ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ

ФАКУЛТЕТ ПО ХИМИЧНИ ТЕХНОЛОГИИ

КАТЕДРА „АНАЛИТИЧНА ХИМИЯ”

инж. Едуард Людмилов Стефанов

Специационен анализ на арсен в меден електролит, води и почви

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

за придобиване на образователната и научна степен „доктор” по научна специалност 4.2. Химически науки (Аналитична химия)

Научен ръководител: Доц. д-р инж. Стела Георгиева-Кискинова

Научно жури:
1. Проф. д-р Петър Тодоров – председател, рецензент
2. Доц. д-р Валентина Любомирова - рецензент
3. Проф. д-р Ирина Караджова
4. Доц. д-р Даниела Цекова
5. Доц. д-р Меглена Къндинска-Василева

София, 2024

Дисертационният труд е написан на 172 страници, съдържа 61 фигури и 56 таблици. Цитирани са 157 източника.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет за защита на заседание на катедрен научен съвет на научното звено на катедра „АНАЛИТИЧНА ХИМИЯ”, състояло се на 25.04.2024

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 21.06.2024 от 10 часа в зала 301, сграда „А” на ХТМУ.

Материалите са на разположение на интересуващите се на интернет страницата на ХТМУ и в отдел „Научни дейности”, стая 406, етаж 4, сграда „А” на ХТМУ.

Експериментите в настоящия дисертационен труд са проведени в:

1. Химикотехнологичен и металургичен университет, Факултет по химични технологии, катедра „Аналитична химия“

2. Лаборатория към отдел „Изследване и развитие“ и „Аналитични лаборатории“ – „Аурубис“ България АД

Въведение

През последните две столетия се забелязва интензивна индустриализация и въвеждане на нови технологии за добиване и преработка на ценни суровини, които неизбежно увеличават антропогенното въздействие върху природата. В тази връзка един от основните замърсители се явява тежкият метал арсен. Източниците на арсена са, както естествени – седименти, вулканична дейност, така и антропогенни – минно дело, металургия, енергетика, стъкларство, производство на пигменти, боеприпаси и пестициди, и др. (WHO, 2022). Арсенът попада във въздуха и замърсените води от индустриални обекти, а от там и в почвата. Замърсените почви и води са и компонентите на околната среда, чрез които арсенът навлиза в живите организми (YADAV, 2021). Метаболизмът на живите организми успява да превърне неорганичните и много токсични форми на арсена в органични форми, които са по-малко токсични. Проблемът със замърсените води с арсен е световен. Според СЗО има държави в света, където подземните води са с естествено високо съдържание на арсен – Аржентина, Бангладеш, Камбоджа, Чили, Китай, Индия, Мексико, Пакистан, САЩ, Виетнам. В зависимост от периода на експозиция и концентрациите на арсена, ефектите му върху живите организми са разнообразни. Арсенът причинява оксидативен стрес на организмите. При растенията ефектите са свързани с: морфологични изменения – намаляване на листната маса, нарушения на метаболитни процеси като фотосинтезата, обмяна на хранителни вещества, разрушаване на хлорофила и др. (MARTÍNEZ-CASTILLO, SALDAÑA-ROBLES, & OZUNA, 2022). При хората продължителното излагане на арсен може да доведе до рак на белите дробове, рак на кожата, рак на пикочния мехур, диабет и сърдечно-съдови болести, затова и съединенията на арсена са обявени за канцерогенни (GONZÁLEZ, 2021; WHO, 2022; CHEN & COSTA, 2021). Арсенът в човешкото тяло се акумулира в богатите на кератин коса, нокти, кожа и в по-малка степен в костите и зъбите (WHO, 2022). Самите неорганични форми на арсена, които включват оксийони на арсена в неговите две валентности (As(III) и As(V)) имат различна токсичност. За по-токсичен се смята арсенът в трета валентност т.к. неговите съединения са по-разтворими и съответно по-мобилни в природата. За сравнение As(III) е 60 пъти по-токсичен от As(V). Органичните форми на арсена са най-малко токсични и могат да се срещнат в морските организми (WHO, 2022).

Изтъкнатото до тук налага да се обърне особено внимание върху процесите и технологиите за пречистване на As с цел предотвратяване на попадането му в природата (SINGH, 2021). Поради токсичността на As(III) се налага и разработването на аналитични методи и подходи за своевременното му откриване и предотвратяване на замърсяване. Във водите арсенът обикновено се утаява, съутаява, адсорбира и др. под формата на As(V), който образува по-малко разтворими съединения от As(III). Оценката на биодостъпния арсен от почвите се основава на разпределение на формите на неорганичния арсен в тях (LAN, 2023). Изборът на технология за имобилизиране на арсена в почвите също се прави на базата на познания за формите на арсена (WAN, LEI, & CHEN, 2020).

От друга страна в хидрометалургията формите на арсена имат и приложение за някои in-situ процеси, оказващи влияние на качеството на продукти като катодна мед (MOATS, WANG, & KIM, 2012). От съществено значение е контролирането на арсена и формите му в някои други хидрометалургични производства като това на цинка (PELTEKOV, BOYANOV, & MARKOVA, 2014), както и на производството на сплави на арсена и полупроводници (SHU, 2021).

Следователно, специационният анализ на неорганичните форми на арсена в различни замърсени проби (води, почви, електролити) е в интерес за развитие на технологиите за третиране и пречистване на арсен, както и за усъвършенстването на някои производствени процеси. Специационният анализ на арсен намира и голямо приложение в мониторинга на околната среда, контрола на храните и здравето на човека.

Цели и задачи

Целта на настоящия дисертационен труд е разработване на подходящи, евтини и достъпни методи за определяне на формите на арсена в замърсени (натоварени) проби като: меден електролит от производството на катодна мед, замърсени отпадъчни води от цветната металургия и замърсени почви с арсен.

Задачи

За изпълнение на поставените цели ние си поставихме изпълнението на следните задачи:

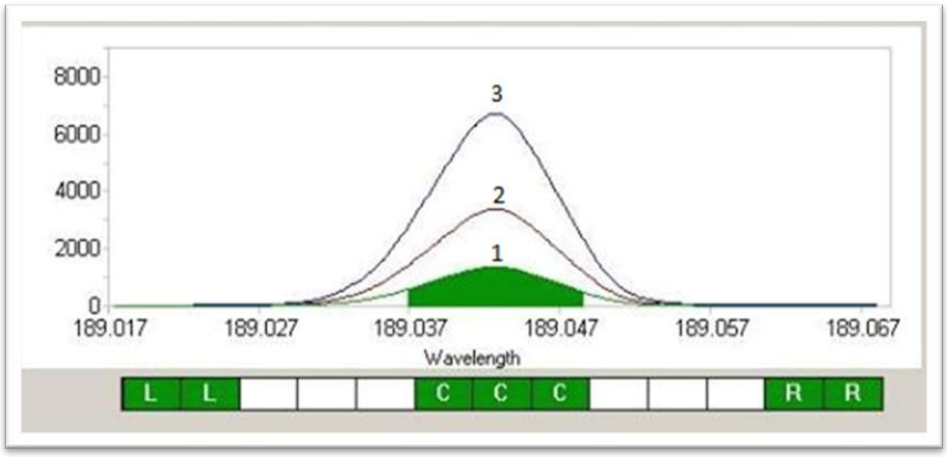
1. Разработване на метод за определяне на двете неорганични форми на арсена в меден електролит чрез предварително разделяне (течно-течна екстракция с неполярен екстрагент-бензен в среда на концентрирана солна киселина) и ICP-OES детекция. Оценява на аналитичните характеристики на метода - точност и прецизност в условия на повторяемост. Доказване селективността на метода на разделяне за матрица от меден електролит.
2. Разработване на метод за определянето и на двете неорганични форми на арсена в замърсени води от цветната металургия чрез предварително разделяне (течно-течна екстракция с неполярен екстрагент-бензен в среда на концентрирана солна киселина) и ICP-MS детекция. Определяне на аналитичните характеристики на метода - точност и прецизност в условия на повторяемост, LOD, LOQ и др. Доказване селективността на метода на разделяне на неорганичните форми на арсена за матрица от замърсени води.
3. Разработване на техника за пречистване на As в отпадъчни води под формата на стабилен, кристален скородит след окисление на арсена до As(V).
4. Разработване на метод за определяне на неорганичните форми на арсена в замърсени от цветна металургия почви чрез MW разтваряне и последващо разделяне на формите на арсена (течно-течна екстракция с неполярен екстрагент-бензен в среда на концентрирана солна киселина) и детекция чрез ICP-MS.
5. Разработване на иновативен, лесен и „зелен“ йонхроматографски (IC) метод за определяне на неорганичните форми на арсена в меден електролит. Оптимизиране на метода и подобряване на разделянето на As(V) от сулфатни йони с елуент Na_2CO_3. Оценка на аналитичните характеристики на метода.

Резултати и дискусия

А1. Резултати за неорганични форми на арсена в меден електролит (медна електролизна вана), определени с течно-течна екстракция и ICP-OES детекция

ICP-OES измерване и калибриране

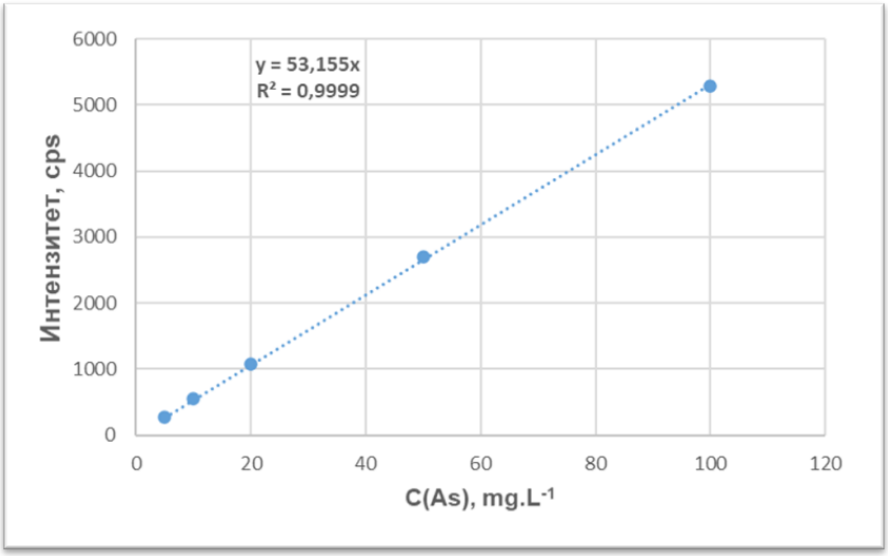
За определяне на As в ре-екстракт, рафинат и меден електролит е построена калибровъчна графика – метод на Външния стандарт (фиг. 2). Сигналът при 189 nm е използван като свободен от смущения от основните компоненти на електролита (ISO11885:2007). Представен е спектъра на сигнала (емитираното лъчение) на As при 189 nm (фиг.1) и калибровъчната графика (фиг.2)



Фигура 1. Интензитет на емитирано лъчение As 189 nm (1-20 mg.L^{-1}; 2-50 mg.L^{-1}; 3-100 mg.L^{-1}).

Пикът е изразен и кореспондира на съдържанието на арсена – с увеличаването на концентрацията, височината и площта на пика се увеличават. Фонът отляво и отдясно на пика е минимален.

Зависимостта на интензитета при 189 nm от концентрацията на арсена е линейна при визуална оценка. Правата има уравнение: I=53,155.C(As),
където:
I е интензитетът на емитирано лъчение на As при 189 nm, измерен cps;
C(As) е концентрацията на арсена измерена в mg.L^{-1}.



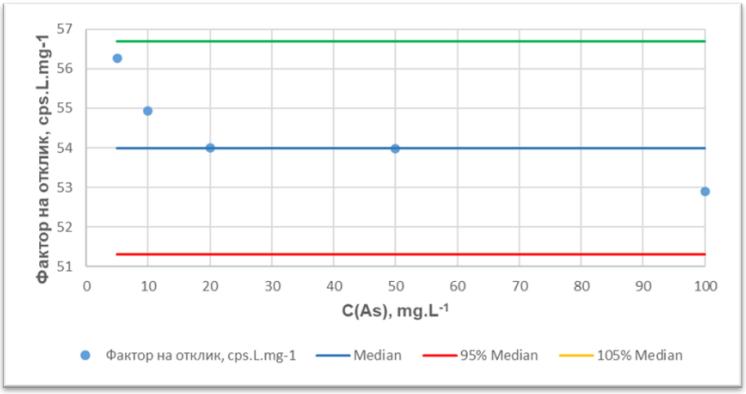
Фигура 2. Калибровъчна графика за определяне на арсен с ICP-OES при дължина на вълната 189 nm.

Изчисленото уравнение на функцията y=f(x) е от първи порядък, което показва и линейната зависимост междуконцентрацията и интензитета. Линейността може да бъде оценена с коефициента на детерминация, който е R^2=0,9999 или корелационния коефициент R~1. Стойността на корелационния коефициент се приближава до 1, което е доказателство, че калибровъчната функция е линейна *(JURADO, 2017)*.

Друг бърз способ за оценка на линейността е графичното представяне на отношението на сигнала (S) към концентрацията (C) от стойностите на нивата на калибрационните концентрации (response factor method – метод на фактор на отклика). Ако точките на изчисления фактор на отклик лежат в интервала 95-105% от медианата от стойностите на отношението на сигнала към концентрацията, то може да се заключи, че калибровъчната функция е линейна *(JURADO, 2017)*. Изчислените фактори на отклик за всяко от концентрационните нива са обобщени в таблица 1. На фигура 3 е демонстрирано, че всички концентрационни нива лежат между стойностите на 95 % и 105 % от медианата на факторите на отклик за калибровъчната графика. От този факт може да се заключи, че калибровъчната функция е линейна и може да се използва за определяне на арсен в обхват 5-100 $mg.L^{-1}$.

Таблица 1. Концентрационни нива и фактор на отклик за оценка на линейността на калибровъчната функция за определяне на As.

Концентрация, $mg.L^{-1}$	Интензитет, cps	Фактор на отклик, $cps.L.mg^{-1}$
5	281,3	56,26
10	549,3	54,93
20	1080	54
50	2699	53,98
100	5289	52,89
Median		54
95% Median		51,3
105% Median		56,7



Фигура 3. Оценка на линейността чрез метода „Фактор на отклика – response factor“ за калибровъчната графика за As 5-100 mg.L^{-1}(ICP-OES, 189 nm).

Резултати за As(III), As(V) и общ As в меден електролит

Разтворите на пробата за анализ, приготвени, както е описано в секция „*А1.Определяне на неорганични форми на арсена в меден електролит (медна електролизна вана) с течно-течна екстракция и ICP-OES детекция*“, бяха анализирани чрез ICP-OES . Резултати за 6 повторения на една и съща проба са представени в таблица 2. Тъй като пробата е разредена - първоначалната аликвота е доведена до нов, по-голям обем, то концентрацията се преизчислява по фактор на разреждане:

$$DF = \frac{V_{\text{колба}}}{V_{\text{аликвота}}} \quad (1)$$

Статистическа оценка на метода за определяне на неорганични форми на арсена в меден електролит (медна електролизна вана) с течно-течна екстракция и ICP-OES детекция

Изследвана е точността на метода в условия на повторяемост. Това е постигнато като една и съща проба е преминала многократно през цялата аналитична процедура. След проведен анализ се получават резултати за концентрацията на As(III), As(V) и общия As. Изчислен е аналитичният добив-R (формула 2) при всяко едно повторение:

$$R = \frac{C_{As(III)} + C_{As(V)}}{C_{As(\text{общ})}} . 100, \% \quad (2)$$

Добивът за 6-те реплики е изчислен и представен в таблица 3.
Аналитичният добив на сумата от двете неорганични форми на арсена, спрямо общия арсен от директния ICP-OES метод, варира от 98 до 101 % (среден аналитичен добив 99,7%)за стойности от 7 g.L^{-1}, което кореспондира на масов концентрационен интервал от 0,5-0,7 % (в зависимост от плътността на медния електролит). При съдържания от

около 1 % на определяемия компонент, целевият аналитичен добив трябва да е 97-103% (GARCIA P. L., 2011; AOAC, 2012)

За концентрациите на As(III), As(V) и общия As (As(III)+As(V)) са изчислени средната стойност (формула 3), стандартното отклонение (формула 4), относителното стандартно отклонение (формула 5), стандартното отклонение на средния резултат (формула 6), както и доверителния интервал (формула 7).

$$\bar{x} = \frac{\sum Xi}{n} \tag{3}$$

$$S = \sqrt{\frac{(xi-\bar{x})^2}{n-1}} \tag{4}$$

$$Sr(RSD) = \frac{S}{\bar{x}}.100 \tag{5}$$

$$S_x = \frac{S}{\sqrt{n}} \tag{6}$$

$$\bar{x} \pm \frac{S.t}{\sqrt{n}} \tag{7}$$

Сериите резултати са проверени за груби грешки с помощта на *T*-критерий (Grubb's) (формули 8.1 и 8.2). Изчисленият *T*-критерий е сравнен с табличната стойност при вероятност 95 % за съответния брой повторения.

$$T = \frac{x_{max}-\bar{x}}{S} \tag{8.1}$$

$$T = \frac{\bar{x}-x_{min}}{S} \tag{8.2}$$

Статистическите изчисления и сравнения са обобщени в таблица 4.

В получените серии няма груби грешки, защото нито един изчислен *T*-критерии не надхвърля табличната стойност. При серията с резултати за общия арсен има приета истинска стойност, която е получена при директен анализ на пробата. Изчислена е абсолютната грешка като разлика, а относителната грешка като процентно измерение има стойност ~0,3 %. При тази серия е изчислен критерият на Стюдент - t. Стойността му не надхвърля табличната стойност за дадения брой повторения. Това доказва, че в серията няма системни грешки.

Таблица 2. Обобщени резултати за As(III), As(V), As(III)+As(V) след процедурата за течно-течна екстракция, както и за общ As по директен ICP-OES метод.

