин-Радушкевич.

Изчислените параметри от моделът на Лангмюир са използвани и за оценка на афинитета между адсорбата и адсорбента, използвайки безразмерния фактор R_L . Всички изчислени стойности за R_L са в интервала 0-1 и са свързани с благоприятна сорбция. Получените стойности за n от модела на Фройндлих ($1-2 \text{ L mg}^{-1}$) показват висок афинитет на сорбентите към медните йони. Получените средни стойности за адсорбционната енергия от модела на Дубинин-Радушкевич ($0-1 \text{ kJ mol}^{-1}$) и за десетте сорбента в случая предполагат физисорбция.

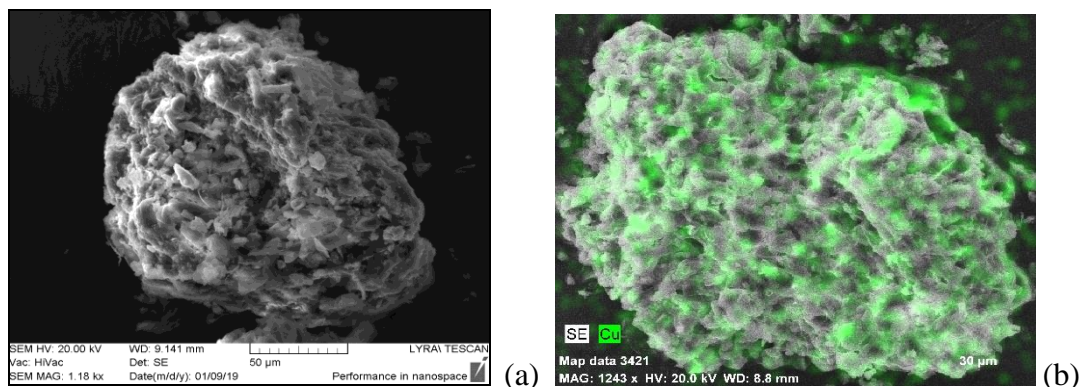
От модела на Лангмюир са изчислени максималните адсорбционни капацитети на растителните материали. Резултатите показват, че изследваните биосорбенти в настоящия дисертационен труд могат да се използват успешно за отстраняване на медни (II) йони от водни разтвори. Сравнението на изчислените максимални адсорбционни капацитети с тези на други материали от растителен произход, включително модифицирани, показват средна до много добра адсорбционна способност на изследваните десет сорбента по отношение адсорбцията на Cu (II) йони, при това без никакво химично третиране. Най-висок адсорбционен капацитет показва биосорбентът на основата на маточина.

Друг интересен факт е, че за отпадъчните материали от маточина и лавандула, получени след извличане на етеричните масла от тях, адсорбционният капацитет е малко по-нисък от изходните материали, но е достатъчно висок за използването им като сорбенти за очистване на Cu (II) йони от замърсени води. Това показва, че биосорбцията е една възможност за практическо приложение на тези отпадъчни материали след предварителното извличане на ценните етерични масла от тях.

IV.4.2. Изследване механизма на адсорбция

IV.4.2.1. Изследване повърхността на биосорбентите след адсорбционния процес чрез SEM

На фиг. 10 (a) и (b) са представени SEM-изображенията на растителния материал TV преди и след адсорбцията на Cu(II) йони като представителни.



Фиг. 10. SEM-изображения на повърхността на TV преди (a) и след (b) адсорбцията на медни (II) йони

Изображенията след адсорбцията показват разпределението на медта (в зелен цвят). Най-високо е съдържанието на мед по неравностите и вдлъбнатините на повърхността.

IV.4.2.2. Изследване участието на функционални групи в адсорбционния процес чрез FTIR и XPS (Рентгенова фотоелектронна спектроскопия)

Спектралните промени в IR-спектрите преди и след адсорбцията на медни (II) йони, свързани с интензитетите и отместванията на някои от ивиците ясно показват, че ОН групите от фенолните структури и COOH групите, етерните и естерни групи са включени в биосорбцията на Cu (II) йони върху изследваните растителни материали. Карбоксилните и хидроксилните групи съдържат водородни йони, които се заместват от металните йони в разтвора или отдават електронна двойка за формиране на комплекси с металните йони.

