

## Йонно отпечатани полимери за специационен анализ на желязо и хром

М. А. Митрева, И. Г. Дакова, И. Б. Караджова

*Софийски университет „Св. Климент Охридски“, Факултет по химия и фармация,  
бул. „Джеймс Баучър“ 1, 1164 София  
Ел. поща: mariyamitрева@abv.bg*

### Увод

Специационният анализ се превърна в една от най-бързо развиващите се области на аналитичната химия през последните две десетилетия. Дефинира се като аналитична дейност по идентифицирането и/или измерването на количествата на една или повече химични форми в дадена проба.

Желязото е есенциален елемент необходим за нормалното функциониране и развитие на всички живи клетки. Основната му функция в организма се определя от участието му в синтеза на хемоглобина (70%) и миоглобина (10%), т.е. като транспортер на кислород до всяка клетка; съществено е за процеси като синтез на ДНК, хлорофил и др. Обикновено не се счита за токсичен елемент, но става такъв, когато се акумулира във високи концентрации [1]. За човека твърде високата концентрация на желязо е потенциално токсична поради неговата прооксидантна активност, а недостигът му е най-честата причина за анемия.

В повърхностни води, желязото е важен хранителен елемент за фитопланктона и други водни организми. В околната среда се среща под форма на стабилни комплекси с органични лиганди, лабилни неорганични комплекси, йонни форми на Fe(II) и Fe(III). Редица фактори, рН, окислително-редукционен потенциал, концентрация на комплексобразуващи лиганди обуславят равновесието между отделните форми на желязото. Обикновено желязото не се счита за токсичен елемент, но когато се акумулира във високи концентрации може да предизвика клетъчна дегенерация. Понижени концентрации на формите на желязо също предизвикват вредни ефекти и влошават качеството на водната околна среда. В природни води съотношението между разтворените химични форми на Fe(II)/Fe(III) зависи от условията на средата, в т.ч. светлина, рН, количеството и вида на разтворената органична материя и др.

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

Хромът е елемент, който естествено присъства в околната среда. Може да съществува във всички степени на окисление от 0 до VI. Най-стабилните и широко разпространени форми, под които се среща, са Cr(III) и Cr(VI) имащи съществено различно физиологично действие. Хром(III) е считан за един от есенциалните микроелементи за живия организъм. Препоръчителните му дневни дози в зависимост от пол и възраст варират в интервал 50–200 µg. Понижените му нива могат да предизвикат загуба на тегло, диабетоподобни състояния и различни ефекти върху нервната система. Тази форма на хром спомага за подобряването на чувствителността към инсулин. Съществен проблем е, че е възможно да причинява алергични реакции и при

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

Хромът е метал с широко индустриално приложение: в металургията, в производството на кожи, различни пигменти и бои, керамични и стъклени материали, катализатори и др. Поради широкото му приложение в промишлеността е възможно изпускане на опасно високи количества от този елемент и негови съединения в околната среда. Замърсявания от хром могат да възникнат и вследствие на корозия на водопроводни тръби. Доколкото високи концентрации на Cr(III), попаднали в околната среда, могат да се окислят до Cr(VI) и двете форми се включват в постоянния мониторинг на отпадъчни, природни и питейни води.

Определянето на химични форми в различно окислително състояние на даден елемент е сериозна аналитична задача. Широко прилаганите атомно спектрални методи като оптично емисионна спектрометрия или масспектрометрия с индуктивно свързана плазма (ICP-OES/ICP-MS), електротермична атомно-абсорбционна спектрометрия (ETAAS) са с необходимата чувствителност за директното определяне на общите концентрации на Fe и Cr, но не могат да бъдат използвани за определяне на химичните им форми. Прилагането на хроматографско разделяне в комбинация с атомно спектрално измерване е скъпо за рутинен мониторинг, което налага прилагането на процедури за предварително разделяне, а в някои случаи и концентриране за определяне на отделните химични форми на елементите.

Най-често използваните методи в специационния анализ на желязо и хром са течна-течна екстракция (LLE), дисперсионна течна-течна микроекстракция (DLLME), екстракция при температура на коагулация (CPE) и твърдофазна екстракция (SPE). Всяка една от посочените техники има както предимства, така и недостатъци, поради което окончателният избор зависи от конкретния проблем и поставените цели и задачи.

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

бенти с различни функционални групи, даващи възможност за селективна екстракция на точно определена химична форма на елемента.

## Желязо

В повърхностни води желязото се среща под форма на инертни комплекси с разтворена органична материя и кинетично лабилни комплекси на Fe(II) и Fe(III) с различни неорганични лиганди. Определянето на съдържанието на различните форми на Fe е много важно за проучвания както за околната среда, така и за биологични обекти поради влиянието на химичните форми върху бионаличността на желязото и физикохимичните и токсикологичните свойства и на други микроелементи и органични субстрати/изходни реагенти [2].

Определянето на желязо във водна среда е фокусирано върху разделянето и определянето на двете окислителни състояния Fe(II) и Fe(III). Определянето на Fe свързано в стабилни органични комплекси и кинетично лабилните комплекси на Fe(II) и Fe(III) във вино е сравнително трудна аналитична задача поради относително сложния и комплексен състав на виното.

## Хроматографски методи

Използван подход в специационния анализ на Fe, описан в литературата, е хроматографското разделяне на отделните форми чрез йонно-хроматографски и течни хроматографски системи и последващо инструментално измерване с висока чувствителност посредством ICP-MS. Характеризира се с високи степени на автоматизация, висока производителност, възпроизводимост. Най-същественото им предимство се изразява във възможността за едновременното определяне на всички форми на анализа в пробата.

Течната хроматография (LC) се отличава с относително лесна и проста пробоподготовка. Предлага добри възможности за разделянето на формите на Fe във водни проби. В метода описан от Ну и съавтори се работи с колона IonPac CS-5A, съдържаща комплексобразуващ агент пиридин-2,6-дикарбоксилна киселина (PDCA) за по-добро хроматографско разделяне. Системата, състояща се от хроматограф, директно свързан с ICP-MS, осигурява разделянето и едновременното определяне на отделните форми на желязо с висока селективност и чувствителност [3].

Йонната хроматография (IC) е най-подходящият метод за едновременното определяне на Fe(II) и Fe(III), който се отличава с висока чувствителност. Roncevic и съавтори описват успешно разделяне на формите на Fe с използването на колона CS5-катионен обменник с функционални сулфо групи [4]. След колоната като реагент е добавен 4-(2-пиридилазо)резорцин (PAR), в резултат на което се образува интензивно оцветен във виолетово Fe(II) комплекс. Очевидно предимство на

този комплексообразуващ реагент е лесният начин на приложение без опасност от замърсяване и постигнатото намаляване на границите на откриване. За пълно и бързо редуциране на Fe(III) се добавя аскорбинова киселина като допълнителен редуктор. Оптималното разделяне и детектиране на Fe(II) и Fe(III) е тествано с HPLC директно свързан с ICP-OES.

Хроматографските методи имат и известни недостатъци като понижаване на чувствителността на HPLC-ICP-MS при използване на органични разтворители, скъпи консумативи и поддръжка за ICP-MS и др. Освен това в повечето случаи хроматографските методи изискват модифициране и/или внедряване на интерфейс между колоната и системата за детекция, тъй като невинаги анализите са елуирани във форми, подходящи за директно постъпване в детектора.

#### Нехроматографски методи Електрохимични методи

За разделяне на Fe(II) и Fe(III) е описано използването на полярографски и волтаперометрични методи, при които се измерва граничният дифузионен ток като функция от концентрацията на йона в разтвор. Въпреки доказаната полза при разделянето на свободните йони и лабилните химични форми на металите, не се предпочита поради различните концентрационни интервали, в които се прилага: за Fe(II) ( $> 5 \mu\text{g L}^{-1}$ ) и за Fe(III) ( $> 20 \text{ ng L}^{-1}$ ). Тези електрохимични методи се прилагат основно за проби от околната среда и храни. Много ниски граници на откриване са получени чрез инверсионна волтаперометрия с граница на откриване около  $7 \text{ ng L}^{-1}$  [5].

#### Спектрофотометрични методи

Фотометричните методи са добре познати в нехроматографското определяне на Fe(II) и Fe(III) във водни разтвори. Желязо(II) образува цветни хелати с лиганди с фероинова структура. Най-често използваните съединения за определяне на Fe(II) са 1,10-фенантролин, 2,2'-бипиридил и 2,2',2''-трипиридил [6]. Съединения, съдържащи фенолна ОН група са селективни за комплексообразуване с Fe(III). От тази голяма група съединения, само сулфосалициловата киселина, 7-йодо-8-хидроксихинолин-5-сулфоновата киселина (феррон) и пирокатехин-3,5-дисулфоновата киселина (тирон), са от практическо значение. За селективно определяне на Fe(III) се използва и тиоцианат като комплексообразуващ агент за колориметрично или спектрофотометрично определяне на Fe(III).

Kozak и сътр. [7] разработват метод за спектрофотометрично определяне на Fe(II) и Fe(III) при дължина на вълната  $530 \text{ nm}$  с използването на специална система за поточно-инжекционен анализ. В системата, разтвор на EDTA се впръсква в потока носител  $\text{HNO}_3$

и след това се слива с потока на пробата, съдържаща смес на сулфосалицилова киселина и 1,10-фенантролин като лиганди. В кисела среда при рН 3 те образуват комплекси и с Fe(II), и с Fe(III), но EDTA замества сулфосалициловата киселина, образувайки по-стабилен безцветен комплекс с Fe(III). Същевременно Fe(II) остава в комплекс с 1,10-фенантролин. И двете форми Fe(II) и Fe(III) са определени в моделни водни проби в рамките на концентрационни граници  $0.05\text{--}4.0$  и  $0.09\text{--}6.0 \text{ mg L}^{-1}$  с относително стандартно отклонение съответно 1.5 и 2.6%. Методът се прилага за определяне на Fe(III) и Fe(II) във водни проби събрани от артезиански кладенци с помощта на ICP-OES измерване.

Разработена е поточна аналитичната система, която е снабдена с два детектора: спектрофотометричен детектор с диодна матрица и атомноабсорбиционен спектрометър, за определяне на съдържанието на йонни форми на желязо – Fe(II) и Fe(III), както и съдържанието на нейонни комплексни форми в екстракти от почви и седименти [8]. Границите на определяне за Fe(II), Fe(III) и общо желязо в киселинно екстрахираната фракция са съответно  $0.2$ ,  $0.9$  и  $0.9 \mu\text{g mL}^{-1}$ , а прецизността на определяне попада в интервала 1.8–2.4%.