№	Аликвота, mL	As(III)-Ре-екстракт				As(V)-Рафинат				Общ (As(III)+As(V)), g.L^{-1}	Общ As, g.L^{-1}
		Колба, mL	ICP-OES (As189), mg.L^{-1}	DF	As(III), g.L^{-1}	Колба, mL	ICP-OES (As189), mg.L^{-1}	DF	As(V), g.L^{-1}		
1	5,000	100,0	31,78	1	0,6355	100,0	31,47	10	6,294	6,93	7,05
2	5,000	100,0	31,83	1	0,6365	100,0	31,97	10	6,394	7,03	7,05
3	5,000	100,0	31,52	1	0,6304	100,0	32,08	10	6,416	7,05	7,05
4	5,000	100,0	30,93	1	0,6186	100,0	31,95	10	6,390	7,01	7,05
5	5,000	100,0	32,41	1	0,6482	100,0	32,08	10	6,416	7,06	7,05
6	5,000	100,0	30,35	1	0,6069	100,0	32,47	10	6,494	7,10	7,05

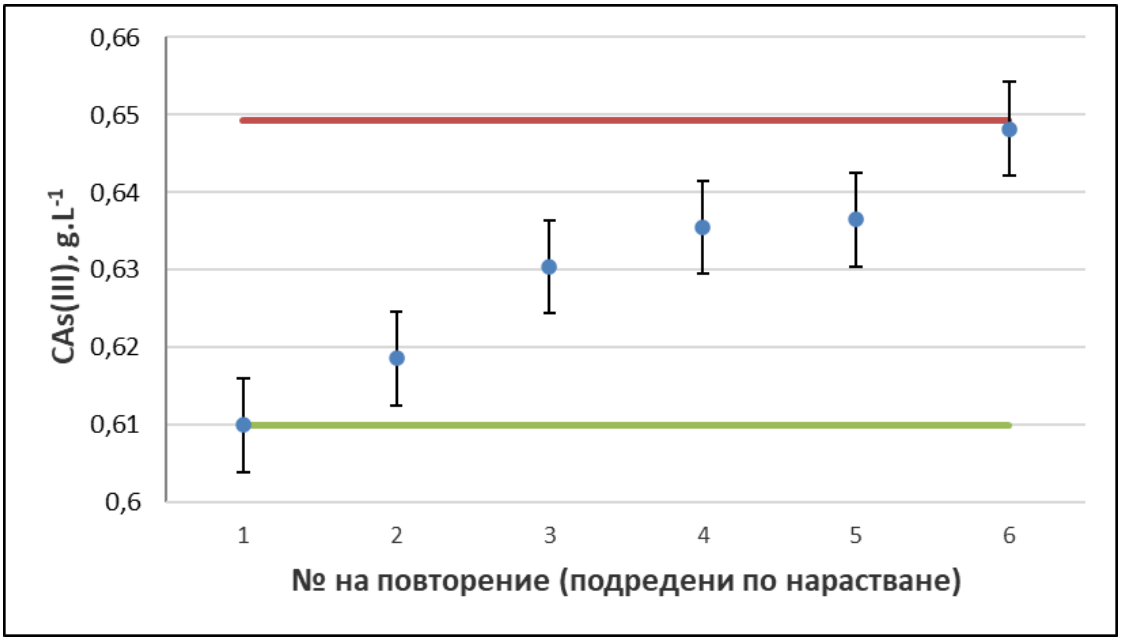
Таблица 3. Аналитичен добив за сумата от двете неорганични форми на арсена в меден електролит, изчислен спрямо общия арсен, анализиран по директния метод с ICP-OES.

№	**Общ (As(III)+As(V)), g.L^{-1}**	**Общ As, g.L^{-1}**	**R, %**
1	6,93	7,05	98,3
2	7,03	7,05	99,7
3	7,05	7,05	100,0
4	7,01	7,05	99,4
5	7,06	7,05	100,1
6	7,10	7,05	100,7

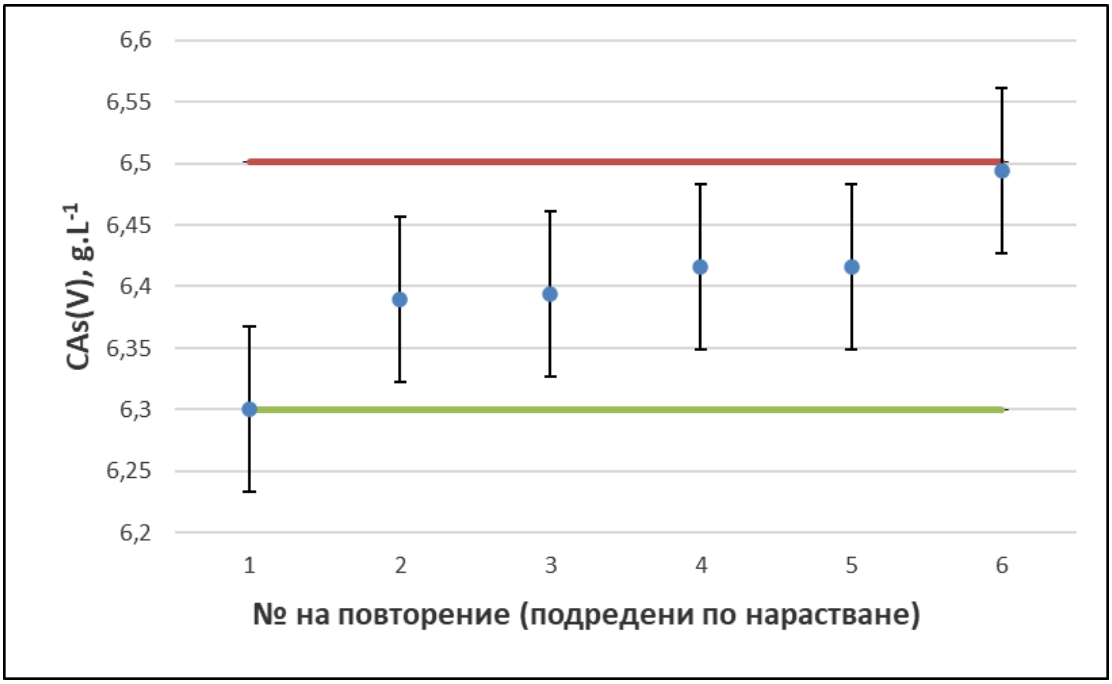
За другите две серии (резултатите за съдържание на As(III) и As(V)) е използван графичен модел за изобразяване на липсата на системни грешки. На фигура 4 е показан доверителният интервал за As (III) и 6-те резултата, които влизат в него. На фигура 5 е показан доверителният интервал за As(V) и 6-те резултата, които влизат в него. Не се наблюдават резултати със системни грешки. Прецизността на метода за двете форми може да бъде оценена като добра. За сравнение са използвани данните от Приложение 1, където за очаквана (целева) прецизност (Sr), в условията на повторяемост при концентрация на аналита 0,1 %, е 3,7 %, докато резултатите за As(III) (~0,05-0,1%) имат прецизност оценена с Sr 2,32%. При As(V) и общия As, чиито масови концентрации в медния електролит се доближават до 1%, целевата прецизност е 2,7 %, а постигнатите Sr са съответно 1% и 0,83%.

Таблица 4. Статистическа оценка на метода за As(III), As(V) и общ As (As(III)+As(V).

n	**CAs(III), g.L^{-1}**	**CAs(V), g.L^{-1}**	**CAs, g.L^{-1}**
1	0,61	6,3	6,9
2	0,62	6,4	7,0
3	0,63	6,4	7,0
4	0,64	6,4	7,0
5	0,64	6,4	7,1
6	0,65	6,5	7,1
$\bar{x}$	0,63	6,40	7,03
T_{min}	1,54	1,66	1,72
T_{max}	1,29	1,45	1,21
$T_{table\ (P=95\%)}$	2,07	2,07	2,07
S	0,01	0,06	0,06
Sr, %	2,32	1,01	0,83
Sx	0,01	0,03	0,02
$t_{table(P=95\%)}$	2,57	2,57	2,57
Доверителен интервал (P=95%)	0,02	0,1	0,1
μ	N/A	N/A	7,1
$\|\Delta C\|=\|\hat{C}-\mu\|$	N/A	N/A	0,02
$\%\delta = \|\Delta C\|.100/\mu$	N/A	N/A	0,28
t-изчислено	N/A	N/A	0,84



Фигура 4. Доверителен интервал и намерените стойности за концентрацията на As(III) в меден електролит.



Фигура 5 Доверителен интервал и намерените стойности за концентрацията на As(V) в меден електролит.

Оценка на селективността на метода за определяне на неорганични форми на арсена в меден електролит (медна електролизна вана) с течно-течна екстракция и ICP-OES детекция

За оценката на селективността на метода и пълното екстрахиране на As(III) от меден електролит са внесени известни количества (маси) на As(III) към проба от меден електролит. Добавките са направена чрез внасяне на разтвор получен от разтваряне на първичния стандарт As_2O_3. Пробите с внесени добавки на As(III) преминават през цялата процедура на трикратна екстракция и ре-екстракция.

$$R = \frac{m_{As(III)\text{намерена}}}{m_{As(III)\text{внесена}}} . 100, \% \quad (9)$$

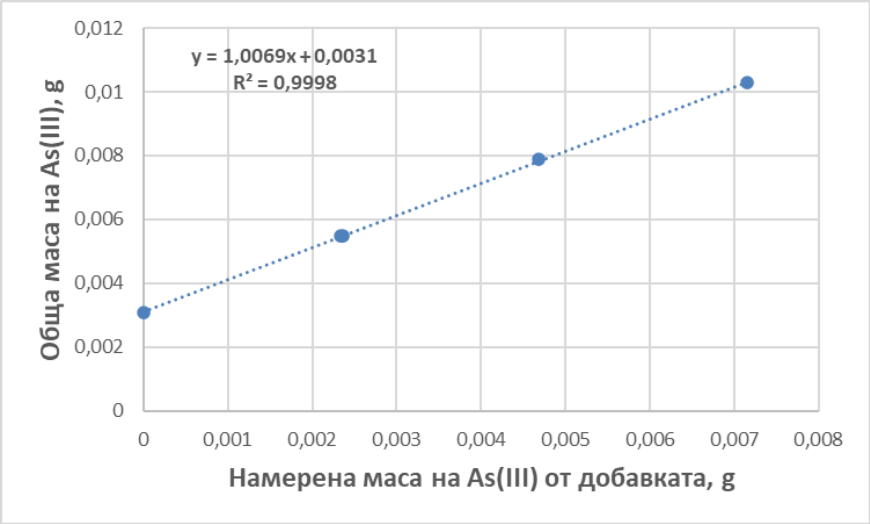
Изчислен е аналитичният добив на As(III) по формула 9.

Таблица 5. Оценка на селективността на метода на екстракция чрез добавки на As(III)

n	Маса на As(III) в пробата, g	Внесена маса на As(III) , g	Намерена маса на As(III) от добавката, g	Аналитичен добив, %
1	0,003082	0,002398	0,002341	97,6
2	0,003082	0,002398	0,002363	98,5
3	0,003082	0,004796	0,004684	97,7
4	0,003082	0,007194	0,007158	99,5

Високият аналитичен добив (97,6 - 99,5 %) доказва, че методът е селективен към As(III) и потвърждава точността на метода, намерена спрямо общия арсен (таблица 5).

За доказване, че матрицата на пробите не влияе на разделянето на As(III) от As(V), е построена зависимостта на общата маса на As(III) (масата от пробата + масата на добавката) от внесената маса на добавката на As(III) – фигура 6. Намерената зависимост е права, с корелация 0,9999 и наклон ~1. Това показва, че методът е селективен и сигналът на As(III) не зависи от други компоненти на матрицата на пробата (меден електролит). Отрезът, както при метода на стандартната добавка, показва масата на аналита в пробата. В случая отрезът има стойност 0,003085 g, което показва аналитичен добив 100,1 % спрямо първоначалния намерен резултат (0,003082 g).



Фигура 6. Регресионен анализ на зависимостта на общата маса на As(III) от намерените добавки на As(III).

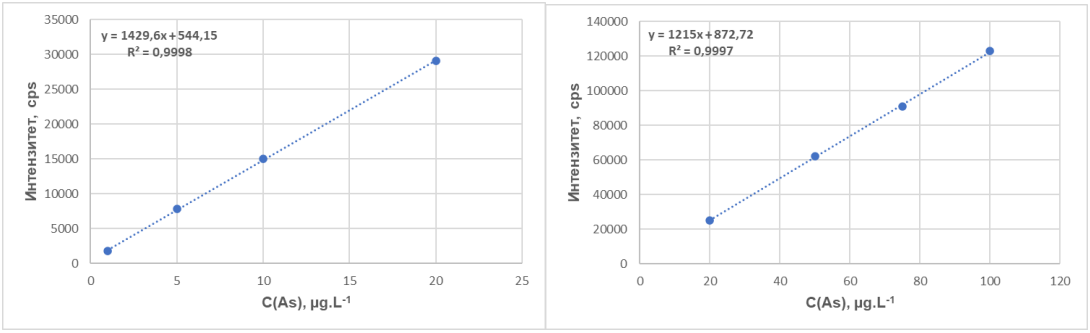
Приноси на метода за определяне на As(III) и As(V) в меден електролит

Разработеният метод е използван за мониторинг и разбиране на ефекта на формите на As в електролизното производство на „Аурубис България“ АД. Целта на мониторинга на формите на арсена е повишаване съдържанието на As (As(V)) в електролита и използването in-situ ефекта на пречистване на Bi и Sb от медния електролит (утаяването им като арсенати), така че да се повиши качеството на произведената катодна мед. Проектът е осъществен чрез рециркулация на „изхабения“ по мед електролит на изход от производството. Освен повишаване качеството на произведената катодна мед, рециркулацията на иначе отпадъчния „изхабен“ по мед електролит намалява отпадъците и оперативните разходи за пречистване на отпадъчни води (V. STOIANOVA, 2017).

А2. Резултати за неорганични форми на арсена в замърсени отпадъчни води от цветната металургия с течно-течна екстракция и ICP-MS детекция

ICP-MS измерване и калибриране

При калибриране на ICP-MS и измерване на пробите е използван изотоп ^{75}As, за вътрешен стандарт е използван изотоп е ^{103}Rh в KED режим. Разтворите са приготвени в среда на солна киселина, което е и причината да се подбере KED режим (колизионният газ в реакционната клетка разрушава полиатомите на $^{40}Ar^{35}Cl$, които причиняват изобарни смущения на измерването на ^{75}As). Калибрационните графики на обхватите са представени на фигура 7.



Фигура 7. Калибрационни графики на As за ICP-MS метод – нисък и висок концентрационен обхват.

Освен визуално и с корелационен коефициент (коефициента на детерминация), линейността на калибровъчната функция е оценена и с F-тест за линейност - "lack of fit" *(JURADO, 2017)*. Изчисленията са демонстрирани в таблица 6 и за крайната оценка е използвана формула 10. Функциите и за двата калибрационни обхвата са линейни според F-тестовете за линейност.

$$F = \frac{\sum_{i=1}^{n}(\bar{Y}i - \hat{Y}i)^2/(n-2)}{\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{nj}(Yij - \bar{Y}i)^2/(N-n)} \quad (10)$$

Оценени са инструменталните граница на откриване (LOD) и граница на количествено определяне (LOQ) на ICP-MS метода, като изчисленията са базирани на стандартното отклонение на 10 резултата на празна проба - S_o и намерената концентрация в празната проба x_{bl} (ISO/TS13530:2009).

$$LOD = 3\,S_0 + x_{Bl} \quad (11)$$

$$LOQ = 3\,LOD \quad (12)$$

Резултатите са обобщени в таблица 7. При намиране на отрицателна концентрация в празната проба, x_{bl} се приема за 0. Намерените инструментални граници на откриване и определяне са LOD=0,1 µg.L^{-1}, LOQ = 0,3 µg.L^{-1}.

Калибрационните обхвати са построени адекватно – включват концентрации, които са над LOD и са представени с доказано линейни функции.

Таблица 6. F-тест за линейност на двата калибрационни обхвата – ^{75}As, ICP-MS

F тест за линейност ^{75}As KED 1-20 μg.L^{-1}

H_0: Връзката, приета в модела, е разумна, т.е. няма липса на съответствие.
H_A: Връзката, приета в модела, не е разумна, т.е. липсва съответствие.

C_{As}, μg.L^{-1}	cps1	cps2	cps3	cps4	cps5	cps6	cps7	cps8	cps9	cps10	Average cps	Calculated cps, ppb	(av-calc)^2	MSS(Lof)
1	2010,2	1800,1	1720,1	1770,1	1890,1	1640,1	1810,1	1910,1	1750,1	1810,1	1811,11	1974,038218	26545,60416	**40356,01175**
5	8022,6	7892,5	7572,3	7742,4	7892,5	8172,7	7772,4	7332,2	8042,6	7272,2	7771,44	7692,329109	6258,533089	
10	14868,9	14989	14488,4	15379,5	15099,2	15009,1	15029,1	14898,9	15029,1	15519,7	15031,09	14840,19272	36441,77045	
20	28352,2	29785,5	29134	28973,7	28913,6	28943,6	29545,1	28462,9	28572,7	29605,1	29028,84	29135,91995	11466,1158	

(cps1-av)^2	(cps2-av)^2	(cps3-av)^2	(cps4-av)^2	(cps5-av)^2	(cps6-av)^2	(cps7-av)^2	(cps8-av)^2	(cps9-av)^2	(cps10-av)^2	MSS(error)
1307,67449	30254,50362	64484,61847	41590,79669	7045,624411	111514,7333	26875,73926	4088,095698	50148,3254	26875,73926	**128131,9328**
109078,8615	40068,38564	14406,98699	2507,094134	40068,38564	230756,193	6411,3476	129692,9751	122689,6971	176508,4682	
824,1077658	22143,60576	123758,1198	290852,3393	67084,76966	28529,6683	35685,95939	3446,544399	35685,95939	461730,1398	
614216,9608	421954,2407	3,686209903	26315,31234	49426,16039	36986,96336	167428,3129	452955,8538	317216,7126	220129,9189	

Slope	1429,6
Intercept	544,5

n	4
p	10

Fcalculated	**0,315**
Ftable	**3,259**

Заключение: Fcalculated<Ftable, нулевата хипотеза се приема. Калибровъчната функция е линейна.

F тест за линейност ^{75}As KED 20-100 μg.L^{-1}

H_0: Връзката, приета в модела, е разумна, т.е. няма липса на съответствие.
H_A: Връзката, приета в модела, не е разумна, т.е. липсва съответствие.

C_{As}, μg.L^{-1}	cps1	cps2	cps3	cps4	cps5	cps6	cps7	cps8	cps9	cps10	Average cps	Calculated cps, ppb	(av-calc)^2	MSS(Lof)
20	25516,1	25135,4	24985	25756,8	24754,6	25125,3	25245,7	24754,6	25576,2	25015	25186,47	25172,4898	195,4458629	**856566,5231**
50	62144,5	61893,1	62848,2	61712,3	62094,1	62626,8	61591,9	61119,4	63370,4	61953,7	62135,44	61621,24995	264391,4109	
75	93911,7	92149,3	91162,3	91091,2	90769,1	90345,8	89247,9	89721,1	89963,1	90859,5	90922,1	91995,21673	1151579,52	
100	124103,6	121659,8	122427,4	123214,8	122093,9	123618,7	123084,6	122690,2	122296,2	123952,1	122914,13	122369,1835	296966,6695	

(cps1-av)^2	(cps2-av)^2	(cps3-av)^2	(cps4-av)^2	(cps5-av)^2	(cps6-av)^2	(cps7-av)^2	(cps8-av)^2	(cps9-av)^2	(cps10-av)^2	MSS(error)
118067,9664	1375,653607	35152,42684	341418,4044	174631,8888	2226,87766	5359,732708	174631,8888	162981,9219	24803,03856	**1225627,507**
273790,6183	73902,45147	1505406,433	8290,112203	223587,1729	1011130,91	861,4193721	251853,369	3059525,909	110523,0379	
3672908,117	23741,65354	693750,2821	817246,2514	1503362,24	2720575,555	7547749,225	5171606,91	4129498,412	1289852,495	
3008200,537	503224,974	3389,158908	715067,2365	75781,01466	1561291,442	511820,7443	103051,5824	5326,593735	2505624,593	

Slope	1214,958671
Intercept	873,3163766

n	4
p	10

Fcalculated	**0,699**
Ftable	**3,259**

Заключение: Fcalculated<Ftable, нулевата хипотеза се приема. Калибровъчната функция е линейна.

Таблица 7. Десеткратен анализ на празна проба с цел определяне на инструменталните LOD и LOQ (ICP-MS).