Повърхностите на подобрите растителни материали са изследвани с XPS преди и след адсорбцията на медни (II) йони. Наблюдават се промени в C1s фотоелектронните спектри, което доказва участието на хидроксилни, етерни и естерни групи в адсорбционния процес на медни йони към повърхността на сорбентите, т.е. потвърждават се резултатите от IR-анализа. Биосорбционният процес на медни (II) йони върху подобрите растителни материали е със сложна природа и най-вероятно комбинация от повърхностно комплексообразуване, електростатично привличане и йонообмен.

IV.4.3. Приложение на биосорбцията към реална проба замърсена вода

Сорбентът MO, който показва най-висок адсорбционен капацитет, е използван в настоящия дисертационен труд за изследване възможностите за пречистване на замърсена вода от местността Гелев чучур около медодобивното предприятие Асарел-Медет. Местността е мястото, където се събират дренажните води от рудник Асарел. По данни от проведен мултиелементен количествен TXRF-анализ (Рентгенова флуоресценция с пълно

вътрешно отражение) тази проба вода съдържа: Ca (219 mg L^{-1}), Cu (184 mg L^{-1}), Mn (22.3 mg L^{-1}), K (21.6 mg L^{-1}), Zn (5.1 mg L^{-1}), Fe (3.8 mg L^{-1}), Ni (1 mg L^{-1}). Съдържанието на мед многократно надхвърля пределно допустимите норми. Измереното рН е 3 (т.е. висока киселинност).

Проведени са три цикъла на адсорбция. Установено е, че степента на очистване е 40.3% след първи цикъл, 74.7% след втори и 90.3% след трети цикъл (общ процент адсорбция), т.е. след трикратно използване на този растителен материал може да се постигне почти пълно очистване на замърсените с Cu (II) води от съответния източник.

За сравнение адсорбцията на медни йони при същото рН на моделни разтвори, съдържащи само медни йони с концентрация 200 mg L^{-1} е 84% след първия цикъл, т.е. два пъти повече от реалната проба. Следователно, наличието на други йони в замърсената вода, които също се адсорбират на повърхността на сорбентите и конкуренцията на медните йони с тях води до намаляване на адсорбционната способност на растителния материал.

IV.4.4. Изследване на възможностите за десорбция и регенериране

Тъй като в литературата е докладвано, че киселините са най-добри елуенти за десорбция спрямо други алтернативи, за провеждането на десорбционните експерименти на десетте избрани сорбента са използвани неструктивни методи с азотна киселина (0.1 M HNO_3 и 1 M HNO_3) и EDTA (0.1 M). Установено е, че десорбиращите агенти 1 M HNO_3 и 0.1 M EDTA могат да се използват успешно за регенериране на биосорбентите, като в повечето случаи се постига около или 100% десорбция. Десорбционната ефективност на EDTA се дължи на склонността към образуване на комплекси с медните йони. От друга страна H^+ от азотната киселина заместват Cu (II) йоните от повърхностните групи на адсорбентите.

От практическа гледна точка особено важно, освен намирането на ефективен елуент е и запазване на адсорбционната способност на сорбентите след определен брой цикли. Резултатите от провеждането на четири цикъла на адсорбция и десорбция с 0.1 M EDTA за биосорбента МО показват, че адсорбционният капацитет пренебрежимо намалява от 82% в първи цикъл до 77% в четвърти цикъл. Десорбционният капацитет на сорбента е 100% за първите три цикъла и 96% за четвърти цикъл, т.е. при прилагане на 0.1 M EDTA като елуиращ агент, биосорбентът МО може се използва най-малко 4-кратно за адсорбция на медни (II) йони.

V. ОСНОВНИ ИЗВОДИ

В резултат на проведената експериментална работа са постигнати следните по-важни научни резултати и основни изводи:

1. Разработен е метод за директното определяне на минералния състав на растителни материали с помощта на ETV-ICP-OES, който позволява едновременното определяне на макро-, микро- и следови елементи без предварително разлагане. За целта са оптимизирани всички стъпки на анализа, както следва:

- избрани са подходящи аналитични линии в зависимост от съдържанието на всеки елемент, които са с високо съотношение сигнал/шум и са свободни от пречения;
- предложен е ефективен газ-модификатор (CHF_3) като алтернатива на широко използвания фреон, чиято употреба все повече се ограничава;
- създадена е универсална време-температурна програма с цел едновременното определяне на максимален брой елементи в изследваните проби без матрични пречения;
- с така оптимизирания метод се преодоляват матричните пречения и е възможно и калибриране спрямо изпарени водни стандартни разтвори.

