

До Доц. д-р Веселин Кметов  
Декан на Химически Факултет  
при ПУ „П. Хилендарски“  
Пловдив

## ДОКЛАД

от доц. д-р Ваня Лекова

Ръководител катедра

Обща и неорганична химия с методика на обучението по химия

Уважаеми доц. Кметов,

Моля да внесете във ФС на ХФ за обсъждане и утвърждаване на учебни програми за задължителни и факултативна дисциплини, за специалност Химия и английски, за придобиване на ОКС „Бакалавър“, съгласно учебния план, утвърден с решение на АС протокол № 27 /23.04.2018 г., както следва:

I. Задължителни дисциплини:

1. Методика на обучението по химия.
2. Методика и техника на учебния експеримент.
3. Хоспетиране и текуща педагогическа практика по химия.
4. Стажантска практика по химия.

II .Факултативна дисциплина: История на химията.

Предложените учебните програми бяха обсъдени и приети на катедрен съвет.

*Приложение:*

1. Препис от протокол №175 /16.04.2019 г.
2. Учебни програми.

17.04.2019 г.  
гр. Пловдив

С уважение:

/доц. Ваня Лекова/

Ръководител катедра

Обща и неорганична химия с методика на обучението по химия

Препис извлечение  
от заседание на катедра  
ОНХМОХ  
от 16.04.2019 г.

### Протокол № 175

На 16.04.2019 г. се проведе заседание на катедрения съвет на катедра „Обща и неорганична химия с методика на обучението по химия“.

Състав на катедрения съвет 7. Присъстват 7: доц д-р Ваня Лекова, доц. д-р Йорданка Димова, доц. д-р Петя Маринова, гл. ас. д-р Йорданка Стефанова, гл. ас. д-р Антоанета Ангелачева, гл. ас. д-р Галя Тончева, гл. ас. д-р Кирила Стойнова.

от дневния ред по т. 2. Учебни въпроси:

2.1. Учебни програми за задължителни и факултативна дисциплини, за специалност Химия и английски, за придобиване на ОКС „Бакалавър“, съгласно учебния план, утвърден с решение на АС протокол № 27 /23.04.2018 г.

По т. 2.1. от дневния ред, доц. Ваня Лекова уточни, че на хартиен носител са представени за разглеждане и обсъждане на учебните програми за посочените по-долу задължителни и факултативна дисциплини:

#### I. Задължителни дисциплини:

1. Методика на обучението по химия.
2. Методика и техника на учебния експеримент.
3. Хоспетиране и текуща педагогическа практика по химия.
4. Стажантска практика по химия.

#### II .Факултативна дисциплина: История на химията.

Програмите са предложени за гласуване.

След проведеното гласуване, учебните програми бяха приети със 7 гласа „за“.

17.04.2019 г.  
Пловдив

Протоколчик:

  
/Милена Славова/



# ПЛОВДИВСКИ УНИВЕРСИТЕТ "ПАИСИЙ ХИЛЕНДАРСКИ"

България 4000 гр. Пловдив ул. "Цар Асен" № 24; Централa: (032) 261 261  
Декaн: (032) 261 402 фaкс (032) 261 403 e-mail: chemistry@uni-plovdiv.bg

## УЧЕБНА ПРОГРАМА

**Факултет**

Химически

**Катедра**

Обща и неорганична химия с методика на обучението по химия

**Професионално направление (на курса)**

1.3. Педагогика на обучението по...

**Специалност**

Химия и английски език

## ОПИСАНИЕ

**Наименование на курса**

Методика на обучението по химия

**Код на курса**

**Тип на курса**

задължителен

**Равнище на курса (ОКС)**

БАКАЛАВЪР

**Година на обучение**

трета

**Семестър**

VI

**Брой ECTS кредити**

6

## Име на лектора

доц. д-р Йорданка Димова, гл. ас. д-р Йорданка Стефанова, гл. ас. д-р Антоанета Ангелачева

## Учебни резултати за курса

Успешно завършилите обучението по тази дисциплина:

### 1. *Ще знаят:*

- предмет, цели и задачи на методиката на обучението по химия (МОХ);
- цели на химическото образование, цели и очаквани резултати от обучението по химия и опазване на околната среда (ХООС);
- съдържание на основните държавни документи, свързани с обучението в средното училище (СУ) в България, структурата на учебното съдържание по ХООС;
- същност и класификации на подходи, методи, дидактически средства и организационни форми на обучението по химия.

### 2. *Ще могат:*

- да извършват анализ на нормативни документи и учебно съдържание по ХООС;
- да формулират и обосновават цели и очаквани резултати на обучението по ХООС;
- да избират и аргументират избор на подходи, методи и средства за обучението по химия;
- да избират и аргументират избор на съдържание, форми, методи и средства за контрол на обучението по химия.

## Начин на преподаване

### Аудиторно: 60 ч.

- лекции (30 часа);
- упражнения (30 часа).

### Извън аудиторно: 120 ч.

- подготовка за упражненията;
- курсова работа;
- консултации.

## Предварителни изисквания (знания и умения от предходното обучение)

Студентите трябва:

- да знаят основни химични понятия, закономерности и закони от основни области на химията – обща и неорганична химия, органична химия, аналитична химия, физикохимия;
- да знаят основни понятия и закономерности от областта на психологията и на педагогиката;
- да пренасят дидактически знания от контекста на обучението по биология към контекста на обучението по химия.

## Техническо осигуряване на обучението

- компютър и мултимедия;
- лабораторни съдове и реактиви.

## Съдържание на курса

В лекционния курс по Методика на обучението по химия се представят целите на обучението по химия в СОУ в съответствие с развитието на химическата наука, педагогиката, педагогическата психология и социалните потребности на обществото.

Разкриват се особеностите на учебното съдържание по химия – изисквания, подбор и структуриране, междупредметна координация, основни химични понятия и тяхното развитие, учебна документация по химия и др. Прави се обзор на подходите, методите и средствата на научно и на учебно познание по химия; разкриват се особеностите и закономерностите на организацията на обучението по химия, в това число – на контрола на процеса и резултатите от обучението. Актуализират се и се привеждат в система знанията и уменията на студентите за ползване на точен химичен език и за формиране у учениците на знания и умения за превръщането му в средство за овладяване на химични знания.

В упражненията фокусът е върху учебното съдържание и методическите проблеми, свързани с изучаване на конкретни групи от химични елементи в периодичната система и на техни съединения, на основни класове органични съединения в съответствие с учебните програми по ХООС.

### Тематично съдържание на учебната дисциплина

#### Лекции

##### Теми

- |                                                                                                                                                            |   |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---|
| 1. Химията като наука и като учебен предмет. Методиката на обучението по химия като наука и като учебна дисциплина                                         | 2 |
| 2. Цели на химическото образование. Цели и очаквани резултати от обучението по химия и опазване на околната среда (ХООС) в българското средно училище (СУ) | 2 |
| 3. Съдържание на курса по ХООС в българското СУ – нормативни документи, учебно съдържание, подходи за структуриране на учебното съдържание                 | 2 |
| 4. Развитие на ключови компетентности чрез обучението по химия и междупредметни връзки                                                                     | 2 |
| 5. Подходи и методи на обучението – обзор. Критерии и показатели за избор на методи на обучение по химия                                                   | 2 |
| 6. Учебният химичен експеримент – специфичен метод на обучението по химия                                                                                  | 2 |
| 7. Учебни задачи по химия – определения, класификации, методика за съставянето им                                                                          | 2 |
| 8. Химичен език в училищния курс по ХООС. Формиране и развитие на уменията на учениците за правилно използване на химичния език в речта                    | 2 |
| 9. Организационни форми на обучението. Урокът – основна организационна форма на обучението по химия                                                        | 2 |
| 10. Основни химични понятия – химичен елемент, вещество, химична реакция                                                                                   | 2 |
| 11. Формиране и развитие на основните химични понятия в курса по Човекът и природата (5.-6. клас) и по ХООС (7.-10. клас)                                  | 2 |
| 12. Изучаване на закони и на теории в училищния курс по ХООС – цели, учебно съдържание, подходи, методи и средства на обучение                             | 2 |
| 13. Химични елементи, вещества и химични реакции, включени в училищния курс по ХООС – обзор (7.-10. клас)                                                  | 2 |
| 14. Контролът в обучението по химия – същност, методи и форми за контрол на процеса и на познавателните резултати                                          | 2 |
| 15. Формално и неформално образование – сходства и различия. Форми за осъществяване на неформално химическо образование                                    | 2 |

### Упражнения

#### Теми

|                                                                                                                                                                      |   |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---|
| 1. Обзор на учебните програми и държавните образователни стандарти по Човекът и природата – модул химия (3.-5. клас) и ХООС (7.-10. клас)                            | 2 |
| 2. Формулиране на цели и очаквани резултати от обучението, свързани с конкретни теми на раздели, зададени в учебните програми                                        | 2 |
| 3. Методически анализ на съдържанието на учебните програми по ХООС и обзор на структурата на съдържанието на учебници за 7.-10. клас                                 | 2 |
| 4. Обзор на съдържанието на учебници и избор на теми на методични единици за реализиране на междупредметни връзки (5.-10. клас)                                      | 2 |
| 5. Избор на подходи и методи на обучението за конкретни теми от учебното съдържание на раздели и методични единици от учебното съдържание по ХООС (7.-10. клас)      | 2 |
| 6. Избор на химични експерименти за конкретни методични единици в курса по ХООС (7.-10. клас)                                                                        | 2 |
| 7. Подбор и съставяне на учебни задачи по химия (5.-10. клас)                                                                                                        | 2 |
| 8. Методически разработки на уроци по теми, свързани с химичната символика (7.-10. клас)                                                                             | 2 |
| 9. Методически разработки на уроци за група вещества (урок за нови знания, урок упражнение, обобщителен урок) (7. клас)                                              | 2 |
| 10. Методически разработки на уроци за група химични елементи (урок за нови знания, урок упражнение, обобщителен урок) (8. клас)                                     | 2 |
| 11. Методически разработки на уроци, в които се въвеждат химични понятия в училищния курс (6.-10. клас)                                                              | 2 |
| 12. Методически разработки на уроци, свързани с периодичния закон и периодичната система (7. и 8. клас)                                                              | 2 |
| 13. Методически разработки на уроци, свързани с основни положения и с приложението на теорията на електролитната дисоциация (10. клас)                               | 2 |
| 14. Методически разработки на уроци, свързани с изучаване на конкретни химични елементи, вещества и химични реакции, включени в училищния курс по ХООС (7.-10. клас) | 2 |
| 15. Подбор и съставяне на инструменти за контрол и за самоконтрол върху резултатите от изучаване на конкретни раздели в курса по ХООС (7.-10. клас)                  | 2 |

Общо: 30

### Библиография

*Закон за предучилищното и училищното образование.*

Банков, К. *Увод в тестологията*. София: Изкуства, 2012.

Галчева П., Л. Антонова. *Състав и структура на учебния химичен език*. Шумен: УИ "Еп. К. Преславски", Шумен, 2007.

Епитропова, А., Димова, Й., Камарска, К. *Активно обучение по природни науки*. Пловдив: УИ „П. Хилендарски“, 2012.

Иванов, И. *Педагогическа диагностика*. Шумен: УИ „Еп. К. Преславски“, 2006.

Пак, М. *Теория и методика обучения химии*. Санкт-Петербург: Изд. РГПУ им. А. И. Герцена, 2015.

Петров, П., Атанасова, М. *Образователни технологии и стратегии за учене*. София: Веда-Словена-ЖГ, 2001.

Тафрова-Григорова, А. *Съставяне на тестове* (Приложено към обучението по химия). София: Педагог 6, 2007.

Тафрова-Григорова, А. Съвременни тенденции в природонаучното образование на учениците. *Bulgarian Journal of Science and Education Policy (BJSEP)*, 7(1), 121-200, 2013.

Тафрова-Григорова, А. Образование за природонучна грамотност. *Химия. Природните науки в образованието*, 23 (1), 27-47, 2014.

*Наредби на МОН; Учебни програми, учебници и учебни пособия по ХООС за СУ.*

#### **Планирани учебни дейности и методи на преподаване**

- Основен метод на преподаване е университетската лекция, която се съчетава с онагледяване – модели, схеми, мултимедийни презентации, химични демонстрации и др. Предвижда се време в края на всяка лекция за обратна връзка със студентите.
- Основен метод на учене при упражненията е евристичната беседа, съчетана с решаване на задачи и обсъждане на решенията.

#### **Методи и критерии на оценяване**

В края на лекционния курс студентите изработват курсова работа, в която прилагат основните теоретични въпроси от МОХ към една тема на методична единица от учебното съдържание по химия в СУ (по избор). Курсът завършва с изпит – решаване на тест, включващ въпроси с избираеми отговори и познавателни задачи към тях. Оценката се формира от съдържанието на курсовата работа (30%) и от резултата на изпита (70%).

#### **Език на преподаване**

български

#### **Изготвил описанието**

доц. д-р Й. Димова



# ПЛОВДИВСКИ УНИВЕРСИТЕТ "ПАИСИЙ ХИЛЕНДАРСКИ"

България 4000 гр. Пловдив ул. "Цар Асен" № 24; Централa: (032) 261 261  
Декaн: (032) 261 402 фaкс (032) 261 403 e-mail: chemistry@uni-plovdiv.bg

## УЧЕБНА ПРОГРАМА

**Факултет**

Химически

**Катедра**

Обща и неорганична химия с методика на обучението по химия

**Професионално направление (на курса)**

1.3. Педагогика на обучението по...

**Специалност**

Химия и английски език

## ОПИСАНИЕ

**Наименование на курса**

Методика и техника на учебния експеримент по химия

**Код на курса**

**Тип на курса**

задължителен

**Равнище на курса (ОКС)**

БАКАЛАВЪР

**Година на обучение**

четвърта

**Семестър**

VII

**Брой ECTS кредити**

3

## Име на лектора

доц. д-р Йорданка Димова, гл. ас. д-р Йорданка Стефанова, гл. ас. д-р Антоанета Ангелачева

## Учебни резултати за курса

Успешно завършилите обучението по тази дисциплина:

### 1. *Ще знаят:*

- същността на учебния химичен експеримент като метод на научно и на учебно познание;
- целите и задачите на учебния химичен експеримент, мястото му в урока по химия.

### 2. *Ще могат:*

- да извършват анализ на учебно съдържание по химия;
- да формулират и обосновават цели и задачи на учебния химичен експеримент;
- да аргументират избора на подходи, методи и средства на обучението по химия, като съчетават учебния химичен експеримент с останалите методи на обучение;
- да аргументират избора на видове учебни химични експерименти в конкретни педагогически ситуации.

## Начин на преподаване

**Аудиторно: 45 ч.**

- упражнения

**Извънаудиторно: 45 ч.**

- подготовка за упражненията

## Предварителни изисквания (знания и умения от предходното обучение)

Студентите трябва да имат познания по следните теми:

- основни химични понятия, закономерности и закони от следните области на химията – обща и неорганична химия, органична химия, аналитична химия, физикохимия;
- основни понятия от областта на психологията, педагогиката, методиката на обучението по химия;
- основни правила за безопасна работа в химическата лаборатория; основни действия с лабораторни съдове и с химични реактиви

## Техническо осигуряване на обучението

- компютър и мултимедия;
- лабораторни съдове, апаратури;
- химични реактиви.

## Съдържание на курса

Обект на изучаване в курса е учебният химичен експеримент като специфичен метод на обучението по химия. Предмет на всяка тема са конкретни аспекти на учебното съдържание по химия (5.-10. клас), изискващи изпълнение на учебен химичен експеримент. Целите и задачите на занятията са свързани с обогатяване на системата от знания на студентите за

същността на химичния експеримент като метод на научно и на учебно познание, с разширяване на системата от педагогически умения, необходими за професионална дейност.

### Тематично съдържание на учебната дисциплина

#### Упражнения

##### Теми

- |                                                                                                                                     |   |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---|
| 1. Правила за безопасна работа в учебната химическа лаборатория. Методика и техника на химичния експеримент при изучаване на газове | 3 |
| 2. Методика и техника на химичния експеримент в курса по Човекът и природата                                                        | 3 |
| 3. Методика и техника на химичния експеримент при изучаване на 1 (IA) и 2 (IIA) групи на периодичната система                       | 3 |
| 4. Методика и техника на химичния експеримент при изучаване на 3 (IIIA) група на периодичната система                               | 3 |
| 5. Методика и техника на химичния експеримент при изучаване на металите от 4.-6. периоди на периодичната система                    | 3 |
| 6. Методика и техника на химичния експеримент при изучаване на 17 (VIIA) и 16 (VIA) групи на периодичната система                   | 3 |
| 7. Методика и техника на химичния експеримент при изучаване на 14 (IVA) група на периодичната система                               | 3 |
| 8. Методика и техника на химичния експеримент при изучаване на 15 (VA) група на периодичната система                                | 3 |
| 9. Методика и техника на химичния експеримент при изучаване химични процеси                                                         | 3 |
| 10. Методика и техника на химичния експеримент при изучаване на разтвори на електролити                                             | 3 |
| 11. Методика и техника на химичния експеримент при изучаване на въгледороди                                                         | 3 |
| 12. Методика и техника на химичния експеримент при изучаване на хидроксилни производни на въгледородите                             | 3 |
| 13. Методика и техника на химичния експеримент при изучаване на карбонилни и на карбоксилни съединения                              | 3 |
| 14. Методика и техника на химичния експеримент при изучаване на въглехидрати                                                        | 3 |
| 15. Методика и техника на химичния експеримент при изучаване на мазнини, сапуни, синтетични миещи вещества, амини и белтъци         | 3 |

Общо: 45

#### Библиография

Ангелачева, А. *Методика и техника на учебния химичен експеримент. Част I.* Пловдив, УИ "П. Хилендарски", 2006.

Ангелачева, А. *Химията – наблюдения и експерименти. Модул неметали.* Пловдив, УИ "П. Хилендарски", 2014.

Ангелачева, А., Й. Стефанова. *Методика и техника на учебния химичен експеримент. Част II.* Пловдив, УИ "П. Хилендарски", 2010.

Епитропова, А., Димова, Й., Камарска, К. *Активно обучение по природни науки.* Пловдив, УИ „Паисий Хилендарски“, 2012.

**Стефанова, Й.** *Химията – наблюдения и експерименти. Модул метали.* Пловдив, УИ “П. Хилендарски”, 2016.

**Тиванова, Л., Кожухова, Т., Говорина, С.** *Демонстрационный эксперимент в химии: учебное пособие.* Кемерово, Кемеровский государственный университет, 2010.

**Цветков, Л.** *Эксперимент по органической химии в средней школе.* Москва, Школьная пресса, 2002.

*Статии в:*

**Химия** – Българско научно-методическо списание;

**Химия в школе** – Руско научно-методическо списание;

**Journal of Chemical Education** – Американско научно-методическо списание.

*Учебници и учебни пособия по „Химия и опазване на околната среда” за СУ.*

### **Планирани учебни дейности и методи на преподаване**

Водещи методи са наблюдението и химичният експеримент; основни средства на обучение са дидактическите задачи за моделиране и организация на експерименталната дейност на учителя и на учениците в урока.

### **Методи и критерии на оценяване**

текуща оценка

### **Език на преподаване**

български

### **Изготвил описанието**

гл. ас. д-р Антоанета Ангелачева



# ПЛОВДИВСКИ УНИВЕРСИТЕТ "ПАИСИЙ ХИЛЕНДАРСКИ"

България 4000 гр. Пловдив ул. "Цар Асен" № 24; Централa: (032) 261 261  
Декaн: (032) 261 402 фaкс (032) 261 403 e-mail: chemistry@uni-plovdiv.bg

## УЧЕБНА ПРОГРАМА

**Факултет**

**Химически**

**Катедра**

**Обща и неорганична химия с методика на обучението по химия**

**Професионално направление (на курса)**

**1.3. Педагогика на обучението по...**

**Специалност**

**Химия и английски език**

## ОПИСАНИЕ

**Наименование на курса**

**Хоспетиране и текуща педагогическа практика по химия**

**Код на курса**

**Тип на курса**

**задължителен**

**Равнище на курса (ОКС)**

**БАКАЛАВЪР**

**Година на обучение**

**четвърта**

**Семестър**

**VII**

**Брой ECTS кредити**

**6**

## Име на лектора

доц. д-р Йорданка Димова, гл. ас. д-р Йорданка Стефанова, гл. ас. д-р Антоанета Ангелачева

## Учебни резултати за курса

Успешно завършилите обучението по тази дисциплина:

### 1. *Ще знаят:*

- основните критерии за анализ на организационните форми на обучението по химия и опазване на околната среда (ХООС);
- основните критерии за анализ и диагностика на постиженията на учениците в обучението по ХООС;
- основните етапи при подготовка, провеждане и обсъждане на урок по ХООС.

### 2. *Ще могат:*

- да извършват анализ и оценка на урок по ХООС;
- да подготвят, провеждат и обсъждат различни типове уроци по ХООС ;
- да аргументират избор на подходи, методи и средства за обучението по ХООС;
- да избират и аргументират критерии и показатели за диагностика и оценяване на постиженията и качествата на учениците в процеса на обучението по ХООС.

## Начин на преподаване

### Аудиторно (в училище): 90 ч.

- наблюдения и анализ на уроци по химия;
- изнасяне на уроци по химия.

### Извънаудиторно: 90 ч.

- подготовка на теми за наблюдение и за изнасяне на уроци по химия.

## Предварителни изисквания (знания и умения от предходното обучение)

Студентите трябва:

- да знаят основни химични понятия, закономерности и закони от различни области на химичното знание – обща и неорганична химия, органична химия, аналитична химия, физикохимия; основни понятия и закономерности от областта на психологията, педагогиката и методиката на обучението по химия;
- да прилагат основни правила за безопасна работа в химическата лаборатория;
- да извършват основни дейности, свързани с планиране и с изпълнение на учебен химичен експеримент в процеса на обучението по химия и опазване на околната среда.

## Техническо осигуряване на обучението

- лабораторни съдове и апаратури;
- химични реактиви;
- компютър и мултимедия.

## Съдържание на курса

Хоспетирането и текущата учебна практика по химия имат за цел да обогатят основите на професионалния опит на студентите – бъдещи учители по химия. Развитието на професионалните знания и умения на студентите се осъществява в реалните условия на училищното обучение.

## Тематично съдържание на учебната дисциплина

### Упражнения

#### Теми

- подготвяне, провеждане, наблюдаване и анализиране на различни типове уроци;
- проучване и обсъждане на държавните документи (стандарты за учебното съдържание, учебни програми и учебници), както и документацията на училището, в което се провежда практиката;
- участие във всички дейности на учителя-наставник – подготовка на химични експерименти, подбор и съставяне на задачи за контрол, подготовка за час на класа и други.

### Библиография

*Учебници и учебни пособия по „Химия и опазване на околната среда“ за СУ (7.-10. клас), книги за учителя*

### Планирани учебни дейности и методи на преподаване

Наблюдения, анализ, планиране и провеждане на уроци по химия

### Методи и критерии на оценяване

Дисциплината завършва с текуща оценка, която се формира от: наблюдение от университетски преподавател на урок, изнесен от студента; анализите и оценките на студента за наблюдаваните уроци на учители-наставници и на съсъстуденти; съдържанието на портфолиото, представено след приключване на обучението по дисциплината *Хоспетиране и текуща учебна практика*.

### Език на преподаване

български

### Изготвил описанието

доц. д-р Й. Димова, гл. ас. д-р А. Ангелачева, гл. ас. д-р Й. Стефанова



# ПЛОВДИВСКИ УНИВЕРСИТЕТ "ПАИСИЙ ХИЛЕНДАРСКИ"

България 4000 гр. Пловдив ул. "Цар Асен" № 24; Централa: (032) 261 261  
Декaн: (032) 261 402 факс (032) 261 403 e-mail: chemistry@uni-plovdiv.bg

## УЧЕБНА ПРОГРАМА

**Факултет**

Химически

**Катедра**

Обща и неорганична химия с методика на обучението по химия

**Професионално направление (на курса)**

1.3. Педагогика на обучението по...

**Специалност**

Химия и английски език

## ОПИСАНИЕ

**Наименование на курса**

Стажантска практика по химия

**Код на курса**

**Тип на курса**

задължителен

**Равнище на курса (ОКС)**

БАКАЛАВЪР

**Година на обучение**

четвърта

**Семестър**

VIII

**Брой ECTS кредити**

5

## Име на лектора

доц. д-р Йорданка Димова, гл. ас. д-р Йорданка Стефанова, гл. ас. д-р Антоанета Ангелачева

## Учебни резултати за курса

Успешно завършилите обучението по тази дисциплина:

### 1. Ще знаят:

- типова длъжностна характеристика за длъжността „учител“;
- съдържанието на основните държавни документи, свързани с обучението по химия и опазване на околната среда;
- критерии и показатели за анализ и оценка на урок по химия;
- критерии и показатели за анализ и оценка на дейността и постиженията на учениците (химични знания, химични умения, ценностни отношения).

### 2. Ще могат:

- да планират, подготвят, провеждат и обсъждат различни типове уроци по химия съобразно тематичното разпределение на учителя-наставник;
- да прилагат индивидуален подход за стимулиране на индивидуалното участие на учениците в образователния процес по химия и опазване на околната среда (ХООС);
- да избират и използват съвременни технически средства и технологии на обучението.

## Начин на преподаване

Извън аудиторно (в базово училище): 45 ч.

Самостоятелна работа: 105 ч.

## Предварителни изисквания (знания и умения от предходното обучение)

Студентите трябва:

- да знаят: основни химични понятия, закономерности и закони от обща и неорганична химия, органична химия, аналитична химия, физикохимия; основни понятия от педагогическата психология, педагогиката и методиката на обучението по химия; основни критерии за анализ и за диагностика на познавателните резултати на учениците;
- да могат: да планират, провеждат и обсъждат различни типове уроци по химия; да извършват анализ и оценка на урок по химия; да аргументират избор на подходи, методи и средства за обучението по ХООС; да избират и аргументират критерии и показатели за диагностика на постиженията на учениците в процеса на обучението по ХООС.

## Техническо осигуряване на обучението

- компютър и мултимедия;
- лабораторни съдове, апаратури;
- химични реактиви.

## Съдържание на курса

Стажантската практика по химия има за цел да обогати основите на професионалния опит на студентите – бъдещи учители по химия. Развитието на професионалните знания и умения на студентите се осъществява в реалните условия на училищното обучение, съобразно чл. 12 от Наредба за държавните изисквания за придобиване на професионална квалификация учител:

*Чл. 12. (1) Стажанската практика включва самостоятелно участие на обучаващите се в образователния процес чрез провеждане на педагогически ситуации или уроци, както и в други организационни форми в детски градини и училища, провеждани под ръководството на учител-наставник и преподавател от висшето училище.*

#### **Тематично съдържание на учебната дисциплина**

##### **Упражнения**

##### **Теми, съобразно чл. 41 ал. 1 от Наредба 12**

1. Проучване и анализ на съдържанието на държавните документи (стандарт за учебно съдържание, учебни програми и учебници) и документацията на училището, в което се провежда стажантската практика.
2. Наблюдение и анализ на различни типове уроци.
3. Подготовка и провеждане на различни типове уроци (не по-малко от 15 и не повече от 22).
4. Участие във всичките дейности на учителя–наставник по времето на стажантската практика:
  - подготовка на химични експерименти;
  - подбор или съставяне на учебни задачи и провеждане на уроци за контрол и оценка;
  - провеждане на консултации с ученици;
  - подготовка и провеждане на олимпиади;
  - подготовка и провеждане на час на класа и др.

##### **Библиография**

*Статии от списания:*

Химия – Българско научно-методическо списание;

Химия в школе – Руско научно-методическо списание;

Journal of Chemical Education – Американско научно-методическо списание.

*Учебна литература по МОХ, учебници и учебни пособия за обучението по ХООС за СУ.*

##### **Планирани учебни дейности и методи на преподаване**

Наблюдения, анализ, планиране и провеждане на уроци по химия

##### **Методи и критерии на оценяване**

Стажантската практиката завършва с текуща оценка. Тя се формира от наблюдение от университетски преподаватели на урок, изнесен от студента, мнение на учителя-наставник за цялостната преподавателска дейност на стажант-учителя, документацията, представена от студента след приключване на стажантската практика.

##### **Език на преподаване**

български

**Изготвил описанието**

доц. д-р Й. Димова, гл. ас. д-р А. Ангелачева, гл. ас. д-р Й. Стефанова



# ПЛОВДИВСКИ УНИВЕРСИТЕТ "ПАИСИЙ ХИЛЕНДАРСКИ"

България 4000 гр. Пловдив ул. "Цар Асен" № 24; Централa: (032) 261 261  
Декaн: (032) 261 402 фaкс (032) 261 403 e-mail: chemistry@uni-plovdiv.bg

## УЧЕБНА ПРОГРАМА

Факултет

**ХИМИЧЕСКИ**

Катедра

Обща и неорганична химия с методика на обучението по химия

Професионално направление (на курса)

4.2 Химически науки

Специалност

Химия и английски език(редовно обучение)

## ОПИСАНИЕ

Наименование на курса

История на химията

Код на курса

Тип на курса

Факултативен

Равнище на курса (ОКС)

Бакалавър

Година на обучение

Първа

Семестър

I

Брой ECTS кредити

1

Име на лектора

Гл.ас. д-р Йорданка Стефанова

## Учебни резултати за курса

### Анотация

Курсът запознава студентите с хронологическите периоди в развитието на химията от нейното възникване до края на XIX век, както и с историята на откриване и формиране на основните химически понятия, методи и теоретични постановки. Паралелно е представена и дейността на видни химици, тласнали напред развитието на науката. Направен е опит да се свържат закономерните промени в природонаучните представи за света с промените на теоретичните възгледи на различни етапи от утвърждаването на химичната наука. Изложените въпроси от историята на химията се основават на конкретни факти и обобщения, които се разглеждат в светлината на съвременните представи, за да се осмисли неразривната връзка между миналото и настоящето на химическата наука

### Компетенции

Успешно завършилите обучението по тази дисциплина:

#### **1. Ще знаят:**

- Основните етапи в развитието на химичната наука.
- Формирането на основните химически понятия на различните етапи от развитието на науката.
- Значими факти от живота и дейността на учени химици, допринесли за развитието на химията като наука.
- Предпоставките и условията, довели до възникването на основните химически теории и откриването на общи природни закони.
- Периодите в историята на химичната наука, които са довели до съществени промени в представата ни за света.

#### **2. Ще могат:**

- Да признават и оценяват приноса на различни учени в развитието на химичната наука.
- Оценяват развитието на химичната наука в даден социален контекст.
- Да разкриват причинно-следствени връзки между научни факти в исторически план=
- Разкриват връзката между важни открития, направени в миналото и съвременните теоретични и технологични достижения.