№	Аналитичен сигнал на празна проба, cps	Концентрация празна проба, μg.L^{-1}
1	250	-0,14
2	360	-0,06
3	270	-0,12
4	310	-0,10
5	370	-0,05
6	260	-0,13
7	310	-0,10
8	300	-0,10
9	220	-0,16
10	350	-0,07

Средна стойност(x_{bl}), μg.L^{-1}	-0,10
Стандартно отклонение (S_o), μg.L^{-1}	0,03
Граница на откриване, μg.L^{-1}	**0,10**
Граница на определяне, μg.L^{-1}	**0,31**

Дефинирана е границата на определяне на метода, която включва в себе си факторите на разреждане и инструменталната граница на определяне – формула 13.

$$MQL = \left(\frac{LOQ.V_{\text{Мерителна колба}}.DF}{V_{\text{Аликвота}}} \right), \mu g.\,L^{-1} \quad (13)$$

При изчисление с оптималните параметри – LOQ, максимална аликвота - 10 mL и колби 100,0 mL, без допълнително разреждане (DF=1), за MQL се получава 3 μg.L^{-1}, което е подобна граница на определяне на методите, цитирани в Литературния обзор за хибридните методи – течно-течна екстракция и спектрални методи (0,2-7 μg.L^{-1}).

Резултати за As(III), As(V) и общ As в отпадъчни води от цветната металургия

Анализът на получените разтвори с точен обем е направен чрез ICP-MS детекция. Резултатът от анализа е стойност за концентрацията. Резултати за n (4-5) повторения на една и съща проба са представени в таблица 8. Тъй като пробите преминават разреждане - първоначалната аликвота е доведена до нов, по-голям обем, то концентрацията се преизчислява по фактор на разреждане – формула 1.

Статистическа оценка на метода за определяне на неорганични форми на арсена в отпадъчни води от цветната металургия с течно-течна екстракция и ICP-MS детекция

Изследвана е точността на метода в условия на повторяемост. Това е постигнато като една и съща проба е преминала многократно през цялата аналитична процедура. След проведен анализ се получават резултати за концентрацията на As(III), As(V) и общия As (As(III)+As(V)). Изчислен е аналитичният добив - R (формула 2) при всяко едно повторение за различните проби – таблица 9.

Аналитичният добив на сумата от двете неорганични форми на арсена спрямо общия арсен от директния ICP-MS метод, варира от 95 до 110 % (среден аналитичен добив 101,8 %). При съдържания, попадащи в интервала 0,001-0,1 % на определяемия компонент (As 10-600 $mg.L^{-1}$) , целевият аналитичен добив трябва да е 80-110% (Приложение 1) (GARCIA P. L., 2011) (AOAC, 2012). Методът за определяне на двете форми има добра точност.

За концентрациите на As(III), As(V) и общия As (As(III)+As(V)) са изчислени средната стойност (формула 3), стандартното отклонение (формула 4), относителното стандартно отклонение (формула 5), стандартното отклонение на средния резултат (формула 6), както и доверителния интервал (формула 7). Сериите са проверени за груби грешки с помощта на Q-критерий (формули 14.1 и 14.2). Изчисленият Q-критерий е сравнен с табличния за съответния брой повторения, при вероятност 95%.

$$Q_{min} = \frac{y_2 - y_1}{y_5 - y_1} \quad (14.1)$$

$$Q_{max} = \frac{y_5 - y_4}{y_5 - y_1} \quad (14.2)$$

За резултатите на As(III)+As(V) и общ As по директен метод е направена проверка дали разликите между стандартните отклонения се дължат на случайни грешки, чрез F – критерий. Проверяват се хипотезите:

- H0: $S_1^2=S_2^2$.
- H1: $S_1^2 \neq S_2^2$.

Изчислената емпирично стойност на F – критерия ($F=S_1^2/S_2^2$, $S_1^2>S_2^2$) се сравнява с табличната му стойност.

Направените статистически изследвания и сравнения са обобщени в таблица 10. В получените резултати проверката показа, че няма доказани груби грешки, тъй като нито един изчислен Q-критерий не надхвърля табличната му стойност. За истинска стойност на общата концентрация на арсен е приета средната стойност от измерванията на необработена проба (общ As-директен метод). При проверката на хипотезата $S_1^2=S_2^2$ за четирите проби, между двете стандартни отклонения (As(III)+As(V) и общ As) не може да се докаже разлика, т.е. нулевата хипотеза се приема, защото емпирично изчислената стойност на F-критерия е по-малка от табличната и няма доказано наличие на случайни грешки.

Таблица 8. Обобщени резултати за As(III), As(V), As(III)+As(V) след процедурата за течно-течна екстракция, както и за общ As по директен ICP-MS метод за отпадъчни води.

№ повторение	Име на пробата	Аликвота, mL	As(III)-Ре-екстракт				As(V)-Рафинат				As (As(III)+As(V)), $mg.L^{-1}$	Общ As, $mg.L^{-1}$
			Колба, mL	ICP-MS(^{75}AsKED), $\mu g.L^{-1}$	DF	**As(III), $mg.L^{-1}$**	Колба, mL	ICP-MS(^{75}AsKED), $\mu g.L^{-1}$	DF	**As(V), $mg.L^{-1}$**		
1	Проба 1	5,000	500,0	42,5	100	425	100,0	8,18	100	16	442	465
2	Проба 1	5,000	500,0	42,2	100	422	100,0	9,11	100	18	440	465
3	Проба 1	5,000	500,0	43,3	100	433	100,0	9,20	100	18	451	465
4	Проба 1	5,000	500,0	41,9	100	419	100,0	8,87	100	18	437	465
5	Проба 1	5,000	500,0	43,7	100	437	100,0	10,1	100	20	457	465
1	Проба 2	5,000	100,0	3,95	10	1	100,0	11,5	1000	230	231	223
2	Проба 2	5,000	100,0	2,80	10	1	100,0	11,6	1000	231	232	223
3	Проба 2	5,000	100,0	4,13	10	1	100,0	12,2	1000	243	244	223
4	Проба 2	5,000	100,0	3,00	10	1	100,0	11,9	1000	239	239	223
5	Проба 2	5,000	100,0	6,33	10	1	100,0	11,7	1000	234	235	223
1	Проба 3	5,000	500,0	45,5	100	455	100,0	65,9	100	132	587	583
2	Проба 3	5,000	500,0	45,5	100	455	100,0	66,2	100	132	587	583
3	Проба 3	5,000	500,0	44,4	100	444	100,0	65,6	100	131	575	583
4	Проба 3	5,000	500,0	46,2	100	462	100,0	66,2	100	132	594	583
5	Проба 3	5,000	500,0	44,9	100	449	100,0	65,5	100	131	580	583
1	Проба 4	10,000	100,0	7,99	100	8	100,0	1,23	100	1	9	9
2	Проба 4	10,000	100,0	7,85	100	8	100,0	1,62	100	2	9	9
3	Проба 4	10,000	100,0	7,94	100	8	100,0	1,77	100	2	10	9
4	Проба 4	10,000	100,0	7,50	100	7	100,0	1,71	100	2	9	9

Таблица 9. Аналитичен добив за сумата от двете неорганични форми на арсена в отпадъчни води, изчислен спрямо общия арсен, анализиран по директния метод с ICP-MS.

№ повторение	Име на пробата	Total (As(III)+As(V)), $mg.L^{-1}$	Total As, $mg.L^{-1}$	Аналитичен добив, %
1	Проба 1	442	465	95
2	Проба 1	440	465	95
3	Проба 1	451	465	97
4	Проба 1	437	465	94
5	Проба 1	457	465	98
1	Проба 2	231	223	104
2	Проба 2	232	223	104
3	Проба 2	244	223	110
4	Проба 2	239	223	107
5	Проба 2	235	223	106
1	Проба 3	587	583	101
2	Проба 3	587	583	101
3	Проба 3	575	583	99
4	Проба 3	594	583	102
5	Проба 3	580	583	99
1	Проба 4	9	9	104
2	Проба 4	9	9	107
3	Проба 4	10	9	110
4	Проба 4	9	9	104

Прецизностите за формите на арсена и общия As също са добри, като за ниските концентрации (1,5-20 $mg.L^{-1}$) Sr е 8-14 %, докато целевата за тези съдържания е 7,3-16 % (Приложение 1). За високите концентрации (200-600 $mg.L^{-1}$) относителното стандартно отклонение Sr варира от 0,5 до 2,3 %, което напълно отговаря на целевата прецизност за този концентрационен диапазон (Sr=3,7 - 5,3 %, Приложение 1).

Оценка на селективността на метода за определяне на неорганични форми на арсена в отпадъчни води от цветната металургия с течно-течна екстракция и ICP-MS детекция

За оценка на селективността на метода е избран подход, при който целият As в Проба 2 е превърнат в As(V), чрез окисление с излишък от силен окислител – H_2O_2. Следователно общият As трябва да бъде еднакъв на намерения As(V). За целта е изчислен аналитичният добив на As(V) в Проба 2, която е преминала цялата екстракционна процедура, резултатите са показани в таблица 11.

Таблица 10. Статистическа оценка на метода за As(III), As(V) и общ As (As(III)+As(V) в отпадъчни води.

	Проба 1				**Проба 2**				**Проба 3**				**Проба 4**			
n	CAs(III), mg.L^{-1}	CAs(V), mg.L^{-1}	CAs(III+V), mg.L^{-1}	CAs(общ), mg.L^{-1}	CAs(III), mg.L^{-1}	CAs(V), mg.L^{-1}	CAs(III+V), mg.L^{-1}	CAs(общ), mg.L^{-1}	CAs(III), mg.L^{-1}	CAs(V), mg.L^{-1}	CAs(III+V), mg.L^{-1}	CAs(общ), mg.L^{-1}	CAs(III), mg.L^{-1}	CAs(V), mg.L^{-1}	CAs(III+V), mg.L^{-1}	CAs(общ), mg.L^{-1}
1	425	16	442	442	0,8	230	231	219	455	131,7	587	576	8,0	1,2	9,2	8,7
2	422	18	440	460	0,6	231	232	223	455	132,3	587	585	7,9	1,6	9,5	8,8
3	433	18	451	463	0,8	243	244	226	444	131,1	575	587	7,9	1,8	9,7	8,8
4	419	18	437	492	0,6	239	239		462	132,5	594		7,5	1,7	9,2	9,0
5	437	20	457		1,3	234	235		449	131,0	580					
$\bar{x}$	427	18	445	465	0,8	235	236	223	453	131,7	585	583	7,8	1,5	9,4	8,8
Q_{min}	0,16	0,36	0,17	0,35	0,06	0,11	0,09	0,53	0,26	0,11	0,24	0,87	0,71	0,59	0,03	0,05
Q_{max}	0,25	0,47	0,31	0,58	0,62	0,34	0,36	0,47	0,38	0,09	0,38	0,13	0,11	0,19	0,48	0,65
Q_{Table} (P=95%)	0,71	0,71	0,71	0,89	0,71	0,71	0,71	0,97	0,71	0,71	0,71	0,97	0,89	0,89	0,89	0,83
S	7	1	8	21	0,3	5	5	4	7	0,7	7	6	0,2	0,2	0,2	0,1
Sr, %	1,75	7,66	1,91	4,46	34,69	2,30	2,29	1,75	1,49	0,51	1,26	0,96	2,86	13,87	2,54	1,48
Sx	3	1	4	10	0,1	2	2	2	3	0,3	3	3	0,1	0,1	0,1	0,1
$F_{table(P=95\%)}$	-	-	6,59		-	-	19,25		-	-	19,25		-	-	9,28	
Доверителен интервал (P=95%)	9	2	11	33	0,3	7	7	10	8	0,8	9	14	0,4	0,3	0,4	0,2
μ	N/A	N/A	465	N/A	N/A	N/A	223	N/A	N/A	N/A	583	N/A	N/A	N/A	8,8	N/A
|ΔC|=|Ĉ-μ|	N/A	N/A	19	N/A	N/A	N/A	14	N/A	N/A	N/A	2	N/A	N/A	N/A	0,6	N/A
%δ= |ΔC|.100/μ	N/A	N/A	4%	N/A	N/A	N/A	6%	N/A	N/A	N/A	0,3%	N/A	N/A	N/A	6,3%	N/A
F - изчислено	N/A	N/A	5,94	N/A	N/A	N/A	1,93	N/A	N/A	N/A	1,74	N/A	N/A	N/A	3,33	N/A

Таблица 11. Аналитичен добив на As(V) в Проба 2 след окисление с излишък от H_2O_2.

CAs(III), mg.L^{-1}	**CAs(V), mg.L^{-1}**	**C(AsIII+AsV), mg.L^{-1}**	**Аналитичен добив As(V) спрямо As(III)+As(V), %**
1	230	231	100
1	231	232	100
1	234	235	99,5
1	239	239	100
1	243	244	100

В случая на Проба 1, която е взета от газоочистваща система, съдържанията на разтворения SO_2, който е редуктор, надхвърлят 1 $g.L^{-1}$, което обосновава високия аналитичен добив на As(III) в пробата – таблица 12.

Таблица 12. Аналитичен добив на As(III) в Проба 1, в която се съдържа >1 $g.L^{-1}$ разтворен редуктор SO_2.

CAs(III), $mg.L^{-1}$	**CAs(V), $mg.L^{-1}$**	**C(AsIII+AsV), $mg.L^{-1}$**	**Аналитичен добив As(III) спрямо As(III)+As(V), %**
419	16	437	96
422	18	440	96
425	18	442	96
433	18	451	96
437	20	457	96

Аналитичният добив на As(V) в Проба 2 е ~100%, където се очаква целият As да е представен под окислената му форма - As(V). Това показва, че методът е селективен към As(V) в отпадъчни замърсени води.

Аналитичният добив на As(III) е 96 % в Проба 1, където се очаква целият As да е представен под редуцираната му форма - As(III). Това показва, че методът е селективен към As(III) в отпадъчни замърсени води.

Приноси на метода за определяне на As(III) и As(V) в отпадъчни води

Методът е използван за определяне формите на арсена в отпадъчни води на „Аурубис България“ АД. Целта на определянето на As(III) и As(V) е охарактеризиране на потоците на отпадъчните води и по-специално входния поток на Пречиствателната станция за промишлени отпадъчни води в предприятието. Познаването на формите на арсена е довело до оптимизация на някои стъпки за пречистване.

Методът е използван и в тестването на иновативен процес за пречистване на отпадъчни води от арсен – утаяване на арсена като кристален скородит $FeAsO_4.2H_2O$. Предимствата на метода за пречистване от арсен са, че полученият отпадък от скородит е кристално вещество, стабилен е (не излужва арсен в голям pH диапазон), компактен е в сравнение с други арсенсъдържащи отпадъци. Утаяването на скородита се осъществява само от разтвори на As(V). Методът за определяне на формите на арсена е изиграл важна роля в първоначалното определяне на разходната норма на окислителя и направата на логика за контрол на процеса по окисление чрез измерване на окислително-редукционен потенциал с платинов електрод (STOYANOVA, 2022). На база процеса за утаяване на скородит „Аурубис България“ АД проектира и стартира реконструкция на Пречиствателната станция за промишлени отпадъчни води, което ще допринесе за устойчивото развитие на региона, като удължи експлоатационния период на депото за опасни отпадъци (AURUBIS, 2024).

А3. Резултати за пречистване на As(V) в производствени отпадъчни води от цветната металургия

Резултати за пречистване на арсена в синтетични разтвори

Условията на тестовете със синтетични разтвори са обобщени в таблица 13 - начална концентрация на арсена, pH, начално моларно отношение Fe/As, масова концентрация на посявката от кристалинен скородит. Всички тези фактори са изучени по отделно.

Таблица 13. Параметри на тестове със синтетични разтвори

N тест	Вид на разтвора	As, mg L^{-1}	моларно отношение Fe/As	посявка, g	Време , min	pH
Т 1	синтетичен	1000.0	1<Fe/As<1.2	0	>1200	>1.4
Т 2	синтетичен	1000.0	1<Fe/As<1.2	0	>1200	>1.4
Т 3	синтетичен	1000.0	1<Fe/As<1.2	30	180	>1.4
Т 4	синтетичен	500.0	1<Fe/As<1.2	30	180	>1.4

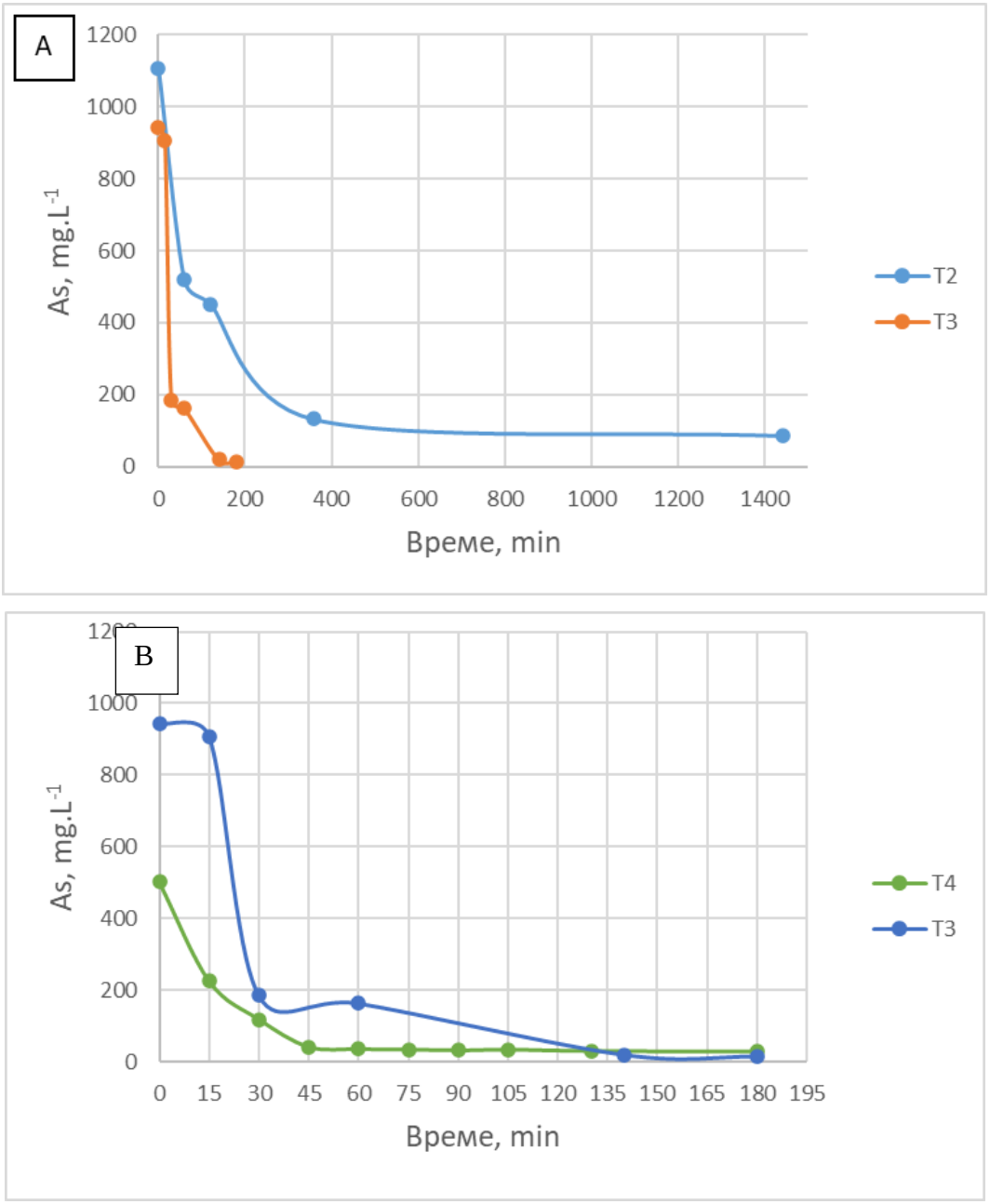
Критична роля за кинетиката на утаяване на As(V) има посявката. Началната концентрация на арсена не влияе силно на кинетиката на утаяване на As(V) и крайната концентрация на арсен в разтвора. Графични сравнения на ефекта на посявката (Т2 и Т3) и ефекта на началната концентрация (Т3 и Т4) са показани фигура 8.