2. Оценени са аналитичните характеристики на метода и е доказано, че той е конкурентен на класическите методи на атомната спектроскопия за анализ на растителни материали. С така оптимизирания метод са определени съдържанията на 28 елемента в 10 подбрани растителни материала – 8 етерично-маслени растения и два отпадни продукта след извличане на етеричните масла от тях.

3. Проведеният клъстерен анализ на получената база данни показва тясната зависимост между минералния състав на изследваните растителни проби и съдържанието на елементи в почвите.

4. Изследването на фазовия състав, текстурните параметри и повърхностните функционални групи показват потенциала на използваните материали като биосорбенти. Оптимизирани са основните параметри за провеждане на адсорбционния процес на медни (II) йони върху подбраните растителни материали.

5. Резултатите от изчисляването на максималните адсорбционни капацитети по отношение на Cu (II) йони показват, че изследваните биосорбенти проявяват средна до много добра адсорбционна способност за отстраняване на медни (II) йони от замърсени води. Това предоставя възможност и за оползотворяване на отпадъците от дестилериите за масла и прилагането им в адсорбционни процеси, свързани с опазване на околната среда.

6. Изследването на механизма на задържане на медни йони на повърхността показва участие на хидроксилни, естерни и етерни групи в адсорбционния процес. Процесът е

сложен и най-вероятно комбинация от повърхностно комплексообразуване, електростатично привличане и йонообмен.

7. Проучването на възможностите за регенериране на биосорбентите по недеструктивен метод показва, че елуентите 1M HNO₃ и 0.1 M EDTA могат да се използват успешно за тази цел. Доказано е, че биосорбентът МО може да се използва ефективно най-малко четирикратно след регенериране.

VI. НАУЧНИ ПРИНОСИ:

✓ С разработения от нас ETV-ICP-OES метод са определени едновременно най-голям брой елементи в растителни проби в сравнение с докладваните до този момент (есенциални, неесенциални и токсични) в концентрационния интервал от проценти до стотни от $\mu\text{g g}^{-1}$. Така предложеният метод изцяло отговаря на изискванията за «зелен» аналитичен метод, щадящ околната среда;

✓ За първи път са проведени адсорбционни експерименти с подобрите етерично-маслени растения и отпадни продукти след извличане на етеричните масла. Както изходните етерично-маслени растения, така и отпадните продукти след извличане на етеричните масла от тях, могат да се използват успешно за отстраняване на медни (II) йони от замърсени води.

ЛИТЕРАТУРА:

- [1] Albert, Q., Leleyter, L., Lemoine, M., Heutte, N., Rioult, J.-P., Sage, L., Baraud, F. and Garon, D., Comparison of tolerance and biosorption of three trace metals (Cd, Cu, Pb) by the soil fungus *Absidia cylindrospora*, *Chemosphere*, 196, 386–392 (2018) DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.12.156;
- [2] Дечева, А., “Директен анализ на твърди проби чрез атомна спектрометрия” в: “Основи на химичния анализ”, съставител проф. дхн инж. Рахила Борисова, изд. “Водолей”, София, стр. 210-242 (2009) ISBN 978-954-9415-43-5;
- [3] Дечева, А., “Методи на атомната спектрометрия за директен анализ на твърди проби” в “Експериментални методи в изследванията на материали с приложение за опазване на околната среда“, Институт по обща и неорганична химия, Българска Академия на Науките, изд. “Наутилус дизайн“ ЕООД, София (2015) ISBN 978-619-90429-1-5;
- [4] Šerá, L., Loula, M., Matějková, S. and Mestek, O., Determination of key elements in plant samples by inductively coupled plasma optical emission spectrometry with electrothermal vaporization, *Chemical Papers*, 73(12): 3005-3017 (2019) DOI: 10.1007/s11696-019-00858-y;
- [5] Masson, P., Direct determination of major elements in solid plant materials by electrothermal vaporization inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Talanta*, 71(3), 1399–1404 (2007) DOI: 10.1016/j.talanta.2006.07.013;
- [6] Detcheva, A., Barth, P. and Hassler, J., Calibration possibilities and modifier use in ETV ICP OES determination of trace and minor elements in plant materials, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 394, 1485–1495 (2009) DOI: 10.1007/s00216-009-2835-4;
- [7] Detcheva, A., Hassler, J. and Georgieva, R., Feasibility of ETV-ICP-OES for characterization of archaeological glasses, *Analytical Letters*, 45 (5-6), 603-612 (2012) DOI: 10.1080/00032719.2011.649463;
- [8] Detcheva, A.K. and Hassler, J., Investigation of late-antique and early-christian glass artefacts from south-west Bulgaria by means of electrothermal vaporization inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *Comptes Rendus de L'Academie Bulgare des Sciences*, 71(4), 476-482 (2018) DOI:10.7546/CRABS.2018.04.05;
- [9] Hommel, C., Hassler, J., Matschat, R., Vogt, T., Detcheva, A. K., and Recknagel S., A fast and robust direct solid sampling method for the determination of 27 trace, main and minor elements in soda-lime glass based on ETV-ICP OES and using a gaseous halogenating modifier, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 36(8), 1683 - 1693 (2021) DOI: 10.1039/d1ja00081k;