За определяне на Fe(II) и общо желязо в проби от вино, Ferreña и сътр. [9] предлагат процедура, използваща молекулярна абсорбиционна спектрофотометрия. За лиганд е използван 2-(5-бромо-2-пиридилазо)-5-(диетиламино)-фенол (Br-PADAP). Експериментите са проведени в отсъствие или присъствие на аскорбинова киселина като редуктор, което позволява съответно определянето на Fe(II) и Fe(III). Изчислените граници на откриване (LOD,  $3\sigma$ ) и на определяне (LOQ,  $10\sigma$ ) са съответно  $0.22$  и  $0.72 \mu\text{g L}^{-1}$  за Fe(II). Относителното стандартно отклонение (RSD) е 1.43 и 0.56% ( $n = 11$ ) за съдържание на Fe(II) в проби от вино ( $1.68$  и  $4.65 \text{ mg L}^{-1}$ ), и 1.66 и 0.87% ( $n = 11$ ) за съдържание на общо Fe в проби от вино ( $1.72$  и  $5.48 \text{ mg L}^{-1}$ ).

Аналитична процедура базирана на директен спектрофотометричен метод за анализ на Fe(II) и общо Fe в проби от вино е разработена от López-López et al. [10]. Методът се основава на образуването на комплекс на желязо с 2,2'-дипиридилкетон пиколинилхидразон (DPKPH), който показва максимална абсорбция при  $\lambda = 700 \text{ nm}$  (синьо оцветяване) при рН 4.9. Границите на откриване и определяне са  $0.005$  и  $0.017 \text{ mg L}^{-1}$  за Fe(II), което позволява определянето му в реални проби от вино (бяло, червено и розе). Резултатите са сравнени с получените по референтния метод на Комисията на Европейския съюз (ЕСС) регламент № 2676/90 за анализ на вина [11] и е установено добро съответствие между тях.

#### Екстракционни методи

Течно-течната екстракция (LLE) е един от най-популярните и използвани методи за разделяне и концен-

триране поради неговата простотата на изпълнение, ниската себестойност, високата чувствителност, както и възможностите за автоматизация и намаляване на матричните ефекти. При този подход целевият аналит обикновено се свързва под форма на незареден хелатен комплекс и се извлича в неполярна органична разтворител като бензен, толуен, хлороформ, пентан, хексан, дихлорметан и др. Разработен е метод за специационен анализ на Fe(II) и Fe(III) в различни матрици [12] на базата на LLE и последващо атомноабсорбционно определяне. Като комплексобразуващ реагент за Fe(II) е използван 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (PAN). Комплексът на Fe(II)-PAN се екстрахира с хлороформ при pH 0.75–4.0, а Fe(III) остава във водната фаза. Разработеният метод се прилага за определяне на Fe(II) и Fe(III) в чай, плодов сок, кока-кола и меласа. Установено е, че има висока бионаличност на Fe(II) в меласа. Разработеният метод е чувствителен, прост и изисква кратко време. В литературата е описан и метод за предварително разделяне и концентриране на Fe(II) и Fe(III) от различни матрици с помощта на LLE с разтворител изобутил метил кетон (ИБМК) и следващо атомноабсорбционно измерване [13]. Желязо(III) образува комплекс с 4-ацетил-5-метил-1-фенил-1H-пиразол-3-карбоксилна киселина (АМРС), който се екстрахира при pH 1.0–2.5. Йоните на Fe(II) остават във водната фаза при всички pH стойности. Концентрацията на Fe(II) се изчислява като разлика от общото желязо и концентрацията на Fe(III). Границата на откриване на базата на  $3\sigma$  критерия е  $0.24 \mu\text{g L}^{-1}$  за Fe(III), а относителното стандартно отклонение е по-малко от 2.1% ( $n = 8$ ). Методът е приложен за определяне на Fe(II) и Fe(III) в чешмяни, езерни, речни и морски води, плодов сок, кока-кола и меласа със задоволителни резултати.

Таšev и сътр. разработват аналитични процедури за определяне на форми на желязо (Fe(II), Fe(III) и Fe свързано в стабилни органични комплекси) във вина, базирани на LLE и твърдофазна екстракция (SPE) и следващо FAAS измерване [14]. При LLE на формите на желязо са използвани две системи: (i) тиоцианат/ИБМК – за определяне на лабилни форми Fe(II) + Fe(III) и на Fe свързано в стабилни органични комплекси; (ii) 1,10-*o*-фенантролин/ $\text{ClO}_4^-$ /ИБМК – за определяне на Fe(II) лабилни форми. При твърдофазната екстракция се използва колона от сорбент, който се получава като се използва смес от силикагел и филтърна хартия, импрегнирана с триоктилметиламониев хлорид (ТОМАС1), напълнени в спринцовки за еднократна употреба. Отрицателно заредените форми на желязото във вино се определят след сорбция върху приготвената колона и елуиране ИБМК, а Fe(III) и Fe(II) формите – по аналогичен начин, но пробата от вина предварително се обработва с  $0.4 \text{ M H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Определени са оптималните условия (киселинност на пробата, концентрация на реагентите, скорост на потока, вид на елуента) и за двата вида екстракция – LLE

и колона SPE. Представени са резултати за проби от вина, произведени в Р. Македония и България.

Дисперсионната течно-течна микроекстракция (DLLME) е нов подход в зелената аналитична химия, който се характеризира с бързина, простота на изпълнение и минимално използване на органични разтворители. Tabrizi е приложил този метод за разделяне и концентриране комбиниран със спектрофотометрично измерване за определяне на форми на желязо в различни водни проби [15]. Процедурата е основана на комплексобразуване на Fe(II) с *o*-фенантролин (O-Phen), последвано от образуване на йонен асоциат с пикратен анион и екстракция на комплекса с помощта на DLLME техника. При оптимални условия, калибрационните графики са линейни в областта от  $0.025\text{--}1.0 \mu\text{g mL}^{-1}$ , границата на определяне е  $7.5 \mu\text{g mL}^{-1}$ , а RSD – 1.2% ( $n = 5$ , при  $0.2 \mu\text{g mL}^{-1}$ ). Методът е приложен за водни проби и парентерални разтвори и количествата на желязо, намерени в тези проби са сходни с тези получени по стандартния метод. Chamsaz и съавтори са разработили процедура за специационен анализ на желязо във водопроводна и изворна води, в който се използва дисперсионна течно-течна микроекстракция, основана на втвърдяване на органична капка (DLLME-SFO), последвана от атомноабсорбционно измерване [16]. При този метод към пробата, съдържаща Fe(II), Fe(III) и  $1.1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  оксин като комплексобразуващ агент е инжектиран 1 mL етанол (диспергиращ разтворител), съдържащ 50  $\mu\text{L}$  1-ундеканол (екстрахиращ разтворител). Процедурата се основава на образуване на комплекси на Fe(III) с оксин при pH 3, а за извличането на получения комплекс е използвана DLLME-SFO. Общото Fe се определя след окислението на Fe(II) до Fe(III) с концентрирана азотна киселина. Концентрацията на Fe(II) се определя като разлика между концентрацията на общото Fe и Fe(III). При оптимални условия границата на откриване за Fe(III) е  $4.8 \mu\text{g L}^{-1}$ , а RSD при концентрационни нива от  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  е 3.2% ( $n = 10$ ). За да се потвърди ефективността на разработения метод е анализиран сертифициран референтен материал (BRGM R52) и е установено добро съответствие със сертифицираните стойности.

Алтернативен подход на течно-течната екстракция е екстракция при температура на коагулация (cloud point extraction, CPE), при която вместо органични разтворители се използват нейонните и цвтерийонни повърхностно активни вещества (ПАВ). Аналитите се солубилизират в мицелите на ПАВ, системата се нагрява и когато се достигне температурата на коагулация мицелите агрегират, в резултат на което се образуват две ясно разграничени фази: водна и ПАВ-обогатена. При тези условия се постига разпределение на хидрофобни вещества между водната фаза и неполярната вътрешност на мицелите. Filik и Girau предлагат нов метод за определяне на Fe(II)/Fe(III) на базата на CPE

и спектрофотометрично измерване [17]. Първоначално Fe(II) реагира с Br-PADAP в присъствието на EDTA, при което се получава хидрофобен комплекс, който се екстрахира с ПАВ (Triton X-114). Общото желязо се определя след редуция на Fe(III) до Fe(II) с използване на аскорбинова киселина. При оптимални условия, границите на откриване за Fe(II) и Fe(III) са  $0.8 \mu\text{g L}^{-1}$  и  $1.0 \mu\text{g L}^{-1}$ , а относителните стандартни отклонения съответно 2.0 и 2.6% ( $n = 5$ ). Разработената процедура е приложена за специационен анализ на желязо в проби от бира със задоволителни резултати.

Методология, използваща екстракция при кондензация с цел определяне на свободни и свързани с танини форми на желязо, е описана от Paleologos и съавтори [18]. Методът се основава на утаяване на танините и другите фенолни и неразтворими компоненти в мицелите на смес от нейонни ПАВ (TX-100 и TX-45) при повишаване на температурата на разтвора. В последствие утаените компоненти се разделят от изходния разтвор чрез центрофугиране. Богатата на ПАВ фаза, съдържаща танини и неразтворимо желязо, директно се аспирира в пулверизатора на FAAS, след разреждане с разтвор на  $\text{HNO}_3$ , съдържащ метанол. За определяне на свободните форми на желязо супернатантът също е подложен на екстракция при кондензация в присъствие на хелатиращ агент – APDC, с цел формиране на водонеразтворим комплекс със свободния йон. Получените комплекси са екстрахирани в мицелите и директно анализирани след разреждането им в метанолния разтвор на азотна киселина. За сравнение тоталното съдържание на желязо е определено и по други конвенционални методи за анализ, като са постигнати задоволителни резултати за добив. Калибрационната графика е линейна до  $0.35 \text{ mg L}^{-1}$  желязо в пробата за анализ. Границата на откриване е  $0.02 \text{ mg L}^{-1}$  с RSD 2.4%. Методът е приложен успешно за проби червено и бяло вино.

Твърдофазната екстракция е често използван и предпочитан нехроматографски метод за специационен анализ, поради минималната консумация на разтворители и реактиви, високи фактори на концентриране, простота и бързина за изпълнение, с възможност за работа както в динамичен, така и в статичен режим. Разработените нехроматографски методи за определяне на форми на желязо, при които SPE системата е свързана online с AAS детекция, в резултат на което се намалява рискът от замърсявания и загуби и се постига по-добра прецизност. От друга страна, чрез използване на offline SPE могат да се постигнат по-високи фактори на концентриране, ниски граници на откриване, а полученият елюат може да бъде анализиран с повече от един метод.