Резултати за пречистване на арсена в индустриални разтвори

Условията на тестовете със синтетични разтвори са обобщени в таблица 14 - начална концентрация на арсена, pH, начално моларно отношение Fe/As, масова концентрация на посявката от кристалинен скородит. Всички тези фактори са изучени по отделно.

Таблица 14. Параметри на тестове с индустриални разтвори

N тест	Вид на разтвора	As, mg L^{-1}	моларно отношение Fe/As	посявка, g	Време, min	pH
Т 5	индустриален	1098.0	Fe/As<1	36	180	>1.4
Т 6	индустриален	1125.8	1<Fe/As<1.2	30	180	>1.4
Т 7	индустриален	1125.8	1<Fe/As<1.2	10	180	>1.4
Т 8	индустриален	862.6	1<Fe/As<1.2	28	180	<1.4
Т 9	индустриален	809.4	1<Fe/As<1.2	27	180	>1.4

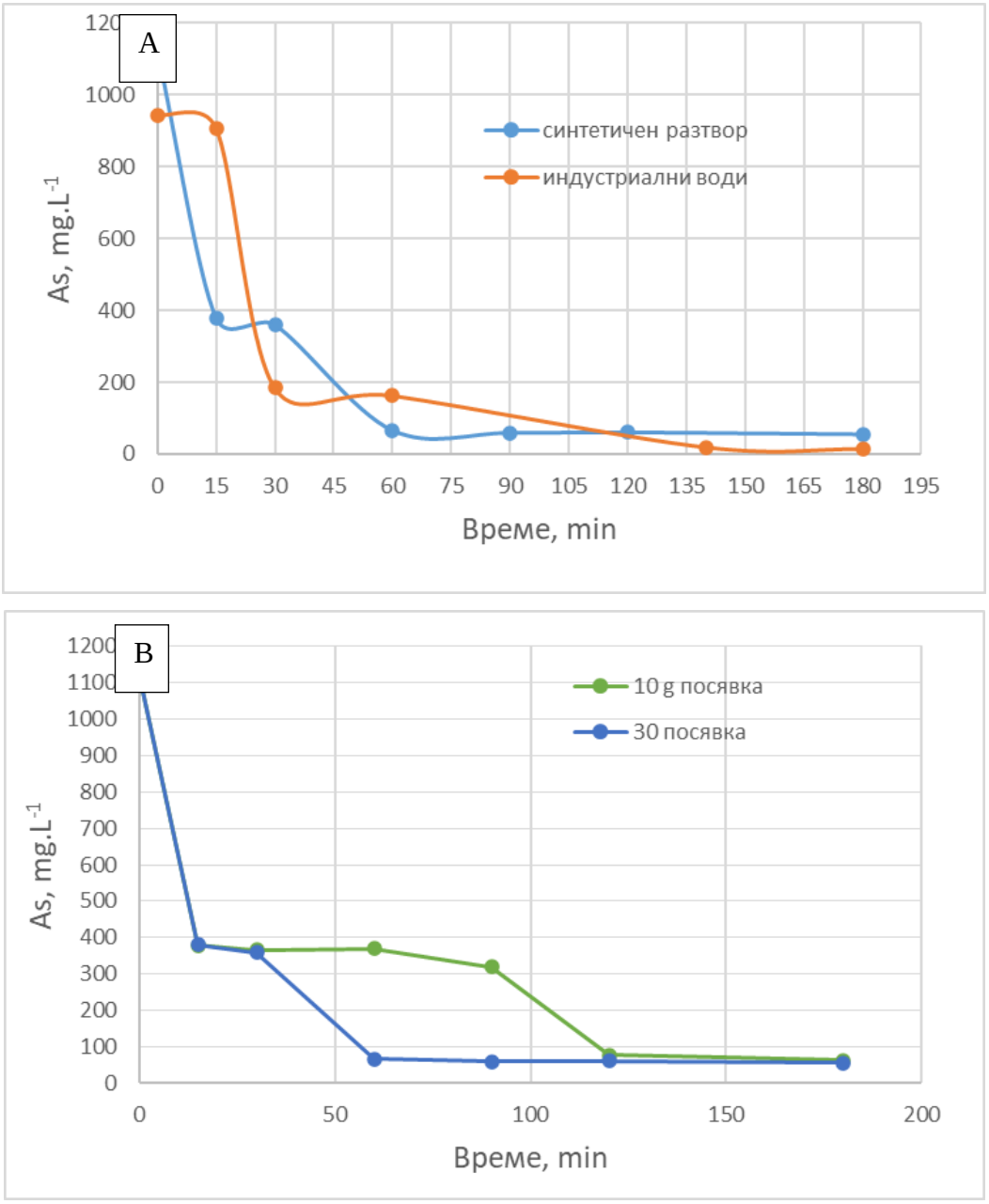


Фигура 8. А – ефект на посявката върху пречистването на As; В – кинетика на пречистване на арсена при различни начални концентрации.

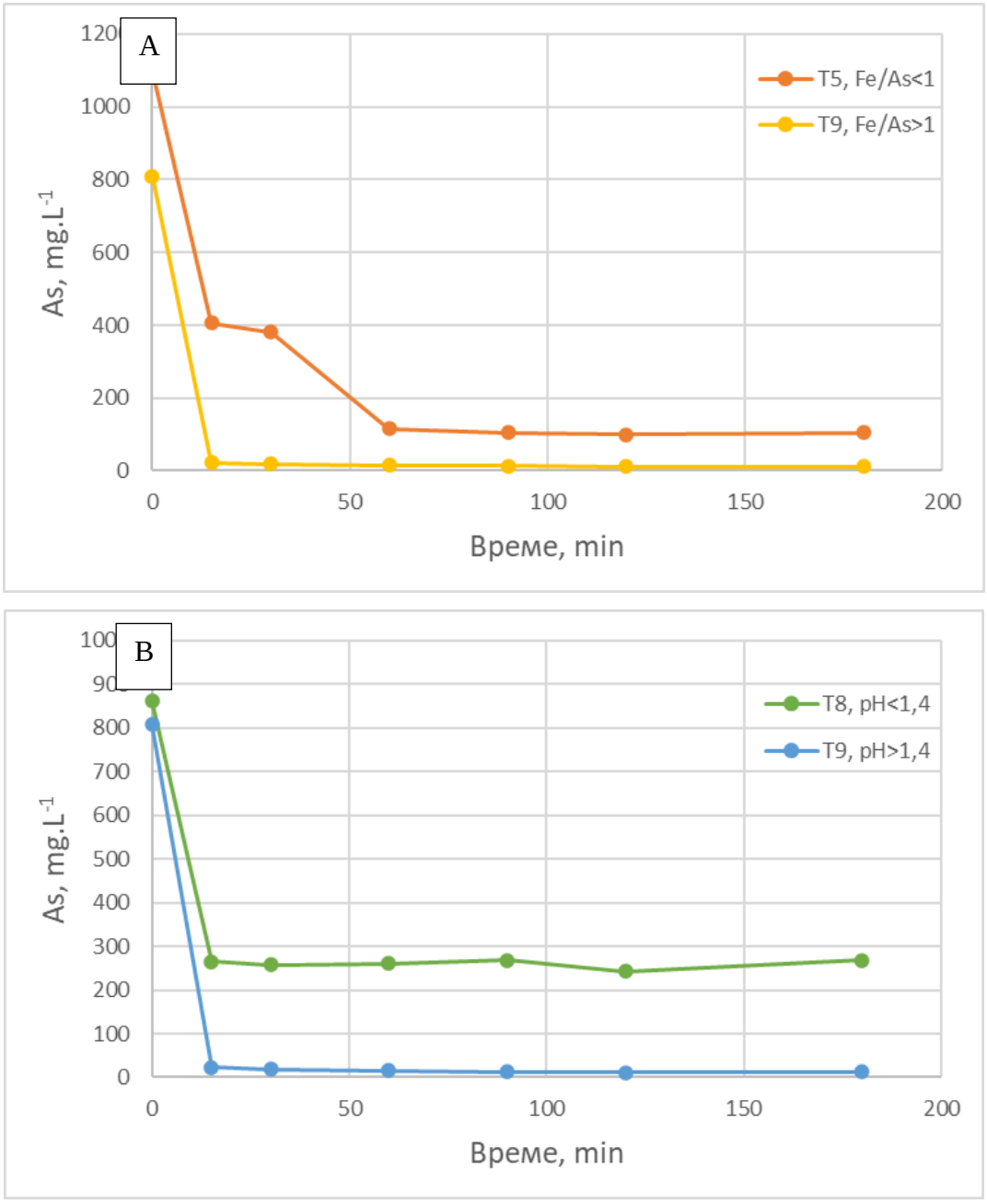
Тестовете с индустриални отпадъчни води показват подобни резултати на тези получени със синтетичните разтвори. Сравнение на пречистването на арсен в индустриални отпадъчни води и в синтетични разтвори е сравнено графично на фигура 9-А. Допълнително сравнение между два теста с индустриални отпадъчни води и различна концентрация на посявката е направено – фигура 9-В. Ефектът от посявката на концентрацията е положителен т.е. с увеличение на концентрацията на посявката кинетиката на процеса на пречистване на арсена се ускорява.

Моларното отношение на Fe(III) към As(V) и влиянието на началното pH също са изучени. И двата фактора са важни за стартиране на реакцията по утаяване на скородит и постигане на по-ниски крайни концентрации на арсена. Фигура 10-А представя

влиянието на началното моларното отношение на Fe към As върху пречистването на арсена под формата на скородит. Най-добри резултати за пречистване на арсен се постигат, когато началното моларно отношение на Fe към As варира между 1,0 и 1,2.
Началното pH на отпадъчната вода има директен ефект върху крайната концентрация на арсена съответно и върху отстраняването на арсена. Това се дължи на зависимостта на равновесието от pH на средата. Ефектът на началното pH на разтвора е демонстриран на фигура 10-B.



Фигура 9. A - сравнение на кинетиката на пречистването на арсен в индустриални и синтетични разтвори; B – влияние на посявката върху кинетиката на пречистване на арсена.



Фигура 10. А – влияние на началното моларно отношение на желязо към арсен върху пречистване на арсена; В – влияние на началното pH върху пречистване на арсена

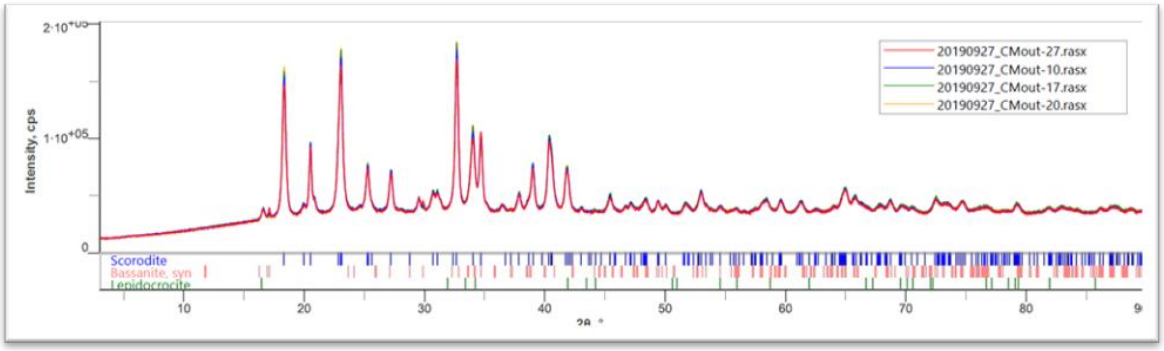
Охарактеризиране на получената утайка - скородит

При идеални условия полученият скородит $FeAsO_4.H_2O$ стехиометрично съдържа As – 32 % и Fe – 24 %. Всички утайки получени от тестовете бяха анализирани по процедурата описана в секция „*А3.Пречистване на As в производствени отпадъчни води от цветната металургия*“. Получените резултати са обобщени в таблица 15. Резултатите за съдържанието на As и Fe в получения скородит се доближават до теоретичните и варират между 28 и 32 %.

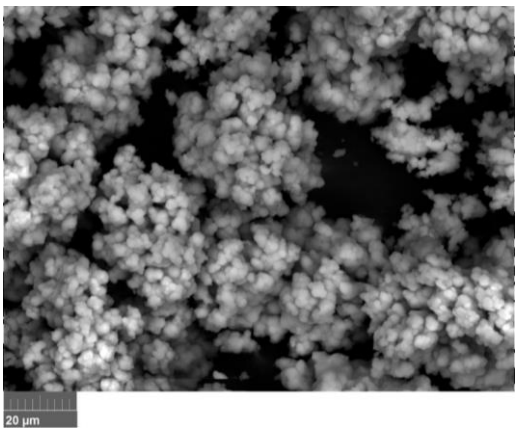
Таблица 15. Състав на получените утайки от различните тестове.

N тест	Вид на разтвора	As, %	Fe, %	тип на твърдото вещество
Т 1	синтетичен	28,76	23,75	кристален
Т 2	синтетичен	31,47	22,83	кристален
Т 3	синтетичен	30,07	23,15	кристален
Т 4	синтетичен	29,82	22,96	кристален
Т 5	индустриален	30,17	23,38	кристален
Т 6	индустриален	30,41	23,14	кристален
Т 7	индустриален	29,60	22,28	кристален
Т 8	индустриален	32,21	24,34	кристален
Т 9	индустриален	29,60	22,28	кристален

За доказване на кристалната структура, всяка от утайките беше анализирана с XRD и SEM. Получените дифрактограми потвърждават, че утайката има кристална структура и че тя отговаря на скородит - $FeAsO_4.H_2O$ – фигура 11. Снимките от SEM също потвърдиха подредена кристална структура от различни по големина частици скородит – фигура 12.



Фигура 11. Дифрактограми на утайки, получени от различни тестове.



Фигура 12. SEM снимка на частици скородит, маркер 20 µm.

Кристалната структура има пряко влияние към стабилността на утайката – възможността арсена да се излужва (разтваря) от твърдите частици и да преминава във води. Стабилността на твърдите отпадъци е водещ критерии за ефективността на

пречистване на арсена и опазването на околната среда. Стабилността на утайката по отношение на разтваряне на арсена от нея е изпитана съгласно описаната процедура в секция „*А3.Пречистване на As в производствени отпадъчни води от цветната металургия*“. В таблица 16 са сравнение резултатите получени от промита утайка с 10 обема вода и непромита утайка. Резултатите на промитата утайка напълно покриват изискванията за стабилност на отпадъци за депониране.

Таблица 16. Резултати от тест за стабилност на промита и не промита утайка.

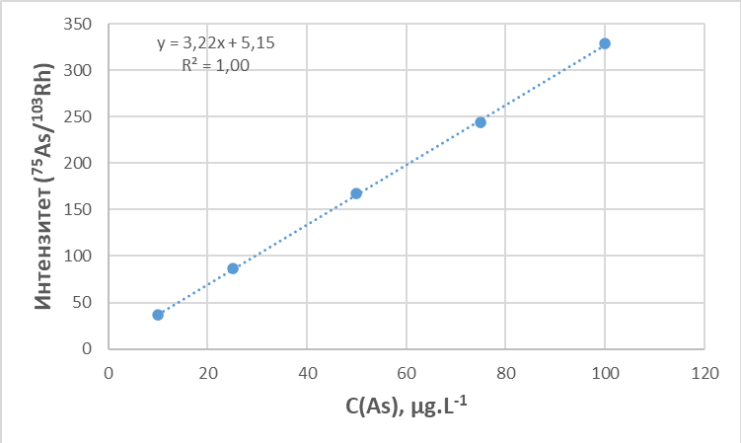
Проба скородит	**As, mg kg^{-1}**
допустими граници	25
непромита утайка	49
промита утайка с 10 обема вода	5,6

А4. Резултати за неорганични форми на арсена в замърсени от цветната металургия и минното дело почви, определени чрез MW разтваряне, течно-течна екстракция и ICP-MS детекция

ICP-MS измерване и калибриране

При калибриране на ICP-MS и измерване концентрациите на пробите е използван изотоп ^{75}As, а за вътрешен стандарт използваният изотоп е ^{103}Rh в KED режим. Разтворите са приготвени в среда на солна киселина, което е и причината да се подбере KED режим (колизионният газ в реакционната клетка разрушава полиатомите на ^{40}Ar^{35}Cl, които причиняват изобарни смущения на измерването на ^{75}As). Калибровъчната графика (фиг. 13) е построена със следните концентрации: 10, 25, 50, 75 и 100 µg.L^{-1}.

За калибровъчната графика е избрано да се представи зависимостта на концентрацията на As от отношението на сигнала на As към сигнала на вътрешния стандарт.



Фигура 13. Калибровъчна графика за определяне на As в замърсени почви с ICP-MS.

Инструментът и условията на изпитване са същите, както при определяне на неорганичните форми на арсен във води, затова не са правени допълнителни тестове за линейност и за намиране на LOD и LOQ. Приети са следните стойности LOD=0,1 μg.L^{-1}, LOQ = 0,3 μg.L^{-1}.
Изчислена е границата на определяне за метода по формула 15
.

$$MQL = \frac{LOQ.V_{\text{колба1}}}{m_{\text{почва}}} . \frac{V_{\text{колба2}}}{V_{\text{аликвота}}}, \quad (15)$$

където:
LOQ - инструменталната граница на определяне – 0,3 μg.L^{-1};
$V_{\text{колба1}}$ - обемът на колбата, в която се прехвърля разтворът след разтваряне – 0,05 L;
$m_{\text{почва}}$ – масата на аналитичната порция – 2 g;
$V_{\text{колба2}}$ – обемът на колбите, в които се прехвърлят ре-екстрактът и рафинатът – 0,1 L;
$V_{\text{аликвота}}$ – максималният възможен обем на аликвота за екстракция: 0,025L
След изчисляване, MQL е 0,03 mg.kg^{-1} за всяка от неорганичните форми на арсена. Тази граница на определяне за метода напълно покрива изискванията за определяне на неорганичните форми на арсена в замърсени почви, където съдържанието на As е над 50 mg.kg^{-1}.

Резултати за As(III), As(V) и общ As в замърсени почви

След MW разтваряне на получените разтвори с точен обем е направен анализ чрез ICP-MS. Резултати за 5 повторения на една и съща проба са представени в таблица 17. Тъй като пробите преминават разреждане - първоначалната аликвота е доведена до нов, по-голям обем, то концентрацията се преизчислява по фактор на разреждане – формула 1.

Статистическа оценка на метода за определяне на неорганични форми на арсена в замърсени почви с MW разтваряне, течно-течна екстракция и ICP-MS детекция

Изследвана е точността на метода в условия на повторяемост. Това е постигнато като една и съща проба е преминала многократно през цялата аналитична процедура. След проведен анализ се получават резултати за концентрацията на As(III), As(V) и общия As. Изчислен е аналитичният добив-R (формула 2) при всяко едно повторение за различните проби – таблица 18.
Аналитичният добив на сумата от двете неорганични форми на арсена спрямо общия арсен (сертифицираните стойности за двата CRM и арсенът намерен по ISO 22036 за пробата Cu Металургия Пирдоп) варира от 93 до 104 % (среден аналитичен добив 96 %). При съдържания от около 0,01-0,1 % на определяемия компонент, целевият аналитичен добив трябва да е 90-107% (Приложение 1) (GARCIA P. L., 2011). Методът за определяне на двете форми на арсена притежава добра точност.
За концентрациите на As(III), As(V) и общия As (As(III)+As(V)) са изчислени средната стойност (формула 3), стандартното отклонение (формула 4), относителното стандартно отклонение (формула 5), стандартното отклонение на средния резултат

(формула 6), както и доверителния интервал (формула 7). Сериите са проверени за груби грешки с помощта на Q-критерий (формули 8.1 и 8.2). Изчисленият Q-критерий е сравнен с табличния за съответния брой повторения, при вероятност 95%. Направените статистически изследвания и сравнения са обобщени в таблица 34. В получените резултати проверката показа, че няма доказани груби грешки, тъй като нито един изчислен Q-критерий не надхвърля табличната критична стойност.