## Начин на преподаване

**Аудиторно: 15 ч.**

- Лекции
- Семинарни занятия: 15 часа

**Извънаудиторно: 15 ч**

## Предварителни изисквания (знания и умения от предходното обучение)

Студентите трябва познават:

- Основните химични понятия, закони и закономерности в областта на химията;

## Техническо осигуряване на обучението

- Мултимедиялен проектор

## Съдържание на курса

| А/семинарни занятия                                                                                                                                                                                                                       |             |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| Тема                                                                                                                                                                                                                                      | Брой часове |
| <i>Увод в „История на химията“</i><br>Възникване и развитие на химичната наука. Периодизация на химичната история.                                                                                                                        | 1           |
| <i>Предалхимичен период</i><br>Химични знания и занаяти в предалхимичния период. Зараждане и развитие на науката в античността                                                                                                            | 1           |
| <i>Алхимичен период в развитието на химията</i><br>Алхимични школи – гръцко-египетска, арабска, западно-европейска. Схващания за елементите през алхимичния период. Постижения и резултати през алхимичния период.                        | 1           |
| <i>Химията в епохата на Възраждането (период на обединение)</i><br>Ятрохимия. Техническа и пневматична химия. Теория на флогистона и антифлогистоновите системи.                                                                          | 2           |
| <i>Период на количествените закони.</i><br><i>Закон за еквивалентите, закон за постоянния състав, закон за кратните отношения, закон на Авогадро, атомната реформа на Каницаро.</i>                                                       | 2           |
| <i>Атомно-молекулна теория</i><br><i>Атомна теория на Далтон.</i><br><i>Берцелиус и развитието на химическата атомистика.</i><br><i>Създаване на молекулната теория на Авогадро.</i><br><i>Утвърждаване на атомно-молекулната теория.</i> | 2           |
| <i>Откритие на Периодичния закон и създаване на периодичната система на химичните елементи</i><br>Опити за класификация на химичните елементи. Приносът на Менделеев                                                                      | 2           |
| <i>Историческо развитие на представите за строежа на атома</i><br>Атомът – сложна частица. Атомни модели от началото на XX век .                                                                                                          | 2           |
| Първи сведения за наличие на химични знания и практика в България и развитие на химичната наука в съвременното ни.                                                                                                                        | 2           |
| <b>Общ брой часове:</b>                                                                                                                                                                                                                   | <b>15</b>   |

#### Б/ Самостоятелна подготовка:

Студентите трябва самостоятелно да разработят курсова задача свързана с дейността на известен химик. Индивидуалните задачи на студентите се поставят през 5-та седмица на семестъра. Задачата трябва да бъде представена в писмен вид и защитена пред курса по време на занятията

#### Библиография

| Автор          | Заглавие                  | Издателство             | Година |
|----------------|---------------------------|-------------------------|--------|
| Калоян Манолов | Велики химици, т. 1,2,3,4 | Народна просвета, София | 1982   |
| Микеле Джуа    | История химии             | Мир, Москва             | 1975   |

|                  |                                                                           |                                |      |
|------------------|---------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|------|
| О.Н. Зефирова    | <i>Краткий курс истории и методологии химии</i>                           | Анабасис, Москва               | 2005 |
| Trevor H. Levere | Transforming Matter: A History of Chemistry from Alchemy to the Buckyball | Johns Hopkins University Press | 2001 |
| Aaron J. Ihde    | The Development of Modern Chemistry                                       | Dover Publications             | 2012 |
| William H. Brock | The History of Chemistry: A Very Short Introduction                       | Oxford University Press        | 2016 |

#### **Планирани учебни дейности и методи на преподаване**

Всяка тема от учебната програма се разработва като мултимедийна презентация.

В рамките на курса студентите подготвят индивидуално курсова работа.

#### **Методи и критерии на оценяване**

Дисциплината приключва с оценка, която се оформя от участието на студентите в семинарните занятия (50 %) и от представянето и защитата на курсовата работа (50%).

Студентите имат право да се информират за резултатите от писмените си работи и да се запознаят с мотивите за поставената оценка.

Всички писмени работи се съхраняват поне 1 година след датата на провеждането им

#### **Език на преподаване**

Преподаването се извършва на български език.

#### **Изготвил описанието**

Гл.ас. д-р Йорданка Стефанова .....

До Доц. д-р Веселин Кметов  
Декан на Химически Факултет  
при ПУ „П. Хилендарски“  
Пловдив

### ДОКЛАД

от доц. д-р Ваня Лекова

Ръководител катедра

Обща и неорганична химия с методика на обучението по химия

Уважаеми доц. Кметов,

Моля да внесете във ФС на ХФ за обсъждане и утвърждаване на следните избираеми дисциплини, за включването им към списъка на избираеми дисциплини, за специалност Химия и английски език от учебната 2019 /2020 г., съгласно учебен план, утвърден с решение на АС протокол № 27 /23.04.2018:

- Учебни задачи в курса по химия в СУ; (VI семестър), хорариум (!5/15/0); лектор гл. ас. Антоанета Ангелачева;
- Основни химични знания в курса по човекът и природата (5 и 6 клас) (VI семестър), хорариум (!5/15/0); лектор гл. ас. Антоанета Ангелачева;
- Екологично образование в обучението по химия; (VIII семестър), хорариум (!5/15/0); лектор гл. ас. Антоанета Ангелачева;
- Методи на научните изследвания в обучението по химия; (VIII семестър), хорариум (!5/15/0); лектор гл. ас. Антоанета Ангелачева.

*Приложение:*

Препис от протокол №175 / 16.04.2019 г.

17.04.2019 г.

гр. Пловдив

С уважение:

/доц. Ваня Лекова/

Ръководител катедра

Обща и неорганична химия с методика на обучението по химия

Препис извлечение  
от заседание на катедра  
ОНХМОХ  
от 16.04.2019 г.

### Протокол № 175

На 16.04.2019 г. се проведе заседание на катедрения съвет на катедра „Обща и неорганична химия с методика на обучението по химия“.

Състав на катедрения съвет 7. Присъстват 7: доц д-р Ваня Лекова, доц. д-р Йорданка Димова, доц. д-р Петя Маринова, гл. ас. д-р Йорданка Стефанова, гл. ас. д-р Антоанета Ангелачева, гл. ас. д-р Галя Тончева, гл. ас. д-р Кирила Стойнова.

от дневния ред по т. 2. Учебни въпроси:

2.5. Предложения за избираеми дисциплини за специалност Химия и английски език от учебната 2019 / 2020 г.

По т. 2.5. от дневния ред, доц. Йорданка Димова предложи към списъка на избираемите дисциплини да бъдат включени дисциплините: Учебни задачи в курса по химия в СУ, Основни химични знания в курса по човекът и природата (5 и 6 клас), Екологично образование в обучението по химия и Методи на научните изследвания в обучението по химия.

Предложението бе предложено за гласуване.

След проведеното гласуване, програмата бе приета със 7 гласа „за“.

17.04.2019 г.

Пловдив

Протоколчик:   
/Милена Славова/

До Г-н Декана  
на Химически факултет  
при ПУ "П. Хилендарски"

## ДОКЛАД

от доц. д-р Нина Димчева  
ръководител катедра Физикохимия

Уважаеми г-н Декан,

Моля да внесете във Факултетния съвет на Химическия факултет за обсъждане и утвърждаване следните предложения от кат Физикохимия:

1. Избираемите и факултативните дисциплини както за нечетен, така и за четен семестър на следващата академична година да бъдат избирани в края на текущата. Това ще подпомогне преподавателите в планирането на учебната и изследователската им дейност.
2. Да не се разрешава на студентите преместване от един в друг избираем курс след започване на семестъра.
3. Поради планувана продължителна задгранична командировка на проф. д-рн Васил Делчев през месец юли, 2019, в комисията за Държавен изпит за специалности „Биология и химия“ и „Химия и физика“ и за специалност „Химия“ – редовно и задочно обучение, който ще се проведе на 24.07. 2019 г. той да бъде заместен от доц. д-р Димитър Петров.

Прилагам препис-извлечение от протокола на заседанието на КС.

17.04.2019 г.  
Пловдив

Р-л. катедра:

  
/доц. д-р Н. Димчева/

Препис – извлечение

от заседание ( в делови порядък )

на кат. Физикохимия

## ПРОТОКОЛ № 5

Общ състав: 8

Отсъства: ас. П. Кънчева ( в майчинство )

Необходим брой за положителен избор: 5

На 19.04.2019 г. доц. д-р Н. Димчева внесе пред членовете на КС следните предложения:

1. Избираемите и факултативните дисциплини както за нечетен, така и за четен семестър на следващата академична година да бъдат избирани в края на текущата. Това ще подпомогне преподавателите в планирането на учебната и изследователската им дейност.
2. Да не се разрешава на студентите преместване от един в друг избираем курс след започване на семестъра.
3. В комисията за Държавен изпит за специалности ХФ и БХ и специалност Химия – Р.О. и З.О., който ще се проведе на 24.07.2019 г. проф. дхн В. Делчев да бъде заместван от доц. д-р Д. Петров. Промяната се налага поради продължителна задгранична командировка на проф. Делчев във връзка с работата му по международен проект.

Членовете на КС единодушно приеха направените предложения и одобриха внасянето им за обсъждане и утвърждаване.

19.04.2019 г.

Протоколчик:

( М. Георгиева )

До Декана  
На Химически факултет  
ПУ "П. Хилендарски"  
ТУК

## ДОКЛАД

от доц. д-р Стоянка Атанасова,  
ръководител катедра Органична химия

Господин Декан,

Във връзка с провеждане на държавен изпит на студенти от магистърска програма „Медицинска химия, катедреният съвет предлага промяна в датата за държавният изпит от 08.06.2019г. на 29.06.2019 г.

Моля да внесете във ФС да утвърди предложената промяна.

Прилагам препис-извлечение от протокола на КС.

18.04.2019г.

Пловдив

Ръководител катедра: .....

(доц. д-р С. Атанасова)

Препис-извлечение  
от заседание на  
катедра “Органична химия”  
от 18.04.2019 г.

## Протокол № 306

На 18.04.2019г. се проведе заседание на катедрения съвет на катедра “Органична химия”.

Общ състав 8. Присъстват 7: доц. д-р Стоянка Атанасова, доц. д-р Стела Статкова, доц. д-р Пламен Ангелов, доц. д-р Солея Даньо, доц. д-р Румяна Бакалска, гл. ас. д-р Димитър Божилов, ас. д-р Йордан Стремски. Отсъстват 1: гл. ас. д-р Станимир Манолов – отпуск.

Необходим брой за положителен избор 4.

Дневен ред:

1. Учебни въпроси
2. Текущи въпроси

По т.1 от дневния ред във връзка с провеждането на държавен изпит в магистърска програма „Медицинска химия“, ръководителят на магистърската програма проф. д-р Илиян Иванов внесе предложение за промяна на датата на държавния изпит от 08.06 на 29.06.2019 г.

След изказване и обсъждане, членовете на КС приеха предложението за промяна в датата на държавния изпит.

**Решение:** КС предлага на ФС:

Да утвърди промяната в датата на държавния изпит за магистърска програма „Медицинска химия“ от 08.06 на 29.06.2019 г.

18.04.2019 г.  
гр. Пловдив

Протоколчик:  
(гл. ас. д-р Д. Божилов)

До Доц. д-р Веселин Кметов  
Декан на Химически Факултет  
при ПУ „П. Хилендарски“  
Пловдив

### ДОКЛАД

от доц. д-р Ваня Лекова

Ръководител катедра

Обща и неорганична химия с методика на обучението по химия

Уважаеми доц. Кметов,

Моля да внесете във ФС на ХФ за обсъждане и утвърждаване на програма за държавен изпит за специалност Учител по химия за придобиване на ОКС „Магистър“, съгласно учебен план, утвърден с решение на АС протокол № 27 /23.04.2018 г.

Програмата бе обсъдена и приета на катедрен съвет.

*Приложение:*

1. Препис от протокол №175 /16.04.2019 г.
2. Програма за държавен изпит за придобиване на ОКС „Магистър“ Учител по химия.

17.04.2019 г.

гр. Пловдив

С уважение:



/доц. Ваня Лекова/

Ръководител катедра

Обща и неорганична химия с методика на обучението по химия

Препис извлечение  
от заседание на катедра  
ОНХМОХ  
от 16.04.2019 г.

### Протокол № 175

На 16.04.2019 г. се проведе заседание на катедрения съвет на катедра „Обща и неорганична химия с методика на обучението по химия“.

Състав на катедрения съвет 7. Присъстват 7: доц д-р Ваня Лекова, доц. д-р Йорданка Димова, доц. д-р Петя Маринова, гл. ас. д-р Йорданка Стефанова, гл. ас. д-р Антоанета Ангелачева, гл. ас. д-р Галя Тончева, гл. ас. д-р Кирила Стойнова.

от дневния ред по т. 2. Учебни въпроси:

2.3. Програма за държавен изпит за специалност Учител по химия, за придобиване на ОКС „Магистър“, съгласно учебен план, утвърден с решение на АС протокол № 27 /23.04.2018 г.

По т. 2.3. от дневния ред, доц. Ваня Лекова уточни, че на хартиен носител е представена за разглеждане и обсъждане на програма за държавен изпит за специалност Учител по химия за придобиване на ОКС „Магистър“.

Програмата бе предложена за гласуване.

След проведеното гласуване, програмат бе приета със 7 гласа „за“.

17.04.2019 г.

Пловдив

Протоколчик:   
/Милена Славова/

**Програма за държавен изпит**  
за специалност Учител по химия  
за придобиване на ОКС „Магистър“

**I. Актуални проблеми на методиката на обучението по химия**

- Цели на химическото образование. Цели и очаквани резултати от обучението по химия и опазване на околната среда (ХООС) в българското средно училище (СУ)
- Съдържание на курса по ХООС – компоненти на учебното съдържание (факти, понятия, закономерности, закони и теории), подходи за структуриране на учебното съдържание
- Компетентностен подход към образованието. Развитие на ключови компетентности чрез обучението по химия и междупредметни връзки
- Учебният химичен експеримент като специфичен метод на обучението по химия, класификации на учебните химични експерименти
- Учебни задачи по химия – определения, класификации
- Формиране и развитие на основните химични понятия в курса по Човекът и природата (5.-6. клас) и по ХООС (7.-12. клас) в българското СУ
- Изучаване на закони и на теории в училищния курс по ХООС – цели, учебно съдържание, подходи, методи и средства на обучение

**II. Общообразователна подготовка по ХООС**

- Основни акценти в Наредба №5 (от 2015 г.) на МОН за общообразователната подготовка
- Структура на Държавните образователни стандарти (ДОС) за общообразователния предмет ХООС (7.-10. клас). Структура на учебните програми по ХООС (7.-10. клас)
- Цели, очаквани резултати и учебно съдържание на учебния предмет ХООС (7. клас). Ключови компетентности и междупредметни връзки. Методически проблеми при изучаване на химичните елементи от алкалната група и от халогенната група
- Цели, очаквани резултати и учебно съдържание на учебния предмет ХООС (8. клас). Ключови компетентности и междупредметни връзки. Методически проблеми при изучаване на химичните елементи от А групите
- Цели, очаквани резултати и учебно съдържание на учебния предмет ХООС (9. клас). Ключови компетентности и междупредметни връзки. Методически проблеми при изучаване на органични вещества
- Цели, очаквани резултати и учебно съдържание на учебния предмет ХООС (10. клас). Ключови компетентности и междупредметни връзки. Методически проблеми при изучаване на химични процеси

**III. Профилирана подготовка по ХООС**

- Основни акценти в Наредба №7 (от 2016 г.) на МОН за профилираната подготовка
- Структура на Държавния образователен стандарт (ДОС) за профилиращия предмет ХООС (11. и 12. клас). Структура на учебната програма по ХООС (11. и 12. клас)
- Цели, очаквани резултати и учебно съдържание на модула по теоретична химия, включен в учебните програми за профилиращия учебен предмет ХООС (11. клас). Методически проблеми при изучаване на модула
- Цели, очаквани резултати и учебно съдържание на модула по неорганична химия, включен в учебните програми за профилиращия учебен предмет ХООС (11. клас). Методически проблеми при изучаване на модула

- Цели, очаквани резултати и учебно съдържание на модула по органична химия, включен в учебните програми за профилиращия учебен предмет ХООС (12. клас). Методически проблеми при изучаване на модула
- Цели, очаквани резултати и учебно съдържание на модула по аналитична химия, включен в учебните програми за профилиращия учебен предмет ХООС (12. клас). Методически проблеми при изучаване на модула

### **Литература**

Пак, М. (2015). *Теория и методика обучения химии*. Санкт-Петербург: Изд. РГПУ им. А. И. Герцена.

Наредба №5 (от 2015 г.) на МОН за общообразователната подготовка.

Наредба №7 (от 2016 г.) на МОН за профилираната подготовка.

Учебни програми, действащи учебници и учебни пособия по ХООС за българското СУ.

García-Martínez, J. and El. Serrano-Torregrosa – Eds (2015). *Chemistry Education: Best Practices, Opportunities and Trends*, First Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

До Доц. д-р Веселин Кметов  
Декан на Химически Факултет  
при ПУ „П. Хилендарски“  
Пловдив

### ДОКЛАД

от доц. д-р Ваня Лекова

Ръководител катедра

Обща и неорганична химия с методика на обучението по химия

Уважаеми доц. Кметов,

Моля да внесете във ФС на ХФ за обсъждане и утвърждаване на промяна на наименованието на магистърска програма „Учител по химия“. Основание за промяната е препоръка на постоянната комисия на НАОА по Педагогически науки и социални дейности, а съгласно чл. 48 т. 1 от Закона за предучилищното и училищно образование, средното училище включва обучението от 1 до 12 клас.

Предложение за наименование:

„Обучението по химия в средното училище“ за придобиване на ОКС „Магистър“, професионална квалификация „Учител по химия“.

Предложената промяна в наименованието на магистърската програма бе обсъдена и приета на катедрен съвет, проведен в делови порядък, на 17.06.2019 г.

19.04.2019 г.  
гр. Пловдив

С уважение:



/доц. Ваня Лекова/

Ръководител катедра

Обща и неорганична химия с методика на обучението по химия

Препис извлечение  
от заседание на катедра  
ОНХМОХ  
от 17.04.2019 г.

### Протокол № 176

На 17.04.2019 г. се проведе заседание на катедрения съвет на катедра „Обща и неорганична химия с методика на обучението по химия“ в делови порядък.

Състав на катедрения съвет 7: доц. д-р Ваня Лекова, доц. д-р Йорданка Димова, доц. д-р Петя Маринова, гл. ас. д-р Йорданка Стефанова, гл. ас. д-р Антоанета Ангелачева, гл. ас. д-р Галя Тончева, гл. ас. д-р Кирила Стойнова.

Доц. Лекова предложи наименованието на магистърска програма „Учител по химия“ да бъде променено на „Обучението по химия в средното училище“ във връзка с препоръките на НАОА по Педагогически науки и социални дейности.

Всички членове на катедрения съвет гласуваха „За“.

17.04.2019 г.  
Пловдив

Протоколчик:   
/Милена Славова/

До Доц. д-р Веселин Кметов  
Декан на Химически Факултет  
при ПУ „П. Хилендарски“  
Пловдив

### ДОКЛАД

от доц. д-р Ваня Лекова

Ръководител катедра

Обща и неорганична химия с методика на обучението по химия

Уважаеми доц. Кметов,

Моля да внесете във ФС на ХФ за обсъждане и утвърждаване на актуализиран учебен план за обучението по докторска програма Методика на обучението по химия;  
област на висше образование 3. Педагогически науки  
професионално направление 1.3. Педагогика на обучението по .....

Предложеният учебен план бе обсъден и приет на катедрен съвет.

*Приложение:*

1. Препис от протокол №175 /16.04.2019 г.
2. Учебен план по докторска програма Методика на обучението по химия.

17.04.2019 г.  
гр. Пловдив

С уважение:

/доц. Ваня Лекова/

Ръководител катедра

Обща и неорганична химия с методика на обучението по химия

Препис извлечение  
от заседание на катедра  
ОНХМОХ  
от 16.04.2019 г.

### Протокол № 175

На 16.04.2019 г. се проведе заседание на катедрения съвет на катедра „Обща и неорганична химия с методика на обучението по химия“.

Състав на катедрения съвет 7. Присъстват 7: доц д-р Ваня Лекова, доц. д-р Йорданка Димова, доц. д-р Петя Маринова, гл. ас. д-р Йорданка Стефанова, гл. ас. д-р Антоанета Ангелачева, гл. ас. д-р Галя Тончева, гл. ас. д-р Кирила Стойнова.

от дневния ред по т. 2. Учебни въпроси:

2.2. Актуализиран учебен план за обучението по докторска програма Методика на обучението по химия;

област на висше образование 3. Педагогически науки

професионално направление 1.3. Педагогика на обучението по химия.

По т. 2.2. от дневния ред, доц. Ваня Лекова уточни, че на хартиен носител е представен за разглеждане и обсъждане на актуализиран учебен план по докторска програма Методика на обучението по химия.

Учебният план бе предложен за гласуване.

След проведеното гласуване, учебният план бе приет със 7 гласа „за“.

17.04.2019 г.

Пловдив

Протоколчик:   
/Милена Славова/



# ПЛОВДИВСКИ УНИВЕРСИТЕТ "ПАИСИЙ ХИЛЕНДАРСКИ"

България 4000 гр. Пловдив ул. "Цар Асен" № 24; Централа: (032) 261 261  
Декан: (032) 261 402 факс (032) 261 403 e-mail: chemistry@uni-plovdiv.bg

## ХИМИЧЕСКИ ФАКУЛТЕТ

### УТВЪРЖДАВАМ:

Декан:

(доц. д-р Веселин Кметов)

Ректор:

(проф. д-р Запрян Козлуджов)

## УЧЕБЕН ПЛАН\*

на докторска програма

Методика на обучението по химия

за придобиване на образователна и научна степен «Доктор»

Учебният план

е актуализиран на Факултетен съвет с Протокол № / 2019 год.

и одобрен от Академичния съвет с Протокол № / 2019 год.

влиза в сила от учебната год.

\* Учебният план е образец, по който всеки записан докторант в тази докторска програма, съвместно с научния си ръководител, изготвя Индивидуален план за обучение (по утвърден стандарт за ПУ). Планът е с продължителност три години – за редовна форма на обучение и четири години за задочно обучение.

**Факултет**

Химически

**Област на висше образование**

1. Педагогически науки

**Професионално направление**

1.3. Педагогика на обучението

**Научна специалност**

Методика на обучението по химия

**Форма на обучение**

редовно, задочно

**Анотация**

Правото на образование е основно човешко право. А високото качество на образованието е главна цел и изискване на всяко общество. За да отговорят на тези изисквания, учителите трябва да усъвършенстват професионалните си умения и да развиват собствената си личност чрез участие в разнообразни курсове за „непрекъснато обучение”. У нас на държавно равнище действат документи, регламентиращи повишаването на квалификацията на педагогическите кадри (НАРЕДБА на МОН за държавните изисквания за придобиване на професионална квалификация "учител"; приета с ПМС № 289 от 7.11.2016 г, обн., ДВ, бр. 89 от 11.11.2016 г., в сила от учебната 2017/2018 г.) и насърчаващи кариерното развитие на учителите (НАРЕДБА на МОН № 12 от 01.09.2016 г. за статута и професионалното развитие на учителите, директорите и другите педагогически специалисти; обн. - ДВ, бр. 75 от 27.09.2016 г., в сила от 27.09.2016 г.). Функционират Държавни институции – Департаменти за информация и повишаване на квалификацията на учителите, които предлагат на учителите специализирани форми за допълнителна квалификация, за придобиване на професионално-квалификационни степени (от V до I), за поддържаща квалификация и др. Алтернатива за професионално и личностно усъвършенстване на учителите е обучението им чрез докторски програми по педагогика, акредитирани във ВУЗ.

Целта на докторска програма по Методика на обучението по химия в ХФ на ПУ „П. Хилендарски” е да се подготвят специалисти с висока степен на професионална квалификация, в съответствие с изискванията на Държавните

документи в Република България, с целите на проект „Европа 2030” и стратегическата рамка за европейско сътрудничество в областта на образованието и обучението "Размисли към устойчива Европа до 2030 г.", хармонично с добрите практики за обучение на докторанти с фокус “Образование по природни науки” в България, в Европа и по света.

### **Професионална квалификация**

Доктор по методика на обучението по химия

### **Равнище на квалификация**

Образователна и научна степен: „Доктор”

### **Специфични изисквания за достъп (прием)**

- Кандидатите да са със завършена магистърска степен в професионално направление 1.3. Педагогика на обучението или 4.2 Химически науки (с професионална квалификация “Учител по химия”) с успех не по-нисък от Добър 4.00.

- Удостоверение от МОН за признаване на еквивалентна на Магистър степен на висше образование, придобито от обучение в чужбина.

- Успешно класиране от предвидените от Правилника на ПУ и специфичните изисквания на Химическия факултет за процедурите за организиране на прием на докторанти – оценка от изпита по специалността – най-малко “Много добър” и по английски език – най-малко “Добър”

- Лица, които не са български граждани или не са граждани на друга държава – член на Европейския съюз, на друга държава – страна по Споразумението за Европейско икономическо пространство, или на Конфедерация Швейцария, могат да кандидатстват и да се обучават в докторантура съгласно Правилника за РАС на ПУ.

- Платено обучение в докторантска програма се организира съгласно Правилника за РАС на ПУ.

### **Квалификационни изисквания и правила за квалификация**

Образователната и научна степен „Доктор“ се придобива след защита на дисертационен труд и присъждането ѝ от научно жури, съгласно ЗРАС в РБ, ППЗРАСРБ и Правилника за РАС на ПУ

### **Профил на програмата**

Учебният план на докторската програма Методика на обучението по химия включва:

**Модул А – Образователен модул**

- Фундаментална теоретична подготовка (курс по научното направление на докторантурата).

- Научно-методическа подготовка (курс по тематичното направление на докторантурата).

Факултативни курсове (специализирана компютърна и/или езикова подготовка).

### **Модул Б – Научно-изследователски модул**

- Обзор на литературата по темата на доктората.

- Подготовка и провеждане на предварителен педагогически експеримент, анализ и публикуване на резултатите.

- Подготовка и провеждане на основен експеримент, анализ и публикуване на резултатите.

- Подготовка и провеждане на заключителен експеримент, анализ и публикуване на резултатите.

- Изготвяне на дисертационния труд.

### **Модул В – Педагогически модул**

- Участие в учебния процес на студенти – бъдещи учители по химия (подготовка и провеждане на лабораторни и семинарни упражнения).

- Ръководство и оценяване на студентски курсови работи. Участие като консултант при разработване на дипломни работи.

## **Основни резултати от обучението**

- Високо равнище на познаване на традиции и иновации в областта на химическото образование на всички равнища, както в национален, така и в световен мащаб.

- Високо развита система от умения за осъществяване на рефлексивна педагогическа практика по химия.

- Високо развита система от умения за изследователска дейност в областта на химическото образование; развита способност за критичен анализ на актуални проблеми на образованието и владение на съвременни психологически и педагогически инструменти за решаването им.

- Разширени познания, свързани с устната и с писмената научна комуникация (включително – на английски език) в три сфери на специализираната литература: химия, педагогика, психология; познаване на международни стандарти за оформяне и за рецензиране на научните публикации.

- Разширени познания по информационни технологии, приложими в образованието и развити компютърни умения за търсене и споделяне на информация в Интернет.

## **Професионален профил на завършилите**

Преминалите обучение по докторската програма Методика на обучението по химия могат да поемат професионален път като:

- научни работници в областта на образованието по природни науки;
- преподаватели в академични звена, които обучават студенти-бъдещи учители по природни науки;
- експерти в Инспекторати по образованието;
- учители с най-висока квалификация, учители-методици по природни науки.

### **Възможности за продължаване на обучението**

Успешно завършилите и придобили научната и образователна степен “Доктор по методика на обучението по химия” биха били добре приети в пост-докторантски програми в университети от цял свят.

### **Учебни дисциплини по модулите от докторска програма Методика на обучението по химия**

#### **1-ва година**

1. Фундаментална теоретична подготовка
2. Научно-изследователска дейност
3. Факултативна дисциплина
4. Педагогическа дейност

#### **2-ра година**

1. Фундаментална теоретична подготовка
2. Научно-методическа подготовка
3. Полагане на изпит за докторантски минимум
4. Научно-изследователска дейност
5. Факултативна дисциплина
6. Педагогическа дейност

#### **3-та година**

1. Научно-изследователска дейност
2. Изготвяне на дисертационния труд
3. Предзащита на дисертационния труд в катедрата
4. Защита на дисертационния труд пред Научно жури

#### ***Фундаментална теоретична подготовка***

1. Методология и методи на педагогическите изследвания
2. Теория и методология на химическото образование

#### ***Научно-методическа подготовка***

1. Актуални проблеми на методиката на обучението по химия (съобразно темата на доктората)

#### ***Научно-изследователска дейност***

1. Подготовка, организиране и провеждане на предварителен педагогически експеримент

2. Подготовка, организиране и провеждане на основен педагогически експеримент

3. Подготовка, организиране и провеждане на заключителен педагогически експеримент

***Факултативни дисциплини***

1. Информационни технологии в обучението по химия

2. Английски език

**Правила за изпитите, оценяване и поставяне на оценки:**

Дисциплините, включени във фундаменталната подготовка, завършват с писмени изпити, които се провеждат съгласно Правилника за РАС на ПУ „П. Хилендарски“.

Дисциплината „Актуални проблеми на обучението по химия“ закръпва с изпит – докторантски минимум. Учебната програма и конспектът за докторантския минимум се изготвят индивидуално за всеки докторант, в зависимост от конкретната тематика на дисертационния труд. Конспектът се утвърждава с решение на Факултетния съвет. Според Правилника за РАС на ПУ „П. Хилендарски“ изпитът за докторантски минимум е писмен и се провежда от комисия, назначена със заповед на Ректора на ПУ „П. Хилендарски“.

**Изисквания за завършване:**

Успешно защитен дисертационен труд пред Научно жури, съгласно ЗРАСРБ и Правилника за РАС на ПУ „П. Хилендарски“.

**Координатор на Докторска програма Методика на обучението по химия:**

доц. д-р Йорданка Димова

Консултации: (телефон) 032/261230

e-mail: [dimova59@abv.bg](mailto:dimova59@abv.bg)

До Декана на ХФ  
при ПУ "Паисий Хилендарски"  
Тук

## Д О К Л А Д

от доц. д-р Кирил Симитчиев

Ръководител на катедра "Аналитична химия и компютърна химия"

Уважаеми г-н Декан,

На заседание на Катедрения съвет на катедра "Аналитична химия и компютърна химия", проведено на 22.03.2019 г., бе разгледан **отчетът на задочен докторант Мина Тенева Кирякова за третата година от докторантурата ѝ**. На заседанието присъства научният ръководител на докторанта – доц. д-р Веселин Кметов, който запозна членовете на катедрата със становището си относно извършените дейности от докторанта и предложи оценка за третата година на докторантурата Отличен (6). След обсъждане на представените резултати, отчетът и оценката на научния ръководител бяха приети с 11 гласа „за“.

**Предлагаме на ФС на ХФ да приеме отчетът на Мина Тенева Кирякова с оценка Отличен (6).**

Прилагам:

1. Препис-извлечение от катедрения съвет;
2. Отчет на докторанта;
3. Становище на научния ръководител.

25.03.2019 г.

Ръководител КАХКХ:

/доц. д-р Кирил Симитчиев/

Препис-извлечение  
от заседание  
на катедра “Аналитична химия и КХ”  
от 22.03.2019

## ПРОТОКОЛ № 5

На 22.03.2019 се проведе заседание на катедрения съвет на катедра “Аналитична химия и компютърна химия”.