Твърдофазна екстракция на Fe(II) последвана от спектрофотометрична детекция е в основата на лесен, бърз и чувствителен метод за определяне на Fe(II) във водни проби, в мляко за бебета, ябълки, ориз,

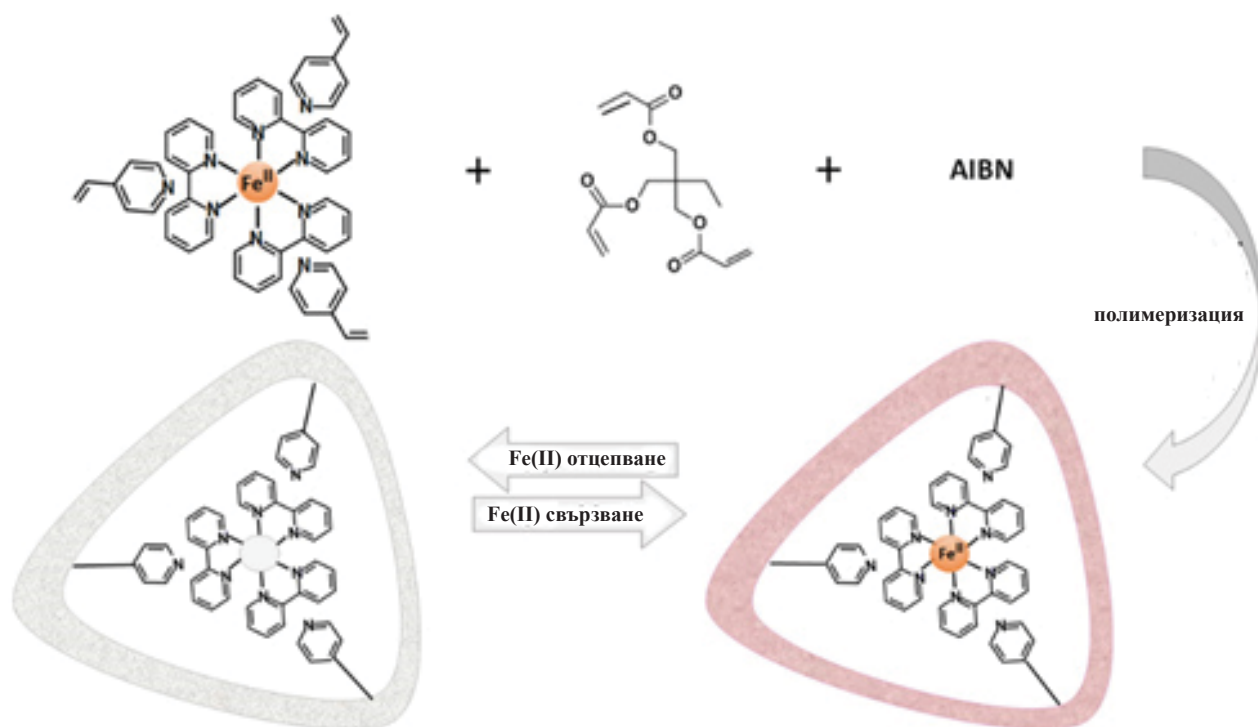
спанак и магданоз [19]. Желязо(II) взаимодейства с 2,4,6-трис-(2-пиридил)-1,3,5-триазин, превръща се в неутрална молекула с натриев додецил сулфат и се сорбира върху фините частици на бензофенон, които са се образували при бързо инжектиране на смес на бензофенон като сорбент и етанол като диспергиращ разтворител във водния разтвор. След разделяне на фазите утайката, съдържаща комплекса, се разтваря в етанол и концентрацията на определяното вещество се определя чрез измерване на абсорбция при 594 nm. Общото желязо се определя след редуциране на Fe(III) до Fe(II) с хидроксиламин хидрохлорид. При оптимални за SPE условия са постигнати коефициент на концентриране 32, граница на откриване  $0.16 \mu\text{g L}^{-1}$ , както и RSD от 1.9% ( $n = 6$ ) при  $20 \mu\text{g L}^{-1}$  концентрация на Fe(II). Arpadjan и съавтори са разработили лесна и бърза процедура за специационен анализ на разтворени Fe(II) и Fe(III) във води [20]. Определянето на Fe(II)/Fe(III) е възможно чрез селективна SPE на Fe(III), използвайки хелатираща смола Chelex-100 в  $\text{H}^+$  форма. Киселинността на пробата е в интервал на pH 1.5–2.5, като Fe(III) се елуира с  $0.03 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_4\text{-EDTA}$ , а определянето на Fe(III) е с пламъкова (FAAS) или електротермична атомноабсорбционна спектрометрия (ETAAS). Концентрацията на Fe(II) се определя в разтвора над смолата чрез директно ETAAS измерване или след адсорбция върху Chelex-100 в  $\text{NH}_4^+$  форма, без необходимост от предварително окисляване на Fe(II) до Fe(III). Процедурата е извършена в мястото на пробовземане, което предотвратява промените в степента на окисление на желязото при транспортиране. Ефектът на хуминовите киселини също е изследван. Получените резултати показват, че тяхно присъствие до 0.01% не повлиява ефективността на метода. Границата на откриване ( $3\sigma$ ) е  $0.8 \mu\text{g L}^{-1}$ . Относителното стандартно отклонение ( $n = 10$ ) варира от 2% на  $1 \text{ mg L}^{-1} \text{ Fe}$  до 20% при ниво от  $1 \mu\text{g L}^{-1} \text{ Fe(III)}$ . Miranda и съавтори предлагат метод за специационен анализ на желязо в различни видове природни води с помощта на новосинтезиран хексаденатен 3-хидрокси-4-пиридинон като комплексообразуващ реактив (CP256) [21]. Твърдофазната екстракция е използвана, за да се постигне елеминиране на матрицата и да се улесни определянето на Fe(III). Постигната е граница на откриване съответно 30 и  $6 \mu\text{g L}^{-1}$  за Fe(II) и Fe(III). Автоматична система за online SPE, използваща инжектиране в поток (FI) и последваща детекция с ETAAS е разработена за специационен анализ на желязо в естуарни и крайбрежни води [22]. Желязо(II) се смесва с разтвор на ферозин за образуване на Fe(II)-ферозин комплекс, който се сорбира върху C18 колона. В паралелен поток Fe(III) се редуцира до Fe(II) с аскорбинова киселина и след това се определя аналогично на Fe(II). Предложеният метод осигурява граница на откриване от  $1.38 \text{ nmol L}^{-1}$  за Fe(II) и  $1.87 \text{ nmol L}^{-1}$  за Fe(II+III).

Разработен е метод за определяне на Fe(II) и Fe(III) във води чрез сорбиране върху модифициран с галова киселина (GA) наноразмерен алуминиев оксид и определяне с ICP-MS [23]. Разделянето на Fe(II) и Fe(III) е постигнато въз основа на очевидна разлика в кинетиката на реакцията на Fe(II) и Fe(III) с GA. Желязо(III) селективно се задържа върху микроколونا при pH 5.5–6.5, докато Fe(II) не може да бъде задържано от микроколоната в целия тестван pH диапазон от 1.0–6.5 и преминава през нея. Концентрацията на Fe(II) може да се определи директно чрез ICP-MS без процедура на предварително концентриране/разделяне, докато задържаното върху микроколоната Fe(III) след това се елуира с 1.0 mL 1 mol L<sup>-1</sup> солна киселина и се определя чрез ICP-MS. Границите на откриване за Fe(II) и Fe(III) са съответно 0.48 и 0.24 µg L<sup>-1</sup> с относително стандартно отклонение от 5.6 и 4.3%. Предложеният метод се прилага за определяне на следи от Fe(II) и Fe(III) във води от околната среда. Khayatian и сътр. [24] предлагат нова чувствителна и селективна процедура за специационен анализ на следи от Fe(III) и Fe(II) чрез използване на модифицирани октадецилни мембранни дискове от SiO<sub>2</sub> и определяне чрез AAS. Първоначално се образува комплекс между лиганда диметил (E)-2-[(Z)-1-ацетил]-2-хидрокси-1-пропенил]-2-бутендионат и Fe(III), който е отговорен за извличането на металния йон от диска. При оптимални условия се получава коефициент на концентриране 166 за Fe(III). Разработена е нова процедура за специационен анализ на следи от Fe(II) и Fe(III) във водни проби от околната среда, използваща твърдофазна екстракция с микроколона, запълнена с N-бензоил-N-фенилхидроксиламин (ВРНА), натоварен върху микрокристален нафталин [25]. Колонката се нагрява и получените пари постъпват в плазмата на оптично емисионен спектрометър (ETV-ICP-OES). При pH 3.0 Fe(III) може да бъде селективно задържано върху микроколоната, докато Fe(II) преминава през нея без да се сорбира. Както Fe(II), така и Fe(III) могат да бъдат адсорбирани върху микроколоната при pH 6.5. По този начин общото Fe може да се определи без необходимост от предварително окисляване на Fe(II) до Fe(III), а Fe(II) да се изчисли по разликата. Подобен метод е използван и от Journet и съавтори, където Fe(II) и Fe(III) са определени в дъждовни води въз основа на образуването на специфичен комплекс [Fe(FZ)<sub>3</sub>]<sup>4+</sup> между Fe(II) и ферозин [26].

Много перспективни за целите на специационния анализ са йонно отпечатани полимерни сорбенти (ИП). Те представляват нова генерация синтетични „интелигентни“ материали с изкуствено генерирани активни центрове способни да свързват специфично целевия йон. Получават се по синтезни схеми аналогични на тези за синтез на молекулно отпечатаните полимери с тази разлика, че шаблонът не е молекула, а йон [27]. При тях основен фактор определящ селективността, освен размера на йона и функционалността на мономера, е

координационната геометрия на предполимеризационния комплекс. Най-общо синтезният протокол включва следните етапи: (i) формиране на предполимеризационен комплекс на шаблонния вид (метален йон или негов комплекс със специфичен лиганд) с функционален мономер/и, (ii) съполимеризация на тези мономерни около шаблонния йон в присъствие на омрежващ агент и инициатор и (iii) отстраняване на отпечатания йон от полимерната мрежа чрез екстракция, което води до формиране на кухини комплементарни по размер, форма, заряд и химична функционалност към шаблонната йонна форма. Изборът на подходящ функционален мономер и хелатен агент са от първостепенно значение, тъй като те определят, от една страна, стабилността на образувания се комплекс преди и по време на полимеризацията, и от друга страна, определят способността на ИП да взаимодейства селективно с целевия йон. Интересът към ИПs непрекъснато расте поради редица техни специфични свойства – стабилност при съхранение, възможност за работа в агресивни среди, многократно употреба без загуба на активност, високи селективност и капацитет. Синтезните схеми са сравнително прости и евтини и не изискват специално лабораторно оборудване.