Прецизността е оценена като относителните стандартни отклонения на формите на арсена са сравнени с целевите за конкретните масови концентрации (Приложение 1). Прецизността за ниските концентрации (5-35 $mg.kg^{-1}$) има Sr 3-10%, докато препоръчителното Sr при тези масови концентрации е 7-11% (AOAC, 2012). При концентрациите около 100 $mg.kg^{-1}$, Sr варира от 2 до 4%, което напълно попада под критичната стойност от 5,3% (AOAC, 2012). Високите концентрации (~1400 $mg.kg^{-1}$) имат Sr ~2% при целево Sr 2,7-3,7% (Приложение 1) (AOAC, 2012).

Процентното разпределението на As(III) и As(V) в почвените проби е представено на фигура 14.

Таблица 17. Обобщени резултати за As(III), As(V), As(III)+As(V) - MW разтваряне, течно-течна екстракция, както и за общ As по директен ICP-MS метод за замърсени почви.

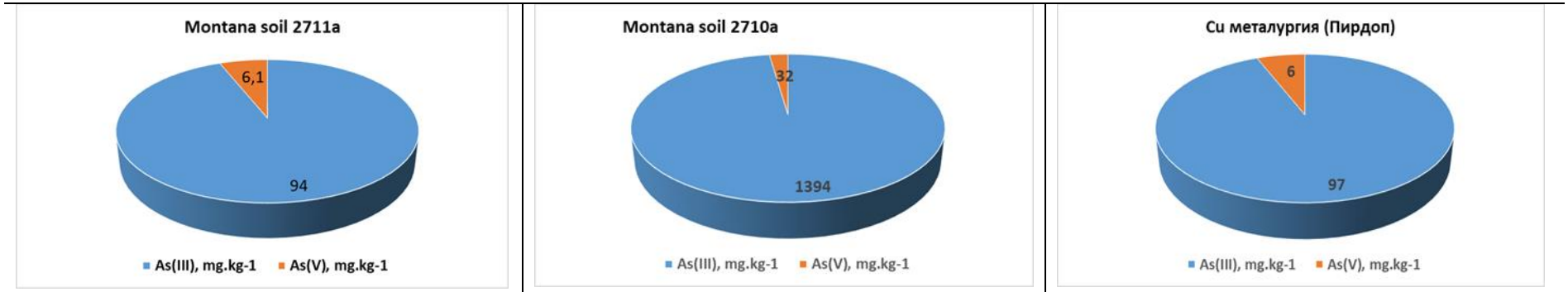
№ повторение	Име на пробата	MW разтваряне		Аликвота, mL	As(III)-Ре-екстрат				As(V)-Рафинат				As (As(III)+As(V)), $mg.kg^{-1}$	Общ As, $mg.kg^{-1}$
		Аналитична порция, mg	Колба, mL		Колба, mL	ICP-MS (^{75}As KED), $\mu g.L^{-1}$	DF	**As(III), $mg.kg^{-1}$**	Колба, mL	ICP-MS (^{75}As KED), $\mu g.L^{-1}$	DF	**As(V), $mg.kg^{-1}$**		
1	NIST 2711a	1999,5	50,00	25,00	200,0	46,0	10	92	100,0	33,4	2	7	99	107
2	NIST 2711a	1998,6	50,00	25,00	200,0	47,8	10	96	100,0	31,0	2	6	102	107
3	NIST 2711a	2000,7	50,00	25,00	200,0	47,6	10	95	100,0	29,5	2	6	101	107
4	NIST 2711a	1999,0	50,00	25,00	200,0	45,6	10	91	100,0	30,6	2	6	97	107
5	NIST 2711a	1998,2	50,00	25,00	200,0	46,8	10	94	100,0	27,5	2	6	99	107
1	NIST 2710a	2000,8	50,00	25,00	200,0	68,3	10	1366	100,0	30,7	2	31	1397	1540
2	NIST 2710a	2001,0	50,00	25,00	200,0	68,7	10	1372	100,0	33,5	2	33	1406	1540
3	NIST 2710a	2001,0	50,00	25,00	200,0	70,9	10	1416	100,0	32,8	2	33	1449	1540
4	NIST 2710a	1999,2	50,00	25,00	200,0	71,0	10	1420	100,0	32,5	2	33	1453	1540
5	NIST 2710a	2001,4	50,00	25,00	200,0	69,9	10	1397	100,0	32,6	2	33	1429	1540
1	Cu М. Пирдоп	2000,7	50,00	25,00	200,0	47,6	10	95	100,0	32,6	2	7	102	99
2	Cu М. Пирдоп	1999,2	50,00	25,00	200,0	49,3	10	99	100,0	36,5	2	7	106	99
3	Cu М. Пирдоп	1999,7	50,00	25,00	200,0	45,8	10	92	100,0	33,1	2	7	98	99
4	Cu М. Пирдоп	2000,2	50,00	25,00	200,0	50,5	10	101	100,0	27,9	2	6	107	99
5	Cu М. Пирдоп	2001,0	50,00	25,00	200,0	48,4	10	97	100,0	30,3	2	6	103	99

Таблица 18. Статистическа оценка на метода за As(III), As(V) и общ As (As(III)+As(V) в замърсени почви.

CRM Montana soil 2711a			
N	As(III), mg.kg^{-1}	As(V), mg.kg^{-1}	Total As, mg.kg^{-1}
1	92	7	99
2	96	6,2	102
3	95	5,9	101
4	91	6,1	97
5	94	5,5	99
X, mg.kg^{-1}	94	6,1	100
Q_{min}	0,19	0,33	0,31
Q_{max}	0,11	0,40	0,18
Q_{table} (P=95%)	0,71	0,71	0,71
S, mg.kg^{-1}	2	0,4	2
RSD, %	2	7	2
Доверителен интервал, mg.kg^{-1}	2	1	2
Аналитичен добив, %	N/A	N/A	93

CRM Montana soil 2710a			
N	As(III), mg.kg^{-1}	As(V), mg.kg^{-1}	Total As, mg.kg^{-1}
1	1366	30,7	1397
2	1372	33,5	1406
3	1416	32,8	1449
4	1420	32,6	1453
5	1397	32,6	1429
X, mg.kg^{-1}	1394	32	1427
Q_{min}	0,11	0,67	0,16
Q_{max}	0,07	0,25	0,06
Q_{table} (P=95%)	0,71	0,71	0,71
S, mg.kg^{-1}	25	1	25
RSD, %	2	3	2
Доверителен интервал, mg.kg^{-1}	31	1	31
Аналитичен добив, %	N/A	N/A	93

Cu металургия (Пирдоп)			
N	As(III), mg.kg^{-1}	As(V), mg.kg^{-1}	Total As, mg.kg^{-1}
1	95	7	102
2	99	7	106
3	92	7	98
4	101	6	107
5	97	6	103
X, mg.kg^{-1}	97	6	103
Q_{min}	0,38	0,27	0,42
Q_{max}	0,25	0,40	0,07
Q_{table} (P=95%)	0,71	0,71	0,71
S, mg.kg^{-1}	4	1	3
RSD, %	4	10	3
Доверителен интервал, mg.kg^{-1}	4	1	4
Аналитичен добив, %	N/A	N/A	104



Фигура 14. Разпределение на двете неорганични форми на арсена в CRM NIST 2711a, NIST 2710a и проба Cu Металургия-Пирдоп.

Оценка на селективността на метода за определяне на неорганични форми на арсена в замърсени почви с MW разтваряне, течно-течна екстракция и ICP-MS детекция

За оценка на селективността на метода е избран подход, при който целият As във вече MW разтворени проби е превърнат в As(V), чрез окисление с излишък от силен окислител – H_2O_2. Следователно общия As трябва да бъде еднакъв на намерения As(V). За целта е изчислен аналитичния добив на As(V) за NIST 2710a, NIST 2711a и проба Cu Металургия Пирдоп, като окислените аликвоти са преминали цялата процедура по екстракция и ICP-MS измерване. Резултатите за аналитичния добив са обобщени в таблица 19.

Таблица 19. Аналитичен добив на As(V) в NIST 2710a, NIST 2711a и проба Cu Металургия Пирдоп след окисление с излишък от H_2O_2.

Проба	As(III), $mg.kg^{-1}$	As(V), $mg.kg^{-1}$	As(AsIII+AsV), $mg.kg^{-1}$	As сертифицирана стойност, $mg.kg^{-1}$	Общ аналитичен добив, %	Аналитичен добив As(V), %
2710a	<0,03	1580	1580	1540	103	100
2711a	<0,03	108	108	107	100	100
Cu М. Пирдоп	<0,03	110	110	99	111	100

Високият аналитичен добив на As(V) в предварително окислени проби показва, че методът е селективен към неорганичните форми на арсена в замърсени почви.

Б1.Резулатати за неорганични форми на арсена в меден електролит (медна електролизна вана), определени чрез IC с химична супресия и кондуктометрична детекция

Оптимизация на IC метод за определяне на неорганичните форми на арсена в меден електролит

Основните аниони, присъстващи в матрицата на пробите от меден електролит, а и отпадъчни води са сулфати. Това се дължи на произхода на арсена в потоците, неговата минералогия (сулфиди, сулфосоли), както и използването на сярна киселина в процесите на електрорафинация на медта. При проверка на теоретичната хроматограмата, дадена за използваната колона от производителя (Metrohm, 2024), най-близо и преди арсенатите са сулфатите и селенатите – фигура 16. При индустриалните процеси на хидрометалургията и пирометалургията, селенът обикновено се среща под формата на селенит, докато превръщането му до селенат (Se(VI)) изисква силно окислителна среда, която не е възможна при замърсени води или електролити след пирометалургични или минни процеси (MOKMELI, WASSINK, & DREISINGER, 2013).

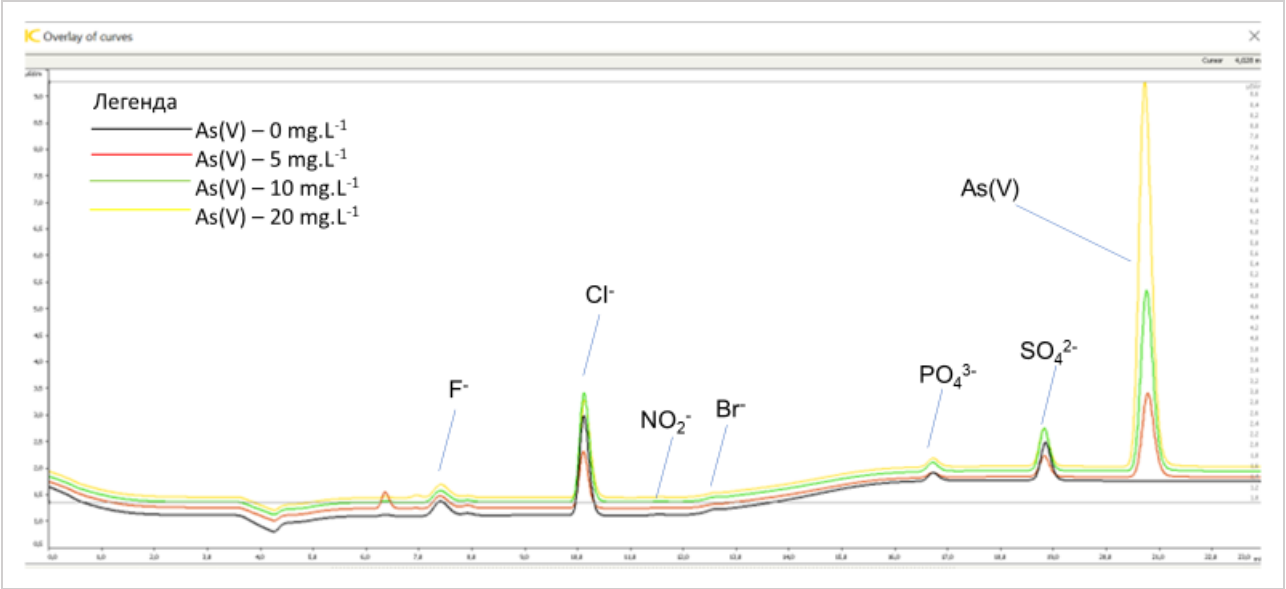
Поради изложените факти експерименти за оптимизация са проведени с разтвори на арсенати съдържащи сулфати, като целта на оптимизацията е да се намерят най-добрите условия за разделяне на As(V) и сулфатите, за да се избегне пречене, както и да се постигнат условия за най-добър сигнал на аналита.

Идентифициране на пик (сигнал) на As(V)

За идентифициране на пика на As(V) са приготвени 4 стандартни разтвора със съдържания, посочени в таблица 20.
Снета е хроматограмата(фиг. 15) при следните условия: обем 10 µL, T 45 °C, елуент 3,6 mmol.L^{-1} Na_2CO_3, градиент на елуента 10 mmol.L^{-1} Na_2CO_3 след втората минута.
Идентифицирани са пиковете на F^-, Cl^-, NO_2^-, Br^-, PO_4^{3-}, SO_4^{2-} и As(V).

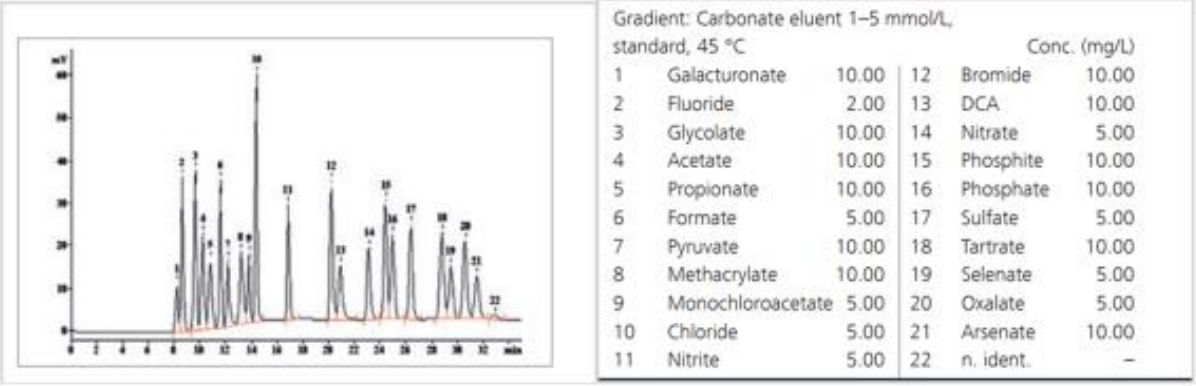
Таблица 20. Състав на стандартни разтвори за идентифициране пика на As(V).

n	F^-, mg.L^{-1}	Cl^-, mg.L^{-1}	Br^-, mg.L^{-1}	NO_2^-, mg.L^{-1}	NO_3^-, mg.L^{-1}	PO_4^{3-}, mg.L^{-1}	SO_4^{2-}, mg.L^{-1}	As(V), mg.L^{-1}
1	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0
2	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	5,0
3	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	10,0
4	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	20,0



Фигура 15. Хроматограма за идентифицирана на пика на As(V).

Времето на задържане на As(V) е 20,7 min при конкретните условия. Останалите аниони също имат времена на задържане, подобни на времената, дадени от производителя на аналитичната колона – фигура 16. Като предхождащ пик е този на сулфатите, който е и основната част от матрицата на медния електролит, затова и експериментите са насочени към възможността за разделяне на сулфатите от As(V).



Gradient: Carbonate eluent 1–5 mmol/L, standard, 45 °C

		Conc. (mg/L)			Conc. (mg/L)
1	Galacturonate	10.00	12	Bromide	10.00
2	Fluoride	2.00	13	DCA	10.00
3	Glycolate	10.00	14	Nitrate	5.00
4	Acetate	10.00	15	Phosphite	10.00
5	Propionate	10.00	16	Phosphate	10.00
6	Formate	5.00	17	Sulfate	5.00
7	Pyruvate	10.00	18	Tartrate	10.00
8	Methacrylate	10.00	19	Selenate	5.00
9	Monochloroacetate	5.00	20	Oxalate	5.00
10	Chloride	5.00	21	Arsenate	10.00
11	Nitrite	5.00	22	n. ident.	–

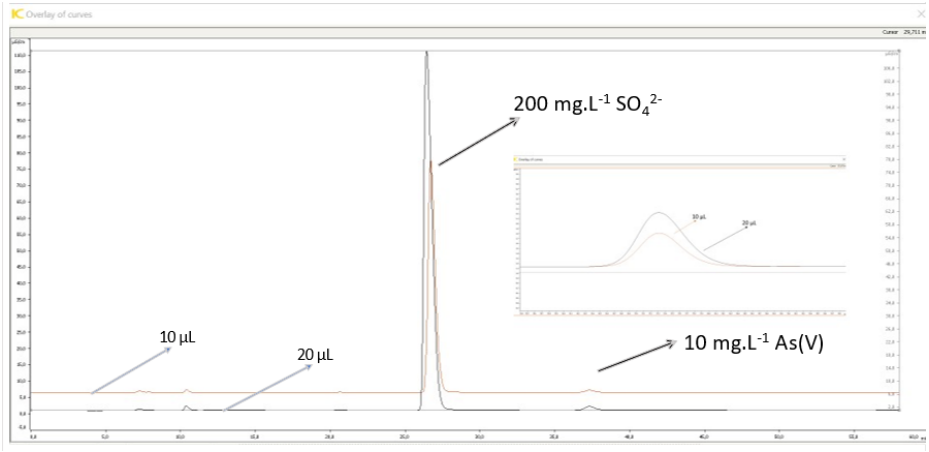
Фигура 16. Аниони и времената им на задържане, дадени от производителя за колона Metrosep A Supp 7 - 250/4.0 (Metrohm, 2024).

Избор на оптимален обем на пробата

Анализите за избор на оптимален обем е извършено като са снети хроматограмите (Фигура 17) при едни и същи условия (температура, елуент, концентрация и поток на елуента), посочени в таблица 21. Използваните разтвори съдържат ~200 mg.L^{-1} сулфати и 10 mg.L^{-1} As(V).

Таблица 21.Условия при снемане на хроматограми за определяне на оптимален обем на пробата.