Общ състав 12

Присъстват 11, отсъства доц. Н.Кочев – в часове

### Дневен ред:

1. Учебни въпроси
2. Текущи въпроси

По точка 1.1 от дневния ред беше изслушан отчетът на докторант Мина Тенева Кирякова за третата година от нейната докторантура. На заседанието присъстваше нейният научен ръководител – доц. д-р Веселин Кметов. Той запозна членовете на катедрата със своето становище относно извършените дейности от докторанта.

След дискусия отчетът беше приет с 11 гласа “за” и беше дадена оценка Отличен (6).

**Решение:** Катедреният съвет предлага на ФС на ХФ да приеме отчета на Мина Тенева Кирякова за третата година от нейната докторантура с оценка Отличен (6).

22.03.2019

Протоколчик:

/П. Балабанова/

## ОТЧЕТ

Годишен отчет за извършените дейности през (01.03.2018-01.03.2019)  
на Мина Тенева Кирякова, докторант, задочна форма на обучение към  
Химически Факултет; катедра АХКХ

Професионално направление: 4.2 Химически науки

Докторантска програма: АНАЛИТИЧНА ХИМИЯ

Дата на записване в докторантура: 01.03.2016 година Заповед № РЗЗ-958  
от 26.02.2016

Тема на дисертационната работа: „Подобряване на аналитичните  
характеристики при хидридна генерация в комбинация с емисионна  
спектроскопия с микровълнова плазма“

Промяна на темата на дисертационния труд, утвърдена със заповед  
№ РЗЗ-1297 от 23.03.2018г. гр. Пловдив

| Наименование<br>на работите | Форма на<br>подго-<br>товка | Срок за<br>провеждане<br>(месеци) | Форма<br>за завърш-<br>ване | Отчет |
|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|-------|
|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|-------|

### I. ОБУЧЕНИЕ

|                      |               |                               |                 |                |
|----------------------|---------------|-------------------------------|-----------------|----------------|
| Факултативни курсове | Лек+сем. 30 h | Март 2018<br>Декември<br>2019 | Серти-<br>фикат | Изпъл-<br>нено |
|----------------------|---------------|-------------------------------|-----------------|----------------|

### II. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА РАБОТА

|                                                                         |                                        |                                  |                |                                   |
|-------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------|----------------|-----------------------------------|
| Валидиране и<br>оптимизиране на<br>създадените аналитични<br>методи     | Консултации<br>и сам. работа<br>1380 h | Януари<br>2019 –<br>Март<br>2019 | Докладва<br>но | Изпълнено                         |
| Изготвяне на научни<br>публикации работа по<br>изследователската тема   | Консултации<br>и сам. работа<br>900 h  | Март 2018<br>Април 2019          |                | Предадена<br>научна<br>разработка |
| Оформяне на разделите<br>резултати и дискусии от<br>дисертационния труд | Консултации<br>и сам. работа           | Март 2018<br>Януари 2020         |                | В процес на<br>подготовка         |

## Изпълнение на работния план:

### I. ОБУЧЕНИЕ

Присъствие на интензивен курс лекции на Prof. Dr. Antonio Canals Hernandez на тема: "Univariate Calibration on Instrumental Analysis", ПУ „Паисий Хилендарски“, гр. Пловдив, 15.05.2018 сертификат.

Участие в активностите по проект NSF Project DN19/9 2018-2020 (INISA)

Постерно участие:

М. Kiryakova, D. Stoitsov, E. Varbanova, K. Simitchiev, V. Kmetov,  
Международен семинар ACM2, Thermo Scientific, Milestone и ПУ „П. Хилендарски”  
Околна среда, медицина, наноматериали – иновативни методи за пробоподготовка и анализ, 29 Май 2018, Пловдив, ПУ Ректорат; Р 33 (2018).

Metod development for trace determination of As by MSIS-HG-MP-AES

Постерно участие:

М. Kiryakova, D. Stoitsov, E. Varbanova, K. Simitchiev, V. Kmetov  
11 Chemistry conference (11CC) 11-13 October 2018, Park Hotel Sankt Peterburg, Plovdiv  
S1P63 p 137

Nanoparticles assisted hydride generation

Публикация приета за печат в BCC:

М. Т. Kiryakova, E. K. Varbanova, K. K. Simitchiev, V. J. Kmetov\*Bulgarian Chemical Communications, Volume 51, Special issue D (pp. 58 – 63) 2019 Nanoparticles assisted MSIS-MP-AES hydride generation determination of As and Sb

Съавтор (извън темата на дисертацията) в публикация приета за печат в BCC.

„Preanalytical sample preparation and calibration optimization for ICP-MS analysis of copper, zinc, selenium, rubidium, strontium, magnesium, iron, molybdenum and barium in human serum”, ноември 2018

Литературна справка за:

- директиви на европейското законодателство и препоръки от Световната здравна организация (СЗО) за общото количество на арсен, антимон и селен в питейната вода
- изменение на Регламент (ЕО) № 1881/2006 по отношение на максимално допустимите количества на неорганичен арсен в храните.
- влияние на внасяне на въглерод в плазмата и механизъм на реакия на пренос на заряд при определяне на As, Se, Sb чрез ICP-MS, ICP-OES.
- атомно-емисионен анализ на As, Sb и Se в при анализ на питейни води с високо минерално съдържание, на морска вода, на клинични проби.

Проведена дискуссионна среща с представители на Agilent на тема подобряване на конструкционните и софтуерни характеристики на MP-AES, февруари 2019

## II. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА РАБОТА

Прилагане на централен композиционен план при оптимизиране на инструментални параметри за хидридно генериране на арсин: скорост на поток на носещ газ, концентрация на  $\text{NaBH}_4$ , обемна скорост на пробен и  $\text{NaBH}_4$  потоци, съотношение на входящите в камерата потоци. Оптимизиране на времето на въвеждане и стабилизация на пробния поток. Експериментална работа по подготовка на постер на тема „Method development for trace determination of As by MSIS-HG-MP-AES“

Проучване на възможности за внасяне на наночастици при хидридно генериране с цел подобряване на аналитичните характеристики при MSIS-MP-AES определяне на As и Sb. Синтезиране и силиконизиране на магнитни наночастици ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ )  
Оптимизиране на концентрацията на наночастиците в  $\text{NaBH}_4$ , на стабилизиращия агент -  $\text{NaOH}$ .

Сравняване на ефекта на повишаване на сигнала на арсен в моделни разтвори при модифициране на хидриращия агент - внасяне на алкохол или внасяне на наночастици, изплакнати с алкохол.

Проучване на влиянието на наночастиците за подобряване на инструменталната повтаряемост при определяне на арсен и антимон.

Проучване на възможности за многократна употреба на отработените наночастици и разработване на процедура за регенерирането им.

Проучване на влиянието на източника на въглерод върху емисионните сигнали на As. Изследване на прилагането на наночастиците като антизапенващ агент.

Експериментална работа за подготовка на постер на тема „Nanoparticles assisted hydride generation“

Изследване ефекта на синергизъм на силиконизирани магнитни наночастици и алкохол, добавени в  $\text{NaBH}_4$  с цел подобряване чувствителността и прецизността на аналитичния метод при изследване на електролит (междинен продукт в производствен цикъл КЦМ АД). Валидиране на аналитичния метод за HG-MP-AES за определяне на As в електролит – алтернативен ICP-MS анализ на пробата. Анализ на Сертифициран сравнителен материал – повърхносни води. Изследване приложимостта на създадения метод при анализ на газирани води с високо минерално съдържание.

Изследване приложимостта на създадения метод при анализ на клинични проби – анализ на урина с различни фактори на разреждане и вариращи добавки. Изследване на нивелиращия ефект на алкохолен  $\text{NaBH}_4$  върху емисионния сигнал на въглерода при анализ на урина.

Изследване на прилагането на наночастиците като антизапенващ агент при анализ на електролит и урина.

## III. ПЕДАГОГИЧЕСКА ДЕЙНОСТ

Провеждане на упражнения, аналитична химия с инструментални методи на анализ:

- Екология и опазване на околната среда, бакалаври, редовна форма на обучение, първи курс, 1<sup>а</sup> група- 30 часа

- Съдействие при провеждане на упражнения: "Определяне на етилентиуреа (ЕТУ) в Манкозеб"

курс: Комбинирани хроматографски техники – магистри, декември 2018

**Докторант:**

/ Мина Кирякова/

**Научен ръководител:**

/ доц. д-р Веселин Йорданов Кметов /

**Ръководител катедра:**

/ доц. д-р Кирил Симитчиев /

22.03.2019

## СТАНОВИЩЕ

от доц. д-р Веселин Йорданов Кметов,  
научен ръководител, на **Мина Тенева Кирякова**  
задочен докторант към катедра Аналитична химия и компютърна химия за извършените  
дейности през третата година (03.2018-02.2019)

по тема: **Подобряване на аналитичните характеристики при хидридна генерация в комбинация с емисионна спектрометрия с микровълнова плазма**

В началото на третата година на обучение на докторант Мина Кирякова, бе конкретизирана и сменена темата на нейната докторантура от **„Подобряване на качеството на аналитичните резултати чрез изчисляване на бюджета на неопределеност“** на **„Подобряване на аналитичните характеристики при хидридна генерация в комбинация с емисионна спектрометрия с микровълнова плазма“** (Заповед на Ректора № Р33-1297 от 23.03.2018г.). Също така бе счетено за целесъобразно и трансформирането на докторантурата от редовна в задочна, което бе осъществено от 1 януари 2019 г. съгласно Заповед на Ректора № Р33-6482 от 14.12.2018 г. Изменен бе и индивидуалния и план за подготовка, който бе приет на Факултетен съвет на ХФ от 15 януари 2019 г.

През отчетния период докторант Кирякова работи съгласно основния и изменения индивидуален план и постигна много добри резултати. Научните и изследвания са свързани с MSIS-HG-MP-AES - метод за получаване на летливи хидриди в мултифункционална камера MSIS (патент на Agilent) в комбинация с атомно-емисионен анализ с микровълнова плазма MP-AES Agilent 4200. За първи път бе предложен иновативен подход за хидридна генерация стимулирана от присъствието на магнитни нано-частици  $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ .

Резултатите са дисертабилни и са представени в два постерни доклада и публикация в BCC:

M. Kiryakova, D. Stoitsov, E. Varbanova, K. Simitchiev, V. Kmetov,  
Международен семинар ACM2, Thermo Scientific, Milestone и ПУ „П. Хилендарски“ Околна среда, медицина, наноматериали – иновативни методи за пробоподготовка и анализ, 29 Май 2018, Пловдив, ПУ Ректорат; Р 33 (2018).

Metod development for trace determination of As by MSIS-HG-MP-AES

M. Kiryakova, D. Stoitsov, E. Varbanova, K. Simitchiev, V. Kmetov  
11 Chemistry conference (11CC) 11-13 October 2018, Park Hotel Sankt Peterburg, Plovdiv S1P63 p 137  
Nanoparticles assisted hydride generation

M. T. Kiryakova, E. K. Varbanova, K. K. Simitchiev, V. J. Kmetov\*  
*Bulgarian Chemical Communications, Volume 51, Special issue D (pp. 58 – 63) 2019*  
Nanoparticles assisted MSIS-MP-AES hydride generation determination of As and Sb

Предстои изготвянето и на втора публикация с натрупаните експериментални резултати за MSIS-HG-MP-AES с магнитни наночастици при анализ на „тежки матрици“ газирани води, електролитен разтвор и човешка урина.

Извън темата на дисертацията тя е съавтор и в още една публикация приета за печат в BCC.

Докторантът следи научната литература и работи по систематизирането на литературната справка в дисертациония си труд.

Кирякова проведе упражнения по АХИМА със студенти ОКС Бакалавър 1 курс *Екология и опазване на околната среда*. Тя съдейства в провеждането на упражнения по Комбинирани хроматографски техники със студенти ОКС Магистър Спектрохимичен анализ.

Тя участва в изследователския колектив и активностите по първия етап на проект ФНИ ДН 19/9 2018-2020 (INISA).

Тя записва и задочна магистратура – учител по химия, което и наложи трансформирането на редовната и докторантура в задочна.

В края на 2018 г. Кирякова получи допълнително възнаграждение от 900 лв. като докторант на ХФ съгласно ПМС 90 за 2018 г.

В заключение считам, че докторант Мина Кирякова изпълни работния план от третата година на обучение по докторантска програма „Аналитична химия“.

Необходимо е тя да съсредоточи усилията си в изготвяне на втора научна публикация по темата на дисертацията и да предаде ръкописа на дисертационния си труд до края на четвъртата допълнителна година от задочната докторантура.

Въз основа на гореизложеното, предлагам Катедреният съвет на КАХКХ и Факултетният съвет на ХФ, **да приемат** отчета на докторант Мина Тенева Кирякова за ТРЕТАТА година от докторантурата и предлагам оценка **ОТЛИЧЕН 6 за работата ѝ през отчетния период**.

21 МАРТ 2019 г.

С уважение:

Доц. д-р В. Кметов

До Декана на ХФ  
при ПУ "Паисий Хилендарски"  
Тук

## Д О К Л А Д

от доц. д-р Кирил Симитчиев

Ръководител на катедра "Аналитична химия и компютърна химия"

Уважаеми г-н Декан,

На заседание на Катедрения съвет на катедра "Аналитична химия и компютърна химия", проведено на 15.03.2019 г., бе разгледан **отчетът на редовен докторант Лидия Иванова Кайнарова за първата година от докторантурата ѝ**. На заседанието присъстваха двамата научни ръководители на докторанта – доц. д-р Виолета Стефанова и гл. ас. д-р Деяна Георгиева. Гл. ас. д-р Деяна Георгиева запозна членовете на катедрата със становището на научните ръководители и предложи оценка за първата година на докторантурата Отличен (6). След обсъждане на представените резултати, отчетът и оценката на научните ръководители бяха единодушно приети с 12 гласа „за“.

**Предлагаме на ФС на ХФ да приеме отчетът на Лидия Иванова Кайнарова с оценка Отличен (6).**

Прилагам:

1. Препис-извлечение от катедрения съвет;
2. Отчет на докторанта;
3. Съгласувано мнение на научните ръководители.

15.03.2019 г.

Ръководител КАХКХ:

/доц. д-р Кирил Симитчиев/

Препис-извлечение  
от заседание  
на катедра “Аналитична химия и КХ”  
от 15.03.2019

#### ПРОТОКОЛ № 4

На 15.03.2019 се проведе заседание на катедрения съвет на катедра “Аналитична химия и компютърна химия”.

Общ състав 12

Присъстват 12

#### **Дневен ред:**

1. Учебни въпроси
2. Текущи въпроси

По точка 1.2 от дневния ред беше изслушан отчетът на докторант Лидия Иванова Кайнарова за първата година от редовната ѝ докторантура. На заседанието присъстваха двамата научни ръководители на докторанта – доц. д-р Виолета Стефанова и гл. ас. д-р Деяна Георгиева. Гл. ас. д-р Деяна Георгиева запозна членовете на катедрата със становището на научните ръководители. След дискусия отчетът беше приет с 12 гласа “за” и беше дадена оценка Отличен (6).

**Решение:** Катедреният съвет предлага на ФС на ХФ да приеме отчета на Лидия Иванова Кайнарова за първата година от редовната ѝ докторантура с оценка Отличен (6).

15.03.2019

Протоколчик:

/П. Балабанова/

**ПЛОВДИВСКИ УНИВЕРСИТЕТ “ПАИСИЙ ХИЛЕНДАРСКИ”  
ХИМИЧЕСКИ ФАКУЛТЕТ**

**ГОДИШЕН ОТЧЕТ**

от **Лидия Иванова Кайнарова** - редовен докторант при Химически факултет, катедра  
“Аналитична химия и компютърна химия”

**за периода: 03.2018-03.2019г.**

По тема на дисертационната работа:

***“Изследване на аналитичните възможности на маспектрометрия с индуктивно свързана плазма за идентификация, охарактеризиране и определяне на наночастици”***

**I. Обучение и научни форуми**

**1. Обучение** - през изминалата година посетих публични лекции на тема:

„Organic Stereochemistry“ – Prof. Dr. Francisco Alonco Valdes

“Univariate Calibration on Instrumental Analysis” – Prof. Dr. Antonio Canals Hernandez

**2. Научни форуми** – резултатите са представени на следните научни форуми:

1. Семинар с международно участие, организиран от ACM2 и Химическия факултет на ПУ „Околна среда, медицина, наноматериали – иновативни методи за пробоподготовка и анализ“, 29.05.2018 ПУ “Паисий Хилендарски”, гр. Пловдив, България :

1.1. Постерно участие на тема: „Спектрални методи за изследване и охарактеризиране на Ag и Au наночастици – възможности и предизвикателства“

1.2. Доклад на тема: „Characterization of nanomaterials by inductively coupled plasma mass spectrometry – capabilities and challenges“

2. **11-th Chemistry Conference** – постер на тема: “General Characteristics of AgNPs Analysis by spICP-MS ”

Част от резултатите са обобщени в статия: „General characteristics of silver nanoparticles analysis by Single Particle Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry“ V. Stefanova, L. Kaynarova, D. Georgieva, приета за публикуване в специално издание D, брой 51 на ВСС

**II. Работа по дисертацията**

Експерименталната работа по темата на дисертацията през първата година бе фокусирана върху охарактеризиране възможностите на маспектрометрията с индуктивно свързана плазма за определяне на Ag наночастици (НЧ) в разредени суспензии. Вторият аспект, застъпен в изследванията бе проверка на възможностите на UV-vis спектроскопията за получаване на предварителна информация относно среден диаметър на Ag наночастици в суспензия и оценка на стабилността на тези суспензии във времето.

## 1. Оптимизация на параметрите, влияещи върху регистрацията на Ag наночастици чрез spICP-MS

### 1.1 Подготовка на проби от сребърни наноклоиди за анализ със spICP-MS

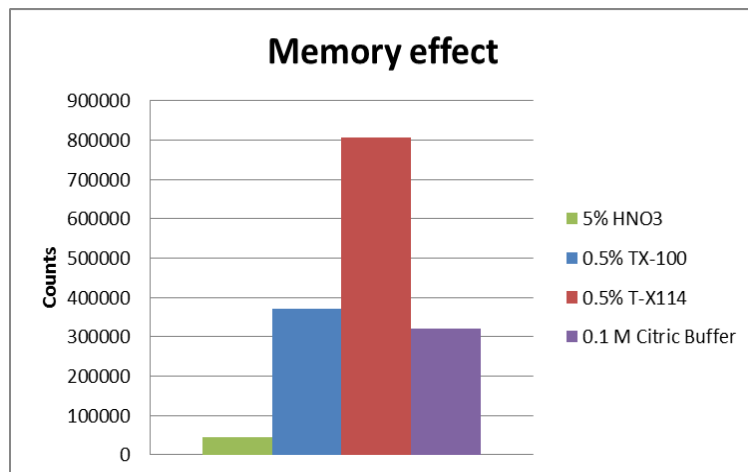
Основната цел на изследванията бе осигуряване на възможност за получаване на стабилни и хомогенни суспензии от наночастици с подходящ фактор на разреждане. Проверена бе възможността за възпроизводимо въвеждане на разредените наноклоиди, като бе направена оценка на транспортните загуби и ефекта на памет, в зависимост от вида на миешия разтвор и дисперсната среда.

#### 1.1.1 Избор на миеш разтвор

Сериозният ефект на памет, забелязан още в самото начало на експерименталната работа, наложи първо да се фокусираме върху избор на подходящ разтворител, за отстраняване на наночастиците, задържани по транспортния път. За целта бяха тествани 3 типа разтвори, които биха предотвратили задържането на наночастиците по стените на свързващите капилари и пулверизационната камера:

- 0.1M цитратен буфер – използван като стабилизатор на сребърни наночастици във воден разтвор
- 0.5% разтвори на нейонни повърхностно активни вещества (TX-100 и TX-114), които имат добри миешки свойства
- 5% разтвор на  $\text{HNO}_3$ , която има потенциал да разтвори задържаните частици

За оценка на „ефекта на памет“, след въвеждане на проба съдържаща наночастици и 10 минути промиване със съответния разтворител са измерени празни проби. Получените резултати са представени като общ сумарен сигнал за сребро (фигура 1) и брой пикове от наночастици (таблица 1) .



Фигура 1 Сумарен сигнал за  $^{107}\text{Ag}$ , регистриран в празна проба след трикратно промиване.

Таблица 1. Брой регистрирани пикове от наночастици в празна проба след трикратно промиване.

| Миеш агент           | Брой наночастици |
|----------------------|------------------|
| 5% $\text{HNO}_3$    | 5                |
| 0.1 М Цитратен буфер | 150              |
| 0.5% TX-110          | 170              |
| 0.5% TX-114          | 440              |

Както може да се види от представените резултати най-добри миещи свойства показва 5%  $\text{HNO}_3$ , за която броят на останалите след етапа на промиване НЧ е едва 5, а сумарният сигнал в празната проба е най-нисък. Най-неефективни като миещи разтворители се оказаха нейонните повърхностно активни вещества. Предполагаме, че това се дължи на способността им да модифицират стените на пробовъвеждащите капилляри, в резултат на което, сребърните НЧ се задържат по тях.

За следващите изследвания като миещ разтворител е избран 5% разтвор на  $\text{HNO}_3$ .

### 1.1.2. Избор на носещ разтворител

Носещият разтворител оказва влияние както върху стабилизирането на суспензията, така и върху възможността за извличане на сребро от НЧ в разтвора, което пряко влияе върху нивото на йонния сигнал, над който се регистрират пиковите, генерирани от наночастиците. Първият ефект е свързан с коректното определяне на частичковата концентрация, а вторият оказва влияние при определяне на т.нар. фонов еквивалентен диаметър (BED) и може да доведе до намаляване на диаметъра на НЧ, в резултат на частично разтваряне.

Като носещи разтворители бяха тествани 0.1 М цитратен буфер (който се използва като стандартен стабилизиращ агент за сребърни нано-колоиди); 0.5% разтвор на TX-100 и TX-114 (които са способни да модифицират повърхността на наночастиците, в резултат на което е възможно да имат стабилизиращи свойства); и двойно дестилирана вода (BDW). Подходящо разредени суспензии от референтен материал, съдържащ Ag наночастици са приготвени в среда на всеки от изследваните реагенти и са измерени по 3 реплики, като резултатите за регистрирания брой пикове и съответните фонов еквивалентни диаметри са представени в таблица 2. От таблицата се вижда, че броят на пиковите в носещ разтворител BDW и 0.1М цитратен буфер са статистически неразличими и има много добра възпроизводимост между отделните реплики. В присъствие на двете повърхностно активни вещества (TX-100 и TX-114) се наблюдава намаляване на регистрираните частици с ~28%, съпроводено с почти двукратно влошаване на възпроизводимостта. Това е в съгласие с извода направен от предходния експеримент. Що се касае до втория ефект, най-ниски стойности за фоновия еквивалентен диаметър получихме при нейонните ПАВ, което вероятно се дължи на образуването на защитен слой от ПАВ върху НЧ, предотвратяващ разтварянето им. Най-високи йонни сигнали, съответно и BED стойност са регистрирани при цитратния буфер, което свидетелства за частично разтваряне на среброто от НЧ в слабо киселата среда на носещия разтворител. На база получените резултати като носещ разтворител е избран BDW, която осигурява стабилност на въвежданите суспензии и поддържане на минимално ниво на йонния сигнал.

Таблица 2. Изследване влиянието на вида на носещия разтворител върху броя и стабилността на регистрираните сребърни НЧ и фоновия еквивалентен диаметър.

| Стабилизиращ агент | Брой пикове |           |           | $\bar{x} \pm SD$ | BED, nm |
|--------------------|-------------|-----------|-----------|------------------|---------|
|                    | Реплика 1   | Реплика 2 | Реплика 3 |                  |         |
| BDW                | 1110        | 1091      | 1124      | $1108 \pm 17$    | 13      |
| Цитратен буфер     | 1116        | 1148      | 1119      | $1128 \pm 18$    | 18      |
| TX-100             | 842         | 798       | 760       | $800 \pm 41$     | 10      |
| TX-114             | 826         | 789       | 752       | $789 \pm 37$     | 10      |

### 1.1.3. Подходи за хомогенизиране на нанокolloидни суспензии

Изследвано е влиянието на различни подходи за хомогенизиране на разредените нанокolloиди. За целта 2 разредени суспензии на сребърни наночастици със сертифицирани размери ( $40 \pm 4$  и  $60 \pm 8$  nm) са третирани по 3 метода: третиране в ултразвукова вана, Вортекс и клатачна машина, като времената за третиране са вариращи в различни диапазони. Резултатите са обобщени в таблица 3

Таблица 3 Влияние на подхода и времето за хомогенизиране на разредени разтвори на сребърни нанокolloиди върху количествената оценка на наночастиците (брой и среден диаметър)

| Проба                | Метод за хомогенизиране | Време за третиране, min | Брой наночастици | Среден диаметър, nm |
|----------------------|-------------------------|-------------------------|------------------|---------------------|
| Ag NPs<br>40nm 20ppt | Ултразвукова вана       | 10                      | 818              | 39                  |
|                      |                         |                         | 875              | 40                  |
|                      |                         |                         | 894              | 40                  |
|                      |                         | 40                      | 417              | 38                  |
|                      |                         |                         | 454              | 38                  |
|                      |                         |                         | 441              | 38                  |
|                      | Клатачна машина         | 10                      | 297              | 37                  |
|                      |                         |                         | 312              | 37                  |
|                      |                         |                         | 328              | 38                  |
|                      | Вортекс                 | 5                       | 837              | 39                  |
|                      |                         |                         | 836              | 39                  |
|                      |                         |                         | 799              | 40                  |
| Ag NPs<br>60nm 80ppt | Ултразвукова вана       | 10                      | 1271             | 61                  |
|                      |                         |                         | 1257             | 62                  |
|                      |                         |                         | 1205             | 58                  |
|                      |                         | 40                      | 1049             | 58                  |
|                      |                         |                         | 1052             | 57                  |
|                      |                         |                         | 1082             | 57                  |
|                      | Вортекс                 | 5                       | 1210             | 59                  |
|                      |                         |                         | 1231             | 59                  |
|                      |                         |                         | 1276             | 58                  |

Най-добри резултати и за двата референтни материала са отчетени при хомогенизиране с ултразвукова вана за 10 min и вортекс за 5 min, като и при двата метода са регистрирани съпоставим брой частици. С нарастване времето за третиране в ултразвуковата вана, броя частици значително намалява, като се вижда и слабо изразено намаляване в средния диаметър. Това може да е индикация за процес на частично разтваряне на НЧ под въздействие на УЗ поле. Най-неефективно се оказва хомогенизирането с клатачна машина.

### 1.1.4 Определяне на подходящ фактор на разреждане.

За коректното определяне фактора на разреждане разработихме теоретичен модел за неговото изчисляване. Тъй като при sr-ICP-MS метода не може да се оцени формата на наночастиците, всички количествени връзки са постулирани за оценка на сферични наночастици и определянето на параметрите на тяхното разпределение по размери. Затова предложеният модел е базиран на фундаментални връзки между маса,

плътност, състав и диаметър на наночастиците. При известни изходни данни за състава и масовата фракция на анализа, плътността на материала и средния диаметър на изследваните наночастици може да се изчисли броят на атомите, които се съдържат в една наночастица по уравнение (1). Имайки предвид масовата концентрация на анализа в изходните разтвори (или проби), може да се определи броят частици, съдържащи се в 1 ml уравнение (2).

$$No_{atoms}/NP = \frac{\frac{1}{6} \times \pi \times d^3 \times \rho \times f \times 6.02214 \times 10^{23}}{A_m} \quad (1)$$

$$\# \text{ Particles/ml} = \frac{C_{\text{sample}} \times 6.02214 \times 10^{23}}{A_m \times No_{atoms}/NP} \quad (2)$$

$$DF = \frac{No_{\text{peaks}_{exp}}}{No_{\text{peaks}_{des}}} = \frac{\# \text{ Particles/ml} \times \eta_t \times V \times t_d}{t_{acq} \times 10^2} \quad (3)$$

Теоретичния модел е представен в таблица 4 като в него са включени както първични данни за материала на изследваните наночастици (моларна маса, масова фракция и плътност), така и данни за конкретния материал, който ще се изследва като обща масова концентрация и среден диаметър на наночастиците. Всички описани данни са включени в посочените по-горе уравнения (1 и 2).

В модела са инкорпорирани и инструменталните параметри, които оказват влияние при определяне на частичковата концентрация (дебит на въвеждания поток проба, транспортна ефективност, време за интегриране на сигнала и време за измерване). Тези параметри са директно въведени в уравнение 3, което позволява директно изчисление на фактора на разреждане, като отношение на изчисления брой пикове в изходния разтвор, към желан брой пикове в разрежданата проба за измерване.

*Таблица 4. Теоретичен модел за изчисление на фактора на разреждане на нанокolloиди при известни физически характеристики, масова концентрация на пробата и параметри на инструменталното измерване*

| Характеристики на наночастици                           |          |                                                         |                       |
|---------------------------------------------------------|----------|---------------------------------------------------------|-----------------------|
| Аналит                                                  | Ag       | Плътност (g cm <sup>-3</sup> )                          | 10.49                 |
| Моларна маса - A <sub>m</sub> (g mol <sup>-1</sup> )    | 107.8682 | Масова фракция на анализа                               | 1                     |
| <b>Първични данни</b>                                   |          | <b>Изчисления</b>                                       |                       |
| Диаметър – d (nm)                                       | 40       | № атоми/NPs                                             | 1.96x10 <sup>6</sup>  |
| Концентрация на пробата (mg L <sup>-1</sup> )           | 20       | Частичкова концентрация (# Particles mL <sup>-1</sup> ) | 5.69x10 <sup>10</sup> |
| <b>SP-ICP-MS параметри</b>                              |          | Изчислен брой пикове                                    | 1.28x10 <sup>9</sup>  |
| Дебит на въвеждания поток проба (ml min <sup>-1</sup> ) | 0.342    | Общ брой измервания                                     | 12000                 |
| Транспортна ефективност                                 | 0.066    |                                                         |                       |
| Време за интегриране, ms                                | 5        | Желан брой пикове                                       | 1200                  |
| Време за измерване, s                                   | 60       | Фактор на разреждане                                    | 1.07x10 <sup>6</sup>  |

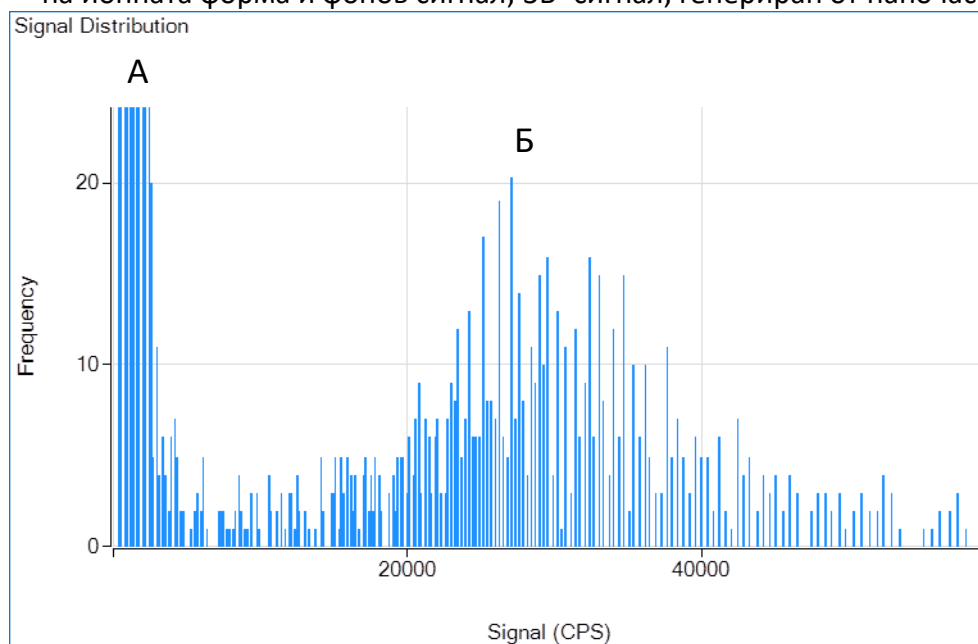
За да определим желанят брой пикове, които да се регистрират при зададените времеви параметри на измерване, избрахме да работим в отношение 1:10 (брой

регистрирани пикове към общ брой измервания), което ни дава 95% статистическа сигурност, изчислена с Поасонова статистика, че няма вероятност да постъпят две частици във времето за интегриране.