- [10] Ivanova, E.H. and Detcheva, A.K., Green analytical chemistry and its perspectives in Bulgaria, *Bulgarian Chemical Communications*, 44(1), 5 – 10 (2012);
- [11] Emons, H. and Hammond, J.P., Meeting Report: ISO/REMCO 2008, The reference Standard Newsletter, Issue 43 (2008);
- [12] Grobecker, K.-H. and Detcheva, A., Validation of mercury determination by solid sampling Zeeman atomic absorption spectrometry and a specially designed furnace, *Talanta*, 70(5), 962 - 965 (2006) DOI: 10.1016/j.talanta.2006.05.086;
- [13] <http://torove.bg/blog/хранителни-елементи-при-растенията/>;
- [14] Masson, P., Imaging of elements in leaves of tobacco by solid sampling–electrothermal vaporization–inductively coupled plasma–optical emission spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B*, 102, 24-27 (2014) DOI: 10.1016/j.sab.2014.10.004;
- [15] Kurfürst, U., Pauwels, J., Grobecker, K.-H., Stoepler, M. and Muntau, H., Micro-heterogeneity of trace elements in reference materials — determination and statistical evaluation, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 345, 112–120 (1993) DOI: 10.1007/BF00322568;
- [16] Lee, S.-Y. and Choi, H.-J., Persimmon leaf bio-waste for adsorptive removal of heavy metals from aqueous solution, *Journal of Environmental Management*, 209, 382-392 (2018) DOI: 10.1016/j.jenvman.2017.12.080;
- [17] Shuhaimen, M.S., Abdulah, E.N., Salim, R.M., Samah, M.A.A., Omar, M.N. and Ahmad, M.N., Adsorption study on the removal of copper ions from aqueous solution using sodium hydroxide-modified *Carica papaya* peels, *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 23(6), 926–937 (2019) DOI: 10.17576/mjas-2019-2306-02;
- [18] Jawad, A.H., Rashid, R.A., Ishak, M.A.M. and Ismail, K., Adsorptive removal of methylene blue by chemically treated cellulosic waste banana (*Musa sapientum*) peels, *Journal of Taibah University for Science*, 12(6), 809–819 (2018) DOI: 10.1080/16583 655.2018.15198 93.

VII. СПИСЪК НА ПУБЛИКАЦИИТЕ, СВЪРЗАНИ С ДИСЕРТАЦИЯТА

1. **L.P. Ivanova**, A.K. Detcheva and P.S. Vassileva, Characterization of two Bulgarian herbs for use as biosorbents for copper(II), *Analytical Letters*, 52(17), 2650-2662 (2019), DOI: 10.1080/00032719.2019.1587447;

2. A. Detcheva, J. Hassler, **L. Ivanova**, C. Hommel and T. Vogt, ETV-ICP-OES determination of essential, non-essential and toxic elements in seven Bulgarian herbs, *Comptes Rendus de L'Academie Bulgare des Sciences*, 72(4), 464-471 (2019) DOI:10.7546/CRABS.2019.04.05;