Mitрева и сътр. [28] за първи път са разработили аналитична процедура за определяне на Fe(III) и общо Fe(II)+Fe(III) в проби от вино, базирана на дисперсионна SPE с помощта на новосинтезиран Fe(II) йон отпечатан полимерен гел (Fe(II)-ИП) като сорбент. Синтезът на Fe(II)-ИП е осъществен чрез утаителна съполимеризация на 4-винилпиридин (функционален мономер, 4-VP) и триметилпропан триметакрилат (омрежващ агент, ТМРТМА) в присъствие на комплекс на Fe(II) с 2,2'-бипиридил (BP) (фиг. 1). Установено е, че количествена сорбция на Fe(II) се реализира при pH 7, а подходящ елуиращ агент е 4 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>. Fe(II)-ИП проявява висока селективност към Fe(II), дори в присъствието на конкурентни йони като Cd(II), Cu(II), Mn(II), Pb(II) и Zn(II) йони. За съжаление обаче Fe(II)-ИП проявява много малка селективност по отношение на Fe(III), поради стойност на коефициента на селективност  $S_{Fe(II)/Fe(III)} = 5.4$ . Този резултат се обяснява с еднаквата стехиометрия на комплексите на Fe(II) и Fe(III) с BP – [Fe(BP)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> и [Fe(BP)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> и с близките стойности на йонните им радиуси (0.73 Å за Fe(III) и 0.75 Å за Fe(II) [29]). Разделянето на Fe(II) и Fe(III) е постигнато в присъствие на флуоридни йони, които ефективно маскират Fe(III). Доказано е, че изотермният модел на Лангмуир описва по-добре от този на Фройндлих адсорбцията на Fe(II) върху повърхността на Fe(II)-ИП, а Scatchard анализът показва наличие на два вида свързващи места с различен афинитет към Fe(II). Предложената аналитична процедура за определяне на Fe(II) и общо Fe(II)+Fe(III) в проби от вино се характеризира с граница на определяне от 0.1 mg L<sup>-1</sup> и RSD от 3–7% при концентрации на Fe в интервала 0.1–10 mg L<sup>-1</sup>.



Фиг. 1. Принцилна схема за синтез на Fe(II)-отпечатани съполимерни гелове: 4-VP – функционален мономер, TMPTMA – омрежващ агент, Fe(II)-BP – предполимеризационен комплекс, AIBN – инициатор.

За да се оцени влиянието на хелатиращия агент върху аналитичните характеристики на Fe(II)-ИР, са синтезирани три вида полимерни гела [30]. Съполимеризацията е проведена с функционален мономер метакрилова киселина (МАА), омрежващ агент – ТМРТМА, в присъствие на три различни шаблонни вида: комплекс на Fe(II) с 4-(2-пиридилазо)резорцинол (РАР), салицилова киселина или ВР. Установено е, че независимо от използвания хелатиращ агент и Fe(II), и Fe(III) се сорбират количествено върху Fe(II)-ИР при рН 7–8, като селективна сорбция само на Fe(II) се постига в присъствие на флуоридни аниони, които максимират Fe(III). Най-голям сорбционен капацитет има йон отпечатаният полимерен гел, получен в присъствие на комплекс на Fe(II) с РАР – 46.4  $\mu\text{mol Fe(II)}$  за 1 g сорбент. Разработена е аналитична процедура за определяне на Fe(II) и Fe(III) в повърхностни води с ЕТААС след твърдофазната им екстракция с този сорбент, която се характеризира с LOD и LOQ изчислени според  $3\sigma$  и  $10\sigma$  критерия съответно 0.05 и 0.15  $\mu\text{g L}^{-1}$  за Fe(II) и 0.2 и 0.6  $\mu\text{g L}^{-1}$  за Fe(III). RSD варира в интервала 4–9% за Fe(II) и 6–8% за Fe(III) при концентрационни нива от 0.2–100  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

## Хром

Специационният анализ на Cr(III) и Cr(VI) е един от най-изследваните аналитични проблеми през последните години, тъй като както вече беше споменато, двете най-често срещани форми имат напълно проти-

воположно физиологично действие. Стратегията на SPE в специационния анализ на Cr предлага възможност за високо селективна сорбция на едната форма при оптимални експериментални условия, последвано от инструментално измерване на съдържанието му в елуата и определяне на другата по разликата в концентрациите на общия и сорбирания хром. Сравнително рядко Cr(III) е селективно задържан върху сорбента и Cr(VI) се определя в супернатанта или обратно. Като алтернативен подход за определяне на тотално съдържание на хром в паралелната проба може да бъде извършено след химично превръщане (окисление/редукция) на несорбираната форма. Последната стъпка отново е пресмятане на разликата между двете измервания. Този подход изисква допълнително внасяне на реагенти за окисление/редукция, които могат да доведат до непълно превръщане, което да влоши точността на получените резултати.

Хромът във водна среда може да съществува в различни редокси състояния, като най-често срещаните са Cr(III), който е предимно под формата на аквакомплекс и Cr(VI) – главно под формата на хроматни йони. Разпределението на съединенията, съдържащи съответните форми на хром, зависи от редокси потенциала, рН, присъствието на окислител или редуктор, кинетиката на окислително-редукционните реакции, образуването на Cr(III) комплекси или неразтворими соли, както и от общата концентрация на хрома.

В повърхностни води съотношението на двете форми варира в много широк концентрационен интервал.

Като цяло солите на шествалентния хром са по-разтворими от тези на тривалентния. При по-ниски стойности на рН под 7 и в присъствието на лесно редуцируеми органични вещества, преобладават съединенията на Cr(III).

Поведението на хром в повърхностни и отпадъчни води се различава поради физикохимичните промени, настъпващи вследствие на изпускането му от различни промишлени източници. Наличието и концентрацията на различните форми на хром в тези води зависи както от вида на органичните и неорганични отпадъци, така и от различните хромни съединения, които се използват в технологичните процеси в съответните предприятия. Затова Cr(VI) може да бъде открит най-често в отпадъчните води на металургични производства, предприятия за бои и др., докато Cr(III) – главно в отпадъчните води на предприятия за производство на кожи, текстил и др.

В зависимост от рН на средата във водните разтвори съществуват няколко стабилни химични форми на Cr(VI) –  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCr}_2\text{O}_7^-$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  и на Cr(III) –  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ .

Хром(VI) във водни разтвори присъства главно под формата на хромати, бихромати, хромна киселина, като последната е откривана във води с много ниски стойности на рН. Хром(III) преобладава при рН 4–6 под формата на  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$  и  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  при рН 8.

В директива 98/83/ЕС, Европейската комисия определя максимално допустимата концентрация на общ хром в питейни води –  $50 \mu\text{g L}^{-1}$ . Съществените разлики в мобилността и токсичността на двете форми изискват надеждното им определяне, а не само на тоталното съдържание на хром. Приетата в страната Наредба Н-4 изисква определянето на двете форми в повърхностни води на много по-ниски концентрационни нива –  $3.4 \mu\text{g L}^{-1}$  за Cr(VI). Токсичната форма Cr(VI) намира редица индустриални приложения, сред които и в текстилната промишленост. Голяма част от багрилата в тази индустрия представляват комплексни съединения на Cr, Cu, Ni, Sb и др. Ежедневният контакт на кожата с текстила крие риск от алергични реакции. Боядисването в черен цвят се дължи главно на багрила на основата на хром. Най-разпространеният оцветител за вълнени и синтетични материали е с търговско наименование С.І. Mordant Black 11. Предлагат се също С.І. Acid Orange 173 и С.І. Acid Black 60 [31]. Друго приложение на съединенията на хром е използването им като фиксатори в предварителна на багрено стъпка, с цел по-здрава връзка между нишката и багрилото. Като такъв фиксиращ агент се използва предимно  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

Европейската общност не регулира съдържанието на метали, в т.ч. хром в текстилни тъкани. Съществува обаче OEKO – TEX STANDARD 100® – световна унифицирана система за изследване и сертифициране на текстилни суровини и продукти във всички нива на производство и преработка. Целта на системата е

да гарантира, че предлаганите продукти не съдържат вредни за човешкото здраве вещества като алергени, формалдехиди, пестициди, хлорофеноли, неodobрени азобагрила или токсични метали. Той се присъжда само на продукти, които са преминали успешно изследванията и са показали, че не съдържат концентрация на вредни субстанции, опасни за здравето на човека. Според този стандарт, максимално допустимото съдържание на общ Cr в текстилни тъкани е  $2 \text{mg kg}^{-1}$  за възрастни и  $1 \text{mg kg}^{-1}$  за бебета. За Cr(VI) тези стойности са 4 пъти по-ниски [32].

Последният доклад на Европейската комисия от 2015 г. показва намаляване на емисиите на Cr в 28-те страни членки с 74% за периода 1990–2013 г. За посочения период, България декларира редуциране от 21 тона през 1990 г. до 5 тона през 2013 г., което се равнява на 76%. В предоставения отчет България планира подобрения, свързани с намаляването на емисиите както на хром, така и на други замърсители [33].

#### Хроматографски методи

Йонната хроматография, съчетана с ICP-MS детекция, е сред най-често използваните методи за разделяне на химичните форми на Cr. Методът се основава на обратим обмен на йони между разтвор и неподвижна фаза, която е предимно от твърд неорганичен или полимерен неразтворим материал, съдържащ точно определен йон и противойон, който се обменя. Разделянето се осъществява въз основа на различния им афинитет към йоните от неподвижната фаза. В литературата има редица описани методи за разделяне на Cr(III) и Cr(VI) чрез йонообменни смоли. Предложена е процедура, при която се използва микроколони с анионна смола за определяне формите на хром. Друга група учени използват система от прикачени колони, една част от които са катионообменни, а друга анионообменни [34]. Представена е и процедура, използваща високоефективна ІС на базата на образуване на хелатни комплекси. Разделянето на двете най-често срещани форми на хром е постигнато с помощта на хелатиращ агент 2,6-пиридин дикарбоксилна киселина [35].