Факторът на разреждане е критична характеристика при spICP-MS, защото именно той осигурява последователното постъпване на НЧ в плазмата и възможността да се регистрират пикове, генерирани от индивидуални частици. Включването на времевите параметри на измерването (време за интегриране и общото време за измерване на конкретна проба), позволява за всеки конкретен метод за се актуализира броя желани пикове, за които статистическата оценка за съвпадение на две частици е надеждно параметрирана.

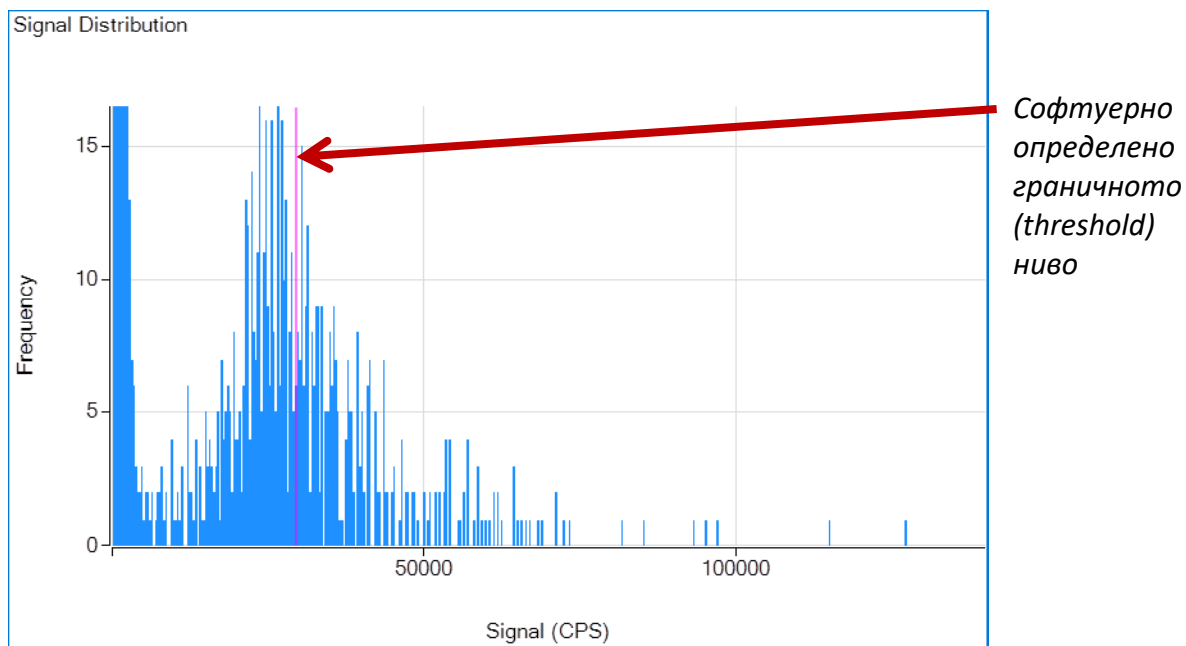
### 3. Определяне на граничен сигнал (threshold) за идентификация на пиковите сигнали.

spICP-MS позволява едновременно наблюдение на сигналите генерирани от йонно сребро и тези, дължащи се на наночастици, в резултат на което се генерират две разпределения на сигналите - фигура 2 А-постоянен сигнал, който е сума от сигнал на йонната форма и фонов сигнал; 3Б- сигнал, генериран от наночастици



Фигура 2. Статистическа оценка за честотата на поява на сигнали, генерирани от йонна форма и наночастици, в рамките на едно измерване на разреден разтвор на RM (AgNPs 40 nm, 20 ng/l)

За да бъде коректно изчислена частичковата концентрация е необходимо въвеждането на т.нар. граничен сигнал, който позволява разделянето на фоновите сигнали, от сигналите на наночастиците. Софтуерът на апарата предлага опция за автоматично определяне на това ниво, но при работа с него установихме, че не винаги заложеният алгоритъм успява коректно да раздели двете групи сигнали. Проблемът с определяне на threshold нивото е илюстриран на фигура 3.



Фигура 3. Автоматично идентифициране на граничното (threshold) ниво на сигнала, разделящо двете групи сигнали – генерирани от  $Ag^+$  и от AgNPs.

За да сме сигурни, че този параметър е адекватно определен разработихме статистически модел за определяне на threshold нивото. За целта суровите сигнали са превърнати в count-и и наночастиците са клъстерирани по честота на поява за съответните сигнали (counts) , както е показано в таблица 5.

Моделът позволява гъвкавост при промяна както на самите сигнали, така и на границите на интервалите, в които е оценява честотата на поява. Това е полезно от гледна точка на факта, че измерените сигнали са фундаментално право пропорционални на масата на частиците, докато при оценяване на разпределение по размери, връзката маса-диаметър следва кубична зависимост. От казаното следва да се очаква, че за дори малко нарастване на диаметъра на относително големи НЧ, нарастването на сигнала ще бъде ясно изразено, докато аналогично нарастване на диаметъра на малките НЧ, не може да се прояви като забележима разлика в генерирания сигнал.

Таблица 5. Таблица за изчисляване на честотата на поява на сигналите регистрирани при въвеждане на PM AgNPs 40 nm (4 повторения)

| Count | RM Ag NPs<br>40 nm; 50<br>ppt; BDW | Ag NPs<br>40 nm; 50<br>ppt; BDW | Ag NPs<br>40 nm; 50<br>ppt; BDW | Ag NPs<br>40 nm; 50<br>ppt; BDW |
|-------|------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 0     | 7403                               | 5723                            | 4953                            | 4477                            |
| 7     | 908                                | 1602                            | 1727                            | 1879                            |
| 9     | 546                                | 1166                            | 1533                            | 1682                            |
| 12    | 190                                | 466                             | 686                             | 796                             |
| 16    | 74                                 | 118                             | 168                             | 212                             |
| 20    | 55                                 | 59                              | 78                              | 65                              |
| 24    | 60                                 | 58                              | 58                              | 70                              |
| 29    | 62                                 | 79                              | 52                              | 86                              |
| 35    | 115                                | 109                             | 107                             | 104                             |
| 42    | 169                                | 141                             | 137                             | 167                             |
| 49    | 253                                | 234                             | 245                             | 211                             |
| 57    | 327                                | 329                             | 310                             | 311                             |
| 66    | 337                                | 352                             | 358                             | 375                             |
| 76    | 321                                | 305                             | 328                             | 284                             |
| 87    | 208                                | 209                             | 215                             | 243                             |
| 99    | 132                                | 136                             | 143                             | 149                             |
| 111   | 97                                 | 127                             | 116                             | 101                             |
| 125   | 73                                 | 92                              | 76                              | 101                             |
| 140   | 63                                 | 61                              | 76                              | 73                              |
| 157   | 44                                 | 53                              | 61                              | 40                              |
| 174   | 32                                 | 37                              | 31                              | 30                              |
| 193   | 22                                 | 25                              | 28                              | 24                              |
| 213   | 16                                 | 9                               | 11                              | 17                              |
| 234   | 7                                  | 11                              | 14                              | 11                              |
| 256   | 4                                  | 2                               | 7                               | 8                               |
| 280   | 3                                  | 5                               | 4                               | 7                               |
| 306   | 22                                 | 37                              | 22                              | 24                              |

Разгледани са 4 случая за избор на гранично ниво като резултатите са представени в таблица 6.

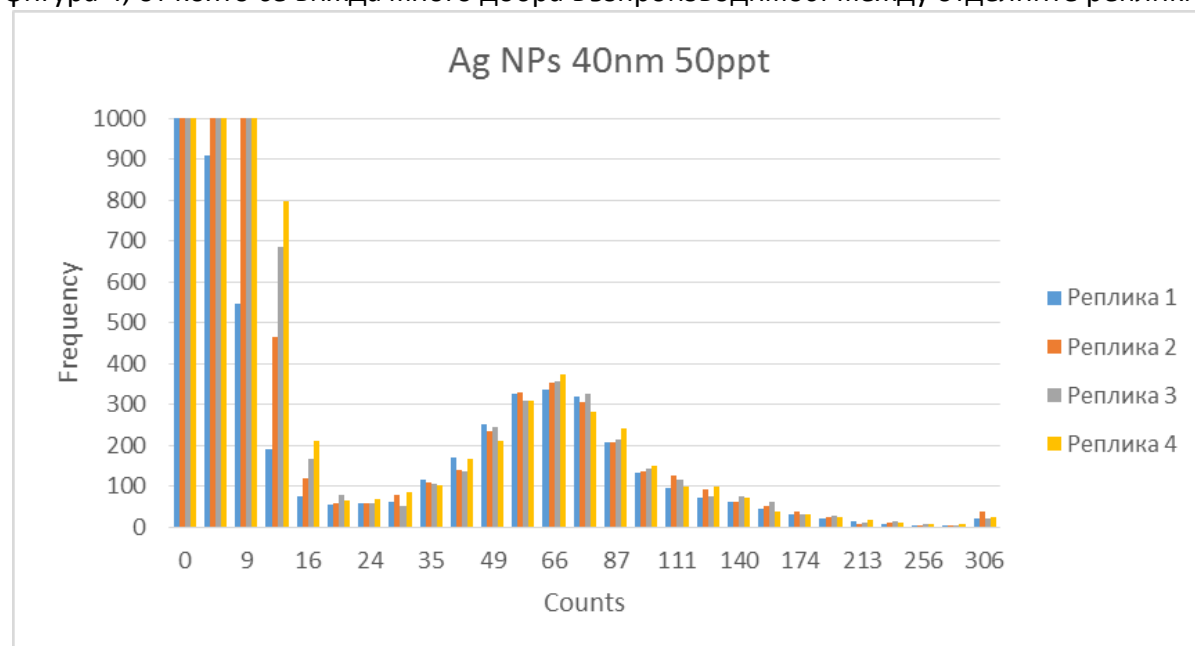
Таблица 6. Регистриран брой наночастици за 4 реплики при въвеждане на PM AgNPs 40 nm и статистическа оценка по отношение на средна стойност и стандартно отклонение

| Threshold<br>ниво, counts | Реплика 1 | Реплика 2 | Реплика 3 | Реплика 4 | X ср | SD | RSD, % |
|---------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|------|----|--------|
| >12                       | 2474      | 2551      | 2623      | 2689      | 2584 | 93 | 3,6    |
| >16                       | 2422      | 2470      | 2477      | 2501      | 2468 | 33 | 1,3    |
| >20                       | 2367      | 2411      | 2399      | 2436      | 2403 | 29 | 1,2    |
| >24                       | 2307      | 2353      | 2341      | 2366      | 2342 | 25 | 1,1    |

За определяне на граничното ниво на сигнала са търсени минимумите в честотите на поява, които разделят двата домейна, съответно на йонен сигнал и НЧ.

С изключение на първия случай, при който имаме threshold ниво >12 counts и най-вероятно е захваната част от разпределението на йонния сигнал, при всички останали случаи получихме статистически неразличими резултати за брой регистрирани частици.

На база направените изчисления, разпределението на двата сигнала е показано на фигура 4, от която се вижда много добра възпроизводимост между отделните реплики.



Фигура 4. Възпроизводимост на разпределението на сигналите по честоти на поява за 4 реплики от PM AgNPs .

### 3. Влияние на времето за интегриране върху нивото и стабилността на фоновия сигнал и брой пикове.

#### 3.1. Влиянието на времето за интегриране върху фоновия сигнал

Стабилността на фоновия сигнал е от решаващо значение за нивото на граничния сигнал, над който могат да се различават наночастици. Типичен за реализацията на spICP-MS метода е стремежът към кратки времена на измерване, което намалява рисковете от попадане на 2 НЧ в единичен времеви сегмент на измерването. От друга страна, намаляването на времето за интегриране влошава възпроизводимостта на измерването.

Затова е изследвано влиянието на времето за интегриране в интервала от 3 до 20 ms при измерване само на празна проба (Фигура 5). При кратките времена за интегриране, се вижда, че сигналът на фона не е нормално разпределена величина и съответно в този случай, не могат да бъдат прилагани за подходите статистически оценки на нормално разпределение като средна стойност и стандартно отклонение. От фигурата се вижда, че с нарастване на времето за интегриране нараства и самият сигнал (акумулират се йони за по-дълъг период), което води до неговото стабилизиране и съответно намаляване нивото на шума.

В таблица 6 са представени данни за средната стойност, стандартното отклонение и са оценени статистически съответните граници на откриване и определяне (като сигнал на празната проба), които могат да бъдат използвани при статистическо разделяне на фоновия сигнал от съответните НЧ.

От данните в таблица 6 се вижда, че нивата на граничния сигнал, разделящ домейните на фона и НЧ, коментиран в предишния етап на поучването (виж фиг 4 и таблица 5, където като разделител бе търсен минимума в честотите на поява на сигналите) добре съответства на представените в таблица 6 статистическите оценки.



Фигура 5. Влияние на времето за интегриране върху плътността на разпределение (нормирана в %) на фонове сигнали за Ag.

|                | Dwell time |      |      |       |       |
|----------------|------------|------|------|-------|-------|
| Blank (counts) | 3 ms       | 5 ms | 8 ms | 14 ms | 20 ms |
| Average (n=3)  | 1.3        | 3.2  | 5.4  | 9     | 11    |
| SD             | 1.6        | 2.4  | 3.0  | 4     | 4     |
| LOD (3*SD)     | 6          | 11   | 14   | 22    | 24    |
| LOQ (6*SD)     | 11         | 18   | 23   | 35    | 36    |

Таблица 6. Влияние на времето за интегриране върху статистическите оценки на фоновия сигнал - средна стойност, стандартно отклонение и съответните граници на откриване и определяне.

### 3.2. Влиянието на времето за интегриране върху броя наночастици.

По отношение на брой регистрирани частици, при ниските времена на интегриране са отчетени и най-висок брой наночастици. С увеличаване на времето за интегриране намалява и броят на регистрирания брой частици, респективно нараства вероятността за попадане на 2 частици в единичен сегмент на измерването. Резултатите от броя на регистрираните пикове при измерване на един и същи разтвор (AgNPs 40 nm, с масова концентрация 20 ng/l) за и вариращи времена на интегриране (3-20 ms) са представени в таблица 7.

| Време за интегриране    | 3ms  | 5ms  | 8ms | 14ms | 20ms |
|-------------------------|------|------|-----|------|------|
| Средна стойност брой НЧ | 1012 | 1070 | 315 | 325  | 412  |
| RSD, %                  | 1.7  | 4.6  | 4.9 | 4.4  | 1.5  |

Таблица 7. Влияние на времето за интегриране върху броя на регистрираните НЧ при измерване разтвор (AgNPs 40 nm, с масова концентрация 20 ng/l) за и вариращи времена на интегриране (3-20 ms).

Това потвърждава необходимостта при всеки конкретен режима на измерване, да се съобразява разреждането с вероятността за припокриване на пиковете, въз основа на Поасоновата статистика. От изчисленията, които направихме се доказва, че

спазването на устойчиво отношение **брой НЧ/ общ брой измервания** в рамките на конкретен метод дава лесна и надеждна оценка за вероятността от съвпадение на наночастици. При стойности на отношението >10, вероятността от съвпадение на 2 частици е <5%, тоест статистическата сигурност за регистриране на единична НЧ е > 95%.

#### 4. Определяне на масовата фракция на наночастиците

splCP-MS позволява да се направи статистическа оценка на сигналите генерирани от наночастици, както и да се определи концентрацията на йонно сребро в пробата. Тъй като работим при много големи разреждания и кратки времена за интегриране на практика сигналът, генериран от йонно сребро се намира под границата на откриване. За това ние предложихме подход за определяне на масовата фракция на наночастиците. Масовата фракция показва каква част от общата концентрация на наноклоидната суспензия се носи от наночастици и е изчислена като отношение на сума от сигналите на наночастиците към сумата от всички регистрирани сигнали. В таблица 7 са показани изчислените резултати за масовата фракция на две суспензии от сребърни наночастици.

| Вид на RM                        | AgNPs 40 nm (75 $\mu\text{g L}^{-1}$ ) |            |              | AgNPs 60nm (250 $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) |            |              |
|----------------------------------|----------------------------------------|------------|--------------|----------------------------------------|------------|--------------|
| Реплика No                       | 1                                      | 2          | 3            | 1                                      | 2          | 3            |
| Сума от NPs пикове (counts)*     | 91050                                  | 96938      | 103709       | 274489                                 | 265295     | 256551       |
| Сума на всички сигнали (counts)* | 104621                                 | 112292     | 121818       | 377564                                 | 367024     | 364639       |
| % масова фракция на AgNPs        | 87.0                                   | 86.3       | 85.1         | 72.7                                   | 72.3       | 70.4         |
|                                  | <b>Average</b>                         | <b>SD</b>  | <b>RSD %</b> | <b>Average</b>                         | <b>SD</b>  | <b>RSD %</b> |
| <b>% AgNPs</b>                   | <b>86.2</b>                            | <b>1.0</b> | <b>1.1</b>   | <b>71.8</b>                            | <b>1.2</b> | <b>1.7</b>   |

Таблица 7.Определени масови фракции на две суспензии от сертифицирани референтни материали сребърни наночастици със средни размери 40 и 60 nm.

От получените резултати се вижда, че 86-71 % от общата масова концентрация се на предлаганите от Sigma Aldrich референтни материали се носи от наночастиците.

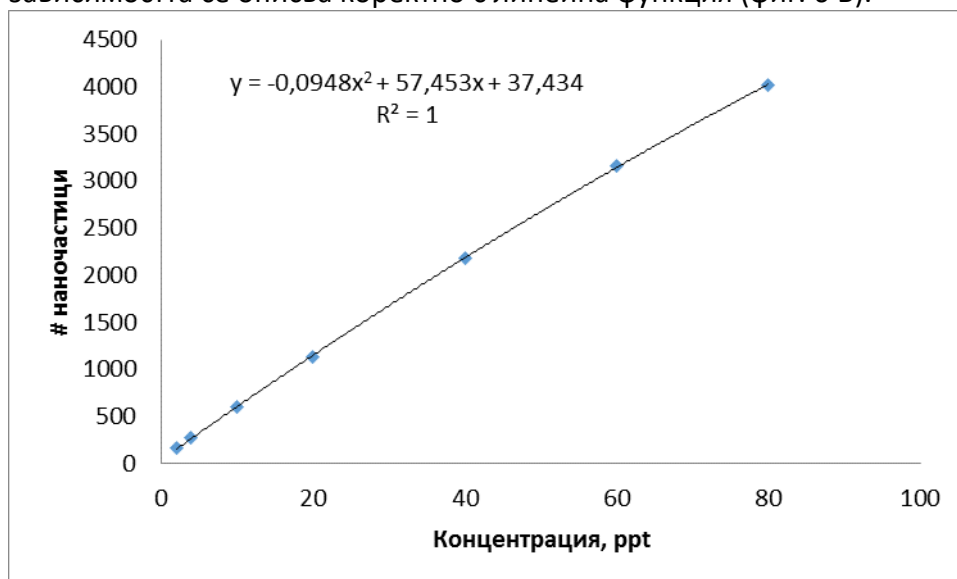
#### 5 Определяне на частичкова концентрация в суспензии на РМ

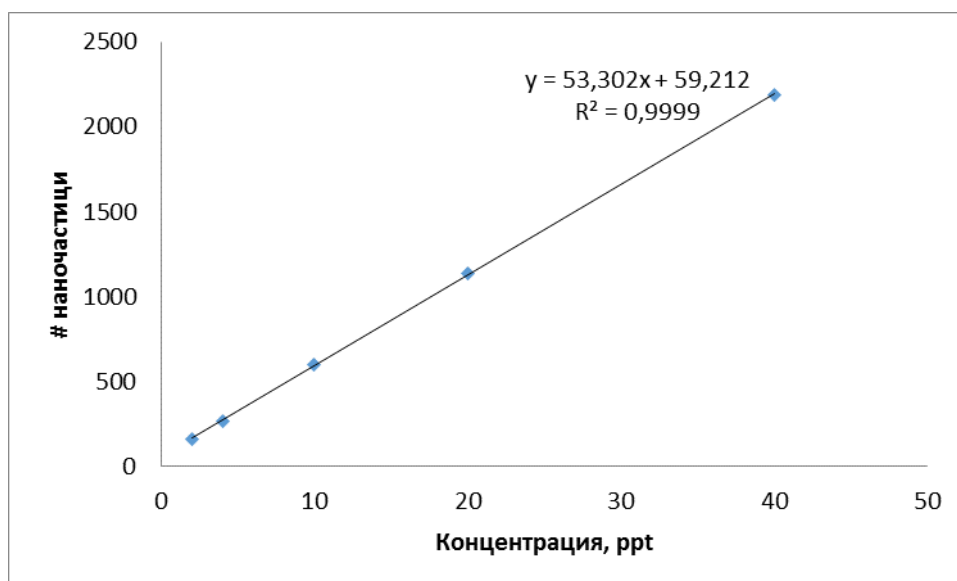
Изчислена е частичковата концентрация на същите два референтни материала с размери 40 и 60 nm. За целта коригирахме общата масова концентрация с експериментално определената в предишното изследване масовата фракция. За да валидираме метода направихме сравнение между брой изчислени наночастици по теоретичния модел с експериментално регистрирани наночастици. Резултатите са показани в таблица 8, като за двата работни разтвора получихме добив по отношение на брой частици над 90%.

| Вид RM       | Обща<br>масова<br>концентрация RM<br>(ng L <sup>-1</sup> ) | Коригирана<br>масова<br>концентрация (ng L <sup>-1</sup> )* | Изчислен<br>брой<br>наночастици<br>** | Брой наночастици            |       | Добив % |
|--------------|------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------|-------|---------|
|              |                                                            |                                                             |                                       | Средна<br>стойност(<br>n=3) | RSD % |         |
| Ag NPs 40 nm | 2                                                          | 1,7                                                         | 141                                   | 159 ±15                     | 9.4   | 113     |
|              | 4                                                          | 3.4                                                         | 281                                   | 268 ±21                     | 7.8   | 95      |
|              | 10                                                         | 8.6                                                         | 703                                   | 599 ±27                     | 4.5   | 85      |
|              | 20                                                         | 17                                                          | 1106                                  | 1053 ±22                    | 2.1   | 95      |
|              | 40                                                         | 34                                                          | 2821                                  | 2185 ±40                    | 1.8   | 77      |
|              | 50                                                         | 43                                                          | 2762                                  | 2437 ±28                    | 0.7   | 88      |
|              | 60                                                         | 50                                                          | 4218                                  | 3155 ±52                    | 1.6   | 75      |
|              | 80                                                         | 66                                                          | 5624                                  | 4021 ±86                    | 2.1   | 71      |
| Ag NPs 60 nm | 250                                                        | 180                                                         | 2597                                  | 2175 ±56                    | 2.6   | 84      |
|              | 125                                                        | 90                                                          | 1295                                  | 1209 ±3                     | 2.7   | 93      |

Таблица 8. Верифициране на *spICP-MS* метода по отношение на определяне на частичкова концентрация, след корекция на масовата фракция на НЧ в два референтни материала, със съответно представените добиви, спрямо теоретично изчисления брой НЧ теоретичния при прилагане на модел и въвеждане на данните от производителя за обща масова концентрация и среден размер на AgNPs.

За да определим докъде се простира линейния диапазон по отношение концентрация-брой частици, приготвихме серия от проби съдържащи сребърни наночастици с градиращи масови концентрации на Ag и от двата референтни материала. Зависимостта между регистриран брой наночастици и масова концентрация на наноклоидите в целия изследван диапазон за CPM с размери 40 nm е представена на фигура 6. От фигура 6 А) се вижда, че при концентрация над 40 ppt има леко закривяване, което означава, че вече сме извън линейния диапазон. Докато при лимитиране на масовата концентрация до 40 ppt (тоест броят регистриране частици е <2500), зависимостта се описва коректно с линейна функция (фиг. 6 Б).





Фигура 6. Изследване на линейния диапазон при определяне на частичкова концентрация на разредени наносуспензии от сребърни колоиди (40 nm). А) зависимост на брой регистрирани НЧ/обща масова концентрация на суспензията в целия изследван диапазон; Б) област на линейна зависимост.

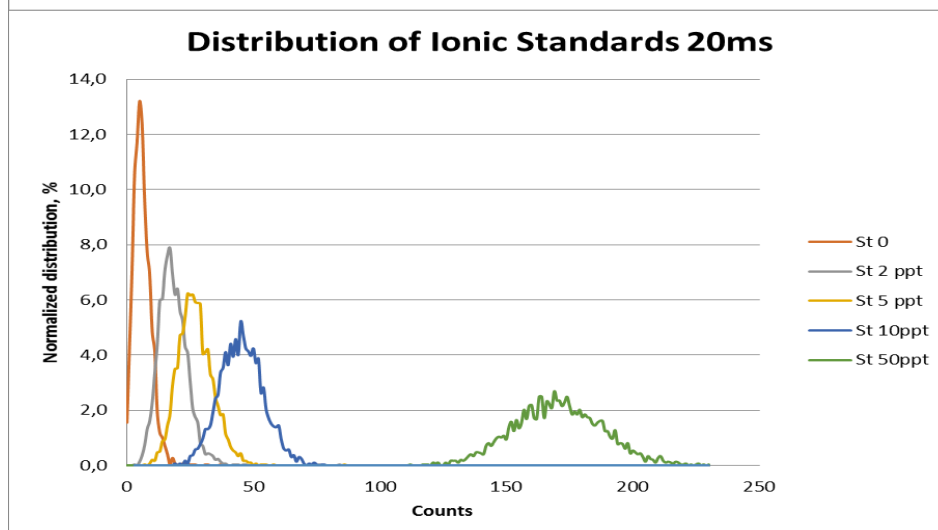
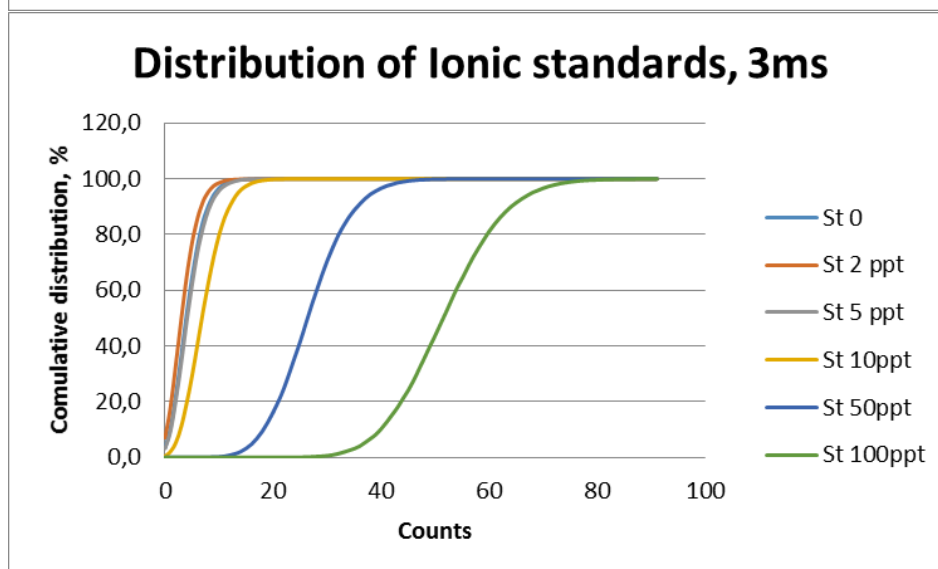
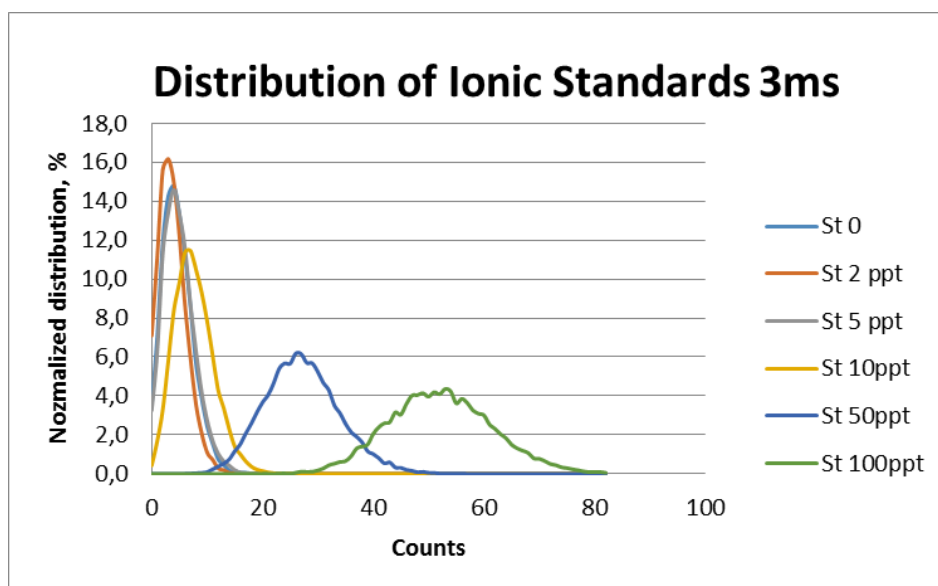
Представените резултати са в съгласие с коментираната по-горе статистическа оценка за вероятността от съвпадение на 2 НЧ в единичен времеви сегмент, основана на Поасоновата статистика. Когато съотношението брой регистрации/брой частици стане по-голямо от 5, вероятността за регистриране на единични НЧ, съответно намалява до 90% което е причина за излизане извън линейната област.