3. **L.P. Ivanova**, P.S. Vassileva, G.G. Gencheva and A.K. Detcheva, Feasibility of two Bulgarian medicinal plant materials for removal of Cu²⁺ ions from aqueous solutions, *Journal of Environmental Protection and Ecology*, 21(1), 37-45 (2020) ISSN: 13115065;

4. **L. Ivanova**, P. Vassileva and A. Detcheva, Characterization and adsorption properties of *Hypericum perforatum L.* for the removal of Cu²⁺ ions from aqueous solutions, *Cellulose Chemistry and Technology*, 54(9-10), 1023-1030 (2020);

5. **L.P. Ivanova**, V.G. Koleva, P.S. Vassileva, I.A. Avramova and A.K. Detcheva, Study on the adsorption mechanism of copper (II) ions onto *Anethum graveolens L.*, *Comptes rendus de l'Académie bulgare des Sciences*, 74(9), 1305-1313 (2021) DOI:10.7546/CRABS.2021.09.05;

6. **L. Ivanova**, P. Vassileva, A. Detcheva, Studies on copper (II) biosorption using a material based on the plant *Thymus vulgaris L.*, *Materials Today: Proceedings* (SizeMat3), Article in press.

VIII. ЗАБЕЛЯЗАНИ ЦИТАТИ НА ПУБЛИКАЦИИ, СВЪРЗАНИ С ДИСЕРТАЦИЯТА

1. **L.P. Ivanova**, A.K. Detcheva and P.S. Vassileva, Characterization of two Bulgarian herbs for use as biosorbents for copper(II), *Analytical Letters*, 52(17), 2650-2662 (2019), DOI: 10.1080/00032719.2019.1587447;

Цитати: 1) J. Wang, J. Huang, M. Xu, Z. Li, L. Fan, R. Chen, W. Zeng, X. Wu, J. Li, R. Yu, Y. Liu and L. Shen, A composite FeOOH@microalgae for heavy metals and Congo red removal from aqueous solution, *Desalination and Water Treatment*, 191, 263-284 (2020) DOI: 10.5004/dwt.2020.25656;

2) A. Saha, and B.B. Basak, Scope of value addition and utilization of residual biomass from medicinal and aromatic plants, *Industrial Crops and Products*, 145, Article number 111979 (2020) DOI: 10.1016/j.indcrop.2019.111979.

2. **L.P. Ivanova**, P.S. Vassileva, G.G. Gencheva and A.K. Detcheva, Feasibility of two bulgarian medicinal plant materials for removal of Cu^{2+} ions from aqueous solutions, *Journal of Environmental Protection and Ecology*, 21(1), 37-45 (2020) ISSN: 13115065;

Цитат: H. Li, M.R.P. Heravi, A.G. Ebadi, S. Ahmadi and A. Sarkar, Study the Nature of the Interaction Between 5-Fluorouracil Anti-cancer Drug and Zinc Oxide Nanocage, *Brazilian Journal of Physics*, 52(2), Article number 53 (2022) DOI: 10.1007/s13538-022-01062-2.

IX. СПИСЪК С УЧАСТИЯТА В НАУЧНИ МЕРОПРИЯТИЯ

1. Л. Иванова, А. Дечева, П. Василева, “Биосорбция на Cu^{2+} върху *Melissa officinalis* L.”, 7-ми Научен семинар по физикохимия за млади учени и докторанти, 25-27.04.2018, гр.Пловдив, България;

2. L. Ivanova, A. Detcheva, P. Vassileva, “Comparative study on Cu^{2+} biosorption onto three medicinal plants’ materials”, Семинар "Околна среда, медицина, наноматериали – иновативни методи за пробоподготовка и анализ”, 29.05.2018, гр.Пловдив, България;

3. L. Ivanova, P. Vassileva, A. Detcheva, „Comparison of the adsorption properties of *Mentha spicata* L. and *Ruta graveolens* L. with respect to their use as biosorbents for Cu^{2+} and Cd^{2+} ions“, 25th Congress of the Society of Chemists and Technologists of Macedonia, 19-22.09.2018, гр.Охрид, Македония;

4. L. Ivanova, A. Detcheva, P. Vassileva, “Analytical characterization of two bulgarian herb materials with respect to their use as biosorbents for Cu^{2+} ions”, 11th Aegean Analytical Chemistry Days (AACD 2018), 25-29.09.2018, гр. Ханя, Гърция;