Обем на пробата, µL	**Елуент, без градиент– Na_2CO_3, mmol.L^{-1}**	**Поток на елуента, mL.min^{-1}**	**T, ºC**
10	3,6	0,8	30
20	3,6	0,8	30

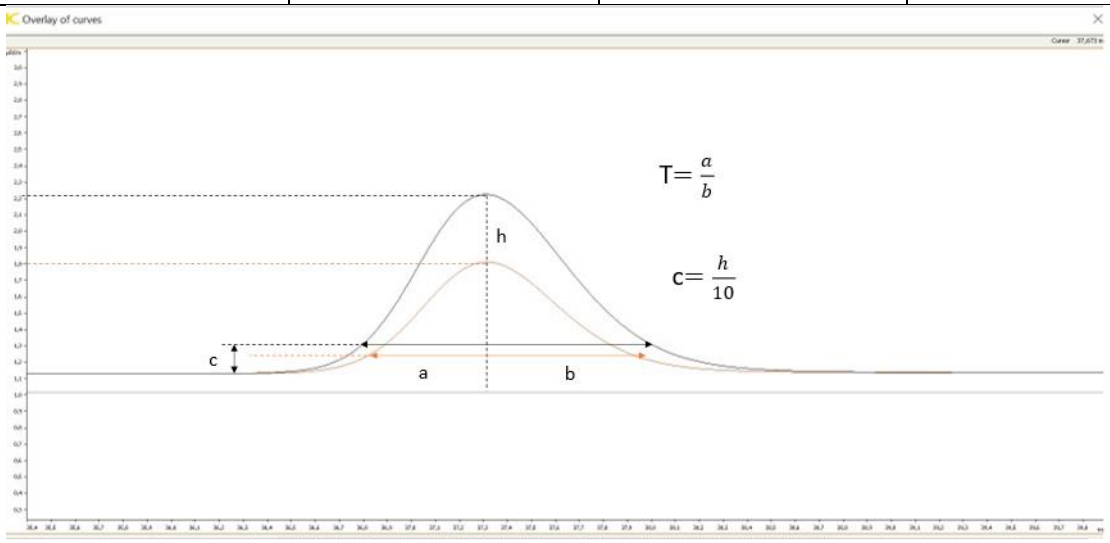


Фигура 17. Хроматограма с пикове на сулфати и As(V) при различни обеми на пробата – 10 и 20 µL, 30 ºC, 3,6 mmol.L^{-1}, 0,8 l.min^{-1} Na_2CO_3.

Сравняват се площите и височините на двата пика, както и тяхната асиметричност. Резултатите от хроматограмите са показани на фигура 18, а изчисленията са демонстрирани в таблица 22.

Таблица 22. Резултати за сигнал на As(V) различни обеми на пробата.

Обем на пробата, µL	**Площ, µS.min/cm**	**Височина, µS/cm**	**Асиметричност**
10	0,495	0,680	1,2
20	0,861	1,093	1,3
Съотношение на сигналите 20 µL /10 µL	1,74	1,61	-



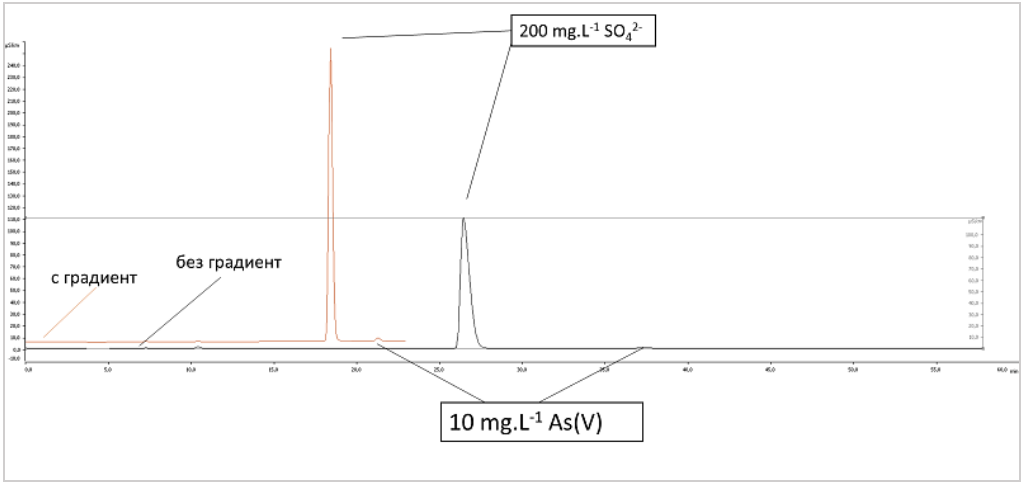
Фигура 18. Асиметричност на пиковете на As(V) при различни обеми на пробата (10 и 20 µL).

Очаквано, обемът оказва пряко влияние на сигнала на аналита, с увеличаването на обема се увеличава и сигналът на пробата. Това е положително, когато се търсят по-ниски LOD и LOQ, но може и да доведе до запълване капацитета на колоната, което води до лошо разделяне на анионите. Увеличението на обема оказва влияние и на асиметричността на пика, като пикът отдалечава формата си от Гаусовото разпределение с увеличението на обема на пробата. Асиметричността е оценена с фактор на асиметричност – *T*, той има добри стойности за практиката, когато е между 0,9 и 1,2 (WEISS, 2016). Въпреки това факторът на асиметричност е под 2,5, което дава основание за ползването на по-големия обем и възможността за детекция на края на пика (SCHÄFER, LÄUBLI, & DÖRIG, 2003).
За оптимален обем на пробата е избран 20 µL.

Избор на концентрация на елуента – работа с или без градиент

Елуентът – подвижната фаза е разтвор на Na_2CO_3, при работа без градиент постоянно през колоната се подава поток от 0,8 $mL.min^{-1}$, 3,6 $mmol.L^{-1}$ разтвор на Na_2CO_3. Концентрацията му може да бъде променяна чрез подаване на допълнителен поток на елуент – разтвор на Na_2CO_3 с по-висока концентрация – 10 $mmol.L^{-1}$. Градиентът може да се подаде в определено време от процеса. На фигура 19 е показан режимът на включване на подаване на градиент. Снети са хроматограмите на разтвори 10 $mg.L^{-1}$ As(V) и 200 $mg.L^{-1}$ SO_4^{2-} при еднакви температури (T=30 ^oC), скорост на потока (0,8 $mL.min^{-1}$), и еднакви обеми на пробата (20 µL). Получените хроматограми (фигура 20 и 21) са сравнени, за да се избере по-нататъшна работа с или без градиент. Изборът е направен на база на възможността на колоната да разделя As(V) от сулфатите (резолюция, разделителна способност). Резултатите са представени в таблица 23.

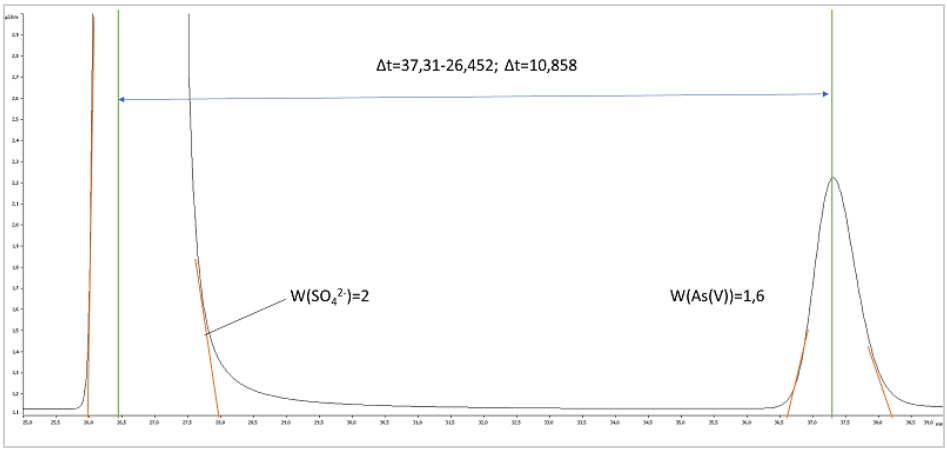
Фигура 19. Режим с подаване на градиент с постепенно увеличение до трета минута, достигане на максимално подаване на елуент с концентрация 10 $mmol.L^{-1}$до края на хроматограмата, смесване 90 % (90 % от потока е 10 $mmol.L^{-1}$ Na_2CO_3 и 10 % е 3,6 $mmol.L^{-1}$ Na_2CO_3)



Фигура 20. Хроматограма на 10 $mg.L^{-1}$ As(V) и 200 $mg.L^{-1}$ SO_4^{2-} с и без градиент на елуента, поток на елуента 0,8 $mL.min^{-1}$, T=30 ^oC, обем на пробата 20 µL.

Таблица 23. Резултати за разделителна способност на As(V) от SO_4^{2-} без и с градиент на елуента.

Градиент	W(SO_4^{2-}), min	W(As(V)), min	2Δt, min	R
Без градиент	2	1,6	20,516	5,7
10 mM Na_2CO_3	0,953	0,636	2,881	3,62

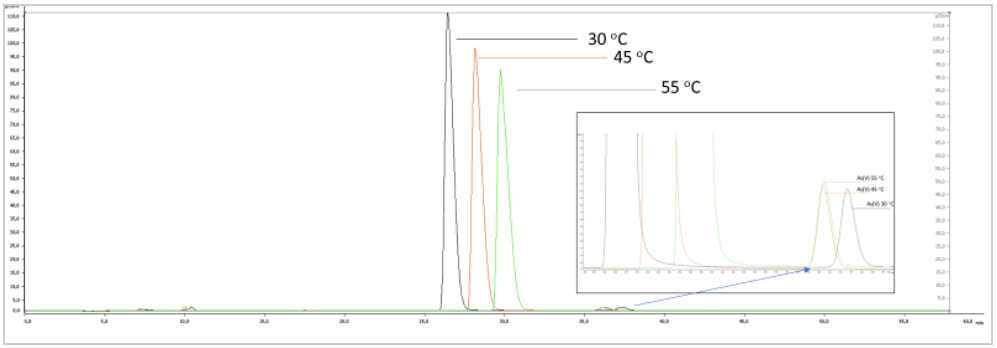


Фигура 21. Снемане на данните за ширина на пиковете и времената на пиковете на As(V) и SO_4^{2-} от хроматограма, получена при работа с градиент.

По-добра разделителна способност е намерена при работа без градиент, където и коефициента на разделяне R е с по-голяма стойност.

Избор на оптимална температура

Снети са хроматограмите на разтвори 10 mg.L^{-1} As(V) и 200 mg.L^{-1} SO_4^{2-} при различни температури - 30, 45 и 55 ^oC и еднакви: скорост на потока (0,8 mL.min^{-1}), обем на пробата (20 µL), работа без градиент - 3,6 mmol.L^{-1} Na_2CO_3. Получените хроматограми са на фигура 22.

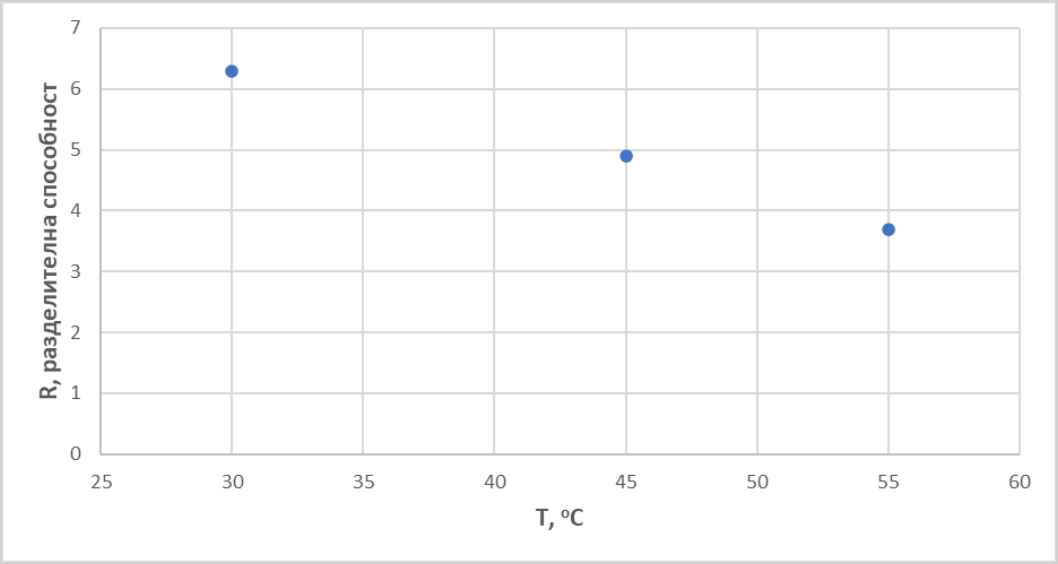


Фигура 22. Хроматограми на 10 mg.L^{-1} As(V) и 200 mg.L^{-1} SO_4^{2-} при различни температури - 30, 45 и 55 °C и еднакви: скорост на потока (0,8 mL.min-1), обем на пробата (20 µL), работа без градиент – 3,6 mmol.L^{-1} Na_2CO_3.

Пресметнати са разделителните способности на колоната при различни температури за As(V) и сулфатите, снети са и сигналите – площта и височината на пика – таблица 24. Времената на задържане на сулфатите, както и широчината на пиковете им се влияят от температурата. Времето на задържане на сулфатите се увеличава с увеличение на температурата. Поведението на времената на задържане на As(V) е по-сложно, т.к. при 30 ^{o}C имат най-дълго време на задържане, при 45 ^{o}C най-кратко време на задържане, а след това с увеличение на температура (55 ^{o}C) времето на задържане не се променя значително. Сигналите и на сулфатите и As(V) са в правопропорционална зависимост от температурата. Площта на пика на As(V) при температурния диапазон от 25 ^{o}C (30-55 ^{o}C) се изменя само с 4%. Тези резултати обуславят и зависимостта на разделителната способност от температурата – фигура 23.

Таблица 24. Резултати за разделителна способност на As(V) от SO_4^{2-} при различни температури - 30, 45 и 55 ^{o}C и еднакви: скорост на потока (0,8 mL.min-1), обем на пробата (20 µL), работа без градиент – 3,6 mmol.L^{-1} Na_2CO_3.

T, ^{o}C	t_{SO42-}, min	$t_{As(V)}$, min	W_{SO42-}, min	$W_{As(V)}$, min	2Δt, min	R	Площ As(V), µS.min.cm^{-1}	Височина As(V), µS.cm^{-1}
30	26,45	37,32	1,700	1,745	10,87	6,3	0,861	1,093
45	28,13	36,17	1,630	1,632	8,04	4,9	0,864	1,171
55	29,76	36,24	1,804	1,657	6,47	3,7	0,897	1,180



Фигура 23. Зависимост на разделителна способност на As(V)-сулфати от температурата.

Намерени са оптимални условия за йонхроматографско определяне на As(V) в присъствие на високи съдържания на сулфати, обобщени в таблица 25.

Таблица 25. Оптимални условия за йонхроматографско определяне на As(V) в присъствие на сулфати.

Параметър	Стойност
Обем на пробата, µL	20
Елуент	Na_2CO_3
Концентрация на елуента (работа без градиент), mmol.L^{-1}	3,6
Температура на йонообмен, ºC	30

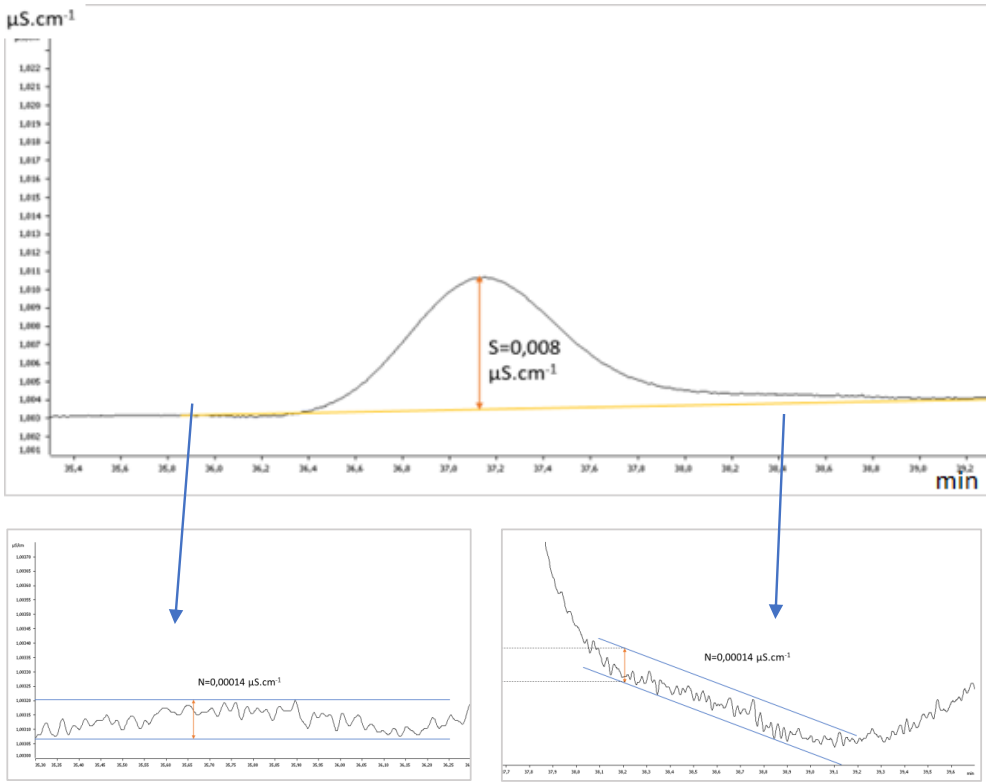
Инструментални граници на откриване и определяне на As(V) с IC метод

За определяне на инструменталните LOD и LOQ е избран подхода за оценка на съотношението сигнал към шум (WEISS, 2016).

$$LOD = \frac{S}{N} = 3 \quad (16\text{-}1)$$

$$LOQ = \frac{S}{N} = 10 \quad (16\text{-}2)$$

За целта е обследвана хроматограмата на 0,1 mg.L^{-1} арсенати в присъствието на 200 mg.L^{-1} сулфати, като хроматограмата е снета при оптимално намерените условия за анализ - 20 µL обем на пробата, T=30 ºC, елуент Na_2CO_3 3,6 mmol.L^{-1}, без градиент на елуента. При увеличение на хроматограмата (фиг. 24) са намерени стойностите на шума от двете страни на пика.



Фигура 24. Пик(IC) на 0,1 mg.L^{-1} арсенати в присъствието на 200 mg.L^{-1} сулфати, шум отляво и отдясно на пика.

И в двата случая – отляво и отдясно на пика, шумът има еднаква стойност - N=0,00014 μS.cm^{-1}. При 0,1 mg.L^{-1} As(V) съотношението на сигнал към шум (формула 16-1) е:

$$\frac{S}{N} = \frac{0{,}008}{0{,}00014}$$

$$\frac{S}{N} = 57 = 3.19$$

Или 0,1 mg.L^{-1} е концентрацията, която е с около 19 пъти над границата на откриване:

$$LOD = \frac{0{,}1}{19}$$

$$\boldsymbol{LOD = 0{,}005\ \text{mg}.L^{-1} = 5\ \mu\text{g}.L^{-1}}$$

$$LOQ = 3 \times LOD$$

$$\boldsymbol{LOQ = 0{,}015\ mg.L^{-1} = 15\ \mu\text{g}.L^{-1}}$$

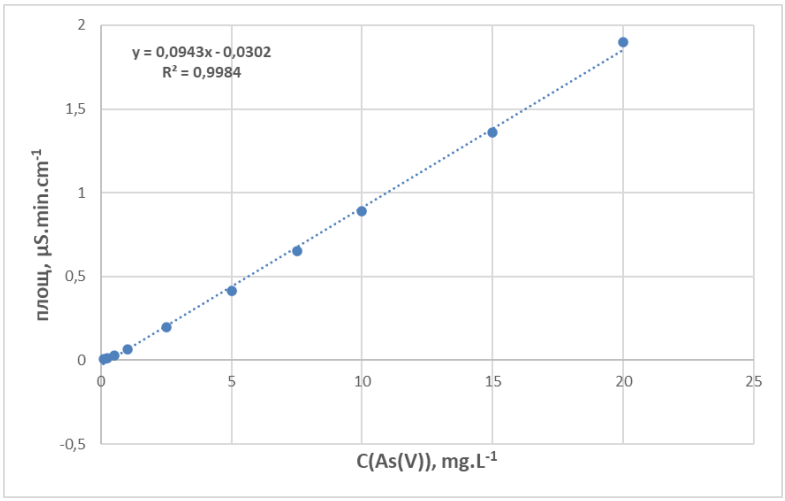
IC измерване и калибриране

Избраният подход за калибриране е методът на Външния стандарт. Приложени са оптималните условия за измерване на As(V) – таблица 25. Използваните концентрационни нива и техните намерени площи са посочени в таблица 26.