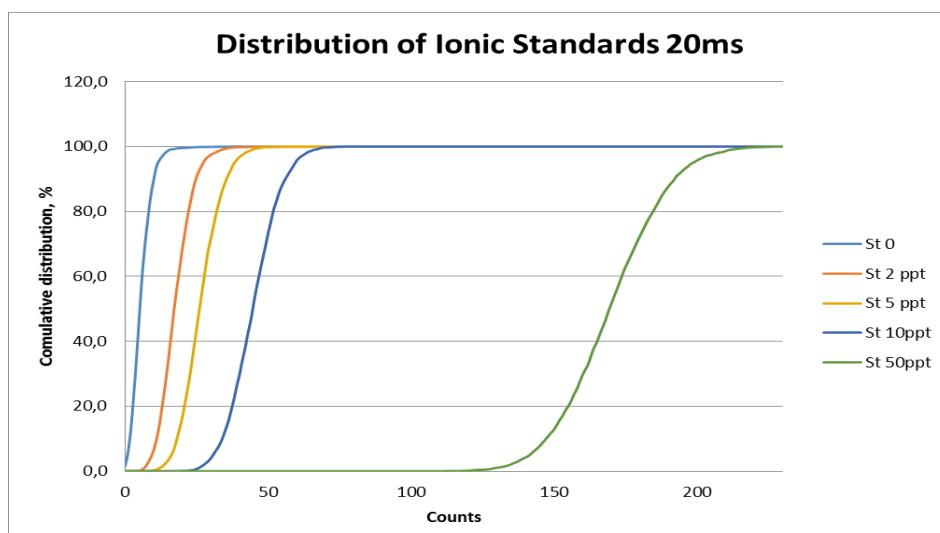
Подобни резултати са получени при изследване на втория РМ (60 nm).

Следователно линейният динамичен диапазон на spICP-MS по отношение на определяне на частичкова концентрация е силно ограничен поради фундаментални статистически причини и този факт трябва да се има предвид при приложението на метода.

## 6. Влияние на нивото на йонния сигнал върху аналитичните характеристики на SP-ICP-MS – BED, LOD по отношение на размер

Оценено беше влиянието на йонния сигнал върху фоновия еквивалентен диаметър (BED) и границата на откриване по размери. За целта бяха приготвени и измерени серия от йонни стандарти при различни времена за интегриране. На фигура 7 са представени резултатите като нормалното и кумулативно разпределение на йонните сигнали при градираща концентрация на разтвори на  $\text{Ag}^+$  в зависимост от времето за интегриране.





Фигура 7. Нормирано разпределение на йонни сигнали и кумулативни функции на разпределение, представени за две стойности на времето за интегриране (3 и 20ms).

От графиките се вижда, че при много кратките времена на интегриране (3 ms), при измерване на разтвори с много ниски концентрации на  $\text{Ag}^+$  (2 и 5 ppt), на практика йонният сигнал е неразличим от този на фона. С нарастване на времето за интегриране нараства и сигнала, като при по-големите времена за интегриране, сигналът става твърде висок, което води до значително нарастване на фоновия еквивалентен диаметър. Като заключение може да се каже, че нарастването на концентрацията на йонните стандарти води до нарастване на фоновия еквивалентен диаметър. Същата зависимост се наблюдава и при увеличаване времето за интегриране. Изчислените BED стойности да всички изследвания се представени в таблица 7.

Таблица 7. Фонови еквивалентни диаметри, определени в зависимост от концентрацията на  $\text{Ag}^+$  с времето за интегриране на сигналите.

| Време за интеграция (tdwell), ms | Background Equivalent Diameter, nm |          |          |          |          |           |           |
|----------------------------------|------------------------------------|----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|
|                                  | St 0                               | St 2 ppt | St 5 ppt | St 10ppt | St 50ppt | St 100ppt | St 500ppt |
| 3                                | 0                                  | 8        | 11       | 14       | 24       | 30        | 51        |
| 5                                | 0                                  | 10       | 13       | 16       | 28       | 35        | 60        |
| 8                                | 0                                  | 11       | 15       | 19       | 33       | 41        | 70        |
| 10                               | 0                                  | 12       | 16       | 21       | 35       | 44        | 76        |
| 14                               | 0                                  | 13       | 18       | 23       | 39       | 50        | 85        |
| 20                               | 0                                  | 15       | 21       | 26       | 44       | 56        | 95        |

Заедно с това следва да се отбележи, че увеличаването на времето за интегриране води до стабилизация на йонния сигнал, което съответно намалява граничния диаметър на наночастиците, които статистически могат да се различат от фона. Именно този диаметър определя и границата на откриване на sp-ICP-MS метода по отношение на размера на охарактеризираните наночастици.

Считаме, че времена за интегриране в интервала 5-8 ms са оптимален компромис позволяващ поддържане относително ниско ниво в комбинация с приемлива

стабилност на йонния сигнал и осигуряват постигане на добри граници на откриване по отношение на размер на НЧ.

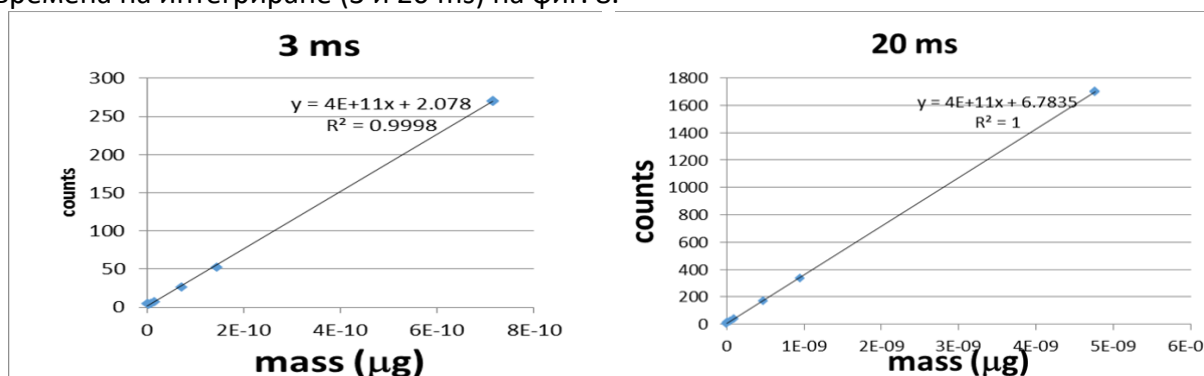
## 7. Разпределение по размери – сравнение на калибрация по референтен материал и калибрация по йонни стандарти.

Направено беше сравнение на разпределението по размери при калибрация по референтен материал (алгоритъм, който се предлага от специализирания софтуер на ICP-MS инструмента за обработка на сигнали от НЧ) и калибрация по йонни стандарти.

За целта приготвихме серия от стандартни разтвори, които бяха измерени при различни времена за интегриране. Концентрациите на стандартните разтвори бяха преобразувани в маса на сребро, попадаща в единичен времеви сегмент на измерването по уравнение 4, в което са въведени числените стойности за текущите параметри на измерването като: транспортна ефективност, обемна скорост на въвеждания разтвор и време за интегриране на сигнала.

$$W(\mu\text{g/event}) = [\eta * q(\text{ml/ms}) * t(\text{dt}) * C(\mu\text{g/ml})] \quad (4)$$

След трансформиране на концентрациите в маса, бяха изчислени регресионните линейни зависимости за *регистриран сигнал/маса на Ag*, които са представени за времена на интегриране (3 и 20 ms) на фиг. 8.



Фигура 8. Регресионни линейни зависимости за *регистриран сигнал (counts)/маса на Ag (μg)*, които са представени за времена на интегриране (3 и 20 ms)

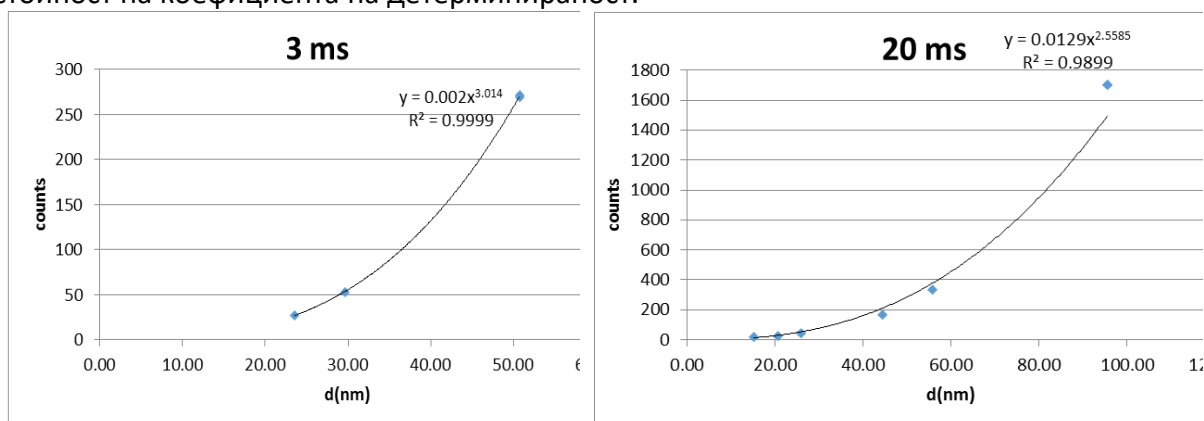
Както се вижда от представените на графиките данни, линейният динамичен диапазон на връзката *сигнал/маса на Ag* е значително по-голям от коментирания по-рано за частичкова концентрация на нанокolloидите, което е сред безспорните предимства на ICP-MS метода.

Тъй като връзката между масата и диаметъра на НЧ фундаментално следва кубична зависимост, изчислихме диаметрите, които съответстват на определените маси на сребро, използвайки модел, представен в таблица 8., съгласно който масите бяха преобразувани в диаметри.

|                                                                                              |       |                                                        |             |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|-------|--------------------------------------------------------|-------------|
| mass of NP ( $\mu\text{g}$ )= $1/6 \cdot \pi \cdot 10^{-15} \cdot \rho \cdot d(\text{nm})^3$ |       |                                                        |             |
| $1/6 \cdot \pi =$                                                                            | 0.52  | <b>constant= <math>1/6 \cdot \pi \cdot \rho</math></b> | <b>5.49</b> |
| $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> ) Ag=                                                              | 10.49 |                                                        |             |
| mass of NP ( $\mu\text{g}$ )= $0.52333 \cdot 10.49 \cdot d(\text{nm})^3 \cdot 10^{-15}$      |       |                                                        |             |
| <b><math>d(\text{nm})=10^5 \cdot [\text{mass NP}(\mu\text{g})/5.489]^{1/3}</math></b>        |       |                                                        |             |

Таблица 8. Изчислителен модел за преобразуване на маса на сребро в диаметър на НЧ, при конкретни параметри на измерване на йонни стандарти.

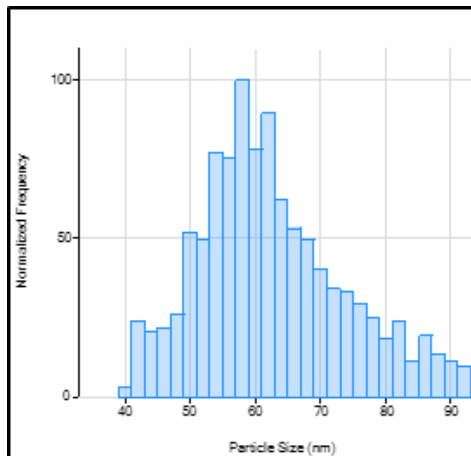
На фигура 9 е илюстрирана зависимостта на регистрираните сигнали от диаметъра на наночастиците при двете гранични времена на интегриране ( 3 и 20 ms) . Както се вижда от представените функции, експерименталните данни следват кубична зависимост на диаметъра на НЧ от регистрираните сигнали. Отклонението от тази зависимост, представено на графиката при 20 ms се дължи на включване на данни за диаметри на НЧ, които са по-ниски от съответните BED стойности представени в таблица 7. Ако при изчисление на регресионното уравнение тези стойности, които са под границата на откриване по отношение на диаметъра на наночастиците се изключат, то степенният показател е статистически неразличим от 3, при висока стойност на коефициента на детерминираност.



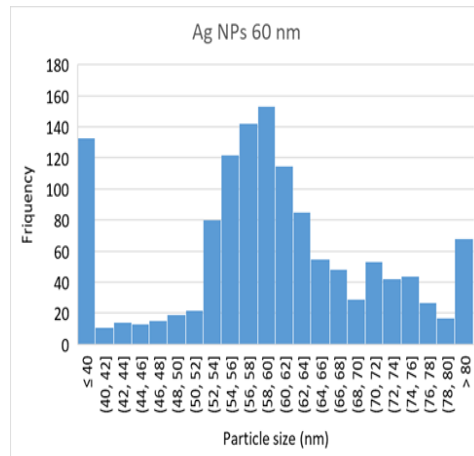
Фигура 9. Зависимост на регистрираните сигнали от диаметъра на наночастиците при двете гранични времена на интегриране ( 3 и 20 ms) със съответните регресионни уравнения и коефициенти на детерминираност .

За да верифицираме подхода за калибрация на размерите на НЧ по йонни стандарти, анализирахме два РМ с деклариран от производителя данни по отношение на среден размер на AgNPs със съответната неопределеност. Направените статистически оценки за разпределението по размери, бяха сравнени и с експериментално получените разпределения на частиците при калибрация по референтен материал, която е заложена в софтуера (фигура 10). За да проверим възможността за идентифициране на сложни разпределения по размери, направихме и оценка на смес от двата референтни материала, за които бе наблюдавано ясно бимодално разпределение на частиците с два максимума, които добре съответстват на размерите на AgNPs с най- висока чистота на поява при двата СРМ.

### CPM Sigma Aldrich $60 \pm 8$ nm

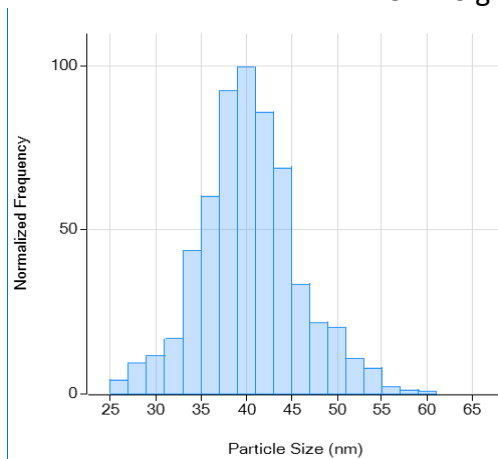


A

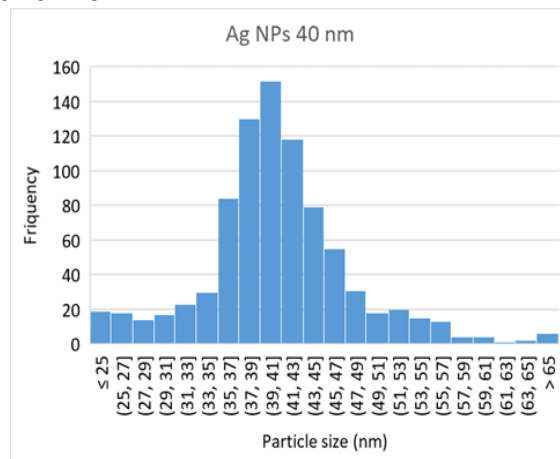


Б

### CPM Sigma Aldrich $40 \pm 4$ nm

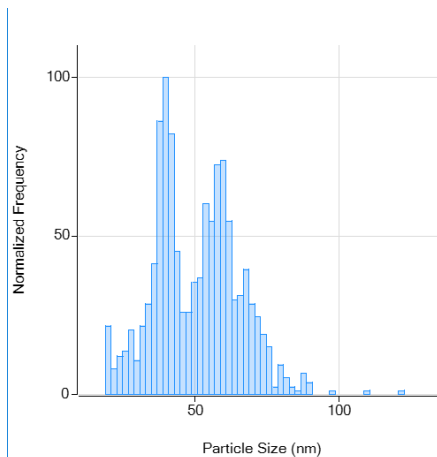


A

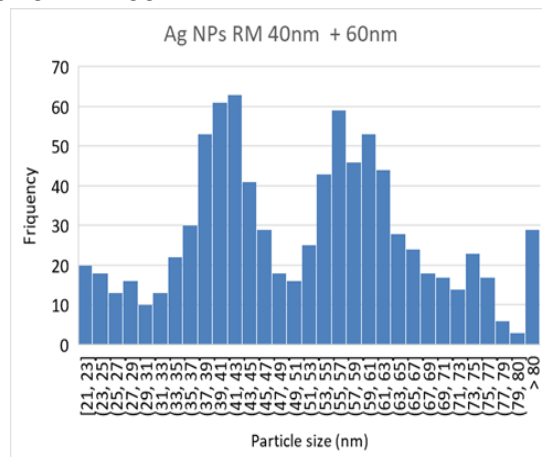


Б

### AgNPs смес $40 \text{ nm} + 60 \text{ nm}$



A



Б

Фигура 10. Сравнение на експериментално получени оценки за разпределение по размери при индивидуално измерване и едновременно въвеждане на смес от CPM AgNPs. Калибрирането по размери е извършено чрез: А) референтен материал с известен размер (заложен в софтуера на инструмента) и Б) калибриране по йонни стандарти на сребро и преобразуване в маса ( и диаметър на НЧ)).

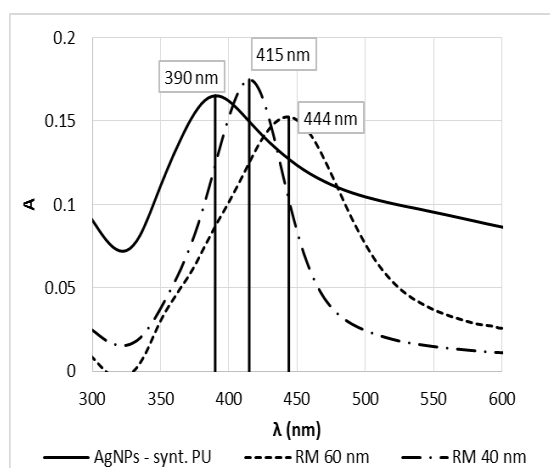
Получените резултати за разпределенията по размери при двата подхода на калибрация са съпоставими. Получените оценки за средните диаметри добре съответстват на данните от сертификата на производителя.

Разработеният подход за калибрация по йонни стандарти, ни дава възможност приложение на spICP-MS метода дори в случаите, когато няма референтен материал с гарантиран размер на наночастиците.

## 8. UV-VIS метод за предварително определяне на размер на Ag наночастици от CPM и наночастици с неизвестен размер.

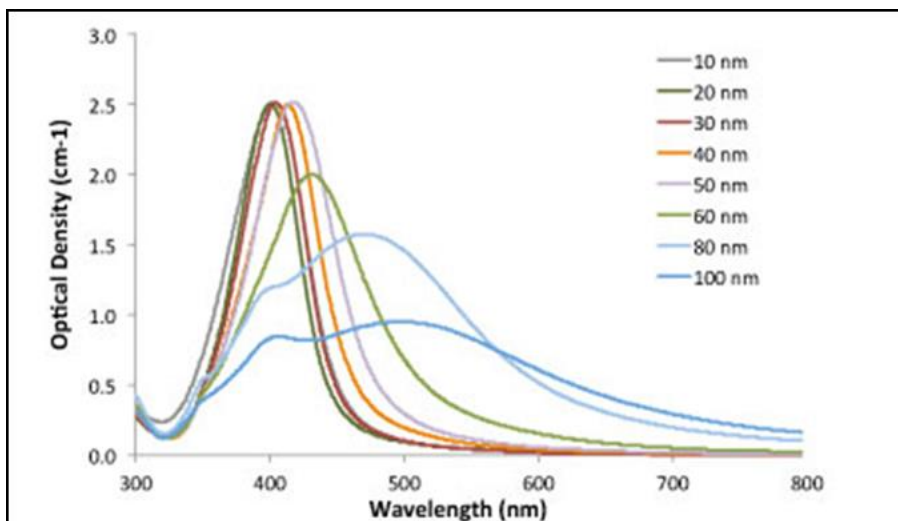
Способността на Ag и Au наночастици да разсейват светлина в UV-Vis диапазон, позволява използването на UV-Vis спектрофотометрията като алтернативен метод за предсказване средния размер на наночастиците, като максимума на заснетия спектър ще зависи от размера и формата на наночастиците.

За да проверим дали метода е приложим, регистрирахме спектрите на сертифицирани референтни материали на сребърни наночастици от Sigma Aldrich с известни размери и по избрана от нас методика синтезирахме сребърни наночастици, за които не се знае какъв е размерът. Заснехме спектрите на трите разтвора (фигура 11) и сравнихме експериментално получените максимуми при съответните дължини на вълните за CPM с тези декларираните в сертификата (Таблица 9). Резултатите са показани в таблицата.



Фигура 11 UV-Vis спектри на 1 проба синтезирани в от нас сребърни наночастици и 2 проби референтни материали със средни размери съответно 40 и 60nm.

За да определим средния размер на синтезираните наночастици използвахме референтни спектри от Sigma Aldrich (фиг 11), които показват какъв размер на какъв максимум на дължината на вълната съответства. От направеното сравнение определихме, че синтезираните наночастици имат среден размер ~20 nm.



Фигура 11 UV-Vis спектри на сребърни наночастици с различен среден диаметър (CRM AgNPs Sigma-Aldrich)

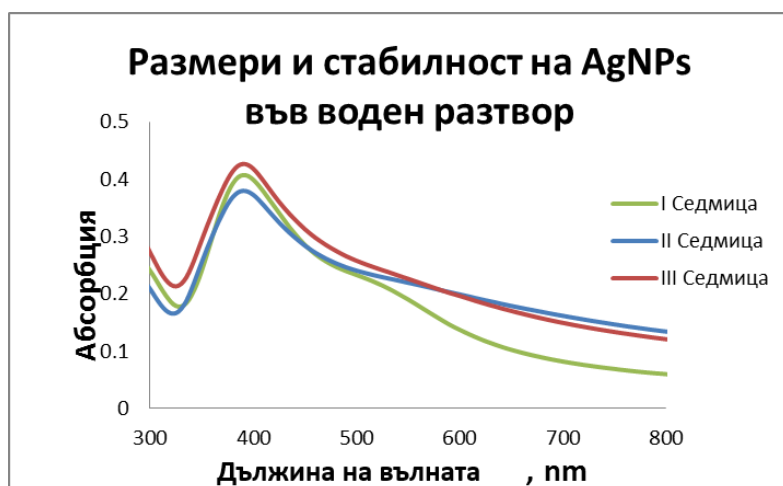
| Проба                   | d, nm  | C, mg L <sup>-1</sup> | Стойности за $\lambda_{\text{max}}$ , nm от сертификат | Експериментално получени стойности за $\lambda_{\text{max}}$ , nm |
|-------------------------|--------|-----------------------|--------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| CRM AgNPs Sigma-Aldrich | 40 ± 4 | 20                    | 405-425                                                | 415                                                               |
| CRM AgNPs Sigma-Aldrich | 60 ± 8 | 20                    | 425-450                                                | 444                                                               |
| Синтезирани AgNPs       | 20*    | 5                     | -                                                      | 390                                                               |

Таблица 9. Определени средни размери на наночастиците, в зависимост от дължината на вълната, при която се наблюдава максимум на абсорбционния сигнал в UV-Vis спектръра

Предварителното UV-Vis изследване дава възможност за получаване на информация за очаквания среден размер на сребърни наночастици в неизвестна проба. Ако алиquotна порция от суспензията се разтвори в азотна киселина може да се определи и общата масова концентрация на сребро в пробата.

Тези два аспекта на предварително проучване на проби, съдържащи сребърни наночастици, позволяват да се получат експериментално необходимите данни за изчисляване на подходящ фактор на разреждане, по алгоритъма, описан в теоретичния модел по-горе.

UV-Vis спектрофотометрията позволява също така бързо и лесно да се проследи стабилността на синтезираните наночастици. В продължение на 3 седмици една и съща проба беше спектрофотометрирана. Спектрите са показани на фигура 12, от която се вижда, че синтезираните наночастици са стабилни в рамките на



Фигура 12 Проследяване стабилността на синтезираните сребърни наночастици с UV-Vis спектрофотометър.

### 9. Приложение на разработения метод за охарактеризиране на сребърни наночастици в търговски материал „Сребърна вода“ и синтезирани наночастици.

За да проверим приложимостта на метода изследвахме два търговски материала „Сребърна вода“ и синтезираните от нас частици. Получените резултати са представени в следващата таблица.

| Проба             | Брой наночастици | Частичкова концентрация (#particles mL <sup>-1</sup> ) | Масова концентрация. (mg L <sup>-1</sup> ) | Йонна концентрация. (mg L <sup>-1</sup> ) | BED (nm)   | Среден размер (nm) | AgNPs (%)  |
|-------------------|------------------|--------------------------------------------------------|--------------------------------------------|-------------------------------------------|------------|--------------------|------------|
| *Сребърна вода #1 | 867 ± 49         | 2.10 <sup>9</sup> ± 1.10 <sup>8</sup>                  | 0.40 ± 0.02                                | 7.6 ± 0.7                                 | 36.5 ± 0.9 | 30.4 ± 0.3         | 5.0 ± 0.2  |
| *Сребърна вода #2 | 153 ± 14         | 3.10 <sup>8</sup> ± 3.10 <sup>7</sup>                  | 0.12 ± 0.02                                | < 0.1                                     | 10.7 ± 0.4 | 29 ± 2             | -          |
| **AgNPs PU        | 730 ± 28         | 3.10 <sup>9</sup> ± 1.10 <sup>8</sup>                  | 1.8 ± 0.2                                  | 2.8 ± 0.3                                 | 10.9 ± 0.4 | 23 ± 1             | 40.2 ± 1.6 |

Получените данни за средния размер на синтезираните от нас наночастици добре съответства на предварителната оценка, въз основа на UV-Vis спектъра, което е доказателство, че комбинацията от двата спектрални метода UV-Vis и spICP-MS има потенциал при характеризирание на размерите на сребърни наночастици в неизвестни проби.

13.03.2019 г.  
гр. Пловдив

Докторант:.....  
/Лидия Кайнарова/

Научни ръководители:.....  
/ доц. д-р Виолета Стефанова /

.....  
/гл. ас. д-р Деяна Георгиева /

Ръководител катедра:.....  
/ доц. д-р Кирил Симитчиев/



**ПЛОВДИВСКИ УНИВЕРСИТЕТ "ПАИСИЙ ХИЛЕНДАРСКИ"**

**ХИМИЧЕСКИ ФАКУЛТЕТ**



## **С Т А Н О В И Щ Е**

за изпълнението на индивидуалния учебен план за първата година от докторантурата на **Лидия Иванова Кайнарова** - редовен докторант, към катедра Аналитична химия и компютърна химия, ХИМИЧЕСКИ ФАКУЛТЕТ, ПУ "Паисий Хилендарски"

Област на висше образование: **Природни науки, математика и информатика**

професионално направление: **4.2 Химически науки**

докторска програма: **Аналитична химия**

Тема на дисертационния труд: **"Изследване на аналитичните възможности на масспектрометрията с индуктивно свързана плазма за идентификация, охарактеризиране и определяне на наночастици"**

**от**

**доцент доц. д-р. Виолета Миленкова Стефанова и**

**гл. ас. д-р Деяна Любомирова Георгиева**

**научни ръководители на докторанта**

Лидия Кайнарова е зачислена като редовен докторант в докторска програма Аналитична химия от 1.03.2018 година със заповед на Ректора № Р33-863 от 23.02.2018 г. с тема на дисертационния труд: „Изследване на аналитичните възможности на масспектрометрията с индуктивно свързана плазма за идентификация, охарактеризиране и определяне на наночастици“.

През изтеклия отчетен период, докторант Кайнарова изпълни всички дейности предвидени в индивидуалния ѝ учебен план за първата година.

Направен бе преглед и обобщение на публикувани по темата на дисертацията научни публикации. В резултат, докторантката овладя основните зависимости и взаимовръзки, касаещи определянето на единични наночастици чрез масспектрометрията с индуктивно свързана плазма.

За изпълнение на задачите предвидени в експерименталната част на дисертацията Лидия Кайнарова се обучи да работи самостоятелно с два инструмента – ICP-MS Agilent 7700 и UV-Vis ONDA UV-30 SCAN. Наред с конвенционалния режим на работа на масспектрометъра, тя придоби аналитичен опит при създаване на методи със специализирания софтуер за анализ на единични наночастици.

Експерименталната работа през първата година беше насочена към установяване на основните фактори, влияещи върху охарактеризирането на Ag наноклоиди, чрез ICP-MS.

Проведени са систематични изследвания и са установени условията за стабилизиране на разредени суспензии от сребърни наночастици с цел надеждна и възпроизводима детекция чрез SP-ICP-MS.

Сравнени са различни подходи за хомогенизация на разредени суспензии посредством механична и ултразвукова агитация на пробите; изследвана е ефективността на различни миелни разтвори и е създаден протокол за промиване на транспортния път с цел отстраняване на ефекта на памет без компромис с възпроизводимостта на паралелните измервания; проучено е влиянието на състава на носещия разтворител върху нивото на йонния сигнал, броя регистрирани наночастици и ефектите на агрегацията им в процеса на измерване.

Създаден бе теоретичен модел за изчисляване на подходящ фактор на разреждане на сребърни наноклоиди. Моделът е тестван при анализ на референтни материали с известна масова концентрация и охарактеризиране по размери.

За адаптиране на модела към анализ на реални проби е предложен комбиниран подход, включващ предварително оценяване на средния размер на частиците посредством UV-Vis спектри и определяне на общата масова концентрация сребро в пробите. UV-Vis методът е използван и за изследване стабилността на сребърни колоиди.

Изследвано бе влиянието на времето за интегриране на сигналите върху възпроизводимостта при въвеждане на йонни стандарти и разредени суспензии както и броя регистрирани пикове от единични наночастици при анализ на последните.

Създаден е алгоритъм за off-line статистическа обработка на суровите данни и е предложен критерий за разделяне на фонен сигнал, от този, генериран от наночастиците.

Определени са фоновите еквивалентни диаметри (BED), границите на откриване и определяне при анализ на референтни материали на сребърни наночастици с различни размери, както и линейния диапазон на зависимостта брой регистрирани наночастици/масова концентрация на Ag.

За охарактеризиране на размерите на сребърни наночастици са тествани два подхода за калибриране по диаметър: едноточкова калибрация с референтен материал и един йонен

стандарт (предложена в специализирания софтуерен пакет на sp-ICP-MS) и външна калибрация чрез набор от йонни стандарти, трансформация на сигналите към маса на сребро, регистрирана за фиксирано време на интегриране и последващо изчисление на диаметър на частиците.

Двата подхода за калибрация са приложени при охарактеризиране на разпределение на наночастиците по размери (в суспензии на два референтни материала и смес от тях).

Оптимизираният метод за определяне на частичкова концентрация на Ag е валидиран чрез два референтни материала и приложен за анализ на търговски продукти – сребърна вода и синтезирани в лабораторията наночастици.

Резултатите от проведените изследвания са представени на два научни форума: семинар с международно участие, организиран от АСМ2 и Химическия факултет на ПУ „Околна среда, медицина, наноматериали – иновативни методи за пробоподготовка и анализ“ и 11-та научна конференция по химия организирана от Химическият факултет на ПУ под формата на един устен и два постерни доклада. Подготвена е публикация, приета за печат в брой 51 специализирано издание D на Bulgarian Chemical Communications.