#### Нехроматографски методи

##### Спектрофотометрични методи

При спектрофотометричните методи се използват реагенти, които селективно реагират с определена форма на хром и образуват оцветени комплекси. За определяне на Cr(VI) във водни разтвори най-често като такъв реагент е използван дифенилкарбазид (DPC), който при стойности на рН между 1–3 не реагира с Cr(III), но образува комплекс с Cr(VI). Методът е широко прилаган за рутинни анализи на Cr(VI) във води, цимент и др. проби. В литературата са описани и други реактиви като например: тетрабутиламониев бромид



(ТВАВ), 1,4-диаминоантрахинон (1,4-DAAQ) и др. Определянето на концентрацията на Cr(III) се намира по разликата от общата концентрация на хром и тази на Cr(VI). Въпреки че е прост и удобен метод, спектрофотометричното определяне на форми на Cr не се предпочита поради ниската селективност и чувствителност, и високите граници на откриване в интервала 7–500  $\mu\text{g L}^{-1}$  [35].

#### Екстракционни методи

##### Течно-течна екстракция и микроекстракция

Abkenar и съавтори са разработили нов метод за специационен анализ на хром из проби води, основаващ се на LLE и последващо определяне чрез FAAS [36]. Методът се основава на образуване хидрофобен комплекс на Cr(III) с нов лиганд бис(2-метоксibenзалдехид) етилендиамин), представляващ Шифова база, който се екстрахира от водната фаза с хлороформ, докато Cr(VI) остава в нея. Общият хром се определя след редукция на Cr(VI) до Cr(III) с натриев сулфит. При оптималните условия на разработената процедура е постигнат коефициент на концентриране 100 от използвана проба 10 mL, границата на откриване е 1 ng mL<sup>-1</sup>, а RSD – 2.8% (n = 10, 20 ng mL<sup>-1</sup>). Метод е приложен за екстракция и определяне на хром в природни води, като са постигнати задоволителни резултати.

Nemmatkhan и съавтори са разработили нов метод за специационен анализ на хром за съдържание пониско от  $\mu\text{g L}^{-1}$ , който е базиран на селективно комплексобразуване както на Cr(VI), така и на Cr(III), последвано от дисперсионна течно-течна микроекстракция (DLLME) и инструментално определяне чрез FAAS [37]. Като хелатообразуващи лиганди са използвани амониев пирилодин дитиокарбамат (APDC) и EDTA, етилов алкохол за екстрагент, а за диспергиращ разтворител – тетрахлорметан. Изследвано е влиянието на различни параметри, като рН, температура, време, разтворител, съдържание на соли, количество на хелатиращия агент, върху процеса на комплексобразуване и степента на екстракция с цел тяхното оптимизиране. Постигнати са фактори на концентриране 275 и 262, съответно за Cr(VI) и общо съдържание на Cr. Калибрационната графика е линейна в интервала 0.3 до 20  $\mu\text{g L}^{-1}$ , стойностите на LOD за Cr(VI) и общото съдържание на Cr са съответно 0.07 и 0.08  $\mu\text{g L}^{-1}$ , с постигнато RSD 2.0 и 2.6%.

Unsal и съавтори разработват процедура за микроекстракция за определяне на общото съдържание на Cr, Cr(III) и Cr(VI) [38]. Като лиганд е използван Sudan blue II. Изследвано е влиянието на различни параметри върху добива на различните форми на хром, вид на разтворителя, рН, количество на лиганда, време за протичане на екстракцията, матрични йони. Постигнати са следните оптимални стойности: рН 6, LOD 0.34  $\mu\text{g L}^{-1}$ , с коефициент на концентриране 400. При

посочените условия добивът на Cr(III) е количествен, докато този на Cr(VI) е под 10%. DLLME е успешно приложена за разделяне и концентриране на хром и в други видове проби.

##### Екстракция при температура на коагулация

С цел специационен анализ на хром из водни проби от околната среда, Ezoddin и съавтори са разработили проста процедура, основаваща се на CPE с последващо ETAAS инструментално измерване [39]. Мицелите са образувани от натриев додецилсулфат (SDS), а Triton X-114 е използван като екстрахиращ агент. Съдържащият се в пробата Cr(VI) комплексобразува с DPC в солнокисела среда и след фазово разделяне се концентрира в богатата на ПАВ фаза. Общото съдържание на хром в пробата е определено съгласно същата процедура, но след предварителното окисление на хрома до Cr(VI). Изследвани са основните фактори, влияещи на екстракцията при кондензация, като концентрациите на HCl, DPC, SDS и Triton X-114, температура на равновесната система и времето на инкубиране. При оптимални условия на процедурата са постигнати LOD 1 ng L<sup>-1</sup> с коефициент на концентриране 92 и RSD = 3.5% за Cr(VI).

Yildiz и сътр. определят форми на хром във води с FAAS инструментално измерване след разделяне и концентриране на Cr(III) от Cr(VI) чрез CPE, използвайки диетилдитиокарбамат (DDTC) като хелатиращ агент и Triton X-100 като екстрахиращ агент [40]. Комплексът Cr(III)-DDTC се екстрахира само при условие, че температурата на системата е по-висока от температурата на кондензация на Triton X-100, като при това Cr(VI) остава във водната фаза. Съдържанието на Cr(VI) се изчислява като разлика между общото съдържание на хром, определено чрез директно FAAS измерване и Cr(III), измерен във фазата, богата на ПАВ. Изследвани са влиянието на рН, концентрациите на хелатиращия агент и ПАВ, както и температурата на равновесната система. За Cr(III) са постигнати LOD 0.08  $\mu\text{g L}^{-1}$ , с коефициент на концентриране 98 и RSD 1.2%. Процедурата е приложена за анализ на сертифициран референтен материал, както и на различни проби води, като са постигнати задоволителни резултати.

##### Твърдофазна екстракция

Различни неорганични материали, като модифициран силикагел и метални оксиди, се използват за разделяне и концентриране на химични форми на хром [41]. Тези материали имат предимството, от една страна, че лесно могат да бъдат модифицирани с различни и желани функционални групи, и от друга, характеризират се с химична, термична и механична устойчивост.

Pérez-Quintanilla и съавтори са модифицирали мезопорест и аморфен силициев диоксид с 2-меркап-

топиридин [42]. Полученият материал е използван при SPE на Cr(VI) из водни и неводни разтвори. Изследвано е влиянието на рН на средата, концентрацията на Cr(VI), времето за сорбция и полярността на разтворителя върху екстракционната ефективност. Експериментите са проведени в статичен режим. Установено е, че модифицираният мезопорест сорбент има по-голям максимален капацитет ( $1.83 \pm 0.03$  mmol Cr(VI)/g сорбент) в сравнение с аморфния ( $0.86 \pm 0.02$  mmol Cr(VI)/g сорбент).

Сорбент на базата на силициев диоксид химически модифициран с метилимидазол е синтезиран и приложен за екстракция на Cr(VI) из водни разтвори [43]. Изследвано е въздействието на различни фактори като рН, време на сорбция и десорбция, количество сорбент, температура и др., върху ефективността на SPE. Установено е, че сорбционният процес се описва по-добре от изотермния модел на Лангмюир в сравнение с този на Фройндлих. При оптимални условия (рН 2) е постигнат максимален адсорбционен капацитет от 47.79 mg Cr(VI) на 1 g сух сорбент. Направените експерименти показват, че този сорбент може да се използва осемкратно, след като бъде регенериран чрез последователно промиване с разтвор на натриев хлорид и вода.

Tarley и съавтори са предложили аналитична процедура за последователно концентриране на Cr(III) и Cr(VI) в поточно инжекционна система с две миниколони, запълнени съответно с  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  ( $C_1$ , 200.0 mg) и силикагел модифициран с [3-(2-аминоетиламино)пропил] триметоксисилан ( $\text{SiO}_2/\text{AAPTMS}$ ;  $C_2$ , 200.0 mg), и последващо FAAS инструментално измерване [44]. При условията на експеримента Cr(III) се задържа върху колоната  $C_1$ , а Cr(VI) – върху  $C_2$ . Изчислените граници на откриване са съответно  $0.66$  и  $0.27$   $\mu\text{g L}^{-1}$  за Cr(III) и Cr(VI), при оптимални условия: скорост на потока на пробата  $7.0$   $\text{mL min}^{-1}$ , рН 5 и  $2.5$   $\text{mol L}^{-1}$  HCl като елуент. Постигнатите коефициенти на концентриране са 17.62 за Cr(III) и 32.98 за Cr(VI). Предложената процедура е приложена за определяне на Cr(III) и Cr(VI) във водни проби (чешмяна, езерна, минерална) и парентерални разтвори (физиологичен серум, физиологични разтвори на глюкоза и др.). Методът е валидиран чрез анализ на сертифицирани референтни материали за води.

Нов подход за разделяне на Cr(VI) и Cr(III) чрез твърдофазна екстракция с „магнитен“ сорбент и следващо ETAAS измерване е предложен от Jiang и съавтори [45]. Сорбентът представлява магнитни  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  наночастици покрити със слой  $\text{SiO}_2$ , в който е имобилизиран цинкон. Установено е, че Cr(III) се задържа количествено върху сорбента при рН 9.1, а при рН 6.5 се адсорбират едновременно и двете форми – Cr(VI) и Cr(III). Като елуент е използвана  $2$   $\text{mol L}^{-1}$  HCl. Концентрацията на Cr(VI) е намерена като разлика между концентрацията на общия хром и тази на Cr(III). Определени са границите на откриване за Cr(III) и Cr(VI),

съответно  $0.016$  и  $0.011$   $\text{ng mL}^{-1}$ , както и RSD – 6.0 и 6.2% ( $n = 7$ ,  $0.1$   $\text{ng mL}^{-1}$ ). Постигнатите коефициенти на концентриране са съответно 100 и 150. Методът е валидиран чрез използване на сертифицирани референтни материали и е наблюдавано добро съответствие на получените резултати с референтните стойности.

Zhang и съавтори за първи път използват железен фосфат ( $\text{FePO}_4$ ) за селективна сорбция на Cr(III) [46]. При рН 5.9, 100% от Cr(III) ( $< 5$   $\mu\text{g L}^{-1}$ ) се задържа на повърхността на сорбента, докато сорбцията на Cr(VI) е незначителна ( $< 2\%$ ). Сорбираният Cr(III) е елуиран количествено (96.5%) с  $200$   $\mu\text{L}$  воден разтвор на  $0.1\%$   $\text{H}_2\text{O}_2 + 0.05$   $\text{mol L}^{-1}$   $\text{NH}_3$  и е определен с помощта на ETAAS. Калибрационната графика е линейна в интервала  $0.05$ – $2.5$   $\mu\text{g L}^{-1}$ , стойността на LOD ( $3\sigma$ ,  $n = 9$ ) е  $0.02$   $\mu\text{g L}^{-1}$ , а RSD – 2.5% ( $0.5$   $\mu\text{g L}^{-1}$ ). Общият хром е намерен след като Cr(VI) е редуциран до Cr(III) с хидроксилламин хидрохлорид и е проведена твърдофазна екстракция при описаните по-горе условия. Съдържанието на Cr(VI) се намира като разликата между общия хром и Cr(III). Методът е валидиран чрез анализ на хром в сертифициран референтен материал (GBW08608, Trace Elements in Water) и е приложен за специация на хром в морски, чешмяни, изворни и подземни води.