Таблица 26. Калибрационни нива(IC) на As(V) и техните сигнали (площ на пика).

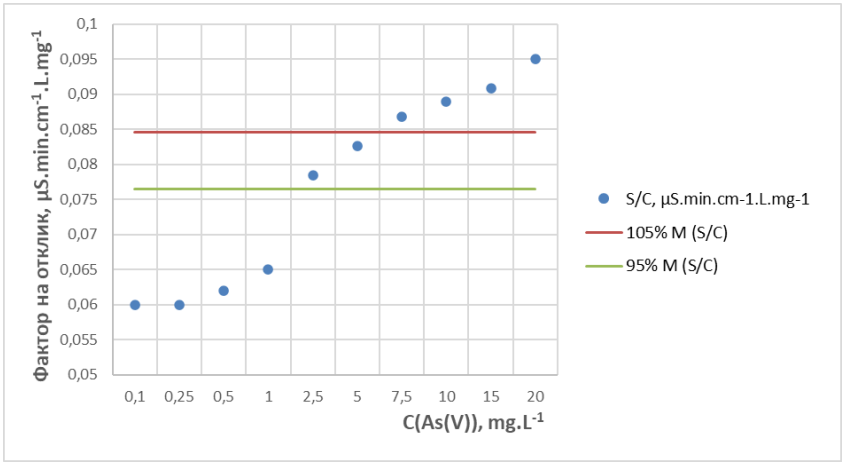
As(V), mg.L^{-1}	**площ, μS.min.cm^{-1}**	**Време на задържане, min**
0,10	0,006	37,13
0,25	0,015	37,07
0,50	0,031	37,07
1,00	0,065	37,05
2,50	0,196	37,01
5,00	0,413	36,96
7,50	0,651	36,93
10,0	0,889	36,90
15,0	1,362	36,82
20,0	1,900	36,75

Построена е калибровъчната графика с всички точки – фигура 25. Избрано е линейно уравнение, чийто корелационен коефициент е 0,9992.



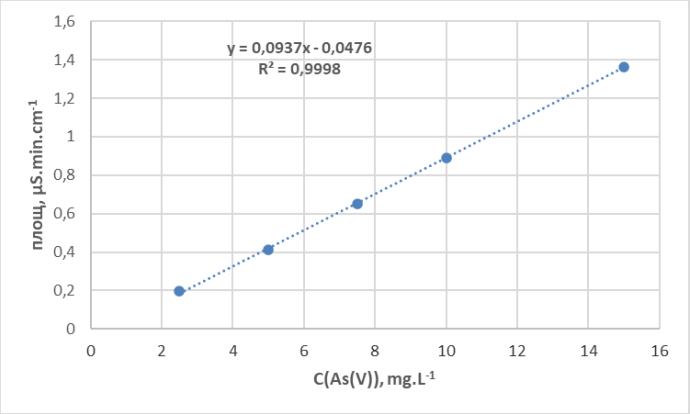
Фигура 25. Калибровъчна графика за As(V) – IC с всички включени точки 0,1-20 mg.L^{-1}.

Визуално линейността е добра в средната част на кривата, но при ниските концентрации, както и при най-високата точка (20 mg.L^{-1}) се наблюдават изкривявания. За недобра линейност свидетелства и корелационният коефициент, който в този случай е <0,9998. За по-критична оценка на линейността е използван и Фактора на отклик – фигура 26.



Фигура 26. Оценка на линейността чрез метода „Фактор на отклика – response factor“ за калибровъчната графика за As 0,1-20 mg.L^{-1}.

За предотвратяване използването на нелинейна функция е избран подход за разделяне на калибровката на по-малки обхвати. Акцент се дава на частта на кривата от 2,5 до 15 mg.L^{-1}, т.к. при използване на фактор на разреждане 1000 на проби от меден електролит, очакваните концентрации на As(V) попадат в този обхват.

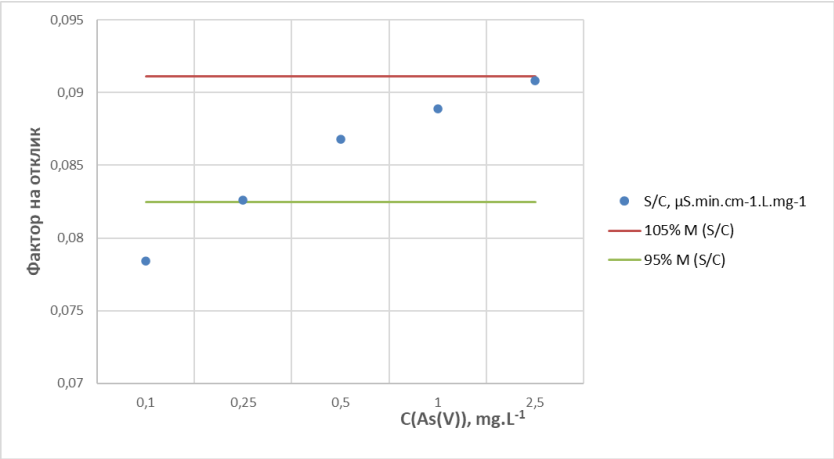


Фигура 27 Калибровъчна графика за As(V) – IC 2,5-15 mg.L^{-1}.

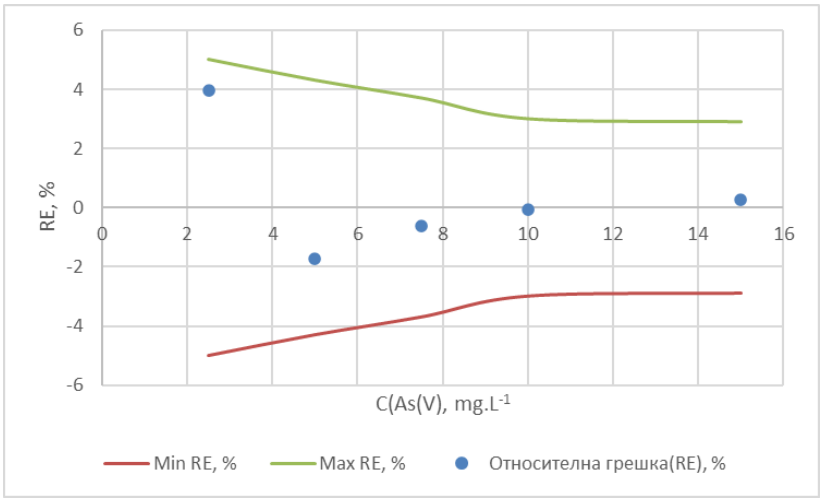
За анализ на As(V) в проби от меден електролит е използвана калибровъчната графика (фиг. 27) 2,5-15 mg.L^{-1}, където коефициентът на детерминация и съответно корелационният коефициент са 0,9998 и 0,9999. Въпреки това факторът на отклик не показва, че функцията е линейна – фигура 28. За да се докаже, че методът е пригоден за целите и грешката от калибровъчната функция е достатъчно ниска, е взето решение, линейността да се провери чрез метода на относителната грешка (JURADO, 2017). За целите на определяне на формите на арсена в медния електролит, където съдържанието на As(V) и общ As варира от 2 до 12 g.L^{-1}, целевият аналитичен добив според масовия концентрационен интервал (~0,1-1 % в зависимост от плътността на електролита) трябва да е в диапазона 95-105 % за ниските концентрации и 97-103 % за високите концентрации (Приложение 1). Съответните относителни грешки трябва да са ±5 % за ниските концентрации (2 g.L^{-1}) и ±3 % за високите концентрации (12 g.L^{-1}) на As в меден електролит. Допустимите грешки за междинните концентрации са изчислени с интерполиране съгласно Приложение 1. Изчислени са концентрациите по обратния път от уравнението на калибровъчната графика (2,5-15 mg.L^{-1}), а след това е намерена относителната грешка на изчислените концентрации (формула - $\%\delta = |\Delta C|.100/\mu$) – таблица 27. Намерените относителни грешки са сравнени с максимално допустимите грешки – фигура 29. Нито една точка от калибровъчната графика не надхвърля максимално допустимата относителна грешка, което е показател, че калибровъчната функция е адекватна.

Таблица 27. Калибровъчни точки, изчислени концентрации от калибровъчната функция и техните относителни грешки(As(V)-IC, 2,5-15 mg.L^{-1}).

As(V), mg.L^{-1}	**площ, µS.min.cm^{-1}**	**Изчислена концентрация As(V), mg.L^{-1}**	**Относителна грешка(RE), %**	**Минимална допустима RE, %**	**Максимално допустима RE, %**
2,50	0,196	2,60	3,96	-5,0	5,0
5,00	0,413	4,91	-1,71	-4,3	4,3
7,50	0,651	7,45	-0,62	-3,7	3,7
10,0	0,889	9,99	-0,07	-3,0	3,0
15,0	1,362	15,0	0,27	-2,9	2,9



Фигура 28. Оценка на линейността чрез метода „Фактор на отклика – response factor“ за калибровъчната графика за As(IC) 2,5-15 mg.L^{-1}(IC).



Фигура 29. Оценка на линейността чрез метода „Относителната грешка - RE“ за калибровъчната графика за As 2,5-15 mg.L^{-1}(IC).

Резултати за As(III), As(V) и общ As в меден електролит, определени с IC метод

Меден електролит от „Аурубис България“ АД е анализиран десеткратно след разреждане (DF=1000) за съдържание на As(V). Отделно приготвените разтвори с добавен водороден пероксид са анализирани за общ As. Всички разтвори са анализирани и с ICP-OES за доказване точността на метода по отношение на общия As. Към разредени разтвори са направени следните добавки:

- 8,000 mg.L^{-1} As(V)
- 8,000 mg.L^{-1} As(III)
- 8,000 mg.L^{-1} As(V) и 8,000 mg.L^{-1} As(III)

Резултатите от добавките са използвани за доказване на:

- Точността на метода по отношение на As(V) чрез аналитичен добив на

добавката.

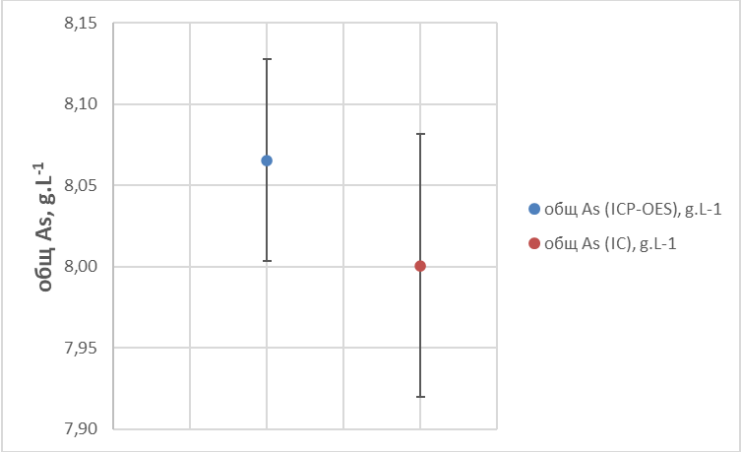
- Селективността на метода към As(V) в присъствието на As(III)

Всички резултати получени по IC метод са обобщени в таблица 28.

Статистическа оценка на IC метод за определяне на неорганични форми на арсена в меден електролит

Сравняване на двата метода за общ As – IC с предварително окисление и директен ICP-OES

Двете серии са сравнени с F-критерии ($F=S_1^2/S_2^2$, $S_1^2>S_2^2$), като целта е да се докаже, че двата метода нямат разлика. Обработката на резултатите е демонстрирана в таблица 29, графично двата резултата, както и техните стандартни отклонения са представени на фигура 30. Двете серии резултати нямат резултати, които да са груби грешки, проверката е направена с *T*-критерий (формули 8.1 и 8.2).
Двата метода статистически нямат разлика и сериите могат да се обединят. Общата серия е проверена за груби грешки с *T*-критерий (Grubb's). За истинска стойност на общия As е приета средната стойност от двата метода - $\mu=8,05\pm0,03$ $g.L^{-1}$. Валидността на резултатите за общ As са от съществено значение и за резултатите на As(III), т.к. от стойността за концентрацията на общия As се изчислява и тази на As(III).



Фигура 30. Графично сравнение на двете серии за общ As (ICP-OES и IC).

Точността на IC метода по отношение на общия As е оценена с аналитичния добив на общия As (формула 2) – таблица 30.
Аналитичният добив варира от 98,3 до 100,2 %. Методът притежава добра точност, за масова концентрация на арсена ~0,8% целевата стойност на аналитичния добив е 97-103% (Приложение 1) - методът напълно удовлетворява изискванията за точност на общ As.

Таблица 28. Обобщени резултати за анализите на As(III), As(V) и общ As в меден електролит, окислен меден електролит (H_2O_2) и меден електролит с добавки на As(V), As(III) и As(V)+As(III).

n	Проба	Аликвота, mL	Колба, mL	DF	As(IC), mg.L^{-1}	As(ICP-OES), mg.L^{-1}	As(V), g.L^{-1}	общ As (ICP-OES), g.L^{-1}	общ As (IC), g.L^{-1}	As(III)=общAs-As(V), g.L^{-1}
1	Меден електролит	0,1000	100,0	1000	7,718	8,118	7,72	8,12	N/A	0,400
2	Меден електролит	0,1000	100,0	1000	7,711	8,122	7,71	8,12	N/A	0,411
3	Меден електролит	0,1000	100,0	1000	7,775	8,158	7,78	8,16	N/A	0,383
4	Меден електролит	0,1000	100,0	1000	7,695	8,103	7,70	8,10	N/A	0,408
5	Меден електролит	0,1000	100,0	1000	7,684	8,07	7,68	8,07	N/A	0,386
6	Меден електролит	0,1000	100,0	1000	7,723	8,127	7,72	8,13	N/A	0,404
7	Меден електролит	0,1000	100,0	1000	7,644	8,028	7,64	8,03	N/A	0,384
8	Меден електролит	0,1000	100,0	1000	7,731	8,115	7,73	8,12	N/A	0,384
9	Меден електролит	0,1000	100,0	1000	7,629	8,025	7,63	8,03	N/A	0,396
10	Меден електролит	0,1000	100,0	1000	7,696	8,109	7,70	8,11	N/A	0,413
1	Меден електролит + H_2O_2	0,1000	100,0	1000	8,053	8,000	N/A	8,00	8,05	N/A
2	Меден електролит + H_2O_2	0,1000	100,0	1000	7,915	7,995	N/A	8,00	7,92	N/A
3	Меден електролит + H_2O_2	0,1000	100,0	1000	7,91	7,940	N/A	7,94	7,91	N/A
4	Меден електролит + H_2O_2	0,1000	100,0	1000	8,068	8,042	N/A	8,04	8,07	N/A
5	Меден електролит + H_2O_2	0,1000	100,0	1000	8,058	8,031	N/A	8,03	8,06	N/A
1	Меден електролит +8 mg.L^{-1} As(III)	0,1	100	1000	7,711	N/A	7,711	N/A	N/A	N/A
2	Меден електролит +8 mg.L^{-1} As(III)	0,1	100	1000	7,61	N/A	7,610	N/A	N/A	N/A
3	Меден електролит +8 mg.L^{-1} As(III)	0,1	100	1000	7,714	N/A	7,714	N/A	N/A	N/A
4	Меден електролит +8 mg.L^{-1} As(III)	0,1	100	1000	7,75	N/A	7,750	N/A	N/A	N/A
5	Меден електролит +8 mg.L^{-1} As(III)	0,1	100	1000	7,754	N/A	7,754	N/A	N/A	N/A
1	Меден електролит +8 mg.L^{-1} As(V)	0,1	100	1000	15,646	N/A	15,65	N/A	N/A	N/A
2	Меден електролит +8 mg.L^{-1} As(V)	0,1	100	1000	15,588	N/A	15,59	N/A	N/A	N/A
3	Меден електролит +8 mg.L^{-1} As(V)	0,1	100	1000	15,733	N/A	15,73	N/A	N/A	N/A
4	Меден електролит +8 mg.L^{-1} As(V)	0,1	100	1000	15,752	N/A	15,75	N/A	N/A	N/A
5	Меден електролит +8 mg.L^{-1} As(V)	0,1	100	1000	15,74	N/A	15,74	N/A	N/A	N/A
1	Меден електролит +8 mg.L^{-1} As(V) + 8 mg.L^{-1} As(III)	0,1	100	1000	15,664	N/A	15,66	N/A	N/A	N/A
2	Меден електролит +8 mg.L^{-1} As(V) + 8 mg.L^{-1} As(III)	0,1	100	1000	15,775	N/A	15,78	N/A	N/A	N/A
3	Меден електролит +8 mg.L^{-1} As(V) + 8 mg.L^{-1} As(III)	0,1	100	1000	15,693	N/A	15,69	N/A	N/A	N/A
4	Меден електролит +8 mg.L^{-1} As(V) + 8 mg.L^{-1} As(III)	0,1	100	1000	15,74	N/A	15,74	N/A	N/A	N/A
5	Меден електролит +8 mg.L^{-1} As(V) + 8 mg.L^{-1} As(III)	0,1	100	1000	15,721	N/A	15,72	N/A	N/A	N/A

Таблица 29. Сравнение на двете серии за общ As (ICP-OES и IC) с F-критерий.

n	общ As (ICP-OES), g.L^{-1}	общ As (IC), g.L^{-1}
1	8,12	8,05
2	8,12	7,92
3	8,16	7,91
4	8,10	8,07
5	8,07	8,06
6	8,13	-
7	8,03	-
8	8,12	-
9	8,03	-
10	8,11	-
11	8,00	-
12	8,00	-
13	7,94	-
14	8,04	-
15	8,03	-
$\bar{x}$, g.L^{-1}	8,07	8,00
S, g.L^{-1}	0,06	0,08
Sr, %	0,8	1,0
Tmin	2,02	1,12
Tmax	1,49	0,83
T(таблично, P=95%)	2,55	1,71
F - изчислено	1,72	
F -таблично (P=95%)	3,11	
Заключение	Между двата метода няма разлика и двете популации могат да се обединят.	
μ(общ As), g.L^{-1}	**8,05**	
Tmin	1,96	
Tmax	1,53	
T(таблично, n=20;P=95%)	2,71	
S(общ As), g.L^{-1}	0,07	
Sr, %	0,88	
Доверителен интервал, g.L^{-1}	0,03	

$$R = \frac{C_{\text{общ } As(IC)}}{\mu_{As(\text{общ})}} . 100, \% \qquad (17)$$

Таблица 30. Аналитичен добив на общ As, постигнат с IC метод.

n	общ As (IC), g.L^{-1}	Аналитичен добив As(V), %
1	8,05	100,05
2	7,92	98,33
3	7,91	98,27
4	8,07	100,23
5	8,06	100,11

Статистическа оценка на резултатите за As(V) и As(III)

За концентрациите на As(III) и As(V) са изчислени средната стойност (формула 3), стандартното отклонение (формула 4), относителното стандартно отклонение (формула 5), стандартното отклонение на средния резултат (формула 6), както и доверителния интервал (формула 7). Среиите са проверени за груби грешки с помощта на *T*-критерий (Grubb's) (формули 8.1 и 8.2). Изчисленият *T*-критерий е сравнен с табличната стойност при вероятност 95 % за съответния брой повторения. Резултатите са обобщени в таблица 31.