Наред с постоянният ангажимент по развиване на тематиката на дисертацията от 01.02.2019 г. Лидия Кайнарова е назначена като асистент в КАХКХ, като за вторият семестър на учебната 2018/2019 година и е предвидена учебна натовареност от 195 часа упражнения в дисциплините „Аналитична химия с инструментални методи за анализ“ и „Клинични анализи“.

**През изминалата година докторант Кайнарова работи много упорито и задълбочено, в резултат на което натрупа аналитичен и инструментален опит. Тя е много прецизна и внимателна в работата си, изпълнява отговорно дейностите свързани с нейния дисертационен труд. В резултат на положените усилия е натрупан значителен по обем експериментален материал и са очертани перспективите за развитие на изследванията.**

***Всичко гореизложено ни дава основание да предложим да ѝ бъде дадена отлична оценка за работата през първата година.***

13. 03.2019

Научни ръководители:

доц. д-р Виолета Миленкова Стефанова

гл. ас. д-р Деяна Любомирова Георгиева

До Декана на ХФ  
при ПУ "Паисий Хилендарски"  
Тук

## Д О К Л А Д

от доц. д-р Кирил Симитчиев

Ръководител на катедра "Аналитична химия и компютърна химия"

Уважаеми г-н Декан,

На заседание на Катедрения съвет на катедра "Аналитична химия и компютърна химия", проведено на 22.03.2019 г., бе разгледан **отчетът на редовен докторант Нора Георгиева Сотирова за втората година от докторантурата ѝ**. На заседанието присъства научният ръководител на докторанта – доц. д-р Виолета Стефанова. Доц. Стефанова запозна членовете на катедрата със становището си относно извършените дейности от докторанта и предложи оценка за втората година на докторантурата Добър (4). След обсъждане на представените резултати, отчетът и оценката на научния ръководител бяха приети с 11 гласа „за“.

**Предлагаме на ФС на ХФ да приеме отчетът на Нора Георгиева Сотирова с оценка Добър (4).**

Прилагам:

1. Препис-извлечение от катедрения съвет;
2. Отчет на докторанта;
3. Становище на научния ръководител.

25.03.2019 г.

Ръководител КАХКХ:

/доц. д-р Кирил Симитчиев/

Препис-извлечение  
от заседание  
на катедра “Аналитична химия и КХ”  
от 22.03.2019

## ПРОТОКОЛ № 5

На 22.03.2019 се проведе заседание на катедрения съвет на катедра “Аналитична химия и компютърна химия”.

Общ състав 12

Присъстват 11, отсъства доц. Н.Кочев – в часове

### Дневен ред:

1. Учебни въпроси
2. Текущи въпроси

По точка 1.2 от дневния ред беше изслушан отчетът на докторант Нора Георгиева Сотирова за втората година от нейната редовна докторантура. На заседанието присъстваше нейният научен ръководител – доц. д-р Виолета Стефанова. Тя запозна членовете на катедрата със своето становище относно извършените дейности от докторанта.

След дискусия отчетът беше приет с 11 гласа “за” и беше дадена оценка Добър (4).

**Решение:** Катедреният съвет предлага на ФС на ХФ да приеме отчета на Нора Георгиева Сотирова за втората година от нейната редовна докторантура с оценка Добър (4).

22.03.2019

Протоколчик:

/П. Балабанова/

## ГОДИШЕН ОТЧЕТ

от Нора Георгиева Сотирова

редовен докторант при Химически факултет,

катедра "Аналитична химия и компютърна химия"

за периода март 2018 - март 2019

### I Учебна дейност и участие в научни форуми

1. Взех участие в семинар с международно участие, организирана от фирма ACM2 и Химическия факултет на ПУ „Паисий Хилендарски, която се проведе на 29 май 2018 година, гр. Пловдив. Участвах с постер, на тема „Извличане на микроелементи (As, Sb, In) от технологични проби в металургичното производство на цинк”.
2. Присъствие на 11-та научна конференция по химия с международно участие, организирана от Химическия факултет на Пловдивски Университет „Паисий Хилендарски”.
3. Участие в семинар, организиран от фирма Софлаб ООД със съдействието на Bimos, Eltra GmbH, Walder laboreinrichtungen GmbH&Co.KG, Tinius Olsen Ltd, GBC Scientific Equipment Pty Ltd.
4. Подготовка за докторантски минимум
5. Взет изпит за докторантски минимум

### II. Преподавателска дейност

1. Провеждане на упражнения по Аналитична химия със студенти задочно обучение I курс, II семестър, специалност „Екология и ООС”.

### III. Работа по дисертацията

#### ❖ Литературен обзор

Направено е проучване на цялостния технологичен процес по получаване на основните технологични материали при извличане на цинк. Очистване на вредните примеси, формиране и извеждане на цинков и оловен кек, велц окиси.

При производството на цинк ежедневно се анализират материалите Zn kek, BO преди, Pb kek, Pb kek ПППИ за набор от елементи. Обобщени данните за вариация на наблюдаваните компоненти и изследваните обекти са представени в таблица 1.

| Елемент | Zn kek [%]  | BO преди[%] | Pb kek [%] | Pb kek ПППИ [%] |
|---------|-------------|-------------|------------|-----------------|
| Zn общ  | 17-19       | 55-60       | 5-11       | 5-11            |
| S обща  | 4-7         | 1-4         |            | 10-15           |
| Pb      | 3-6         | 5-13        | 20-30      | 30-45           |
| Fe      | 25-30       | 1-5         |            |                 |
| Cl      | ≤0.01-0.03  | 0.5-3       |            | 0,01-0,02       |
| F       | ≤0.005-0.05 | 0.01-0.1    |            | 0,005-0,008     |
| Cd      | 0.1-0.3     | 0.1-1       | 0.07-2     | 0.05-1          |
| Cu      | 1-1.5       | 0.09-0.5    |            | 0.2-0.5         |

Таблица1. Елементи, за които се анализират материалите Zn kek, BO преди, Pb kek, Pb kek ПППИ и съответните концентрационни интервали

Събират се и се обработват публикации относно проблемите и възможностите на спектралните методи за определяне на микроелементи (As, Sb, In, Bi и Sn) в тежки матрици с високо съдържание на цинк, мед, олово, кадмий и манган.

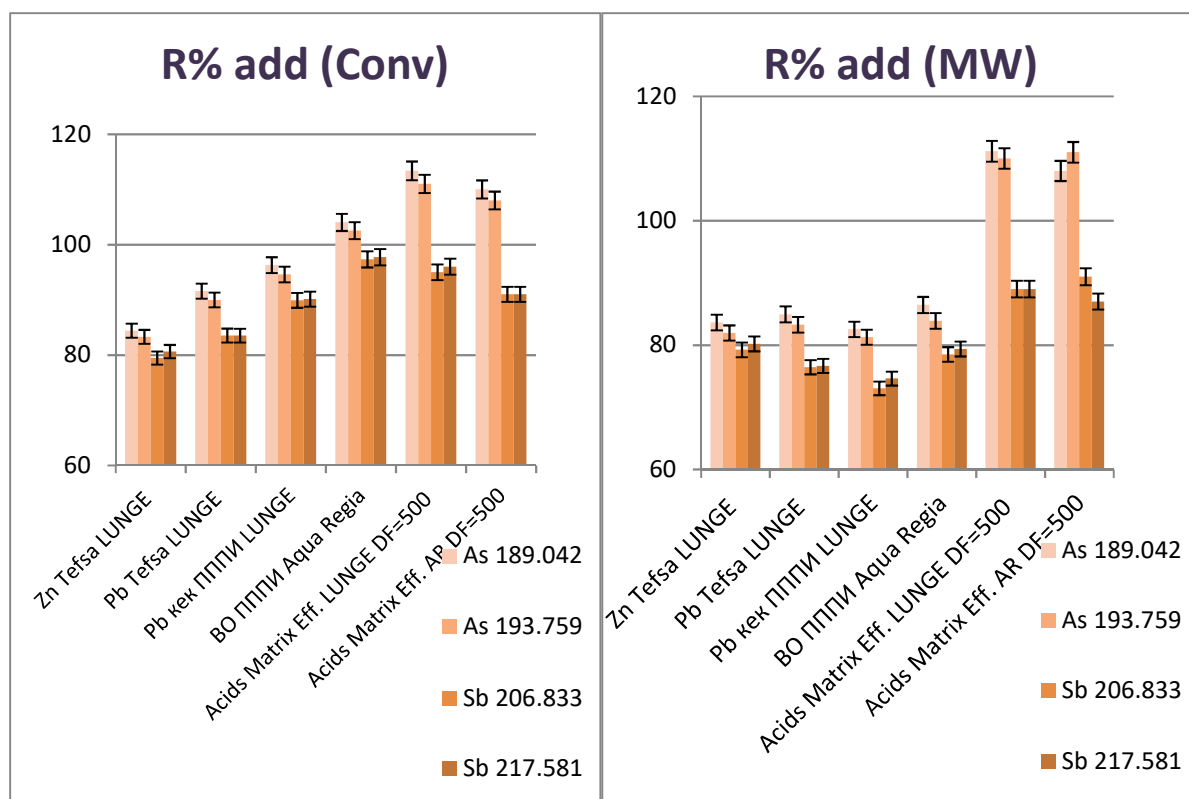
Направена е литературна справка във връзка с експерименталните условия при определяне на ниски съдържания на летливи елементи като As, Sb, Bi, Se, Te, Ge и други.

Разгледани са статии, в които детайлно са описани основните процеси, които могат да бъдат източник на матрични ефекти в ICP-MS, като са предложени варианти за отстраняването им:

- Въвеждане на проба в ICP
- Ефекти върху работата на пулверизатора и аерозолен транспорт към плазмата
- Преходни ефекти- при повишаване на киселинната концентрация
- Ефекти от системата за въвеждане на проби
- Генериране на йони в ICP

#### ❖ Експериментална част

От експериментите направени до момента се установи, че всички изследвани матрици проявяват допълнителен ефект на потискане върху аналитичните сигнали.



За да се направи корекция на неспектралното матрично пречене се използват следните калибрационни подходи - калибриране в имитирана матрица, метод на стандартната добавка (МСД) и на вътрешния стандарт (IS).

Методът на вътрешния стандарт намалява дрейфа на чувствителността и подобрява съотношението сигнал/шум, компенсирайки пулсациите на перисталтична помпа.

Изисквания към елементът за вътрешен стандарт:

- Елементът, избран за вътрешен стандарт не трябва да присъства в пробата
- Да генерира стабилен и възпроизводим сигнал
- Избраните емисионни линии за вътрешния стандарт и анализа трябва да са свободни от спектрални пречения
- IS да има сходно поведение в матрицата, с това на анализа (тоест да е на лице съответствие в: тип на излъчващата частица - атом или йон, близки потенциали за възбуждане, близост по дължина на вълната)

При проби със сложен матричен състав, изборът на адекватен елемент за IS, отговарящ на всички изисквания може да се окаже много труден.

На база резултатите получени от полуколичествен анализ с квадруполен масспектрометър с индуктивно свързана плазма ICP-MS Agilent 7700 (Tokyo, Japan) е направено проучване за избор на потенциални вътрешни стандарти. Избрани са осем елемента - Ga, Ir, Pd, Pt, Re, Rh, Sc, Y, които са с много ниски съдържания в изследваните матрици.

Направена е обстойна проверка на спектралната библиотека на апарата, за да се изберат най-чувствителните спектрални линии. По първоначална информация са свободни от спектрални пречения. Имат близки дължини на вълните и потенциали на възбуждане, с тези на анализите. В Таблица 2 е представена информация за потенциалните вътрешни стандарти.

|        |        |     |     | Ga             |     |      | Ir             |     |      | Pd             |     |      | Pt             |     |      |
|--------|--------|-----|-----|----------------|-----|------|----------------|-----|------|----------------|-----|------|----------------|-----|------|
| Аналит | nm     | тип | eV  | nm             | тип | eV   | nm             | тип | eV   | nm             | тип | eV   | nm             | тип | eV   |
| As     | 189.04 | I   | 6.6 | <b>287.424</b> | I   | 4.31 | <b>238.689</b> | I   | 5.98 | <b>244.791</b> | I   | 5.06 | <b>216.517</b> | I   | 5.72 |
| As     | 193.76 | I   | 6.4 | <b>294.364</b> | I   | 4.29 | <b>263.971</b> | I   | 4.70 | <b>340.458</b> | I   | 4.46 | <b>217.467</b> | I   | 5.78 |
| Sb     | 206.83 | I   | 6   |                |     |      | <b>215.805</b> | I   | 6.09 | <b>351.694</b> | I   | 4.49 | <b>292.979</b> | I   | 4.2  |
| Sb     | 21.58  | I   | 5.7 |                |     |      | <b>237.277</b> | I   | 5.22 |                |     |      | <b>265.945</b> | I   | 4.6  |
| In     | 230.61 | I   | 5.4 |                |     |      |                |     |      |                |     |      |                |     |      |
| In     | 451.13 | I   | 3   |                |     |      |                |     |      |                |     |      |                |     |      |

|        |        |     |     | Re             |     |      | Rh             |     |     | Sc             |     |     | Y              |     |     |
|--------|--------|-----|-----|----------------|-----|------|----------------|-----|-----|----------------|-----|-----|----------------|-----|-----|
| Аналит | nm     | тип | eV  | nm             | тип | eV   | nm             | тип | eV  | nm             | тип | eV  | nm             | тип | eV  |
| As     | 189.04 | I   | 6.6 | <b>227.462</b> | I   | 5.44 | <b>244.034</b> | I   | -   | <b>204.762</b> | I   | -   | <b>272.300</b> | I   | -   |
| As     | 193.76 | I   | 6.4 | <b>190.936</b> | I   | 6.49 | <b>222.405</b> | I   | -   | <b>270.674</b> | I   | 4.6 | <b>371.030</b> | I   | 3.5 |
| Sb     | 206.83 | I   | 6   | <b>241.981</b> | I   | 6.61 | <b>343.489</b> | I   | 3.6 | <b>190.748</b> | I   | -   |                |     |     |
| Sb     | 21.58  | I   | 5.7 |                |     |      |                |     |     |                |     |     |                |     |     |
| In     | 230.61 | I   | 5.4 |                |     |      |                |     |     |                |     |     |                |     |     |
| In     | 451.13 | I   | 3   |                |     |      |                |     |     |                |     |     |                |     |     |

Таблица 2 Потенциалните вътрешни стандарти, избраните спектрални линии и потенциалите на възбуждане.

За всеки елемент са подготвени по два стандартни разтвора с концентрации **1** и **10 ppm**.

- Направени са измервания на изброените дължини на вълните за вътрешни стандарти от таблица 2, за да се прецени, кои от тях са подходящи и каква концентрация осигурява регистриране на стабилен емисионен сигнал. Целта на този анализ е да се провери дали има препокриване или близко разположени линии на някои от останалите вътрешни стандарти.

Установихме, че трябва да отпадна следните линии, които са ниско чувствителни или запрещени:

- Ga 287.424nm
- Pd 244.791nm , 340.458nm
- Sc 190.748nm, 204.762nm, 270.674nm,
- Pt 216.517nm
- Re 190.936nm
- Ir 236.971nm, 215.805nm, 237.277nm

- Rh 222.405nm, 244.034nm

Без дясна корекция могат да се използват:

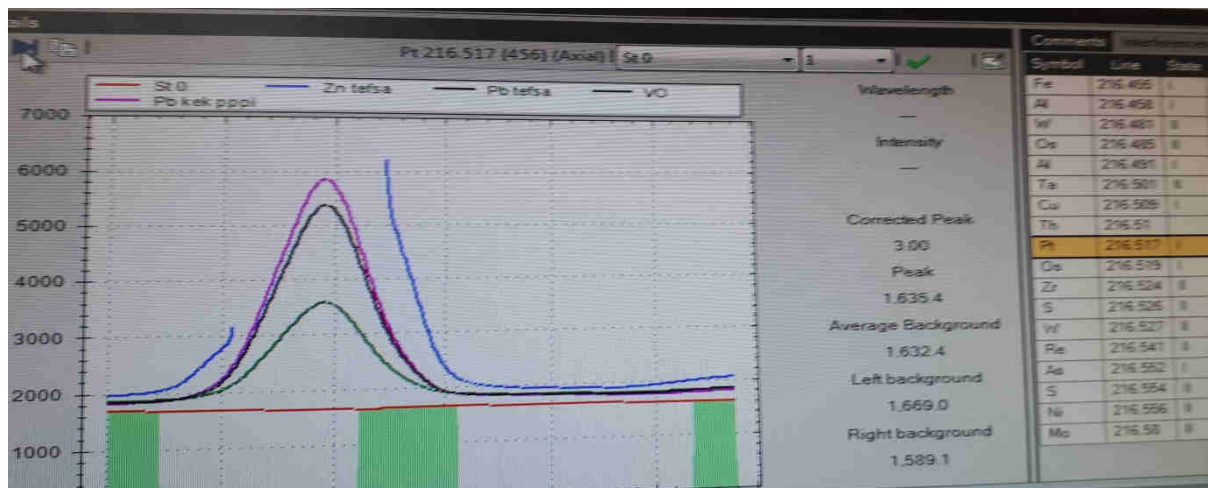
- Ga- 294.364nm
- Pd- 351.694nm
- Pt-217.467nm.

С висока чувствителност и без сериозни пречения са спектралните линии на елементите:

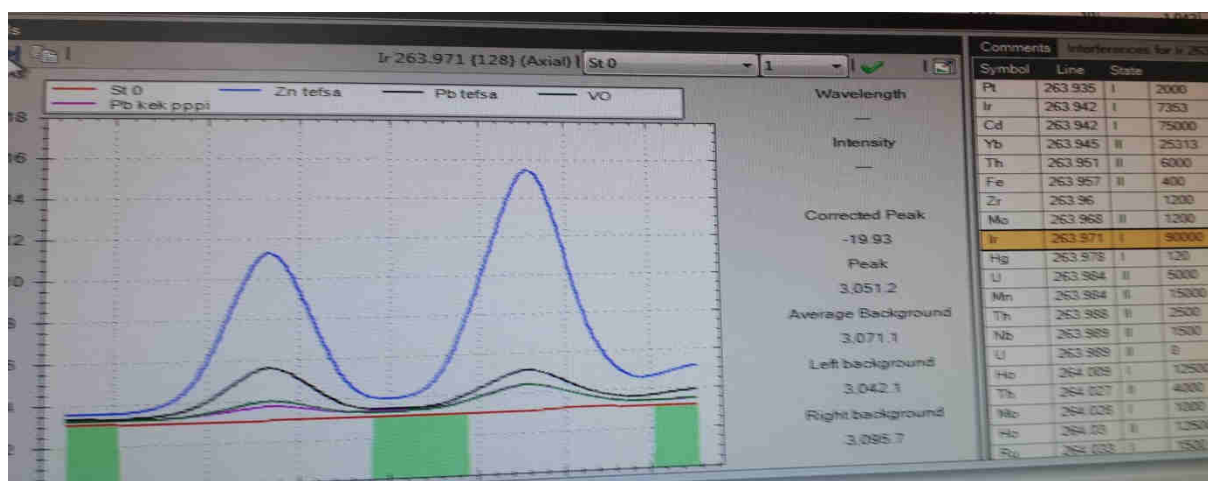
| Елемент | nm      | 1ppm интензит.<br>Единици<br>RSD[%] | 10ppm интензит.<br>Единици<br>RSD[%] |
|---------|---------|-------------------------------------|--------------------------------------|
| Rh      | 343.489 | 9832 [1.07]                         | 95534 [0.31]                         |
| Y       | 371.030 | 270000 [0.44]                       | 2600000 [0.31]                       |
| Pt      | 292.979 | 620 [2.87]                          | 6800 [0.42]                          |
| Pt      | 65.945  | 1870 [0.32]                         | 18000 [0.74]                         |
| Ir      | 238.689 | 1384 [3.73]                         | 11480 [0.04]                         |
| Pt      | 265.945 | 1870                                | 18000                                |

➤ **Проведени са измервания на четири матрици за спектралните линии на вътрешните стандарти.**

На спектрите се наблюдават сериозни спектрални пречения от макро елементите в пробите. Двете дължини на вълните за Ga не могат да се използват, поради много близко разположени линии на Fe. За Y 371.030nm имаме пълно препокриване на пика от елемент присъстващ във всички матрици. При Pd 340.458nm и 244.791nm от ляво на 340.436nm и съответно 244.775nm се намира Fe, което е с много висока концентрация в материала Zn Tefsa и намаляваща за Pb Tefsa, BO преди и Pb kek ПППИ. На Sc 270.674nm от ляво на позиция 270.663nm има по-слабо чувствителна линия на Mn, които е с висока концентрацията в пробите. В спектралната библиотеката на апарата няма информация за близко разположени дължини на вълните на Fe, Mn, Cu, Pb, Al, Zn, но за материала Zn Tefsa се вижда пълно препокриване с Sc 190.748nm. При Sc 204.762nm се наблюдава страничен пик от дясно за Zn Tefsa и Pb Tefsa, който може да бъде на Al, защото в списъка са упоменати три линии Al-204.763nm; 204.779nm; 204.787nm. За Y 272.300nm от ляво има слабо чувствителна желязна линия. Rh 222.405nm от ляво има едно леко повдигане за Zn Tefsa и Pb Tefsa, а Rh 244,034nm е не използваема, заради Fe -244.011nm и 244.042nm. За Pt 217.467nm има пълно препокриване на пикове, както и от дясната страна се вижда пик, който би могъл да е на Cu-217.498nm. Pt- 292.979nm от ляво се наблюдава пик при Zn Tefsa и Pb Tefsa, но за момента не е установен пречещия елемент, но при Pt 216.517nm има силно интензивна линия на Al-216.491nm.



При  $\text{Ir } 263.971\text{nm}$  не може да се използва, поради много близко разположени линии на Fe и Mn

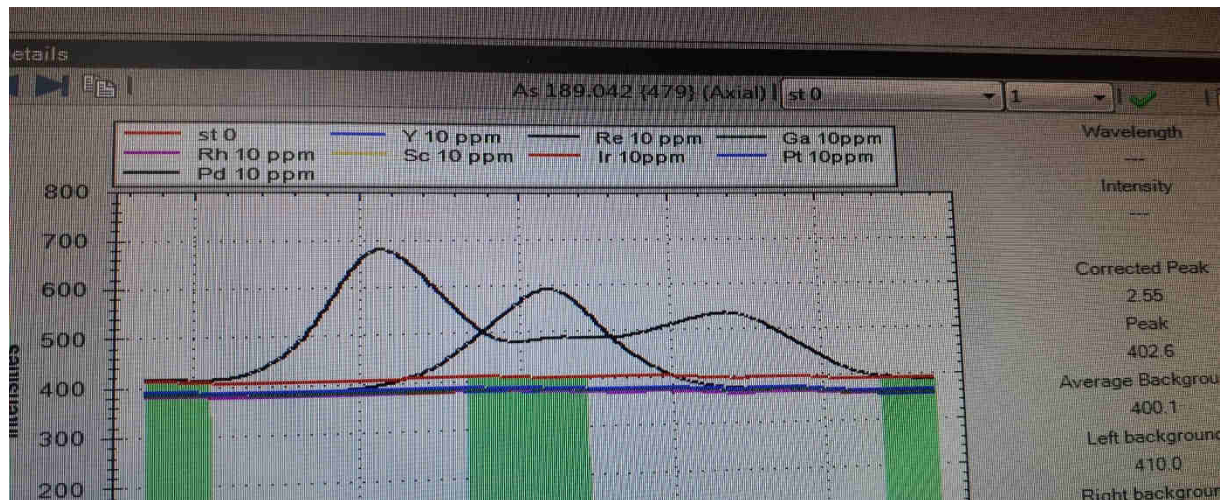


За  $\text{Ir } 238.689\text{nm}$  има от дясно слабо чувствителна линия на Mn, но може да се използва при допълнителна оптимизация (по-голямо разреждане и прецизиране на фоновата корекция)

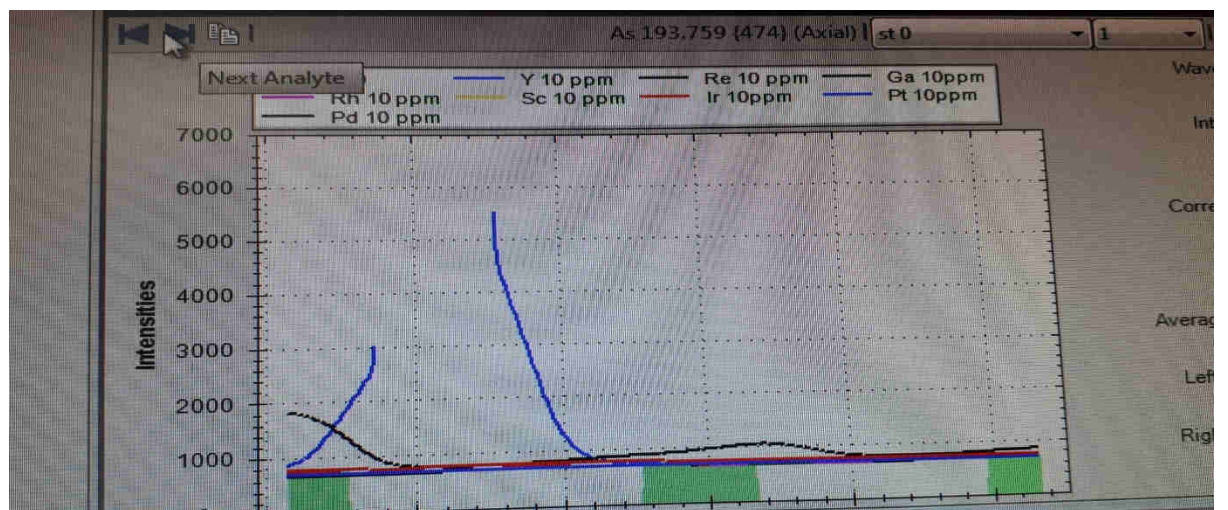


- Разтвори на IS с концентрация 10ppm са измерени и на шестте линии на аналитите. От проведения експеримент се установи, спектрално пречене върху сигналите от следните елементи:

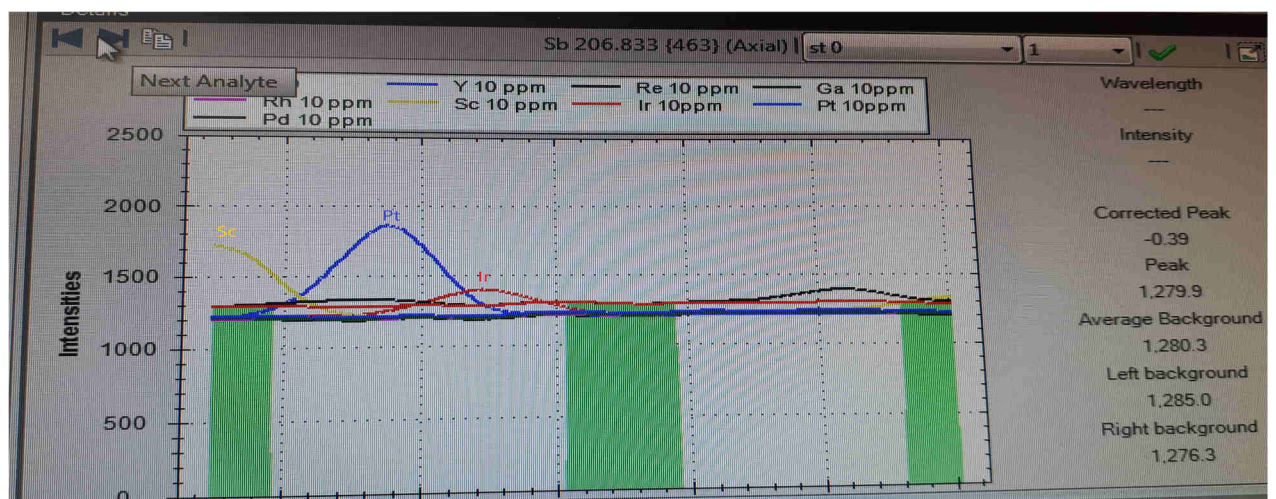
- As 189.042 nm - директно препокриване с Pd и странични пикове от ляво и дясно на Re.



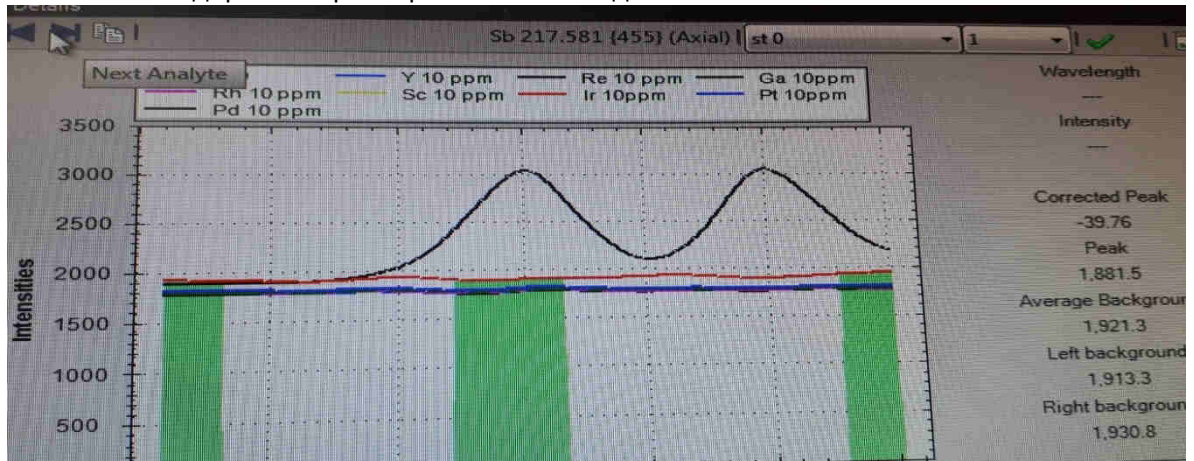
- As 193.759nm- отново Re и от ляво интензивен страничен пик на Pt.



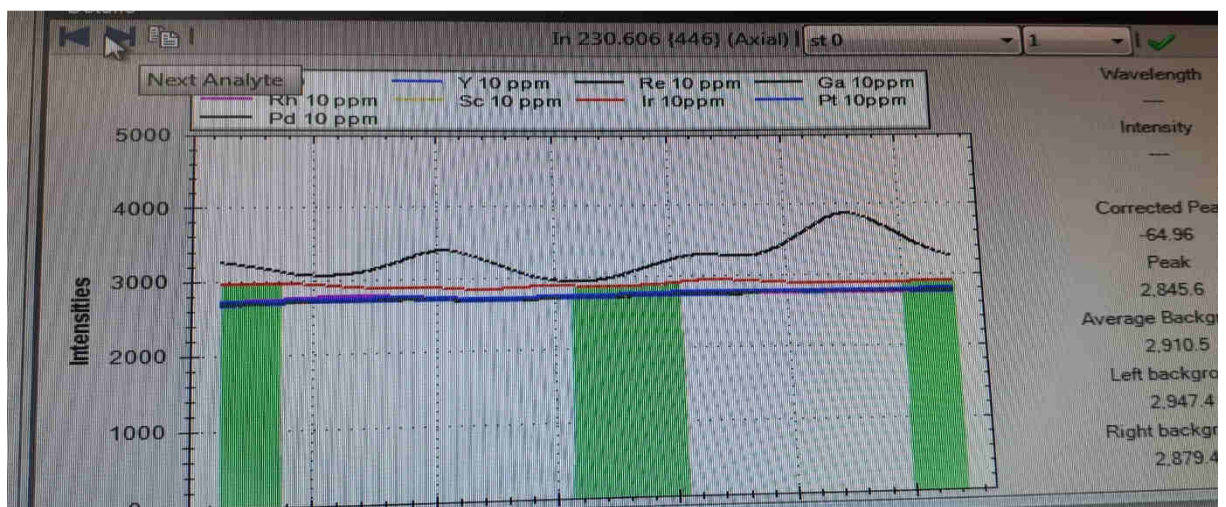
- Sb 206.833nm- от ляво се наблюдават пикове на Pt, Ir, Sc, Re- слабо влияние от ляво и дясно.