Сорбенти, съдържащи аминоксигрупи, които са синтезирани чрез химична функционализация на мезопорест силициев диоксид с аминоксигрупи, са предложени от две изследователски групи. Wang и сътр. [47] са охарактеризирали получения от тях нов материал  $\text{NH}_2$ -SBA-15 с помощта на трансмисионна електронна микроскопия (TEM) и Раманова/ИЧ спектроскопия с Фурие трансформация (FTIR/Raman). Сорбентът е използван в поточно инжекционна online система за SPE, свързана с FAAS за определяне на следи от Cr(VI). Селективна сорбция на Cr(VI) е постигната при рН 2. При тези условия Cr(III) не се сорбира. Като елуент е използван  $0.5$   $\text{mol L}^{-1}$   $\text{NH}_4\text{OH}$ . Достигнат е коефициент на концентриране 44 при следните оптимални условия: скорост на потока по време на сорбция  $2.0$   $\text{mL min}^{-1}$  (300 s), а по време на елуиране –  $2.0$   $\text{mL min}^{-1}$  (24 s). Границата на откриване на Cr(VI) ( $3\sigma$ ,  $n = 10$ ) е  $0.2$   $\mu\text{g L}^{-1}$ , RSD е 2.1% при концентрационни нива от  $100$   $\mu\text{g L}^{-1}$ . Предложеният метод е успешно приложен за определяне на следови концентрации от хром в отпадъчни води. Валидиран е с помощта на сертифициран референтен материал (GBW08607 речна вода). Kim и съавтори използват синтезирания от тях аминоксигрупилизиран сорбент също за специация на Cr(VI) и Cr(III) [48]. Те разработват аналитична процедура за online разделяне и концентриране на Cr(VI), базирана на едностадийна схема за елуиране и колориметрична детекция. Елуирането и колориметрично определяне са проведени с DPC в сярна киселина. DPC редуцира Cr(VI) до Cr(III) и едновременно с това се образува катионен червено оцветен комплекс между

Cr(III) и 1-5-дифенилкарбазона, който лесно се елуира и определя спектрофотометрично. Установено е, че сорбентът може да се използва повече от 300 цикъла. При оптимални условия за провеждане на процедурата аналитичният добив за Cr(VI) е 99.8% за 120 s (скоростта на потока от пробата и DPC е  $1 \text{ mL min}^{-1}$ ; обем на елуента  $250 \text{ }\mu\text{L}$ ). Достигнатите стойности за LOD ( $3\sigma$ ) и RSD ( $n = 10$ ;  $3 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ ) за Cr(VI) са съответно  $0.09 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$  и 1.8%. Тъй като Cr(III) не се задържа върху сорбента, за разлика от Cr(VI), неговата концентрация се определя в ефлуата с помощта на ETAAS измервания. Разработената процедура е приложена за специация на Cr(VI) и Cr(III) в природни води.

Чувствителен и сравнително прост метод за специация на форми на хром след предварително разделяне и концентриране е разработен на базата на SPE и следващо FAAS измерване [49]. Използваният сорбент представлява алуминиев оксид, в който е имобилизиран 8-хидрокси-7-йодохинолин-5-сулфонова киселина (ферон). Установено е, че оптималната стойност на pH за количествена сорбция на Cr(III) е 9, елуирането е извършено с  $5 \text{ mL } 5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$  при скорост на потока  $1 \text{ mL min}^{-1}$ . За определяне на общия хром в анализиращия разтвор, Cr(VI) се редуцира до Cr(III) чрез добавяне на хидроксиламин хидрохлорид. Концентрацията на Cr(VI) се определя по разликата в концентрациите на общия хром и Cr(III). Установено е, че след оптимизиране на условията калибрационната графика е линейна в областта  $2\text{--}400 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$  за  $1000 \text{ mL}$  разтвор. Границата на откриване на метода е  $0.32 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ , коефициентът на концентриране е 400, а RSD е 1.9% ( $n = 7$ ;  $10 \text{ mg L}^{-1}$ ). Методът е приложим за специационен анализ на хром във водни проби и за определяне на общ хром в сплави.

Chen и съавтори са използвали нанотръбички от титанов диоксид (TDNTs) като адсорбенти за специационен анализ на хром чрез система, състояща се от микроколони, свързана с ICP-MS [50]. Експерименталните резултати са показали, че Cr(III) количествено се задържа върху сорбента при pH 5–8, докато Cr(VI) при тези условия остава в разтвора. Общият хром се определя след предварителна редукция на Cr(VI) до Cr(III). Концентрацията на Cr(VI) се намира по разликата на стойностите, получени за общия и Cr(III). При оптимални условия границата на откриване на Cr(III) е  $0.0075 \text{ ng mL}^{-1}$ , а RSD – 3.8% ( $n = 9$ ;  $1.0 \text{ ng mL}^{-1}$ ). С предложената процедура може да се определя общ хром, суспендиран и разтворим хром, както и Cr(III) и Cr(VI) в чаени листа и екстракти. Методът е приложен за анализ на сертифициран референтен материал за чаени листа и е получено добро съвпадение на резултатите със сертифицираните.

Много често в практиката се използват и сорбенти на базата на органични материали, съдържащи комплексобразуващи или хелатообразуващи функционални групи. Основното предимство на тези материа-

ли е тяхната висока селективност към целевия метален йон и ниска цена.

Jia и съавтори са синтезирали, охарактеризирали и приложили нов сорбент за разделяне и концентриране на Cr(III) и Cr(VI) от природни води чрез online SPE и следваща HPLC-ICP-MS детекция [51]. Сорбентът представлява полимерен материал с анионообменни свойства на основата на поли(хлорометилстирен-ко-стирен) функционализиран с N,N-бис(2-аминоетил)етан-1,2-диамин. Предложената процедура за разделяне на Cr(III) и Cr(VI) се състои в: (i) взаимодействие на Cr(III) с EDTA, при което се образува комплексен анион  $[\text{Cr(III)-EDTA}]^-$ ; (ii) Cr(VI) и  $[\text{Cr(III)-EDTA}]^-$  се задържат върху сорбента в резултат на електростатично взаимодействие; (iii) елуиране на двете форми с разтвор на тетрабутиламониев хидроксид (ТВАН). Постигнати са високи коефициенти на концентриране при оптимални условия на работа: 105 за Cr(VI) и 128 за  $[\text{Cr(III)-EDTA}]^-$ . Границите на определяне на предложения метод съответно са  $0.0068 \text{ ng mL}^{-1}$  и  $0.0041 \text{ ng mL}^{-1}$ , RSDs – 4.3 и 3.6% за Cr(VI) и  $[\text{Cr(III)-EDTA}]^-$ . Методът е валидиран както чрез анализ на сертифициран референтен материал GSBZ50027-94, така и по метода „внесено/намерено“.

Нов хелатиращ сорбент на базата на поли(N,N'-дипропионитрил метакриламид-ко-дивинилбензен-ко-2-акриламидо-2-метил-1-пропансулфонова киселина) е използван за специационен анализ на Cr във води и хранителни проби [52]. Полимерният материал е охарактеризиран с помощта на FTIR, елементен анализ, сканираща електронна микроскопия (SEM) и термогравиметричен анализ (TGA). Сорбционният му капацитет е  $12.2 \text{ mg g}^{-1}$  за Cr(III). Постигнатата граница на откриване на предложения метод, включващ твърдофазна екстракция и последващо FAAS инструментално определяне е  $1.11 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ . Методът е валидиран както чрез анализ на сертифициран референтен материал (TMDA-70 езерна вода и SRM 1568a ориз), така и по метода „внесено/намерено“.

Полипирол–полианилинови (PPy-PANI) нановлакна са синтезирани и използвани като сорбенти за SPE на Cr(VI) от Bhaumik и сътр. [53]. Синтезът на полимера е осъществен чрез едновременна полимеризация на мономерите пирол (Py) и анилин (ANI) в присъствието на  $\text{FeCl}_3$ , като окислител. Адсорбцията на Cr(VI) на повърхността на нановлакната зависи силно от pH и кинетиката на сорбция. Установено е, че върху сорбента селективно се задържа Cr(VI), дори в присъствие на други конкурентни йони. Максималният адсорбционен капацитет на PPy-PANI за Cr(VI) е  $227 \text{ mg g}^{-1}$ . Установено е, че нановлакната запазват своя сорбционен капацитет само в първите два адсорбционно-десорбционни цикъла.

Naqer и съавтори са синтезирали поли(1,3-тиазол-2-ил метакриламид-ко-дивинилбензен) и са го използвали за твърдофазна екстракция на Cr(VI) от водни

проби [54]. Установено е, че Cr(VI) селективно се сорбира при pH 2, подходящ елуент е  $4 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_3$ , скоростта на потока в етапа на сорбция е  $2 \text{ mL min}^{-1}$ , а в етапа на елуиране е  $1 \text{ mL min}^{-1}$ . Общият хром се определя след предварително окисление на Cr(III) до Cr(VI) с добавяне на калиев перманганат като окислител. Концентрацията на Cr(III) се определя като разлика между концентрацията на общия хром и Cr(VI). При оптималните за твърдофазната екстракция условия се достига коефициент на концентриране 30 и граница на откриване  $2.4 \mu\text{g L}^{-1}$  ( $n = 20$ ) за Cr(VI). Разработената аналитична процедура е приложена за анализ на отпадъчни и поточни води, и сертифициран референтен материал (TMDA-52.3).

В литературата е описан и метод за количествено разделяне и концентриране на хром във водни проби чрез адсорбция върху меламина-карбамид-формалдехидна смола [55]. При pH 2 се достига максимален капацитет на смолата. След елуиране, Cr(VI) се определя чрез FAAS. Общият хром се определя след окисление на Cr(III) до Cr(VI) с  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Постигнатите RSD за концентрационно ниво  $10 \text{ mg L}^{-1}$  за Cr(VI), Cr(III) и общ Cr са съответно 1.5, 3.5 и 2.8%. Процедурата е приложена за специация на хром в езерни и чешмяни води.