5. L. Ivanova, A. Detcheva, P. Vassileva, “Characterization of *Melissa officinalis* L. with respect to its adsorption properties towards Cu^{2+} ions by the combined use of analytical techniques”, 11-та Научна конференция по Химия с международно участие, 11-13.10.2018, гр. Пловдив, България;

6. L. Ivanova, P. Vassileva, A. Detcheva, “Feasibility of using two Bulgarian herbs for removal of Cu^{2+} ions from aqueous solutions”, Климентови дни, Факултет по химия и фармация, СУ „Св. Климент Охридски“, 23.11.2018г., гр.София. **Постерът е отличен с трета награда „Най-добър постер“;**

7. L. Ivanova, P. Vassileva, A. Detcheva, “Biosorption of Cu^{2+} ions using *Mentha Spicata* L. and *Ruta Graveolens* L.”, In Proc. CMA4CH 2018, Mediterranean Meeting Multivariate Analysis and Chemometry: an essential support for Environment and Cultural Heritage researchers, 7th ed., Rome, Italy, edited by G. Visco (2018), Virtual Meeting, [http://www.cma4ch.org/18/_abstracts/L-Ivanova_Biosorption-of-Cu2-Ions-Using-Mentha\(324wqfr8hyg\).pdf](http://www.cma4ch.org/18/_abstracts/L-Ivanova_Biosorption-of-Cu2-Ions-Using-Mentha(324wqfr8hyg).pdf);

8. L. Ivanova, P. Vassileva, A. Detcheva, “Adsorption studies on the possibilities of *Hypericum perforatum* L. for the removal of Cu^{2+} ions from aqueous solutions”, Актуални регулативни изисквания към химичния анализ и модерни инструментални технологии за тяхното покриване, 12.06.2019, гр. Пловдив;

9. L. Ivanova, A. Detcheva, P. Vassileva, “Analytical characterization of *Hypericum perforatum* L. with respect to its potential as biosorbent using modern instrumental techniques”, Актуални регулативни изисквания към химичния анализ и модерни инструментални технологии за тяхното покриване, 12.06.2019, гр. Пловдив. **Постерът е отличен с втора награда за отлично представяне в постерна сесия;**

10. L. Ivanova, P. Vassileva, A. Detcheva, “Characterization and adsorption properties of *Hypericum perforatum* L. for the removal of Cu^{2+} ions from aqueous solutions”, Научна сесия с международно участие “Екология и агротехнологии – фундаментална наука и практическа реализация”, 10 – 11.10.2019г., гр. София;

11. L. Ivanova, P. Vassileva, A. Detcheva, “Adsorption properties of lemon balm towards toxic metal ions”, Пета научна конференция за студенти, докторанти и млади учени "Предизвикателства в Химията", 22-23.11.2019, гр.Пловдив;

12. Л. Иванова, П. Василева, А. Дечева, “Изследвания на биоматериал на основата на обикновена мащерка за почистване на замърсени води”, XVIII Научна постерна сесия за млади учени, докторанти и студенти на ХТМУ, 25.06.2021г., гр. София;

13. P. Vassileva, L. Ivanova, A. Detcheva, “Adsorption studies of a material based on the medicinal plant yarrow for the removal of Cu^{2+} ions from aqueous solutions”, Eighth National Crystallographic Symposium with International Participation (NCS-2021), 1–4.09.2021, гр. Варна, България;

14. L. Ivanova, P. Vassileva and A. Detcheva, “Studies on copper (II) biosorption using a material based on *Thymus vulgaris* L.”, Third Workshop on Size-Dependent Effect in Materials for Environmental Protection and Energy Application (SizeMat 3), 12-15.09.2021, гр. Поморие, България.

X. УЧАСТИЯ В ПРОЕКТИ

1. Ръководител на успешно приключил проект на тема: „Изследване на адсорбционните свойства на растителни материали по отношение на медни (II) йони с оглед пречистване на замърсени води“ по «Програма за подпомагане на млади учени и докторанти – 2017г.» с научен консултант доц. д-р Албена Дечева – **отличен с грамота „Най-добър проект“ от 40 проекта на млади учени и докторанти в БАН;**

2. Национална програма „Здравословни храни за силна биоикономика и качество на живот“ - МОНРМС №577/17.08.2018г.