- Sb 217.581nm директно припокриване и пик от дясно на Re.



- In 230.606nm има двустранно пречене от съседни линии на Re.



- In 451.131nm- не се наблюдават други пикове, но линията е в склон на силно интензивна линия на Ar



От проведените експерименти се установи:

- ✓ **Re** не е подходящ като вътрешен стандарт, защото собствените му линии са запречени, а присъствието му в разтвора предизвиква спектрално пречене върху линиите на анализирани елементи;
- ✓ **Sc** трябва да отпадне, защото линии му са ниско чувствителни и запречени;
- ✓ **Ir**-260.971nm; 215.805nm; 237.277nm са със сериозни спектрални пречения;
- ✓ **Pt** 265.945nm и **Ir** 238.689nm могат да се използват, но се изисква допълнителна оптимизация;
- ✓ **Rh** 343.489nm **Pd** 351.694nm са без спектрални пречения, но се появяват при значително по-високи дължини на вълните от линиите на аналитите;

От 24 спектрални линии за осем елемента подходящи за предстоящи експерименти остават 5 линии за четири елемента.

- Rh - 343.489 nm
- Pd- 351.694 nm
- Pt- 292.979 nm
- Pt- 265.945 nm
- Ir- 238.689 nm

#### Предстоящи експерименти:

- ❖ Предстои да се провери дали избраните елементи имат идентично поведение в матричните разтвори и могат ефективно да коригират неспектралния ефект, който доказваме.
- ❖ Оптимизираният метод предстои да се верифицира с подходящ ССМ
- ❖ Ще се изследват възможности на системи за предварително разделяне на анализирани елементи от матричните компоненти, които предизвикват спектрално пречене (основно Fe и Mn).

15.03.2019 г.

Докторант:.....

гр. Пловдив

/ Нора Сотирова/

Научен ръководител:.....

/доц. д-р Виолета Стефанова/

Ръководител катедра:.....

/доц. д-р Кирил Симитчиев/

## С Т А Н О В И Щ Е

за изпълнението на индивидуалния учебен план на **Нора Георгиева Сотирова** докторант на самостоятелна подготовка, към катедра Аналитична химия и компютърна химия, ХИМИЧЕСКИ ФАКУЛТЕТ, ПУ "Паисий Хилендарски"

Област на висше образование: **Природни науки, математика и информатика**

професионално направление: **4.2 Химически науки**

докторска програма: **Аналитична химия**

Тема на дисертационния труд: **"Методи за определяне на следови елементи в тежки матрици от металургичните производства"**

от

**доцент доц. д-р. Виолета Миленкова Стефанова**

научен ръководител на докторанта

Нора Сотирова бе зачислена като редовен докторант към катедрата по Аналитична химия и компютърна химия (КАХКХ) на Химическия факултет при Пловдивския университет „Паисий Хилендарски“ със заповед на Ректора № Р33-672 от 16.02.2017 година.

През втората година от докторантурата си тя работи върху развиване на темата на дисертационния си труд, продължи събирането и обработването на публикации относно проблемите и възможностите на спектралните методи за определяне на микроелементи (As, Sb и In) в тежки матрици с високо съдържание на Zn, Cu, Fe, Pb и Mn, използвани като суровини (концентрати), или получавани като междинни продукти (кекове), в металургичното производство на цветни метали.

Направено е проучване на цялостния технологичен процес по извличане на цинк - очистване от вредните примеси, формирането и извеждането на цинкови и оловни кекове, както и получаването на велц-окси. Обобщена е информацията за основния състав, диапазоните на концентрациите и наблюдаваните елементи в технологичните продукти.

Направено е проучване за подходящ сертифициран референтен материал за верифициране на разработвания метод.

Продължени са изследванията по темата на дисертационния труд. От експериментите извършени през първата година се установи, че всички изследвани матрици предизвикват значим ефект на потискане върху аналитичните сигнали. За корекция на матричния ефект бе извършено проучване за избор на подходящи кандидати за вътрешни стандарти. Избрани са осем елемента- Ga, Ir, Pd, Pt, Re, Rh, Sc, Y, които са с много ниски съдържания в пробите. Изучени са интер-елементни спектрални пречения, както между самите кандидати за вътрешни стандарти, така и рисковете от припокриване с емисионните линии на анализирани елементи. Проследено е поведението на 24 емисионни линии, избрани от спектралната библиотека за всички изброени по-горе елементи. Оценени са и рисковете от спектрални пречения, които изследваните матрици предизвикват на избраните линии на вътрешни стандарти.

В резултат са селектирани 6 спектрални линии на 5 елемента като потенциални вътрешни стандарти, с които ще продължи изследването.

Наред с работата върху дисертацията, сред от основните задачи в индивидуалния план за втората година бе подготовката и полагането на докторантски изпит. За целта бе разработена програма, съобразена и насочена към проблематиката на изследванията на докторант Сотирова. На 28.02.2019 г. докторант Сотирова положи успешно докторантския си изпит с отлична оценка.

Преподавателската ангажираност на докторанта включва провеждане на упражнения по Аналитична химия на студенти задочно обучение от специалност „Екология и ООС“.

Нора Сотирова взе участие в два научни форума: тематичен семинар с международно участие на тема „ОКОЛНА СРЕДА, МЕДИЦИНА, НАНОМАТЕРИАЛИ – ИНОВАТИВНИ МЕТОДИ ЗА ПРОБОПОДГОТОВКА И АНАЛИЗ“, организиран от фирма АСМ2 и Химическия факултет на ПУ „Паисий Хилендарски“, който се проведе на 29 май 2018 година, гр. Пловдив. с постер, на тема „Извличане на микроелементи (As, Sb, In) от технологични проби в металургичното производство на цинк“ и в 11-та научна конференция по химия с международно участие, организирана от Химическия факултет на Пловдивски Университет „Паисий Хилендарски“.

В началото на 2019 г. тя участва и в семинар, организиран от фирма Софлаб ООД със съдействието на Bimos, Eltra GmbH, Walder laboreinrichtungen GmbH&Co.KG, Tinius Olsen Ltd, GBC Scientific Equipment Pty Ltd.

За съжаление не мога да не отбележа, че работата систематизиране на литературния обзор на дисертационния труд изостава и през втората година. Забавиха се и темповете на експерименталната работа. В резултат на това някои от заложените в индивидуалния план дейности по изследване на възможностите на различни системи за предварително разделяне на целевите елементи от матрицата не бяха извършени.

**В заключение считам, че докторант Сотирова трябва да положи усилия за интензифициране на експерименталната работа по дисертацията си и систематизиране на информацията за литературния обзор, за да се компенсира забавянето през втората година. Основната част от дейностите, включени в индивидуалния план на докторанта за втората година са изпълнени, с изключение на споменатото по-горе изследване.**

**Предлагам на Катедрения съвет на КАХКХ и Факултетния съвет на Химическия факултет при ПУ „Паисий Хилендарски“ да приеме отчета за втората година от докторантурата на Нора Сотирова с оценка добър 4.**

**21. 03.2019**

**Научен ръководител:**

**доц. д-р Виолета Миленкова Стефанова**

До Декана на ХФ  
при ПУ "Паисий Хилендарски"  
Тук

## ДОКЛАД

от доц. д-р Кирил Симитчиев

Ръководител на катедра "Аналитична химия и компютърна химия"

Уважаеми г-н Декан,

На заседание на Катедрения съвет на катедра "Аналитична химия и компютърна химия", проведено на 22.03.2019 г., бе разгледан **отчетът на редовен докторант Мария Василева Френкева за втората година от докторантурата ѝ**. На заседанието присъства един от двамата научни ръководители на докторанта – проф. дн Пламен Пенчев. Проф. Пенчев запозна членовете на катедрата със становището си, утвърдено от втория научен ръководител доц. д-р Марин Маринов, и предложи оценка за втората година на докторантурата Много Добър (5). След обсъждане на представените резултати, отчетът и оценката на научните ръководители бяха приети с 11 гласа „за“.

**Предлагаме на ФС на ХФ да приеме отчетът на Мария Василева Френкева с оценка Много Добър (5).**

Прилагам:

1. Препис-извлечение от катедрения съвет;
2. Отчет на докторанта;
3. Съгласувано мнение на научните ръководители.

22.03.2019 г.

Ръководител КАХКХ:

/доц. д-р Кирил Симитчиев/

Препис-извлечение  
от заседание  
на катедра “Аналитична химия и КХ”  
от 22.03.2019

## ПРОТОКОЛ № 5

На 22.03.2019 се проведе заседание на катедрения съвет на катедра “Аналитична химия и компютърна химия”.

Общ състав 12

Присъстват 11, отсъства доц. Н.Кочев – в часове

### Дневен ред:

1. Учебни въпроси
2. Текущи въпроси

По точка 1.3 от дневния ред беше изслушан отчетът на докторант Мария Василева Френкева за втората година от нейната редовна докторантура. На заседанието присъстваше единият от нейните научни ръководители – проф.дн Пламен Пенчев. Той запозна членовете на катедрата със своето становище относно извършените дейности от докторанта, съгласувано и с втория научен ръководител доц. д-р Марин Маринов

След дискусия отчетът беше приет с 11 гласа “за” и беше дадена оценка Мн. добър (5).

**Решение:** Катедреният съвет предлага на ФС на ХФ да приеме отчета на Мария Василева Френкева за втората година от нейната редовна докторантура с оценка Мн.добър (5).

22.03.2019

Протоколчик:

/П. Балабанова/

До Декана на  
Химически факултет  
ПУ "Паисий Хилендарски"  
гр. Пловдив

## ГОДИШЕН ОТЧЕТ

за периода 01.03.2018 до 28.02.2019г.

на

Мария Василева Френкева,  
редовен докторант към катедра "Аналитична химия и Компютърна химия"  
на Химически факултет

Тема на дисертационната работа: **„Отнасяне на вибрационни и ЯМР спектри на органични съединения”**

Научни ръководители: Проф. д.н. Пламен Николов Пенчев  
Доц. д-р Марин Нейков Маринов

I. Обучение:

Участвала съм в семинари с научният ми ръководител проф. д.н. Пенчев свързани с подготовка за полагане на докторантски изпит.

На 20.7.2018г. пред комисия е положен докторантски изпит с оценка:

Мн. Добър (5).

II. Педагогическа дейност:

Проведени са 60 ч. упражнения със студенти I-ви курс Медицинска биология по „Аналитична химия с Инструментални методи за анализ” и 15 ч. „Съвременни насоки в молекулния спектрален анализ” със студенти магистри специалност Спектохимичен анализ.

III. Посещение на курсове и семинари:

Интензивен курс лекции на Prof. Dr. Antonio Canals Hernández от Университета в Аликанте, Испания на тема „*Univariate calibration on Instrumental Analysis*”, 15.5.2018г.

Семинар на тема „*Околна среда, медицина, наноматериали – иновативни методи за пробоподготовка и анализ*” организиран съвместно от ПУ "Паисий Хилендарски" и фирма АСМ2, 29.5.2018г.

Участие с постери на тема: Full assignment of  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of 4'-bromo- spiro-(fluorene-9,4'-imidazolidine)-2',5'-dione, P. Marinova, M. Frenkeva, M. Marinov, N. Soyano, P. Penchev.

Full assignment of  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of bis-(1',3'-hydroxymethyl)-spiro-(fluorene-9,4'-imidazolidine)-2',5'-dione, M. Frenkeva, P. Marinova, M. Marinov, N. Soyano, P. Penchev.

11 Chemistry Conference (11CC), Пловдив, 11-13.10.2018

Участие с постер на тема: New Palladium(II), Copper(II), Cobalt(II) and Gold(III) complexes of 2-thiouracil, P. Marinova, M. Frenkeva, S. Tsoneva, P. Dzhambova, P. Penchev.

IV. Експериментална работа:

Измерени са ИЧ спекти в КВг таблетка на 24 съединения по направлението на темата на дисертационната работа.

Синтезирани са нови органични съединения, а именно: нафтопирандионов производни със спирохидантоини и заместени нафталимиди с непротеиногенни аминокарбоксилни киселини. Измерени са ИЧ спекти в КВг таблетка на всички новополучени вещества. Отнесените експериментални резултати са съпоставени с тези, получени от направените теоретични квантовохимични изчисления.

С помощта на квантова химия е оптимизирана геометрията на Cleroindicin B. За калкулиране на ефекта на анизотропия от C=O групата върху бодородните атоми е използвана схемата CHARGE6:

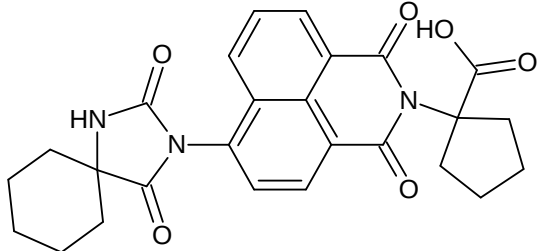
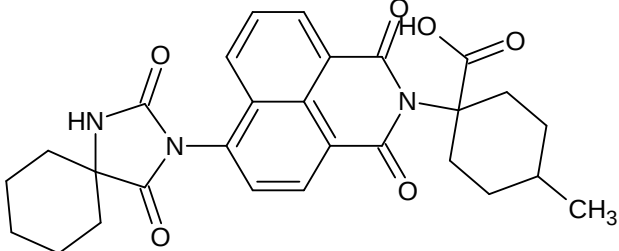
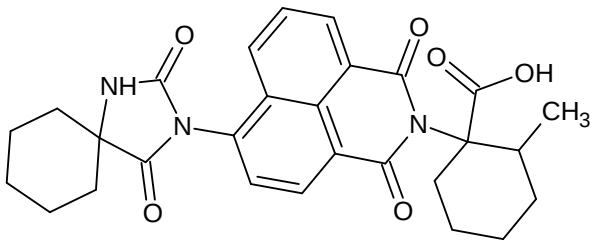
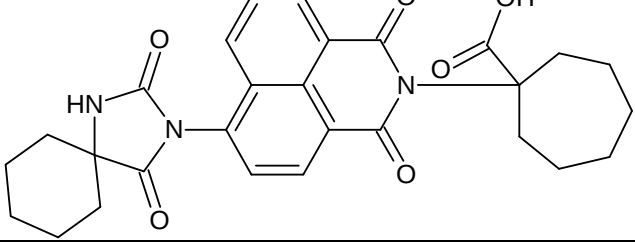
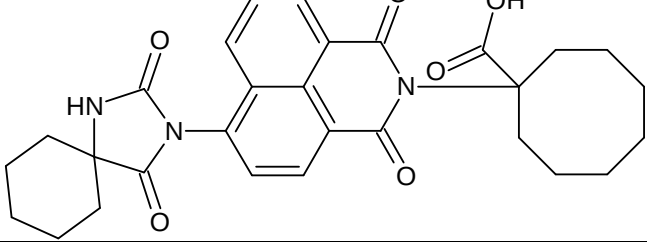
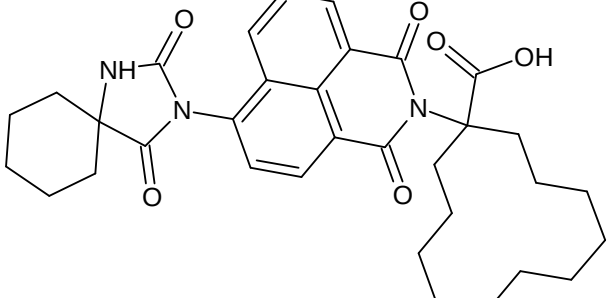
$\delta_{total} = \delta_{charge} + \delta_{steric} + \delta_{an.} + \delta_{el.}$ . Установено е, че групата има по-силен ефект върху екваториалните протони, като разликата между тях и аксиалните е 0.29 ppm.

V. Публикация:

M. Marinov, D. Ganchev, M. Frenkeva, R. Prodanova, P. Penchev, "New naphthopyrandione derivatives with cycloalkanespirohydantoin: synthesis, characterization and fungicidal activity towards *Monilia fructigena*", Agricultural University – Plovdiv, Scientific Works, vol. LXI, issue 2, 2018, pp. 209-215.

Таблица 1. Синтезирани съединения

| Структура | Систематично наименование / Код                                                                                                       |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|           | 3-(1,3-диоксо-1H,3H-нафто[1,8-cd]пиран-6-ил)-1,3-дiazаспиро[4.5]декан-2,4-дион<br><b>NIA 022</b>                                      |
|           | 3-(1,3-диоксо-1H,3H-нафто[1,8-cd]пиран-6-ил)-1,3-дiazаспиро[4.4]нонан-2,4-дион<br><b>NIA 023</b>                                      |
|           | 1-[6-(2,4-диоксо-1,3-дiazаспиро[4.5]декан-3-ил)-1,3-диоксо-бензо[de]изохинолин-2-ил]циклохексанкарбоксилна киселина<br><b>NIA 024</b> |

|                                                                                     |                                                                                                                                                           |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|    | <p>1-[6-(2,4-диоксо-1,3-дiazаспиро[4.5]декан-3-ил)-1,3-диоксо-бензо[de]изохинолин-2-ил]циклопентанкарбоксилна киселина</p> <p><b>NIA 025</b></p>          |
|    | <p>1-[6-(2,4-диоксо-1,3-дiazаспиро[4.5]декан-3-yl)-1,3-диоксо-бензо[de]изохинолин-2-ил]-4-метил-циклохексанкарбоксилна киселина</p> <p><b>NIA 026</b></p> |
|   | <p>1-[6-(2,4-диоксо-1,3-дiazаспиро[4.5]декан-3-ил)-1,3-диоксо-бензо[de]изохинолин-2-ил]-2-метил-циклохексанкарбоксилна киселина</p> <p><b>NIA 027</b></p> |
|  | <p>1-[6-(2,4-диоксо-1,3-дiazаспиро[4.5]декан-3-ил)-1,3-диоксо-бензо[de]изохинолин-2-ил]циклохептанкарбоксилна киселина</p> <p><b>NIA 028</b></p>          |
|  | <p>1-[6-(2,4-диоксо-1,3-дiazаспиро[4.5]декан-3-ил)-1,3-диоксо-бензо[de]изохинолин-2-ил]циклооктанкарбоксилна киселина</p> <p><b>NIA 029</b></p>           |
|  | <p>1-[6-(2,4-диоксо-1,3-дiazаспиро[4.5]декан-3-ил)-1,3-диоксо-бензо[de]изохинолин-2-ил]циклододеканкарбоксилна киселина</p> <p><b>NIA 030</b></p>         |

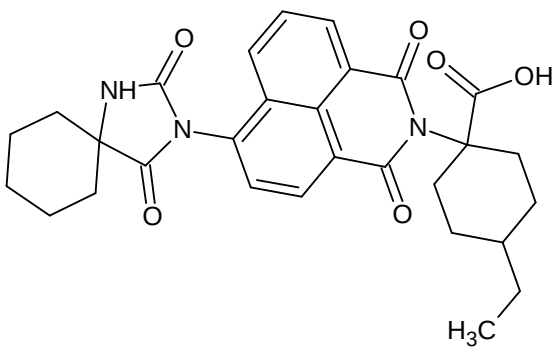
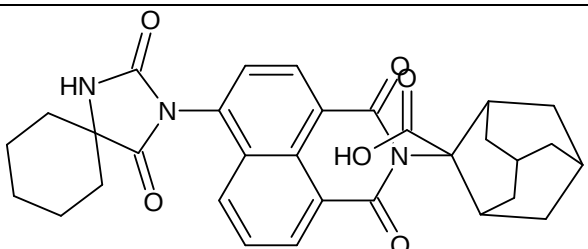
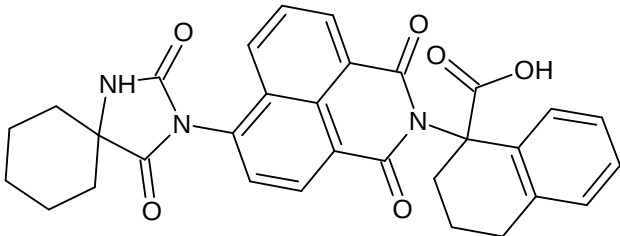
|                                                                                    |                                                                                                                                                          |
|------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|   | <p>1-[6-(2,4-диоксо-1,3-дiazаспиро[4.5]декан-3-ил)-1,3-диоксо-бензо[de]изохинолин-2-ил]-4-этил-циклохексанкарбоксилна киселина</p> <p><b>NIA 031</b></p> |
|   | <p>2-[6-(2,4-диоксо-1,3-дiazаспиро[4.5]декан-3-ил)-1,3-диоксо-бензо[de]изохинолин-2-ил]адамантан-2-карбоксилна киселина</p> <p><b>NIA 032</b></p>        |
|  | <p>1-[6-(2,4-диоксо-1,3-дiazаспиро[4.5]декан-3-ил)-1,3-диоксо-бензо[de]изохинолин-2-ил]тетралин-1-карбоксилна киселина</p> <p><b>NIA 033</b></p>         |

Таблица 2. ИЧ спектрални данни ( $\nu$ , КВг,  $\text{cm}^{-1}$ ).

| Код            | ОН   | NH   | Аром. | Алиф. |      | C=O<br>(хидант.<br>пр.) | COOH                        | C=O<br>(нафт.<br>пр.) | C-N           |
|----------------|------|------|-------|-------|------|-------------------------|-----------------------------|-----------------------|---------------|
|                |      |      |       | as    | s    |                         |                             |                       |               |
| <b>NIA 022</b> | 3448 | 3341 | 3091  | 2976  | 2840 | 1783,<br>1735           | -                           | 1655                  | 1460,<br>1384 |
| <b>NIA 023</b> | 3475 | 3312 | 3091  | 2945  | 2848 | 1783,<br>1734           | -                           | 1654                  | 1459,<br>1385 |
| <b>NIA 024</b> | 3475 | 3315 | 3085  | 2961  | 2853 | 1782,<br>1734           | 1710,<br>1433,<br>1226, 927 | 1660                  | 1459,<br>1396 |
| <b>NIA 025</b> | 3448 | 3322 | 3090  | 2960  | 2854 | 1782,<br>1734           | 1685,<br>1431,<br>1226, 926 | 1670                  | 1458,<br>1395 |
| <b>NIA 026</b> | 3448 | 3320 | 3088  | 2965  | 2856 | 1782,<br>1735           | 1701,<br>1437,<br>1226, 927 | 1685                  | 1458,<br>1396 |
| <b>NIA 027</b> | 3447 | 3317 | 3079  | 2973  | 2864 | 1782,<br>1735           | 1701,<br>1438,<br>1226, 930 | 1685                  | 1458,<br>1394 |
| <b>NIA 028</b> | 3448 | 3323 | 3075  | 2926  | 2841 | 1781,<br>1735           | 1701,<br>1435,<br>1226, 927 | 1654                  | 1459,<br>1396 |

|                |      |      |      |      |      |            |                       |      |            |
|----------------|------|------|------|------|------|------------|-----------------------|------|------------|
| <b>NIA 029</b> | 3448 | 3325 | 3086 | 2922 | 2845 | 1782, 1735 | 1701, 1437, 1226, 928 | 1685 | 1458, 1396 |
| <b>NIA 030</b> | 3448 | 3318 | 3082 | 2930 | 2863 | 1781, 1735 | 1701, 1437, 1226, 928 | 1685 | 1458, 1395 |
| <b>NIA 031</b> | 3448 | 3320 | 3069 | 2927 | 2855 | 1781, 1735 | 1701, 1437, 1226, 929 | 1685 | 1458, 1396 |
| <b>NIA 032</b> | 3447 | 3333 | 3083 | 2931 | 2847 | 1780, 1735 | 1700, 1437, 1226, 928 | 1685 | 1458, 1396 |
| <b>NIA 033</b> | 3436 | 3326 | 3077 | 2930 | 2850 | 1774, 1735 | 1701, 1459, 1226, 929 | 1686 | 1459, 1396 |

Таблица 3. ИЧ спектрални данни ( $\nu$ , KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) и квантовохимични изчисления (B3LYP 6-31G) с корекционен фактор 0,9613 (*отбелязани с наклонен шрифт*).

| №              | OH           | NH           | Arom.                                      | Aliph.                                                    |                                                                 | C=O<br>(hydantoin<br>core)        | COOH                                      | C=O<br>(naphthalene<br>core) | C-N                               |
|----------------|--------------|--------------|--------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------|-----------------------------------|
|                |              |              |                                            | as                                                        | s                                                               |                                   |                                           |                              |                                   |
| <b>NIA 025</b> | 3448<br>3461 | 3322<br>4124 | 3090<br>2960, 2953,<br>2929, 2926          | 2960<br>2836, 2831,<br>2826, 2815,<br>2809, 2798,<br>2797 | 2854<br>2773,<br>2768                                           | 1782, 1734<br>1912, 1839,<br>1837 | 1685,<br>1431,<br>1226, 926<br>1226, 1179 | 1670<br>1792, 1822           | 1458, 1395<br>1562, 1492,<br>1401 |
| <b>NIA 024</b> | 3475<br>3426 | 3315<br>4125 | 3085<br>2960, 2953,<br>2948, 2930,<br>2926 | 2961<br>2840, 2826,<br>2826, 2809,<br>2799, 2796          | 2853<br>2789,<br>2776,<br>2774,<br>2768,<br>2768,<br>2765, 2762 | 1782, 1734<br>1912, 1838,<br>1840 | 1710,<br>1433,<br>1226, 927<br>1270, 1199 | 1660<br>1828, 1822,<br>1791  | 1459, 1396<br>1562, 1492,<br>1396 |
| <b>NIA 027</b> | 3447<br>3622 | 3317<br>4123 | 3079<br>2959, 2953,<br>2929, 2924          | 2973<br>2857, 2826,<br>2823, 2809,<br>2799, 2796,<br>2791 | 2864<br>2790,<br>2780,<br>2774,<br>2773,<br>2769,<br>2766, 2762 | 1782, 1735<br>1913, 1839          | 1701,<br>1438,<br>1226, 930<br>1793, 1235 | 1685<br>1834, 1796           | 1458, 1394<br>1563, 1492,<br>1395 |
| <b>NIA 026</b> | 3448<br>3593 | 3320<br>4122 | 3088<br>2957, 2953,<br>2928, 2924          | 2965<br>2842, 2833,<br>2830, 2826,<br>2824, 2820,<br>2809 | 2856<br>2798,<br>2796,<br>2784,<br>2778,<br>2774,<br>2769, 2732 | 1782, 1735<br>1913, 1840          | 1701,<br>1437,<br>1226, 927<br>1807, 1326 | 1685<br>1837, 1794           | 1458, 1396<br>1564, 1492,<br>1399 |

|                    |              |              |                                                  |                                                                          |                                                                              |                          |                                                       |                    |                                         |
|--------------------|--------------|--------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|-------------------------------------------------------|--------------------|-----------------------------------------|
| <b>NIA<br/>031</b> | 3448<br>3422 | 3320<br>4128 | 3069<br>2960, 2930,<br>2926                      | 2927<br>2847, 2834,<br>2829, 2826,<br>2812, 2798,<br>2797                | 2855<br>2786,<br>2774,<br>2771, 2769                                         | 1781, 1735<br>1912, 1838 | 1701,<br>1437,<br>1226, 929<br>1822, 1279             | 1685<br>1841, 1791 | 1458, 1396<br>1562, 1492,<br>1433, 1397 |
| <b>NIA<br/>028</b> | 3448<br>3615 | 3323<br>4127 | 3075<br>2958, 2954,<br>2924                      | 2926<br>2848 2826,<br>2823, 2808,<br>2802, 2797,<br>2797, 2796           | 2841<br>2785,<br>2777,<br>2773,<br>2772,<br>2769,<br>2768,<br>27612,<br>2758 | 1781, 1735<br>1913, 1840 | 1701,<br>1435,<br>1226, 927<br>1805,<br>1209,<br>1081 | 1654<br>1836, 1794 | 1459, 1396<br>1562, 1494,<br>1434       |
| <b>NIA<br/>029</b> | 3448<br>3545 | 3325<br>4128 | 3086<br>2960, 2929,<br>2926                      | 2922<br>2834, 2826,<br>2818, 2811,<br>2809, 2798,<br>2797                | 2845<br>2782,<br>2777,<br>2777,<br>2774,<br>2771,<br>2769,<br>2760           | 1782, 1735<br>1912, 1838 | 1701,<br>1437,<br>1226, 928<br>1816, 1104             | 1685<br>1841, 1793 | 1458, 1396<br>1562, 1492,<br>1433, 1389 |
| <b>NIA<br/>030</b> | 3448<br>3603 | 3318<br>4124 | 3082<br>2959, 2928,<br>2926                      | 2930<br>2963, 2902,<br>2872, 2826,<br>2820, 2812,<br>2800, 2798,<br>2796 | 2863<br>2794,<br>2790,<br>2787,<br>2780,<br>2774, 2767                       | 1781, 1735<br>1913, 1839 | 1701,<br>1437,<br>1226, 928<br>1794, 1047             | 1685<br>1835, 1796 | 1458, 1395<br>1563, 1492,<br>1432, 1396 |
| <b>NIA<br/>032</b> | 3447<br>3463 | 3333<br>4123 | 3083<br>2959, 2931,<br>2925                      | 2931<br>2826, 2820,<br>2815, 2806,<br>2800, 2798,<br>2797, 2796          | 2847<br>2788,<br>2776,<br>2773,<br>2769,<br>2767, 2744                       | 1780, 1735<br>1913, 1840 | 1700,<br>1437,<br>1226, 928<br>1820,<br>1274,<br>1184 | 1685<br>1838, 1788 | 1458, 1396<br>1561, 1494,<br>1434, 1390 |
| <b>NIA<br/>033</b> | 3436<br>3594 | 3326<br>4122 | 3077<br>2958, 2949,<br>2939, 2924,<br>2920, 2832 | 2930<br>2826, 2798,<br>2797, 2797                                        | 2850<br>2783,<br>2775,<br>2774,<br>2769, 2764                                | 1774, 1735<br>1913, 1839 | 1701,<br>1459,<br>1226, 929<br>1800,<br>1325,<br>1077 | 1686<br>1830, 1790 | 1459, 1396<br>1564, 1491,<br>1388       |



## NEW PALLADIUM(II), COPPER(II), COBALT(II) AND GOLD(III) COMPLEXES OF 2-THIOURACIL

P. Marinova<sup>1</sup>, M. Frenkeva<sup>2</sup>, S. Tsoneva<sup>2</sup>, P. Dzhabazova<sup>1</sup>, P. Penchev<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Chemistry, Department of General and Inorganic Chemistry with Methodology of Chemistry Education, "Tzar Assen" str. 24, Plovdiv 4000, Bulgaria

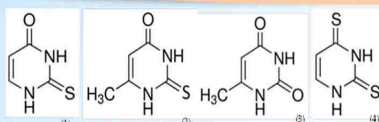
E-mail: petia\_marinova@abv.bg

<sup>2</sup>Faculty of Chemistry, Department of Analytical Chemistry and Computer Chemistry, "Tzar Assen" str. 24, Plovdiv 4000, Bulgaria

E-mail: maria.frenkeva@abv.bg; slavats@uni-plovdiv.net; plamen@uni-plovdiv.net

Antithyroid drugs were relatively simple molecules known as thionamides, which contain a sulfhydryl group and a thiourea moiety within a heterocyclic structure. **6-Propyl-2-thiouracil** (propylthiouracil) and **1-methyl-2-mercaptoimidazole** (methimazole) were the antithyroid drugs used in the United States. Methimazole was used in most of Europe and Asia. **5-Fluorouracil** was employed alone or in combination with other cytotoxic drugs and hormones in the medical treatment of solid tumours. It was used in the treatment of lung, breast, ovary and cervix carcinomas.