Нова онлайн поточно инжекционна (FI) система за последователно разделяне и концентриране на Cr(III)/Cr(VI) е разработена от Shan и съавтори въз основа на комбинирането на SPE и FAAS [56]. Като сорбенти са използвани поли 2-(5-метилизоксазол) метакриламид-ко-2-акриламид-2-метил-1-пропансулфонова киселина-ко-дивинилбен-зен и Dowex 21K смола, които

са използвани съответно като хелатиращ и йонообменен материал за разделяне и концентриране на Cr(III) и Cr(VI). Сорбиралият се хром се елуира с  $\text{HNO}_3$  и след това директно се определя с FAAS. Достигнати са коефициенти на концентриране 48 и 30, и граници на откриване  $0.05$  и  $0.3 \mu\text{g L}^{-1}$ , съответно за Cr(III) и Cr(VI).

Saygi и съавтори са разработили процедура за разделяне и концентриране на хром във водни проби, която се основава на твърдофазна екстракция на Cr(VI) и последващо FAAS определяне [57]. Като сорбент е използвана хелатираща смола Drowex M 4195. Общият хром се определя след окисление на Cr(III) до Cr(VI) с  $\text{H}_2\text{O}_2$ , а Cr(III) е изчислен като разлика между концентрацията на общия хром и тази на Cr(VI). Методът е приложен за специация на хром в природни води, като са постигнати аналитични добиви  $> 95\%$ , а RSDs  $< 10\%$ . Тези характеристики на метода са потвърдени при анализ на сертифицирани референтни материали NIST SRM 2711 Montana soil и GBW 07603 Bush branched and leaves.

Съществува голямо разнообразие от наноразмерни сорбенти, представени в таблица 1, които намират приложение в SPE.

Информацията за аналитичните характеристики на използваните процедури за определяне на Cr(III) и Cr(VI) отпечатани полимери, намерена в литературата, е представена в таблица 2. Няколко Cr(III)-отпечатани полимери са синтезирани чрез повърхностно отпечатване [67,68,71]. Използването на тази техника показва редица предимства, сред които висока селективност,

Таблица 1. Приложение на наноразмерни сорбенти за специационен анализ на хром

Определяеми форми	Сорбент	Инструментален метод	Вид проба	LOD, $\mu\text{g L}^{-1}$ /фактор на концентриране	Лит.
Cr(III) общ Cr	Ag-NPs CPE с Triton X-114	ETAAS	води, бира, вино	0.002 Cr(III)	58
Cr(III) Cr(VI)	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZrO}_2$	FAAS	проби от околната среда биологични проби	0.69 Cr(III)/25	59
Cr(III) Cr(VI)	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ модициран с Triton X-114	FAAS	води почви	1.4–3.6 Cr(III) за води 5.6 за почви	60
Cr(III) Cr(VI)	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$	FAAS	води отпадъчни води	0.083 Cr(III)/140	61
Cr(III) Cr(VI)	SWCNTs, окислени	ICP-MS	природни води отпадъчни води	0.01 Cr(III) 0.024 Cr(VI)	62
Cr(III)	MWCNTs окислени с конц. $\text{HNO}_3$	FAAS	природни води	1.15 Cr(III)/22	63
Cr(III)	MWCNTs импрегнирани с D2ENPA	ICP-AES	чешмяни и кладенчови води промишлени отпадъчни води	0.05 Cr(III)/60	64
Cr(VI) Cr(III)	графенов оксид, декориран с магнетит, модифициран с триетилтетрамин	FAAS	отпадъчни води от обработката на кожи речни води промишлени води	1.4 Cr(VI) 1.6 Cr(III)	65
Cr(III) Cr(VI)	хитозан модифицирани $\text{Fe}_3\text{O}_4$ наночастици	ICP-OES	води	0.02 Cr(III)/100 0.03 общ Cr	66

Използвани съкращения: SWCNTs – едностенни въглеродни нанотръби, MWCNTs – многостенни въглеродни нанотръби, D2ENPA – ди-(2-етилхексил) фосфорна киселина

Таблица 2. Хром-отпечатани полимери

Отпечатан йон	Сорбент (шаблон/ функционален мономер/ омрежващ агент)	Вид на проба	Инструментален метод	EF	RSD, %	LOD, $\mu\text{g L}^{-1}$	Лит.
Cr(III)	Cr(III)/ AAPTS върху силикагел	повърхностни води	ICP-MS	40	4.44 Cr(III) 4.41 Cr(VI) при $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$	0.004 Cr(III) 0.008 Cr(VI)	67
Cr(III)	Cr(III)/ APTMS върху силикагел	речни и чешмяни води	ICP-AES	50	1.2 при $10 \mu\text{g L}^{-1}$	0.11	68
Cr(III)	Cr(III)-PDC/ AA/ EGDMA	речни, чешмяни и канализационни води	ETAAS	10	5.8 при $5 \mu\text{g L}^{-1}$	0.018	69
Cr(III)	Cr(III)-8-HQ/ стирен/ DVB	CRM за отпадъчни водиз	FAAS	33	3.0 при $2 \mu\text{g mL}^{-1}$	2.1	70
Cr(III)	Cr(III)/ APTEs върху SBA-15	отпадъчни води	ICP-AES и UV-vis	*	< 2.1 при $1 \mu\text{g mL}^{-1}$	0.53	71
Cr(III)	Cr(III)-nicotinate/ AA/ EGDMA	отпадъчни води	FAAS	*	2.9	0.08	72
Cr(III)	Cr(III)/ MAH/ EGDMA	повърхностни води	FAAS	267	2.6	1.2	73
Cr(VI)	Cr(VI)/ VP-HEMA/ EGDMA	отпадъчни води	UV-vis	*	2	*	74
Cr(VI)	Cr(VI)/ VP/ EGDMA	чешмяни и отпадъчни води	HPLC-UV	*	*	< 1	75
Cr(VI)	Cr(VI)/VP-DEAEM/EGDMA	отпадъчни води	ICP-AES и UV-vis	*	*	*	76
Cr(VI)	Cr(VI)/VP/EGDMA	водни разтвори	FAAS	*	*	*	77

\* не е посочен

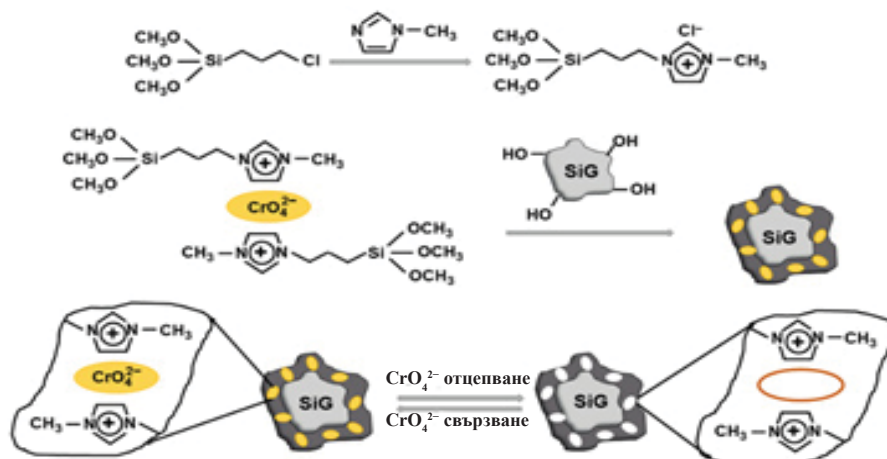
Използвани съкращения: AAPTS – 3-(2-аминоетиламино)пропил триметоксисилан; APTMS – (3-аминопропил) триметоксисилан; PDC – пиролон дитиокарбамат; 8-HQ – хидроксихинолин; APTEs – (3-аминопропил) триетоксисилан; MAH – метакрилоиламидохистидин; DEAEM – N,N-диетиламиноетил метакрилат

по-бърз масопренос, по-лесно елуиране и др., поради разположението на отпечатаните кухини по повърхността на частиците. Независимо от вида на функционалния мономер, използван при полимеризационния процес, като елуиращ агент е използвана киселина: HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCOOH, CH<sub>3</sub>COOH (табл. 2). Изключение прави само Cr(VI)-отпечатаният полимер, синтезиран с винилпиридин и N,N-диетиламиноетил метакрилат като функционални мономерни [76]. В този случай като елуент е използвана NaOH.

Разгледаните в литературата хром-отпечатани полимери намират приложение като високо селективни сорбенти за твърдофазна екстракция на хром (Cr(III) или Cr(VI)) основно от повърхностни води [67–69,73,75,77] и отпадъчни води [69–71,74–76]. За

четири от предложените Cr(III)-отпечатани полимери [67,68,70,71] е установено, че могат да бъдат използвани и за специационен анализ на хром. При оптималните условия на сорбция те количествено сорбират отпечатаната форма – Cr(III), докато Cr(VI) не се задържа върху сорбента. Общият хром е получен след редукцията на Cr(VI) до Cr(III) с хидроксиламин хидрохлорид.

Mitreva и сътр. [78] синтезирали Cr(VI)-отпечатан сорбент (Cr(VI)-SIS) за селективно определяне на Cr(VI) в проби от повърхностни води. Синтезът е осъществен с помощта на техника за повърхностно отпечатване, при която върху повърхността на „ядро“ от силикагел се присажда „обвивка“ от неорганичен полимер на базата 1-(триметоксисилилпропил)-3-метилмидазолхлорид, съдържащ кухини с размер и функ-



Фиг. 2. Синтезна схема за получаване на (Cr(VI)-SIS).

ционалност, съответстващ на отпечатания  $\text{CrO}_4^{2-}$ , е представен на фигура 2. Установено е, че количествена сорбция на  $\text{Cr(VI)}$  се постига при рН 2–3, докато степента на сорбция на  $\text{Cr(III)}$  е под 5%. Експериментално потвърдено е, че количествена десорбция на задържащите  $\text{Cr(VI)}$  йони се осигурява с прясно приготвен разтвор на  $3 \text{ mmol L}^{-1}$  аскорбинова киселина в  $2 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$ . Механизмът на сорбция е изследван теоретично чрез Лангмюиоровата изотерма. Разделянето на химичните форми на хрома е резултат от електростатично привличане между  $\text{Cr(VI)}$ , т.е.  $\text{HCrO}_4^-$  и положително заредените метилимидазолни фрагменти.