За оценка на точността на метода за As(V) са направени десетократно добавки на стандартен разтвор на As(V) към пробата от меден електролит. Изчислен е аналитичният добив на As(V), който варира от 98,6-100,6 % (среден аналитичен добив 100,1 %)- таблица 32.

В сериите резултати за концентрациите на As(III) и As(V) няма груби грешки, за което свидетелстват изчислените *T*-критерии, които са по-малки числа от табличния *T*-критерий.

Таблица 31. Статистическа оценка на IC метода за As(V) и As(III).

n	**As(V), g.L^{-1}**	**As(III)=общAs-As(V), g.L^{-1}**
1	7,72	0,40
2	7,71	0,41
3	7,78	0,38
4	7,70	0,41
5	7,68	0,39
6	7,72	0,40
7	7,64	0,38
8	7,73	0,38
9	7,63	0,40
10	7,70	0,41
$\bar{x}$	**7,70**	**0,40**
Tmin	1,7	1,2
Tmax	1,8	1,3
$T_{table(P=95\%)}$	2,29	2,29
S	**0,04**	**0,01**
Sr, %	0,55	3,01
Sx	0,01	0,004
$t_{table(P=95\%)}$	1,833	1,833
Доверителен интервал (P=95%)	**0,02**	**0,01**

Таблица 32. Аналитичен добив на стандартни добавки от As(V) към проба меден електролит – IC метод.

n	Проба	As(V)(проба), $mg.L^{-1}$	As(V)(добавка+проба), $mg.L^{-1}$	As(V)(добавка), $mg.L^{-1}$	As(V)(намерена), $mg.L^{-1}$	Аналитичен добив As(V), %
1	Меден електролит +8 $mg.L^{-1}$ As(V)	7,70	15,65	8,00	7,95	99,3
2	Меден електролит +8 $mg.L^{-1}$ As(V)	7,70	15,59	8,00	7,89	98,6
3	Меден електролит +8 $mg.L^{-1}$ As(V)	7,70	15,73	8,00	8,03	100,4
4	Меден електролит +8 $mg.L^{-1}$ As(V)	7,70	15,75	8,00	8,05	100,6
5	Меден електролит +8 $mg.L^{-1}$ As(V)	7,70	15,74	8,00	8,04	100,5
1	Меден електролит +8 $mg.L^{-1}$ As(V) + 8 $mg.L^{-1}$ As(III)	7,70	15,66	8,00	7,96	99,5
2	Меден електролит +8 $mg.L^{-1}$ As(V) + 8 $mg.L^{-1}$ As(III)	7,70	15,78	8,00	8,07	100,9
3	Меден електролит +8 $mg.L^{-1}$ As(V) + 8 $mg.L^{-1}$ As(III)	7,70	15,69	8,00	7,99	99,9
4	Меден електролит +8 $mg.L^{-1}$ As(V) + 8 $mg.L^{-1}$ As(III)	7,70	15,74	8,00	8,04	100,5
5	Меден електролит +8 $mg.L^{-1}$ As(V) + 8 $mg.L^{-1}$ As(III)	7,70	15,72	8,00	8,02	100,3

Точността на IC метод по отношение на As(V) е много добра. Целевият аналитичен добив за съдържания ~0,8 % трябва да варира 97-103% (Приложение 1), докато IC метода показва аналитичен добив 98,6 – 100,6% (среден R 100,1 %, съответно %δ 0,1 %).

По отношение на As(III), точността не може да бъде оценена директно, но може да бъде предположено, че тя също е добра, т.к. резултатите за As(III) са изчислени от две други точно определени концентрации: C((As(III)=C(общAs)-C(As(V)).

Прецизността в условия на повторяемост на IC метода за двете неорганични форми на арсена също напълно покрива целевите относителните стандартни отклонения. При масови концентрации на As(III)~0,1% се очаква Sr да бъде до 3,7% (Приложение 1), докато методът постига Sr~3%. При масови концентрации на As(V)~0,8% се очаква Sr да бъде до 2,7% (Приложение 1), докато методът постига Sr~0,6%.

Оценка на селективността на IC метода към As(V)

Селективността на метода е демонстрирана като към проба от меден електролит са направени стандартни добавки на As(V), As(III) и As(V)+As(III). Демонстрирано е, че сигналът се дължи само на концентрацията на As(V). Това е показано в таблица 32 и таблица 33.

Аналитичният добив на As(III) (формула 18) е пресметнат по следния алгоритъм:

- в пробата на меден електролит е определена концентрацията на As(V) – таблица 31;
- след като е добавена известната концентрацията на As(III), разтворът се анализира, допуска се, че намерените концентрации са на двете форми на As – концентрацията на As(V) от пробата и концентрацията на As(III) от стандартната добавка;
- изчислена е намерената концентрация на стандартната добавка As(III), като разлика от измерената концентрация на As и As(V) от пробата;
- изчислен е аналитичният добив за концентрацията на As(III).

$$R = \frac{C_{As(III)\text{намерена}}}{C_{As(III)\text{добавка}}} . 100, \% \qquad (18)$$

Таблица 33. Стандартни добавки и аналитичен добив на стандартно добавената концентрация на As(III).

n	Проба	As(V)(проба), $mg.L^{-1}$	As(III)(добавка), $mg.L^{-1}$	As(добавка+проба), $mg.L^{-1}$	As(III)(намерена), $mg.L^{-1}$	Аналитичен добив As(III), %
1	Меден електролит +8 $mg.L^{-1}$ As(III)	7,70	8,00	7,71	0,01	0,13
2	Меден електролит +8 $mg.L^{-1}$ As(III)	7,70	8,00	7,61	-0,09	-1,13
3	Меден електролит +8 $mg.L^{-1}$ As(III)	7,70	8,00	7,71	0,01	0,17
4	Меден електролит +8 $mg.L^{-1}$ As(III)	7,70	8,00	7,75	0,05	0,62
5	Меден електролит +8 $mg.L^{-1}$ As(III)	7,70	8,00	7,75	0,05	0,67

Аналитичният добив на стандартните добавки на As(III) варира от -1,13 до 0,67 %, средният аналитичен добив на стандартните добавки на As(III) е 0,09 %, което кореспондира на грешката от анализа на As(V) (0,1 %). IC методът притежава много добра селективност към As(V).

Приноси на IC метода за определяне на As(III) и As(V) в меден електролит

Методът има за цел да замени метода с течно-течна екстракция и ICP-OES детекция. Това води до следните подобрения:

- Повишаване на ефективността – методът не изисква дълга и трудоемка подготовка на пробите. Същевременно методът не отстъпва по характеристики на този с ICP-OES с течно-течна екстракция.
- Методът е „зелен“ – не се използват органични и отровни екстрагенти.
- Методът може да бъде имплементиран и за определяне на формите на арсена в отпадъчни води, без големи усилия.
- При подходящо калибриране методът може да бъде приложен за анализ и на други аниони едновременно с арсенати.

Общи изводи

1. Разработен е ICP-OES метод в комбинация с течно-течна екстракция за определяне на неорганичните форми на арсена едновременно в меден електролит. Методът притежава добра точност, прецизност и селективност към неорганичните форми на арсена.
2. Методът за определяне на неорганичните форми на арсена в меден електролит е внедрен в „Аурубис България“ АД и е допринесъл за повишаване качеството на произвежданата катодна мед, както и за намаляване разходите за третиране на отпадъчни води.
3. Разработен е ICP-MS с течно-течна екстракция за определяне формите на арсена в отпадъчни води. Методът притежава добра точност, прецизност, селективност към неорганичните форми на арсена, както и ниски LOD и LOQ (ppb level).
4. Развита е техника за пречистване на As в отпадъчни води, който се утаява като

стабилна и кристална утайка от скородит.

5. Методът за определяне на неорганичните форми на арсена в отпадъчни води с течно-течна екстракция и ICP-MS е внедрен в „Аурубис България“ АД и е допринесъл за оптимизацията на процесите по пречистване на промишлени отпадъчни води. Методът е изиграл важна роля в създаването на иновативен процес за пречистване на отпадъчни води от арсен, при който се образува твърд, стабилен и кристален отпадък – скородит.
6. Разработен е ICP-MS метод в комбинация с MW разтваряне и течно-течна екстракция за определяне на неорганичните форми на арсена в замърсени почви. Методът притежава добра точност, прецизност, както и ниски LOD и LOQ.
7. Намерени са оптималните условия за йонхроматографски анализ с кондуктометрична детекция на арсенати в присъствието на по-високи концентрации на сулфати.
8. Разработен е „зелен“ йонхроматографски метод с кондуктометрична детекция за директното определянето на As(V) и общ As в меден електролит. Методът е подходящ и за косвено определяне на As(III).

Научни приноси

1. Разработени са общо четири метода за специационен анализ на арсен в проби с различен матричен състав както следва:

-ICP-OES метод в комбинация с течно-течна екстракция за едновременно определяне на неорганичните форми на арсена в меден електролит.

-ICP-MS метод с течно-течна екстракция за определяне формите на арсена в отпадъчни води.

-ICP-MS метод в комбинация с MW разтваряне и течно-течна екстракция за определяне на неорганичните форми на арсена в замърсени почви.

- иновативен и „зелен“ йонхроматографски метод с кондуктометрична детекция за директното определянето на As(V) и общ As в меден електролит. Методът е подходящ и за косвено определяне на As(III).

2. Два от разработените метода са внедрени в лабораторната практика на „Аурубис България“ АД:

- ICP-OES метод в комбинация с течно-течна екстракция за едновременно определяне на неорганичните форми на арсена в меден електролит. Методът за определяне на неорганичните форми на арсена в меден електролит е внедрен в „Аурубис България“ АД и е допринесъл за повишаване качеството на произвежданата катодна мед, както и за намаляване разходите за третиране на отпадъчни води

- ICP-MS метод с течно-течна екстракция за определяне формите на арсена в отпадъчни води: Методът е използван за определяне формите на арсена в отпадъчни води на „Аурубис България“ АД. Целта на определянето на As(III) и As(V) е охарактеризиране на потоците на отпадъчните води и по-специално входния поток на Пречиствателната станция за промишлени отпадъчни води в предприятието.

3. Познаването на формите на арсена доведе до оптимизация на някои стъпки за пречистване на отпадъчните води в „Аурубис България“ АД. Тестван бе иновативен подход за пречистване на отпадъчни води от арсен – утаяване на арсена като кристален скородит FeAsO4.2H2O. На база утаяване на арсен под форма на скородит „Аурубис България“ АД проектира и стартира реконструкция на пречиствателната станция за промишлени отпадъчни води, което ще допринесе за устойчивото развитие на региона, като удължи експлоатационния период на депото за опасни отпадъци (AURUBIS, 2024).

Приложения

Приложение 1 – Целеви аналитичен добив и целева прецизност според съдържанието на аналита.

Таблица 34. Очакван (целеви) аналитичен добив като функция на концентрацията на аналита (AOAC, 2012).

Analyte, %	Mass fraction (C)	Unit	Mean recovery, %
100	1	100%	98–102
10	10^{-1}	10%	
1	10^{-2}	1%	97–103
0.1	10^{-3}	0.1%	95–105
0.01	10^{-4}	100 ppm (mg/kg)	90–107
0.001	10^{-5}	10 ppm (mg/kg)	80–110
0.0001	10^{-6}	1 ppm (mg/kg)	
0.00001	10^{-7}	100 ppb (µg/kg)	
0.000001	10^{-8}	10 ppb (µg/kg)	60–115
0.0000001	10^{-9}	1 ppb (µg/kg)	40–120

Таблица 35. Целева прецизност (в условията на повторяемост) като функция на концентрацията на аналита (AOAC, 2012).

Analyte, %	Mass fraction (C)	Unit	RSD_r, %
100	1	100%	1.3
10	10^{-1}	10%	1.9
1	10^{-2}	1%	2.7
0.1	10^{-3}	0.1%	3.7
0.01	10^{-4}	100 ppm (mg/kg)	5.3
0.001	10^{-5}	10 ppm (mg/kg)	7.3
0.0001	10^{-6}	1 ppm (mg/kg)	11
0.00001	10^{-7}	100 ppb (µg/kg)	15
0.000001	10^{-8}	10 ppb (µg/kg)	21
0.0000001	10^{-9}	1 ppb (µg/kg)	30

Таблица 36. Целева прецизност (в условията на възпроизводимост) като функция на концентрацията на аналита (AOAC, 2012).

Analyte, %	Mass fraction (C)	Unit	RSD_R, %
100	1	100%	2
10	10^{-1}	10%	3
1	10^{-2}	1%	4
0.1	10^{-3}	0.1%	6
0.01	10^{-4}	100 ppm (mg/kg)	8
0.001	10^{-5}	10 ppm (mg/kg)	11
0.0001	10^{-6}	1 ppm (mg/kg)	16
0.00001	10^{-7}	100 ppb (µg/kg)	22
0.000001	10^{-8}	10 ppb (µg/kg)	32
0.0000001	10^{-9}	1 ppb (µg/kg)	45

Използвана литература

AOAC. (2012). Appendix F: guidelines for standard methods performance requirements. *AOAC Official Methods of Analysis*.

AURUBIS. (16 02 2024 r.). *Уведомление за инвестиционно предложение за „Реконструкция и модификация на ПСПОВ за намаляване количествата на депонираните утайки“.* Извлечено от Обявления: https://www.aurubis.com/bulgaria/media/Announcements

CHEN, Q. Y., & COSTA, M. (2021). Arsenic: a global environmental challenge. *Annual Review of Pharmacology and Toxicology*, 61: 47-63.

GARCIA, P. L. (2011). Analytical method validation. *Wide spectra of Quality control*, 2: 3-21.

GONZÁLEZ, N. e. (2021). Concentrations of arsenic and vanadium in environmental and biological samples collected in the neighborhood of petrochemical industries: A review of the scientific literature. *Science of The Total Environment, ,* 771: 145149.

ISO/TS13530:2009. (н.д.). Guidance on analytical quality control for chemical and physicochemical water analysis.

ISO11885:2007. (н.д.). Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES).

JURADO, J. M. (2017). Some practical considerations for linearity assessment of calibration curves as function of concentration levels according to the fitness-for-purpose approach. *Talanta*, 172: 221-229.

LAN, L. E. (2023). Comparison between different technologies (zerovalent iron, coagulation-flocculation, adsorption) for arsenic treatment at high concentrations. *Water*, 15.8: 1481.

MARTÍNEZ-CASTILLO, J. I., SALDAÑA-ROBLES, A., & OZUNA, C. (2022). Arsenic stress in plants: A metabolomic perspective. *Plant Stress*, 3: 100055

Metrohm. (3 February 2024 r.). *The column program*. Извлечено от https://www.metrohm.com/bg_bg/products/8/0005/80005347.html

MOATS, M. S., WANG, S., & KIM, D. (2012). A review of the behavior and deportment of lead, bismuth, antimony and arsenic in copper electrorefining. *In: TT Chen Honorary Symposium on Hydrometallurgy, Electrometallurgy and Materials Characterization*, 1-21

MOKMELI, M., WASSINK, B., & DREISINGER, D. (2013). Kinetics study of selenium removal from copper sulfate–sulfuric acid solution. *Hydrometallurgy*, 139: 13-25.

PELTEKOV, A. B., BOYANOV, B. S., & MARKOVA, T. S. (2014). Behavior of arsenic in hydrometallurgical zinc production and environmental impact. *Polish Journal of Chemical Technology*, 16.4: 80-86.

SCHÄFER, H., LÄUBLI, M., & DÖRIG, R. (2003). Ion chromatography. *Metrohm Monograph*, 50143.11

SINGH, P. e. (2021). A critical review on the research trends and emerging technologies for arsenic decontamination from water. *Groundwater for Sustainable Development*, 14: 100607

STOYANOVA, V. e. (2022). ARSENIC REMOVAL IN A STABLE FORM FROM INDUSTRIAL WASTEWATER IN THE COPPER INDUSTRY. *Journal of Chemical Technology & Metallurgy*, 57.5.

V. STOIANOVA, D. D. (2017). WASTE TO PRODUCT OR PROCESS – INDUSTRIAL SYMBIOSIS EXAMPLES OF AURUBIS BULGARIA COPPER SMELTER . *Proceedings of EMC 2017*.

WAN, X., LEI, M., & CHEN, T. (2020). Review on remediation technologies for arsenic-contaminated soil. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 14: 1-14.

WEISS, J. H. (2016). *Handbook of Ion Chromatography, 3 Volume Set*. Weinheim: John Wiley & Sons.

WHO. (7 December 2022 r.). *https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/arsenic*. Извлечено от Arsenic: https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/arsenic

YADAV, M. K. (2021). Status and management of arsenic pollution in groundwater: A comprehensive appraisal of recent global scenario, human health impacts, sustainable field-scale treatment technologies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9.3: 105203.

Публикации по дисертационния труд

1. STEFANOV, Eduard; GEORGIEVA, Stela. Speciation analysis of arsenic in copper electrolyte baths using liquid-liquid extraction and ICP-OES Method detection. Archives of Metallurgy and Materials, 2022, 67. (I.F: 0.600; Q3:12т)
2. STOYANOVA, Verka; STEFANOV Eduard et al. ARSENIC REMOVAL IN A STABLE FORM FROM INDUSTRIAL WASTEWATER IN THE COPPER INDUSTRY. Journal of Chemical Technology & Metallurgy, 2022, 57.5. (SJR; 10т)
3. STEFANOV, Eduard; GEORGIEVA, Stela. Application of the Liquid-Liquid Extraction Method and Subsequent ICP-MS Detection for Speciation Analysis of Arsenic in Wastewater Samples, Science, Engineering&Education, 2023, 8.1.
4. STEFANOV, Eduard; GEORGIEVA, Stela. Speciation Analysis of Arsenic in Soil Samples by Liquid-Liquid Extraction and Electrochemical Detection with Gold micro-wire electrode, Archives of Metallurgy and Materials - *accepted.* (I.F: 0.600; Q3:12т)

Цитати

1. STOYANOVA, Verka; STEFANOV Eduard et al. ARSENIC REMOVAL IN A STABLE FORM FROM INDUSTRIAL WASTEWATER IN THE COPPER INDUSTRY. Journal of Chemical Technology & Metallurgy, 2022, 57.5.
2. ALGUACIL, Francisco Jose; ESCUDERO, Esther; ROBLA, Jose Ignacio. Solvent Extraction with Cyanex 923 to Remove Arsenic (V) from Solutions. Molecules, 2024, 29.2: 470.

Участия в научни форуми

1. STEFANOV, Eduard; GEORGIEVA Stela. Speciation analysis of arsenic in copper electrolyte baths using liquidliquid extraction and ICP-OES method detection, ICIR EUROINVENT 2021, May 20th to 21st, 2021, Iasi – Romania (oral presentation).
2. STEFANOV, Eduard; GEORGIEVA Stela. SPECIATION ANALYSIS OF ARSENIC IN WASTEWATER SAMPLES, XIX Научна постерна сесия за млади учени, докторанти и студенти, 17 юни, 2022, София - България (poster presentation).
3. STEFANOV, Eduard; GEORGIEVA Stela. Speciation Analysis of Arsenic in Soil Samples by Liquid-Liquid Extraction and Electrochemical Detection with Gold micro-wire electrode, ICIR EUROINVENT 2023, May 11th to 13th 2023, Iasi – Romania (poster presentation).