The goal of the present study was to describe a method for synthesis of the new metal complexes of 2-thiouracil with Pd(II), Co(II), Cu(II) and Au(III). The structure of the formed complexes was studied by means of experimental UV-Vis, IR, Raman (only for palladium complex) methods. The <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectra of free ligand were fully assigned. The assignment was assisted by data obtained from <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY, DEPT-135 and HMQC spectrum and confirmed by HMBC spectrum. The structure of the new complexes is discussed on the basis of spectral data.



**Fig.1. Structure of (1) 2-thiouracil; (2) 6-methyl-2-thiouracil; (3) 6-methyl-uracil; (4) 2,4-dithiouracil**

The comparison between the <sup>1</sup>H NMR and <sup>13</sup>C NMR spectra of these uracil derivatives gives full picture of how different substitutes, such as -CH<sub>3</sub>, C=O, C=S affect the  $\delta$  of all peaks in the spectra. Especially useful is the comparison two by two – (1) and (4); (2) and (3). The experimental data was compared to data obtained with Quantum chemistry with the help of Gaussian 98W. The geometry of the molecule was optimized on B3LYP (Becke three-parameter Lee–Yang–Parr) exchange-correlation functional with 6-31g (d) basis set and the NMR data obtained on HF (Hartree–Fock) exchange-correlation functional with 6-311+g (2d, p) basis set.

The <sup>1</sup>H NMR spectrum of **2-thiouracil** shows four peaks, two of which are broad singlets, that with the help of the <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY spectrum can be assigned to the mobile protons at N-1 and N-3. Of the two remaining peaks the doublet of doublets at 7.41 ppm can easily be assigned to H-6, leaving the remaining one to be assigned to H-5. This assignment is confirmed by the relations in the <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY spectrum. The <sup>13</sup>C NMR spectrum of **2-thiouracil** also shows four peaks with only two of them appearing in the DEPT-135 spectrum. As expected one has higher  $\delta$  that corresponds to C=S leaving the other peak at 161.03 ppm to be assigned to C=O. The remaining two peaks are assigned with the help of the HSQC and HMBC spectra as shown in **Table 1**.

**Table 1.** <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectral data and <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY and HMBC correlations for **2-thiouracil** [600.13 MHz (<sup>1</sup>H) and 150.903 MHz (<sup>13</sup>C)]<sup>a</sup>

| Atom    | $\delta$ ( <sup>13</sup> C) ppm | DEPT-135 | $\delta$ ( <sup>1</sup> H) ppm | Multiplicity (J, Hz) | <sup>1</sup> H- <sup>1</sup> H COSY | HMBC               |
|---------|---------------------------------|----------|--------------------------------|----------------------|-------------------------------------|--------------------|
| 1 (NH)  | -                               | -        | 12.29                          | br. s                | 3 <sup>c</sup> , 5 <sup>c</sup> , 6 |                    |
| 2 (C=S) | 176.09                          | C        | -                              | -                    | -                                   |                    |
| 3 (NH)  | -                               | -        | 12.45                          | br. s                | 1 <sup>c</sup> , 5 <sup>b</sup>     |                    |
| 4 (C=O) | 161.03                          | C        | -                              | -                    | -                                   |                    |
| 5       | 105.32                          | CH       | 5.81                           | ddd (7.6, 1.9, 1.3)  | 1 <sup>c</sup> , 3 <sup>b</sup> , 6 | 4 <sup>c</sup> , 6 |
| 6       | 142.14                          | CH       | 7.41                           | dd (7.6, 5.6)        | 1, 5                                | 2, 4, 5            |

a) In DMSO-d<sub>6</sub> solution. All these assignments were in agreement with COSY, HMQC and HMBC spectra; b) These correlations are weak; c) These correlations are extremely weak.

### CONCLUSIONS

The synthesis of two new Pd(II), Cu(II) and Au(III) complexes with 2-thiouracil have been described. A neutral complexes with Pd(II), Cu(II) and Au(III) were isolated and analyzed by elemental analyses, UV-Vis and IR spectroscopy. The elemental analysis data show metal-to-ligand ratio 1:2 and presence of water molecule for Pd(II)L complex ([M(2L<sub>2</sub>)]·H<sub>2</sub>O). It was found that the molar ratio metal:ligand is 1:1 for Au(III)L. In the composition of the last complex have two OH<sup>-</sup> groups - [AuL<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>]. IR spectra showed, that 2-thiouracil behaves as a bidentate ligand with N(1)- and S(2)-atoms for Au(III)L and N(1)- and O(4)-atoms for Pd(II)L. For all the complexes a square planar or tetrahedral structure was proposed.

**Acknowledgements:** The study was supported by grant of the Fund for scientific research of University of Plovdiv - project FP17-HF-013.

### SYNTHESIS OF Au(III), Pd(II) and Cu(II) COMPLEXES OF 2-THIOURACIL

The solutions were prepared as follows:

- > 0,1025 g, 0,8 mmol of 2-thiouracil (L) in 10 cm<sup>3</sup> DMSO
- > 0,1427 g, 0,4 mmol of (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[AuCl<sub>4</sub>]·H<sub>2</sub>O in 10 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O;
- > 0,1137 g, 0,4 mmol of (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[PdCl<sub>4</sub>] in 10 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O;
- > 0,0799 g, 0,4 mmol of Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O in 10 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O

The solution of metal salts was added during stirring with electromagnetic stirrer, until precipitation of the formed complexes started for 24 h, 48 h and 120 h for Au(III), Cu(II) and Pd(II), respectively. A neutral complexes formed as brown or red amorphous precipitates, respectively. The precipitates were filtered off and washed with ~10-20 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O. These were dried over CaCl<sub>2</sub> for 2 weeks. It was found that the complexes were soluble in DMSO, and insoluble in water, CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, THF, EtAc and C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>.

**Table 2.** Selected IR frequencies for 2-thiouracil and its metal complexes

| L    | Au(III)L | Pd(II)L |
|------|----------|---------|
| 3458 | 3431     | 3437    |
| 3084 | 3087     | 3083    |
| 3047 |          |         |
| 2925 | 2921     | 2998    |
| 1832 |          |         |
| 1704 | 1706     |         |
| 1684 |          | 1669    |
| 1628 | 1628     | 1607    |
| 1563 | 1547     | 1536    |
| 1450 | 1457     |         |
| 1421 |          | 1433    |
| 1393 | 1279     | 1385    |
| 1240 | 1238     | 1272    |
| 1214 | 1219     | 1212    |
| 1175 | 1181     | 1185    |
| 1157 |          | 1154    |
| 1071 | 1021     | 1072    |
| 1003 |          | 1030    |
| 963  | 952      | 954     |
| 912  |          |         |
| 894  | 899      |         |
| 837  | 834      | 810     |
| 760  |          |         |
| 736  | 736      | 725     |
| 709  | 704      | 706     |
| 648  | 618      | 646     |
| 548  |          | 599     |
| 526  | 553      | 579     |

**Table 3.** Comparison of experimental <sup>1</sup>H NMR and <sup>13</sup>C NMR spectral data and data obtained with Quantum chemistry for **2-thiouracil**

| Atom    | $\delta$ ( <sup>13</sup> C) ppm | QC <sup>13</sup> C | $\delta$ ( <sup>1</sup> H) ppm | QC <sup>1</sup> H |
|---------|---------------------------------|--------------------|--------------------------------|-------------------|
| 1 (NH)  | -                               | -                  | 12.29                          | 5.91              |
| 2 (C=S) | 176.09                          | 193.16             | -                              | -                 |
| 3 (NH)  | -                               | -                  | 12.45                          | 7.33              |
| 4 (C=O) | 161.03                          | 164.34             | -                              | -                 |
| 5       | 105.32                          | 103.84             | 5.81                           | 5.84              |
| 6       | 142.14                          | 143.40             | 7.41                           | 7.11              |

# FULL ASSIGNMENT OF $^1\text{H}$ AND $^{13}\text{C}$ NMR SPECTRA OF BIS-(1',3'-HYDROXYMETHYL)-SPIRO-(FLUORENE-9,4'-IMIDAZOLIDINE)-2',5'-DIONE

Maria Frenkeva, Petya Marinova, Marin Marinov<sup>1</sup>, Neyko Soyanov<sup>2</sup>, Plamen Penchev

University of Plovdiv

<sup>1</sup>Agricultural University of Plovdiv

<sup>2</sup>University of Ruse

The aim of our work is to fully assign the  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of bis-(1',3'-hydroxymethyl)-spiro-(fluorene-9,4'-imidazolidine)-2',5'-dione. The assignment was assisted by data obtained from  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY, DEPT-135, HMQC spectrum and confirmed by HMBC spectrum. The experimental data was compared to data obtained with quantum chemistry.

The  $^1\text{H}$  NMR spectrum of bis-(1',3'-hydroxymethyl)-spiro-(fluorene-9,4'-imidazolidine)-2',5'-dione shows eight peaks- four for the magnetically equivalent aromatic protons in the aromatic rings, as well as two doublets (assigned to the methyl protons) and two triplets (H atoms in the OH groups). Here the  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY spectrum plays an important role in assigning the peaks of the aromatic ring, as well as shows connectivity between protons with signals at  $\delta_{\text{H}}$  6.57 and  $\delta_{\text{H}}$  4.91 on one hand and  $\delta_{\text{H}}$  5.77 and  $\delta_{\text{H}}$  4.40 on the other (Fig.1), which together with the data from the HMBC spectrum (Table 1) is enough to assign all peaks in the  $^1\text{H}$  NMR spectrum.

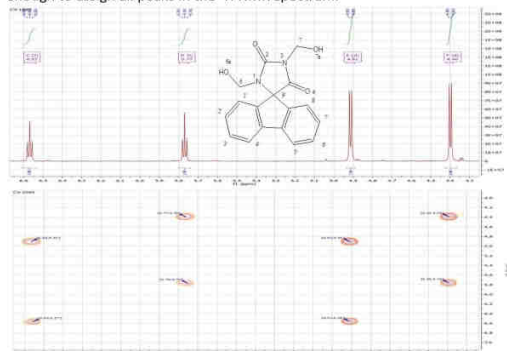


Fig.1.  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ) spectrum and  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY spectrum of bis-(1',3'-hydroxymethyl)-spiro-(fluorene-9,4'-imidazolidine)-2',5'-dione. The numbering of the atoms is only for spectral assignment.

Table 1.  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectral data and  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY and HMBC correlations for bis-(1',3'-hydroxymethyl)-spiro-(fluorene-9,4'-imidazolidine)-2',5'-dione

| Position  | $\delta^{13}\text{C}$ (ppm) | $\delta^1\text{H}$ (ppm) | m, J (in Hz)  | $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ COSY <sup>a</sup> | HMBC <sup>a</sup>                    |
|-----------|-----------------------------|--------------------------|---------------|-----------------------------------------------|--------------------------------------|
| 2         | 155.77                      | -                        | -             | -                                             | -                                    |
| 4         | 171.55                      | -                        | -             | -                                             | -                                    |
| 6         | 64.09                       | 4.40                     | d (6.7)       | 6a                                            | 2, 9'                                |
| 6a        | -                           | 5.77                     | t (6.8)       | 6                                             | 6 <sup>b</sup>                       |
| 7         | 62.17                       | 4.91                     | d (7.0)       | 7a                                            | 2, 4                                 |
| 7a        | -                           | 6.57                     | t (7.1)       | 7                                             | 7 <sup>b</sup>                       |
| 1' / 8'   | 124.66                      | 7.38                     | dd (6.8, NA)  | -                                             | 3', 9 <sup>b</sup> , 4a <sup>c</sup> |
| 2' / 7'   | 128.52                      | 7.35                     | td (7.2, NA)  | 3'                                            | 4', 1a'                              |
| 3' / 6'   | 130.46                      | 7.51                     | td (7.4; 1.4) | 2', 4'                                        | 1', 2 <sup>b</sup> , 4a'             |
| 4' / 5'   | 121.26                      | 7.93                     | d (7.6)       | 3'                                            | 2', 1a'                              |
| 9'        | 74.16                       | -                        | -             | -                                             | -                                    |
| 4a' / 5a' | 141.60                      | -                        | -             | -                                             | -                                    |

a) In DMSO- $d_6$  solution. b) These assignments were in agreement with COSY, HMQC and HMBC spectra. c) These correlations are weak.

The HMQC spectrum shows direct connectivity of the previously assigned aromatic and methyl protons to their corresponding C atoms. The cross peaks in the HMBC spectrum reveal the assignment of the peaks at  $\delta_{\text{C}}$  141.12 and  $\delta_{\text{C}}$  141.60 ppm to 1a' and 4a' respectively. The assignment of the C=O peaks ( $\delta_{\text{C}}$  155.77 and  $\delta_{\text{C}}$  171.55) is also made with the help HMBC spectrum since only one of them shows cross peak signals with both H-6 and H-7 and therefore belongs to C-2 ( Fig.2 ).

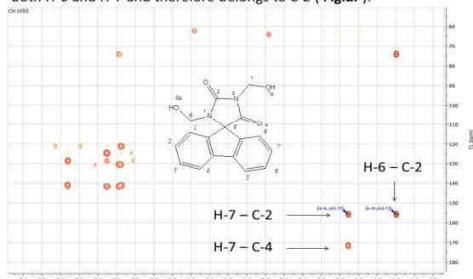


Fig.2. HMBC (DMSO- $d_6$ ) spectrum of bis-(1',3'-hydroxymethyl)-spiro-(fluorene-9,4'-imidazolidine)-2',5'-dione

The presented data in Table 2. show the comparison between experimental NMR and data obtained with Gaussian 98 . The geometry of the molecule was optimized on B3LYP 6-31g (d) basis and the NMR data obtained on HF 6-311+g (2d,p) basis.

B3LYP: Becke three-parameter Lee-Yang-Parr exchange-correlation functional  
HF-Hartree-Fock exchange correlation functional

Table 2. Comparison of experimental  $^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR spectral data and data obtained with quantum chemistry for bis-(1',3'-hydroxymethyl)-spiro-(fluorene-9,4'-imidazolidine)-2',5'-dione

| Position  | $\delta^{13}\text{C}$ | QC $^{13}\text{C}$ | $\delta^1\text{H}$ | QC $^1\text{H}$ |
|-----------|-----------------------|--------------------|--------------------|-----------------|
| 2         | 155.77                | 168.53             | -                  | -               |
| 4         | 171.55                | 176.36             | -                  | -               |
| 6         | 64.09                 | 58.47              | 4.40               | 3.81            |
| 6a        | -                     | -                  | 5.77               | -               |
| 7         | 62.17                 | 57.13              | 4.91               | 4.71            |
| 7a        | -                     | -                  | 6.57               | -               |
| 1' / 8'   | 124.66                | 128.96             | 7.38               | 7.57            |
| 2' / 7'   | 128.52                | 129.92             | 7.35               | 7.39            |
| 3' / 6'   | 130.46                | 133.88             | 7.51               | 7.62            |
| 4' / 5'   | 121.26                | 122.40             | 7.93               | 7.89            |
| 9'        | 74.16                 | 66.19              | -                  | -               |
| 1a' / 8a' | 141.12                | 143.76             | -                  | -               |
| 4a' / 5a' | 141.60                | 145.93             | -                  | -               |

## CONCLUSIONS

Full assignment of the  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of bis-(1',3'-hydroxymethyl)-spiro-(fluorene-9,4'-imidazolidine)-2',5'-dione was made. The assignment was assisted by data obtained from  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY, DEPT-135, HMQC spectrum and confirmed by HMBC spectrum. A comparison between experimental and data obtained with quantum chemistry showed standard deviation between calculated and experimental chemical shifts for  $^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR of 0.27 ppm with maximum deviation 0.59 ppm and 5.77 ppm with maximum deviation 12.76 ppm respectively.

# FULL ASSIGNMENT OF $^1\text{H}$ AND $^{13}\text{C}$ NMR SPECTRA OF 4'-BROMO-SPIRO-(FLUORENE-9,4'-IMIDAZOLIDINE)-2',5'-DIONE

Petya Marinova, Maria Frenkeva, Marin Marinov<sup>1</sup>, Neyko Soyano<sup>2</sup>, Plamen Penchev

University of Plovdiv

<sup>1</sup>Agricultural University of Plovdiv

<sup>2</sup>University of Ruse

The aim of our work is to fully assign the  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of 4'-bromo-spiro-(fluorene-9,4'-imidazolidine)-2',5'-dione. The assignment was assisted by data obtained from  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY, DEPT-135, HMQC spectrum and confirmed by HMBC spectrum. The experimental data was compared to data obtained with quantum chemistry.

The  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 4'-bromo-spiro-(fluorene-9,4'-imidazolidine)-2',5'-dione shows nine peaks - seven for the aromatic rings and two singlets that belong to the protons at the N atoms. They can easily be assigned since one of them ( $\delta=8.61$ ) shows cross peaks in the HMBC spectrum that identifies it as H-1. The assignment of the rest heavily relies on the  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY (Fig.1) and HMBC spectral data (Table 1). Particularly the cross peaks in the  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY spectrum that reveal the assignment of peaks in both aromatic rings. This assignment is confirmed by the HMQC spectrum.

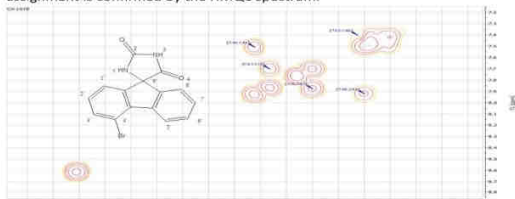


Fig.1.  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY spectrum of 4'-bromo-spiro-(fluorene-9,4'-imidazolidine)-2',5'-dione.

The numbering of the atoms is only for spectral assignment.

Table 1.  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectral data and  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY and HMBC correlations for of 4'-bromo-spiro-(fluorene-9,4'-imidazolidine)-2',5'-dione

| Position | $\delta^{13}\text{C}$ (ppm) | $\delta^1\text{H}$ (ppm) | m, J (in Hz)   | $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ COSY <sup>a</sup> | HMBC <sup>a</sup>                         |
|----------|-----------------------------|--------------------------|----------------|-----------------------------------------------|-------------------------------------------|
| 1        |                             | 8.61                     | s              |                                               | 2 <sup>b</sup> , 4, 9'                    |
| 2        | 157.71                      | -                        |                |                                               |                                           |
| 3        |                             | 11.31                    | s              |                                               |                                           |
| 4        | 173.75                      | -                        |                |                                               |                                           |
| 1'       | 127.02                      | 7.76                     | d (8.8)        | -                                             | 3', 4 <sup>b</sup> , 4a', 9 <sup>c</sup>  |
| 2'       | 122.82                      | 7.88                     | dd (15.0, 8.0) | 3'                                            | 1a', 3 <sup>b</sup> , 4', 4a <sup>b</sup> |
| 3'       | 132.95                      | 7.70                     | d (8.1)        | 2'                                            | 1', 4a', 4 <sup>b</sup>                   |
| 4'       | 121.27                      | -                        |                |                                               |                                           |
| 5'       | 121.24                      | 7.92                     | d (7.5)        | 6'                                            | 4a <sup>b</sup> , 7', 8a'                 |
| 6'       | 130.19                      | 7.50                     | t (6.0)        | 5', 7'                                        | 5a', 8'                                   |
| 7'       | 129.00                      | 7.40                     | t (7.4)        | 6', 8'                                        | 5', 8a'                                   |
| 8'       | 123.73                      | 7.46                     | d (7.5)        | 7'                                            | 5a', 6', 9 <sup>b</sup>                   |
| 9'       | 72.35                       | -                        |                |                                               |                                           |
| 1a'      | 145.31                      | -                        |                |                                               |                                           |
| 4a'      | 140.19                      | -                        |                |                                               |                                           |
| 5a'      | 139.71                      | -                        |                |                                               |                                           |
| 8a'      | 143.04                      | -                        |                |                                               |                                           |

a) In DMSO- $d_6$  solution. All these assignments were in agreement with COSY, HMQC and HMBC spectra. b) These correlations are weak. c) These correlations are extremely weak.

The  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of 4'-bromo-spiro-(fluorene-9,4'-imidazolidine)-2',5'-dione shows 14 peaks with two of them being very closely situated to one another ( $\delta=121.24$  and  $121.27$ ). Only one of them appears in the DEPT-135 which reveals  $\delta=121.27$  to be connected to Br. At this point the assignment of the peaks in the  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum relies on the relations shown in the HMBC spectrum (Fig.2). The assignment of the C=O peaks is made by comparison with bis-(1',3'-hydroxymethyl)-spiro-(fluorene-9,4'-imidazolidine)-2',5'-dione since there are not any substituents which cross peaks could appear in the HMBC spectrum.

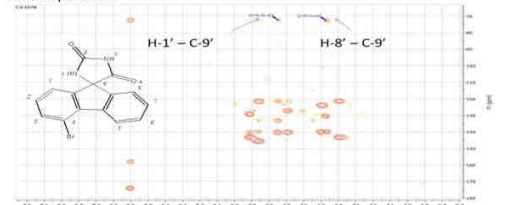


Fig.2. HMBC (DMSO- $d_6$ ) spectrum of 4'-bromo-spiro-(fluorene-9,4'-imidazolidine)-2',5'-dione

The presented data in Table 2. show the comparison between experimental NMR and data obtained with Gaussian 98. The geometry of the molecule was optimized on B3LYP 6-31g (d) basis and the NMR data obtained on HF 6-311+g (2d,p) basis.

Table 2. Comparison of experimental  $^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR spectral data and data obtained with quantum chemistry for 4'-bromo-spiro-(fluorene-9,4'-imidazolidine)-2',5'-dione

| Position | $\delta^{13}\text{C}$ | QC $^{13}\text{C}$ | $\delta^1\text{H}$ | QC $^1\text{H}$ |
|----------|-----------------------|--------------------|--------------------|-----------------|
| 1        |                       |                    | 8.61               | 4.15            |
| 2        | 157.71                | 159.73             | -                  |                 |
| 3        |                       |                    | 11.31              | 6.46            |
| 4        | 173.75                | 176.62             | -                  |                 |
| 1'       | 127.02                | 127.43             | 7.76               | 7.57            |
| 2'       | 122.82                | 129.99             | 7.88               | 7.33            |
| 3'       | 132.95                | 138.55             | 7.70               | 7.70            |
| 4'       | 121.27                | 133.06             | -                  |                 |
| 5'       | 121.24                | 128.35             | 7.92               | 8.82            |
| 6'       | 130.19                | 133.02             | 7.50               | 7.66            |
| 7'       | 129.00                | 131.41             | 7.40               | 7.52            |
| 8'       | 123.73                | 126.22             | 7.46               | 7.58            |
| 9'       | 72.35                 | 63.14              | -                  |                 |
| 1a'      | 145.31                | 148.32             | -                  |                 |
| 4a'      | 140.19                | 144.80             | -                  |                 |
| 5a'      | 139.71                | 143.50             | -                  |                 |
| 8a'      | 143.04                | 146.18             | -                  |                 |

## CONCLUSIONS

Full assignment of the  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of 4'-bromo-spiro-(fluorene-9,4'-imidazolidine)-2',5'-dione was made. The assignment was assisted by data obtained from  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY, DEPT-135, HMQC spectrum and confirmed by HMBC spectrum. A comparison between experimental and data obtained with quantum chemistry showed standard deviation between calculated and experimental chemical shifts for  $^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR of 0.41 ppm with maximum deviation 0.90 ppm and 5.44 ppm with maximum deviation 11.79 ppm respectively.

Докторант: .....

Научни ръководители: .....

/Мария Френкева/

/ Проф. д.н. Пламен Пенчев /

.....

/ Доц. д-р Марин Маринов /

22.03.2019 г.

Ръководител катедра:.....

/Доц. д-р Кирил Симитчиев/

## СТАНОВИЩЕ

*от проф. д.н. Пламен Николов Пенчев - научен ръководител на докторанта*

*(съгласувано с втория ръководител на докторанта)*

*за работа през първата година на докторант **Мария Василева Френкева***

- Тема на дисертационния труд „**Отнасяне на вибрационни и ЯМР спектри на органични съединения**“, утвърдена от ФС, протокол № 186 от 31.01.2017 година.
- Дата на записване в докторантура : 01.03.2017 година, със заповед № Р33-671 от 16.02.2017 година. Срок за завършване на докторантурата 01.03.2020 година
- Област на висше образование: „4. Природни науки, математика и информатика“, професионално направление: „4.2. Химически науки“, докторска програма: „Аналитична химия“

За отчетния период 1.3.2018 г. – 28.2.2019 г. Мария Френкева е изпълнила всички планувани дейности от нейния индивидуален работен план – те са описани подробно в нейния годишен отчет. Частта от литературния обзор, която засяга компютърните методи и беше планирана, е написана, но необработена (коригирана) от научните ръководители.

За мен най-важното постижение през отчетния период е, че докторант Френкева се подготви за изпита по специалността, и който изпит взе с оценка Мн. Добър 5.

В лабораторията на втория ръководител, доц. Марин Маринов, тя участваше в синтез на нови вещества - нафтопирадинови производни на спирохидантоини и заместени нафталимиди с непротеиногенни аминокарбоксилни киселини. Доколкото разбрах тази дейност е проведена от нея съвместно с доц. Маринов.

Тя проведе квантово-химични изчисления на редица органични съединения с предсказване на техните структура, ИЧ и ЯМР спектри. За този период с докторантката е публикувана статия в списание без импакт фактор и са представени три постера на български научни конференции.

Имайки предвид обемът на извършената от нея работа, както и високото качество на нейното изпълнение, но също и представянето на изпита по специалността **моята оценка за работа на докторанта Мн. Добър 5.**

22 март 2019 г.

Научни ръководители:

.....

1. Проф. д.н. Пламен Николов Пенчев

.....

2. Доц. д-р Марин Нейков Маринов

До Декана  
На Химически факултет  
ПУ "П. Хилендарски"  
ТУК

## ДОКЛАД

от доц. д-р Стоянка Атанасова,  
ръководител катедра Органична химия

Господин Декан,

Във връзка с провеждане на държавен изпит на студенти от СДК „Високоэффективна течна хроматография“, моля ФС да утвърди предложението за комисия за провеждане на държавен изпит в състав:

Председател: доц. д-р Веселин Кметов

Членове: доц. д-р Солея Даньо  
доц. д-р Виолета Стефанова  
гл. ас. д-р Димитър Божилов

Катедреният съвет предлага за дата на държавният изпит 14.06.2019г.

Прилагам препис-извлечение от протокола на КС.

18.04.2019г.

Пловдив

Ръководител катедра: .....

(доц. д-р С. Атанасова)

Препис-извлечение  
от заседание на  
катедра “Органична химия”  
от 18.04.2019 г.

## Протокол № 306

На 18.04.2019г. се проведе заседание на катедрения съвет на катедра “Органична химия”.

Общ състав 8. Присъстват 7: доц. д-р Стоянка Атанасова, доц. д-р Стела Статкова, доц. д-р Пламен Ангелов, доц. д-р Солея Даньо, доц. д-р Румяна Бакалска, гл. ас. д-р Димитър Божилов, ас. д-р Йордан Стремски. Отсъстват 1: гл. ас. д-р Станимир Манолов – отпуск.

Необходим брой за положителен избор 4.

Дневен ред:

1. Учебни въпроси
2. Текущи въпроси

По т.1 от дневния ред във връзка с провеждането на държавен изпит в СДК „Високоэффективна течна хроматография“, ръководителят на програмата доц. Даньо внесе предложение за комисия за държавния изпит, както следва:

Председател: доц. д-р Веселин Кметов

Членове: доц. д-р Солея Даньо  
доц. д-р Виолета Стефанова  
гл. ас. д-р Димитър Божилов

Беше обсъдена дата на държавния изпит 14.06.2019г.

След изказване и обсъждане, членовете на КС приеха предложението за промяна в датата на държавния изпит.

**Решение:** КС предлага на ФС:

Да утвърди комисията за държавния изпит и дата 14.06.2019 г.

18.04.2019 г.  
гр. Пловдив

Протоколчик:  
(гл. ас. д-р Д. Божилов)

До членовете на ФС  
на Химическия факултет

### ДОКЛАД

от доц. д-р Веселин Кметов  
Декан на Химическия факултет

Уважаеми членове на ФС,

Във връзка с осигуряване на учебната дейност през втори семестър на учебната 2018/2019 година, предлагам да бъдат хонорувани следните преподаватели:

- доц. д-р Петко Недялков Денев - 30 часа упражнения по дисциплината „Практика“ със студенти от специалност „Медицинска химия“;
- инж. Атанаска Георгиева Панчева – 65 часа упражнения по дисциплината „Практика“ със студенти от специалност „Медицинска химия“;
- Дани Симеонова Симеонова – 100 часа упражнения по Английски език със студенти от специалност „Химия“, „Медицинска химия“, „Химия с маркетинг“, „Анализ и контрол“, като възнаграждението е в размер на 7,00 лв. на час упражнение;
- Христиана Николаева Кръстева – 100 часа упражнения по Практически английски език със студенти от специалност „Химия и английски език“, като възнаграждението е в размер на 7,00 лв. на час упражнение.

19 април 2019 год.

Декан на ХФ:

  
(доц. д-р В. Кметов)

**Предложения за разпределение на отпускната сума на Химическия факултет за публикационната активност за 2018 г.**

**(39 публикации в Web of science и Scopus)**

**1 вариант:**

В отчетените **39** публикации участват **25** преподаватели от академичния състав на факултета.

1. Общ брой участия на тези преподаватели е **59**.
2. Сума за 1 участие -  $4000/59 = \dots$  лв. за 1 участие

**Сума в лв. от брой участия =  $(4000/59) * \text{брой участия}$**

---

**2 вариант**

Отчитане на личния коефициент на всеки автор във всяка една публикация:

1. Определяне на дела на един автор в дадена публикация (1 / общ брой автори в публикация)
2. Сумиране на личните дялове на всеки един автор за участието му в подадените публикации

**Сума в лв. =  $(4000/\sum \text{от лич. коеф.}) * \text{личния коефициент}$**