## Литература

- G. F. Nordberg, B. A. Fowler, M. Nordberg, (Eds.), Handbook on the Toxicology of Metals, Academic Press, 2014.
- M. R. Jamali, M. Tavakoli, R. Rahnama, J. Mol. Liq. 216 (2016) 666.
- Q. Hu, Am. J. Anal. Chem. 2(6), (2011) 675.
- S. Roncevic, I. Steffan, At. Spectrosc. 25(3), (2004) 125.
- R. Cornelis, J. Caruso, H. Crews, K. Heumann, Handbook of elemental speciation II: species in the environment, food, medicine and occupational health, Vol. 1, Wiley, New York, 2005.
- A. Gonzalez, M. L. Cervera, S. Armenta, M. de la Guardia, Anal. Chim. Acta 636 (2009) 129.
- J. Kozak, N. Jodłowska, M. Kozak, P. Kóscielniak, Anal. Chim. Acta 702 (2011) 213.
- L. Kozak, P. Niedzielski, W. Wachowiak, Microchem. J. 110 (2013) 54.
- S. L. C. Ferreira, H. S. Ferreira, R. M. de Jesus, J. V. S. Santos, G. C. Brandao, A. S. Souza, Anal. Chim. Acta 602 (2007) 89.
- A. López-López, G. Albendín, M. I. Arufe, M. P. Manuel-Vez, J. Agric. Food Chem. 63(18) (2015) 4545.
- <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/BG/TXT/PDF/?uri=CELEX:31990R2676&from=en>.
- M. Yaman, G. Kaya, Anal. Chim. Acta 540 (2005) 77.
- Ş. Saçmacı, Ş. Kartal, Anal. Chim. Acta 623 (2008) 46.
- K. Tašev, I. Karadjova, S. Arpadjan, J. Cvetković, T. Stafilov, Food Control 17(6), (2006) 484.
- A. B. Tabrizi, J. Hazard. Mater. 183 (2010) 688.
- M. Chamsaz, M. Eftekhari, S. Tafreshi, A. Yekkebashi, A. Eftekhari, Int. J. Environ. Anal. Chem. 94(4), (2014) 348.
- H. Filik, D. Giray, Food Chem. 130 (2012) 209.
- K. Paleologos, D. L. Giokas, S. M. Tzouwara-Karayanni, M. I. Karayannis, Anal. Chim. Acta 458 (2002) 241.
- Z. Dehghani, S. Dadfarnia, A. M. Haji Shabani, M. H. Ehrampoush, Anal. Bioanal. Chem. Res. 2(1), (2015) 13.
- S. Arpadjan, K. Tsekova, P. Petrova, J. Knutsson, Bulg. Chem. Commun. 4(44), (2012) 299.
- L. A. Miranda, R. B. R. Mesquita, A. Nunes, M. Rangel, A. O. S. S. Rangel, Talanta 148 (2016) 633.
- Y. Chen, S. Feng, Y. Huang, D. Yuan, Talanta 137 (2015) 25.
- X. Pu, B. Hu, Z. Jiang, C. Huang, Analyst 130 (2005) 1175.
- G. Khayatian, S. Hassanpoor, F. Nasiri, A. Zolali, Quim. Nova 35(3), (2012) 535.
- C. Xiong, Z. Jiang, B. Hu, Anal. Chim. Acta 559 (2006) 113.
- E. Journet, V. Desboeufs, A. Sofikitis, G. Varrault, J. L. Colin, Int. J. Environ. Anal. Chem. 87 (2007) 647.
- T. Йорданова, И. Дакова, И. Караджова, Химия и индустрия 86 (2015) 33.
- M. Mitreva, I. Dakova, I. Karadjova, Microchem. J. 132 (2017) 238.
- Ю. Ю. Лурье, Справочник по аналитической химии, Химия, Москва, 1971.
- M. Mitreva, I. Dakova, I. Karadjova, Proc. Int. Conf. Environ. Sci. Technol. 3rd, ed. Prof. Dr. Özer Çınar, (2017) 341.
- E. Matoso, S. Cadore, Talanta 88 (2012) 496.
- [https://www.oeko-tex.com/en/business/certifications\\_and\\_services/ots\\_100/ots\\_limit\\_values/ots\\_100\\_limit\\_values.html](https://www.oeko-tex.com/en/business/certifications_and_services/ots_100/ots_limit_values/ots_100_limit_values.html)
- <http://www.eea.europa.eu/publications/lrtap-emission-inventory-report>
- Z. Chen, M. Megharaj, R. Naidu, Talanta 72(2), (2007) 394.
- R. Pakhunde, L. Deshpande, H. D. Juneja, Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 42(7), (2012) 776.
- S. D. Abkenar, M. Hosseini, Z. Dahaghin, M. Salavati-Niasari, M. R. Jamali, Bull. Korean Chem. Soc. 31(10), (2010) 2813.
- P. Hemmatkhan, A. Bidari, S. Jafarvand, M. R. M Hosseini, Y. Assadi, Microchim. Acta 166(1–2), (2009) 69.
- Y. E. Unsal, M. Tuzen, M. Soylak, Turk. J. Chem. 38(2), (2014) 173.
- M. Ezoddin, F. Shemirani, R. Khani, Desalination 262(1), (2010) 183.
- Z. Yıldız, G. Arslan, A. Tor, Microchim. Acta 174(3–4), (2011) 399.
- I. Karadjova, I. Dakova, T. Yordanova, P. Vasileva, J. Anal. At. Spectrom. 31(10), (2016) 1949.
- D. Pérez-Quintanilla, I. Hierro, M. Fajardo, I. Sierra, Mater. Res. Bull. 42(8), (2007) 1518.
- Z. Wang, C. Ye, X. Wang, J. Li, Appl. Surf. Sci. 287 (2013) 232.
- C. Tarley, G. Lima, D. Nascimento, A. Assis, E. Riberio, K. Diniz, M. Bezerra, M. Segatelli, Talanta 100 (2012) 71.
- H. Jiang, T. Yang, Y. Wang, H. Lian, X. Hu, Talanta 116 (2013) 361.
- X. Zhang, S. Tang, M. Chen, J. Wang, J. Anal. At. Spectrom. 27 (2012) 446.
- Z. Wang, D.-M. Fang, Q. Li, L.-X. Zhang, R. Qian, Y. Zhu, H.-Y. Qu, Y.-P. Du, Anal. Chim. Acta 725 (2012) 81.
- M. Kim, J. Stripeikis, M. Tudino, Talanta 77 (2009) 1068.
- S. Dadfarnia, A. Shabani, M. Shishebor, K. Cisakht, Int. J. Environ. Anal. Chem. 91(13), (2011) 1320.
- S. Chen, S. Zhu, Y. He, D. Lu, Food Chem. 150 (2014) 254.
- X. Jia, D. Gong, B. Xu, Q. Chi, X. Zhang, Talanta 147 (2016) 155.
- G. Çimen, Ş. Tokalioğlu, I. Özentürk, C. Soykan, J. Braz. Chem. Soc. 24 (2013) 856.
- M. Bhaumik, A. Maity, V. Srinivasu, M. Onyango, Chem. Eng. J. 181–182 (2012) 323.
- O. Hazer, D. Demir, Anal. Sci. 29 (2013) 729.
- B. Demirata, Microchim. Acta 136 (2001) 143.
- S. Shan, Sh. Sachmaci, Sh. Kartal, M. Sachmaci, U. Shahin, A. Ülgen, Talanta 120 (2014) 391.
- K. Saygi, M. Tuzen, M. Soylak, L. Elci, J. Hazard. Mater. 153 (2008) 1009.
- I. López-García, Y. Vicente-Martínez, M. Hernández-Córdoba, Talanta 132 (2015) 23.
- Y. W. Wu, J. Zhang, J. F. Liu, L. Chen, Z. L. Deng, M. X. Han, X. S. Wei, A. M. Yu, H. L. Zhang, Appl. Surf. Sci. 258(18), (2012) 6772.
- H. Tavallali, G. Deilamy-Rad, P. Peykarimah, Environ. Monit. Assess. 185(9), (2013) 7723.
- M. A. Karimi, R. Shahin, S. Z. Mohammadi, A. Hatefi-Mehrjardi, J. Hashemi, J. Yarahmadi, J. Chin. Chem. Soc. 60(11), (2013) 1339.
- S. Chen, L. Zhu, D. Lu, X. Cheng, X. Zhou, Microchim. Acta 169 (2010) 123.
- H. Yu, W. Sun, X. Zhu, X. Zhu, J. Wei, Anal. Sci. 28(12), (2012) 1219.
- S. Vellaichamy, K. Palanivelu, Indian J. Chem., A 49(7), (2010) 882.
- A. Islam, H. Ahmad, N. Zaidi, S. Kumar, Microchim. Acta 183 (2016) 289.
- C. Cui, M. He, B. Chen, B. Hu, Anal. Methods 6(21), (2014) 8577.
- N. Zhang, J. S. Suleiman, M. He, B. Hu, Talanta 75(2), (2008) 536.

68. Q. He, X. Chang, H. Zheng, N. Jiang, X. Wang, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 88(6), (2008) 373.
69. B. Leśniewska, B. Godlewska-Żyłkiewicz, A. Z. Wilczewska, *Microchem. J.* 105 (2012) 88.
70. B. Leśniewska, L. Trzonkowska, E. Zambrzycka, B. Godlewska-Żyłkiewicz, *Anal. Methods* 7(4), (2015) 1517.
71. Y. Liu, X. Meng, J. Han, Z. Liu, M. Meng, Y. Wang, R. Chen, S. Tian, *J. Sep. Sci.* 36(24), (2013) 3949.
72. B. Lesniewska, I. Jakubowska, E. Zambrzycka, B. Godlewska-Zylkiewicz, *Turk. J. Chem.* 40(6), (2016) 933.
73. E. Birlik, A. Ersöz, E. Açikkalp, A. Denizli, R. Say, *J. Hazard. Mater.* 140(1), (2007) 110.
74. G. Bayramoglu, M. Y. Arica, *J. Hazard. Mater.* 187 (2011) 213.
75. V. Pakade, E. Cukrowska, J. Darkwa, N. Torto, L. Chimuka, *Water SA* 37(4), (2011) 529.
76. D. Kong, F. Zhang, K. Wang, Z. Ren, W. Zhang, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53(11), (2014) 4434.
77. N. Tavengwa, E. Cukrowska, L. Chimuka, *Talanta* 116 (2013) 670.
78. M. Mitreva, I. Dakova, T. Yordanova, I. Karadjova, *Turk. J. Chem.* 40(6), (2016) 921.

## Ion-imprinted polymers for speciation of iron and chromium

M. A. Mitreva, I. G. Dakova, I. B. Karadjova

*Faculty of Chemistry and Pharmacy,  
St. Kliment Ohridski University of Sofia,  
1 James Burchier Blvd., 1164 Sofia, Bulgaria  
E-mail: mariyamitreva@abv.bg*

This review summarizes information about synthesis, specific advantages, and application of various sorbents including ion-imprinted polymers used for speciation analysis of iron and chromium.